

ПЕРМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Материалы VII молодежной
школы-конференции



Пермь 2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Материалы VII молодежной школы-конференции



Пермь 2020

УДК 54
ББК 24
С568

Современные аспекты химии [Электронный ресурс] :
С568 материалы VII молодежной школы-конференции / ответственные
за выпуск Д. И. Антонов, Л. О. Шавлидзе ; Пермский государственный
национальный исследовательский университет. – Электронные данные.
– Пермь, 2020. – 9,12 Мб ; 247 с. – Режим доступа:
http://www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/sovr_aspekty_himii.pdf.
– Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3526-9

В сборнике представлены материалы молодежной школы-конференции, проводившейся 09 июня 2020 года в дистанционном формате. Тематика сборника охватывает широкий спектр актуальных исследований в области аналитической, неорганической, органической химии, химической технологии.

Издание предназначено для студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников химических специальностей вузов.

УДК 54
ББК 24

*Издается по решению оргкомитета
VII молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии»*

ISBN 978-5-7944-3526-9

© ПГНИУ, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Секция АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭКСПЕРТИЗЫ

Физико-химические свойства гидразида неопентановой кислоты <i>Бардина Е.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г.</i>	8
Экстракция ионов меди (II) в расслаивающейся системе бензойная кислота – дифенилгуанидин – вода <i>Булатова А.Г., Аликина Е.Н.</i>	11
Физико-химические свойства N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-мезилгидразина <i>Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г.</i>	15
Разработка способа определения фенола и его производных методом капиллярного электрофореза <i>Голдобина К.Н., Кощеева М.В., Аликина Е.Н.</i>	18
Подготовка и исследование коксовых остатков пиролиза древесины <i>Двойников Д. В., Иванов П.А., Каменщиков О.Ю., Мокрушин И. Г., Красновских М. П.</i>	20
Исследование и идентификация ископаемых археологических смол <i>Иванов П. А., Каменщиков О.Ю., Мокрушин И. Г., Красновских М. П., Сарапулов А.Н.</i>	25
Экстракция ионов железа (III) и таллия (III) в расслаивающихся системах с амидопирином <i>Калинина Т.И., Дегтев М.И.</i>	28
Анализ химического состава грунтовых и речных вод в зоне нефтяного загрязнения и отбор культур бактерий, способных к биодеструкции углеводов <i>Кандакова А.С., Максимов А.Ю.</i>	31
Физико-химические свойства N-бензоил- N'-(п-толуолсульфонил)гидразина <i>Кокшарова Е.А., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.</i>	37
Экстракция цинка из галогенидных растворов диантипирилалканами в системах, расслаивающихся без органического растворителя <i>Мансуров В.А., Аликина Е.Н.</i>	41
Фазовые и экстракционные равновесия в системах на основе ионных поверхностно-активных веществ и их смесей <i>Нурсубина Ю.И., Свежов Д.А., Хомутова А.О., Заболотных С.А., Елохов А.М.</i>	45
Экстракция ванадия (V) в расслаивающейся системе сульфосалициловая кислота – антипирин – вода <i>Салимуллина Э.Р., Аликина Е.Н.</i>	49
Диацилгидразины неопентановой кислоты – реагенты для концентрирования ионов Со(II) <i>Салтыкова М.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г.</i>	52
Экстракция хлорида магния в расслаивающейся системе диантипирилметан – бензойная (салициловая) кислота – хлорид магния – серная кислота – вода <i>Сахарова М.В., Аликина Е.Н.</i>	55

Определение состава органической фазы в расслаивающейся системе пирокатехин – антипирин – вода	
<i>Скорнякова А.С., Аликина Е.Н.</i>	58
Изучение границ области расслаивания в системе ацетилсалициловая кислота – антипирин – вода	
<i>Сухина А.И., Аликина Е.Н.</i>	61
Экстракция ионов железа и галлия в расслаивающейся системе антипирин – дихлорбензойная кислота – вода в присутствии различных неорганических соединений	
<i>Чеховская А.В., Трефилова К.К., Аликина Е.Н.</i>	65
Оксиэтилированные нонилфенолы в экстракции ионов металлов	
<i>Шильковская Д.О., Колтакова Т.В., Станкова А.В., Елохов А.М.</i>	69
Исследование комплексообразования ионов Ni (II) с N-бензилоил- N'- (8-хинолилсульфонил)гидразином в аммиачной среде	
<i>Ярушина Е.И., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.</i>	73

Секция ФИЗИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Гибридные порошковые материалы на основе диоксида кремния и иодида серебра: синтез и характеристические особенности	
<i>Аверкина А.С., Вальцифер В.А.</i>	77
Получение стабильных акрилатных мономерных эмульсионных систем для дальнейшего синтеза полимерных структур типа «ядро – защитная оболочка»	
<i>Воронина Н.С., Нечаев А.И., Стрельников В.Н.</i>	80
Катодное выделение водорода на анодированном MnSi-электроде в растворе серной кислоты	
<i>Вотинов И.С., Никонова А.В., Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.</i>	84
Применение карбонатных отходов при получении керамических изделий из глины каменского месторождения	
<i>Паршуков А.М., Миронова А.А., Мокрушин И.Г, Красновских М.П.</i>	87
Применение отходов кремнийсодержащих полимеров для получения ячеистого силикатного материала	
<i>Паршуков А.М., Мокрушин И.Г, Красновских М.П.</i>	92
Доломит как пигментное сырье при производстве керамического кирпича пкк «на закаменной»	
<i>Паршуков А.М., Имайкин А.Р., Мокрушин И. Г., Красновских М. П.</i>	95
Исследования степени набухания резины при длительной экспозиции в буровом растворе	
<i>Басова О.В., Медведева Н.А.</i>	100
Изучение коррозионного влияния антиобледенительных смесей на коррозию стали 3	
<i>Большов Е. А., Ракитянская И. Л.</i>	104
Анодирование тонких молибденовых пленок	
<i>Бородин А. А., Красильникова О.О., Медведева Н.А., Минкин А.М.</i>	107

Влияние микромицетов рода <i>trichoderma</i> на механические характеристики углеродистой стали	
<i>Субботина М.А., Бортник А.Г., Баландина С.Ю., Медведева Н.А.</i>	112
Изучение фазового состава поверхности сталей после термодиффузионного борирования	
<i>Браун С. М., Метляков А. Д., Миронова А. А., Медведева Н. А.</i>	115
Использование производных тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии ст3 в серной кислоте	
<i>Букин А.Р., Шеин А. Б.</i>	120
Определение кинетических параметров в процессе отверждения эпоксидных композиций определенного состава для выявления оптимальных температурно-временных режимов	
<i>Иванова Н.В., Иванов Д.В., Чудинов В.С., Медведева Н.А.,</i>	124
Монохлорацетатоуранилаты диметил- и диэтиламмония – синтез и кристаллическая структура	
<i>Митина Д.С., Уханов А.С, Пушкин Д.В.</i>	130
Особенности анодного поведения силицидо-германида марганца в сульфатном электролите	
<i>Мясников Д.А., Ракитянская И.Л.</i>	133
Конформационный полиморфизм 2-(фениламино)никотиновой кислоты	
<i>Пирожков П.А., Савченков А.В.</i>	136
Исследование ингибиторов кислотной коррозии стали методом электрохимической импедансной спектроскопии	
<i>Пономарев Д.А., Шеин А.Б.</i>	142
Новый подход в обработке результатов электрохимических исследований посредством языка программирования python на примере исследования магниевых сплавов	
<i>Потураев П.С., Миронова А.А., Медведева Н.А.</i>	146
Влияние условий наводороживания на механические свойства кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава	
<i>Пьянков Д.В., Медведева Н.А.</i>	153
Последствие процесса наводороживания на шероховатость поверхности сплавов системы Ti-V-Cr	
<i>Рангулова А. Р., Медведева Н. А.</i>	156
Коллоидные и физико-химические свойства неионогенного поверхностно активного-вещества tergitol NP -9	
<i>Соловьев А.Д., Щербань М.Г.</i>	161
Изменение вязкости стеклообразующего раствора на основе тетраэтоксисилана	
<i>Щёткина А.М., Жикина Л.А., Байбародских Д.В., Медведева Н.А.</i>	166

Секция ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Потенциальная антикоронавирусная активность пиридин-иминовых комплексов палладия(II)	
<i>Денисов М.С.</i>	170
Циклизация 1-замещённых-4,4,4-трихлорметилбутан-1,3-диононов под действием <i>o</i>-фенилендиамина	
<i>Мышкина О.А., Баландина С.Ю., Махмудов Р.Р., Дмитриев М.В., Лисовенко Н.Ю.</i>	174

Синтез и структура 5-арил-3-фенил-1,5-дигидро-2<i>H</i>,7<i>H</i>-спиро[пирано[2,3-<i>D</i>]пиримидин-6,1'-циклоалкан]-2,4,7(3<i>H</i>)-трионов	
<i>Вербицкая Т.Д., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф.</i>	177
Анальгетическая активность бис(спироазетидинонов), полученных взаимодействием оснований шиффа на основе диаминов с метил 1-бромциклогексанкарбоксилатом и цинком	
<i>Главатских Л.А., Никифорова Е.А., Махмудов Р.Р., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф.</i> ...	182
Взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилата с цинком и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолами, содержащими два различных арильных заместителя	
<i>Городилов И.И., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф.</i>	186
Синтез новых халконов, включающих 1-азаиндолизиновый фрагмент	
<i>Ермолов Д. А., Игнашевич А.Н., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г.</i>	190
Синтез и структура <i>N</i>-(2-(3-спиро-2-оксо-4,6-дифенил-3,4-дигидропиридин-1(2<i>H</i>)-ил)фенил)бензамидов	
<i>Зверев Д.П., Никифорова Е.А., Дмитриев М.В., Кириллов Н.Ф.</i>	193
Взаимодействие азометиннов на основе терефталевого альдегида с метил 1-бромциклоалканкарбоксилатами и цинком	
<i>Зимукова Ю.М., Чудинов Д.Ф., Никифорова Е.А., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф.</i>	196
Синтез и исследование оптических свойств новых симметричных хромофоров <i>D-A-π-A-D</i> типа, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновые и карбазольные фрагменты	
<i>Игнашевич А.Н., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г.</i>	200
1,3-диполярное циклоприсоединение производных 1<i>H</i>-пиррол-2,3-дионов к азометинидам	
<i>Игошева Т.А., Мороз А.А., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.</i>	203
Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] гетероциклизацией пирролобензоксазинтрионов под действием тиосемикарбазонов изатина	
<i>Лукманова Д.Н., Дмитриев М.В., Машевская И.В., Масливец А.Н.</i>	207
Синтез и свойства 7,7-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты	
<i>Лысцова Е. А., Горохов В. Ю., Шуров С. Н.</i>	210
Взаимодействие пирролобензоксазепинтрионов с нуклеофильными реагентами	
<i>Масливец А.А., Мулюкова А.Б., Масливец А.Н.</i>	215
Синтез несимметричных push-pull хромофоров, содержащих хинолиновый и хиноксалиновый фрагмент, и четвертичных солей на их основе	
<i>Ожгихина А.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г.</i>	219
Получение трис(перфторэтил)трифторфосфатов	
<i>Пермяков П.А., Красновских М. П., Мокрушин И.Г.</i>	223
Взаимодействие метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов и цинка с арилметиленгидразидами 2-оксохромен-3-карбоновых кислот и анальгетическая активность полученных соединений	
<i>Рудин А.А., Никифорова Е.А., Махмудов Р.Р., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф.</i>	226
Трехкомпонентная реакция пирролдионов, малонитрила и ациклических енолов	
<i>Сабитов А.А., Дмитриев М.В., Белозерова А.И., Сальникова Т.В., Масливец А.Н.</i>	230
Взаимодействие пирролохиноксалинтрионов с гидразоном изатина	
<i>Топанов П.А., Машевская И.В., Масливец А.Н.</i>	234

Нуклеофильное присоединение оксиндола к пирролохиноксалинтрионам	
<i>Топанов П.А., Машевская И.В., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.</i>	<i>237</i>
Изучение механизма реакций образования 1,2-бис(1<i>H</i>-бензотриазолил)этан-1,2-диола и 1,2-бис(1<i>H</i>-бензотриазолил)-1,2-дихлорэтана	
<i>Чекулаев М.В., Зарубин Ю.П., Белоусова З.П.</i>	<i>239</i>
Новые 1-гетарил-2-(4-аминофенил)диазены: синтез, дальнейшая химическая модификация	
<i>Чикунова И.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г.</i>	<i>243</i>

Секция АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭКСПЕРТИЗЫ

УДК 547-386 + 54-412.2 + 543.632.9

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАЗИДА НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бардина Е.С.,¹ Ельчищева Ю.Б.,¹ Чеканова Л.Г.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Исследованы физико-химические свойства гидразида неопентановой кислоты (ГнПК). Определена растворимость реагента в гексане, толуоле, этиловом спирте, воде, 0,1 моль/л растворе КОН гравиметрическим, рефрактометрическим и спектрофотометрическим методами анализами. Изучены кислотно-основные свойства реагента и определены константы диссоциации ГнПК спектрофотометрическим методом. Исследована гидролитическая устойчивость реагента в щелочных и кислых средах. Сталагмометрическим методом изучена поверхностная активность ГнПК.

Ключевые слова: гидразид; физико-химические свойства; растворимость; органические лиганды.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEOPENTANE ACID HYDRAZIDE

Ekaterina S. Bardina¹, Yuliya B. Elchishcheva¹, Larisa G. Chekanova²

¹Perm State University, Perm, Russia;

²«Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences» – Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

The physico-chemical properties of neopentanoic acid hydrazide (HnPA) are investigated. The solubility of the reagent in hexane, toluene, ethyl alcohol, water, and a 0.1 mol / L KOH solution by gravimetric, refractometric, and spectrophotometric analyzes was determined. The acid-base properties of the reagent were studied and the dissociation constants of HnPA were determined by spectrophotometric method. The hydrolytic stability of the reagent in alkaline and acidic media was studied. The stalagmometric method was used to study the surface activity of HnPK.

Keywords: hydrazide; physico-chemical properties; solubility; acid-base equilibria. organic ligands.

Гидразиды (ГД), благодаря наличию в их структуре функциональной группы $C(O)NHN$, образуют с ионами металлов прочные внутрикомплексные соединения различного (в зависимости от pH среды) состава [1]. ГД алифатических и алициклических карбоновых кислот оказались эффективны в процессах ионной флотации [2], осаждения [3], экстракции [4] цветных металлов (ЦМ) и как собиратели при флотации сильвина [5]. Показано, что реагенты обладают выраженными собирательными свойствами и селективностью по отношению к минералам ЦМ [6]. Для расширения поиска эффективных собирателей среди соединений данного класса представляло интерес изучить свойства гидразида α -разветвленной третичной неопентановой кислоты.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств гидразида неопентановой кислоты (ГнПК) для определения практического применения реагента в процессах концентрирования и разделения ионов металлов.

Растворимость реагента изучали спектрофотометрическим, рефрактометрическим и гравиметрическим методами анализа. Реагент нерастворим в гексане, умеренно – в толуоле, этиловом спирте, хорошо растворим в воде и в 0,1 моль/л растворе КОН (таблица 1). Поэтому данный реагент может быть использован в качестве собирателя при ионной флотации и флотационном обогащении руд.

Таблица 1

Растворимость ГнПК при $(20 \pm 1)^\circ C$

Растворимость, моль/л (г/л)				
этанол	0,1 моль/л КОН	гексан	толуол	вода
$9,20 \cdot 10^{-2}$ (17,9)	2,02 (234)	не растворяется	$2,50 \cdot 10^{-2}$ (2,90)	2,50 (291)

Исследования кислотно-основных свойств реагента были проведены методом спектрофотометрии (рисунок 1). Полученные спектры растворов ГнПК при изменении pH среды достаточно отличаются, что является подтверждением наличия в растворах кислотно-основных равновесий. Были определены константы кислотной диссоциации ГнПК (рисунок 2): $pK_{a1} = 13,42 \pm 0,35$; $pK_{a2} = 14,75 \pm 0,33$. Так как реагент обладает амфотерными свойствами [7], основность ГнПК можно охарактеризовать константой диссоциации кислоты, сопряженной гидразиду. Константа диссоциации составила: $pK_a = 3,37 \pm 0,08$.

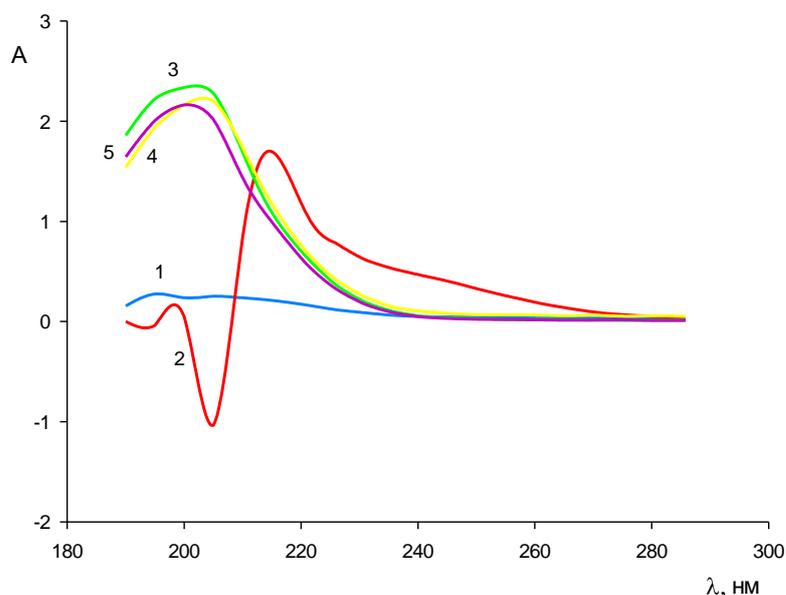


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ГнПК в воде в зависимости от pH;

$C_{ГнПК} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1 – 1,2 рН; 2 – 12,9 рН; 3 – 4,1 рН; 4 – 9,1 рН; 5 – 6,8 рН
(использовали растворы КОН и НСl).

Можно предположить, что комплексы гидразида неопентановой кислоты с ионами металлов могут существовать как в щелочных, так и в кислых средах. Поэтому актуально было изучить гидролитическую устойчивость реагента в подобных растворах. Спектрофотометрическое исследование устойчивости ГнПК показало, что реагент достаточно устойчив к гидролизу: степень гидролиза ГнПК в 0,1 моль/л НСl в течение 1 часа составила 2,51 %, а в 0,1 моль/л КОН – 5,17 % (таблица 2).

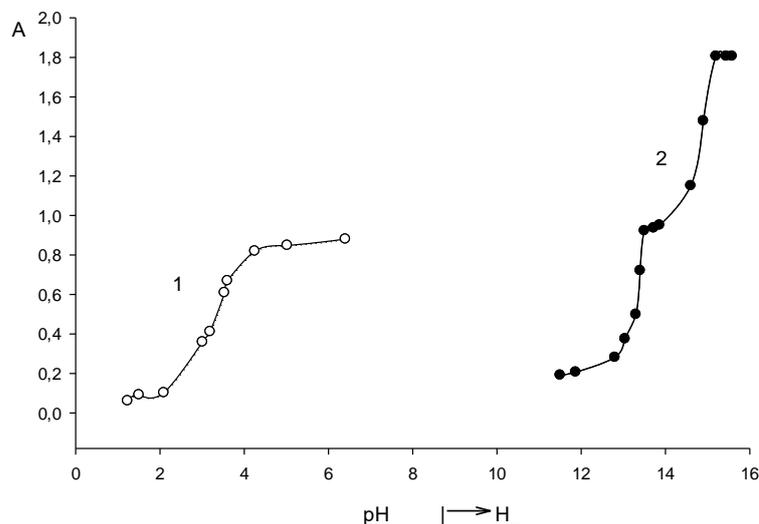


Рис. 2 Зависимость оптической плотности (А) растворов ГнПК в спирте от рН_{равн}; $C_{ГнПК} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1,0$ см; λ , нм: 1 – 197, 2 – 220

Таблица 2

Степень гидролиза (α , %) ГнПК в 0,1 моль/л КОН от времени термостатирования (τ , мин) растворов ($C_{ГнПК} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 214$ нм; $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

τ , мин	0	30	60	120
α , %	0	3,84	5,17	16,01

Поверхностное натяжение ГнПК на границе раздела вода – воздух изучали сталагмометрическим методом. Исследуемый раствор реагента не проявил значительную поверхностную активность.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Мачхошвили Р.И. Координационные соединения металлов с гидразинами: Дис. ... доктора хим. наук. Москва: ИОНХ, 1983. 457 с.
2. Зубарева Г.И. Очистка сточных вод от ионов металлов флотацией с применением гидразидов алифатических карбоновых кислот / Г.И. Зубарева, С.М. Адеев, А.В. Радусhev, В.Ю. Гусев // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 1. Вып. 2. С. 271–276.
3. Чеканова Л.Г. 1,2-Дибензоилгидразин как реагент для осаждения ионов меди(II) из аммиачных растворов / Л.Г. Чеканова, А.В. Радусhev, Ю.Б. Ельчищева, Ю.В. Казакова // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 7. С. 1090–1093.
4. Радусhev А.В. Экстракция меди из железосодержащих растворов с гидразидами нафтеновых кислот / А.В. Радусhev, В.Ю. Гусев, Г.С. Богомазова, В.И. Кичигин // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 28–30.

5. Радушев А.В. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели хлорида калия из калийных руд / А.В. Радушев, Н.Н. Тетерина, С.М. Адеев, В.Ю. Гусев // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 1. С. 3–8.
6. Катаев А.В. Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот VERSATIC: Дисс. канд. хим. наук. Пермь, 2016. 141 с.
7. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Батуева Т.Д., и др. Диалкилгидразиды, диацилгидразины и диметилалкилгидразиниевые соли. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 206 с.

Об авторах

Бардина Екатерина Сергеевна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ekaterina_yurovskikh@mail.ru

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

Чеканова Лариса Геннадьевна
кандидат химических наук, доцент, ФГБУН
«Институт технической химии УрО РАН»,
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3,
larchek.07@mail.ru

About the authors

Bardina Ekaterina Sergeevna
undergraduate, 614990, Perm State University,
15, Bukireva, Perm, Russia,
ekaterina_yurovskikh@mail.ru

Elchischeva Yulia Borisovna,
candidate of sciences in chemistry, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, analitik1973@mail.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna,
candidate of sciences in chemistry, associate
professor, Institute of Technical Chemistry of
the Ural Branch of RAS, 614013, 3, Koroleva,
Perm, Russia, larchek.07@mail.ru

УДК 543.05

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН – ВОДА

Булатова А.Г., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована экстракция двухвалентной меди в расслаивающейся системе бензойная кислота – дифенилгуанидин – хлороводородная кислота – вода. Определено влияние концентрации органических реагентов, а также хлороводородной кислоты на извлечение меди, установлены оптимальные условия экстракции.

Ключевые слова: дифенилгуанидин, бензойная кислота, экстракция, медь

THE COPPER (II) IONS EXTRACTION IN THE STRATIFIED SYSTEM BENZOIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE – WATER

Aigul G. Bulatova, Ekaterina N. Alikina
Perm State University, Perm, Russia

The copper (II) extraction in the stratified system benzoic acid – diphenylguanidine – hydrochloric acid – water was studied. The influence of the organic reagents and hydrochloric acid concentrations on the copper extraction was determined, optimal extraction conditions were established.

Key words: diphenylguanidine, benzoic acid, extraction, copper

Проблема разделения смесей и выделения в чистом виде индивидуальных химических соединений имеет огромное значение. Существенную роль для решения этой проблемы играет экстракция. Поиск новых экстрагентов и экстракционных систем является актуальной задачей. Среди экстрагентов в качестве органических оснований часто используются органические амины (Am), обеспечивающие высокую эффективность в различных экстракционных системах. Растворы солей извлекаются в результате образования нерастворимых в водной фазе соединений общей формулы $(Am \cdot mHA)_n[MeA_{m+n}]$, где Me – ион металла, A – анион, m и n – коэффициенты [1].

Дифенилгуанидин (ДФГ) является органическим основанием. При взаимодействии с органическими кислотами он образует новые соединения – соли, состоящие из крупных катиона и аниона [2]. Такие соли обычно ограниченно растворимы в воде, вследствие чего выделяются в отдельную фазу. При повышенных температурах ($< 100^\circ C$) такие соли находятся в жидком состоянии, при охлаждении – иногда застывают. Используя различные органические кислоты, а также различные условия экстракции, можно получать селективные экстракционные системы.

Так как дифенилгуанидин способен образовывать с органическими кислотами соли, ограниченно растворимые в воде, то он может выступать в качестве компонента расслаивающихся систем без органического растворителя. Такие системы обладают рядом преимуществ перед обычными жидкофазными экстракционными системами. Во-первых, исключается или заметно сокращается использование органических растворителей. Вследствие этого повышается безопасность технологических экстракционных процессов. Во-вторых, упрощается техника работы с экстракционными системами. В-третьих, экстракцию в расслаивающихся системах можно проводить при повышенных температурах. В-четвертых, вследствие небольшого объема органической фазы происходит значительное концентрирование.

В данной работе изучена экстракция ионов меди (II) в расслаивающейся системе бензойная кислота (БК) – дифенилгуанидин – вода. При концентрациях компонентов 0,25 моль/л ДФГ и 0,1 моль/л БК при нагревании на водяной бане при $80 - 85^\circ C$ и периодическом интенсивном перемешивании наблюдается расслаивание водной фазы. Максимальное извлечение $Cu(II)$ при этом составляет 88 % (рис. 1).

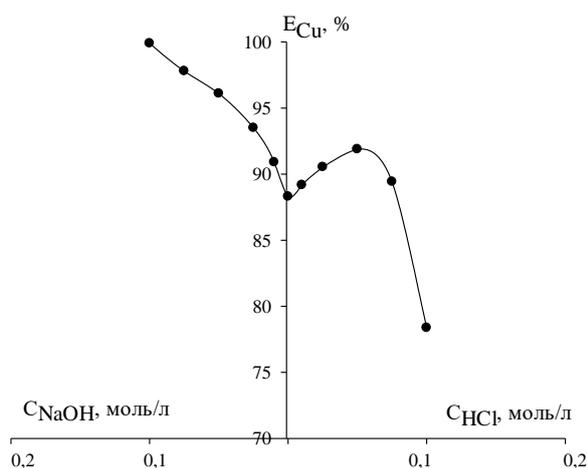


Рис. 1. Зависимость экстракции меди (II) в расслаивающейся системе БК – ДФГ – HCl (NaOH) – вода от кислотности среды;
 $C_{Cu} = 0,01$ моль/л; $C_{ДФГ} = 0,25$ моль/л;
 $C_{БК} = 0,1$ моль/л; $V_o = 10$ мл

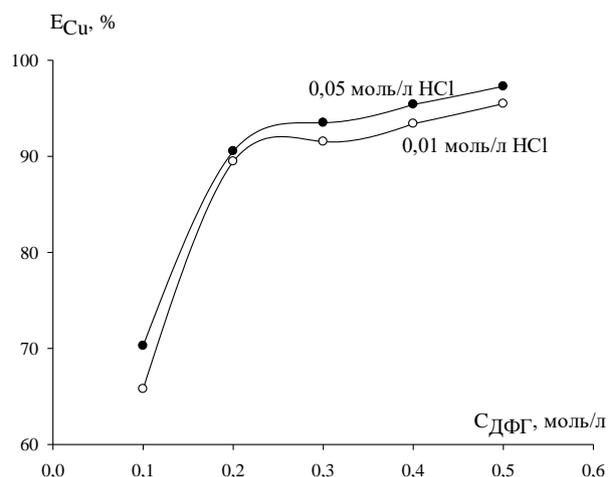


Рис. 2. Зависимость экстракции меди (II) в системе БК – ДФГ – HCl – вода от концентрации ДФГ;
 $C_{Cu} = 0,01$ моль/л; $C_{БК} = 0,1$ моль/л;
 $V_o = 10$ мл

Введение в систему хлороводородной кислоты приводит к незначительному увеличению степени извлечения меди (рис. 1). Стоит отметить, что при введении HCl понижается вязкость органической фазы, что облегчает работу с ней. При $C_{HCl} > 0,1$ моль/л происходит гомогенизация системы вследствие образования хлоридной соли ДФГ, которая хорошо растворима в воде. При введении в систему NaOH вязкость органической фазы повышается. Однако, при этом достигается количественная экстракция ионов меди.

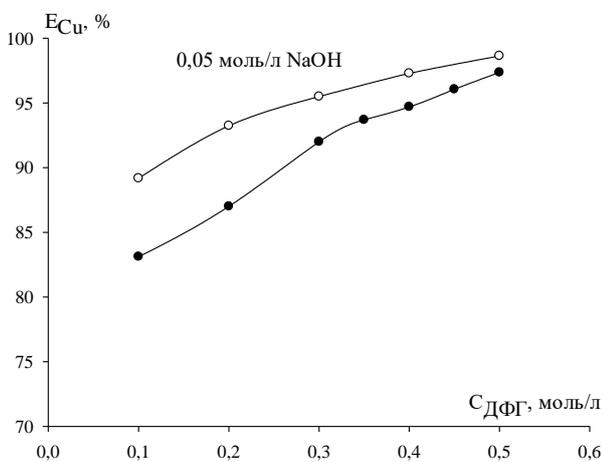


Рис. 3. Зависимость экстракции меди (II) в системе БК – ДФГ – вода от концентрации ДФГ; $C_{Cu} = 0,01$ моль/л;
 $C_{БК} = 0,1$ моль/л; $V_o = 10$ мл

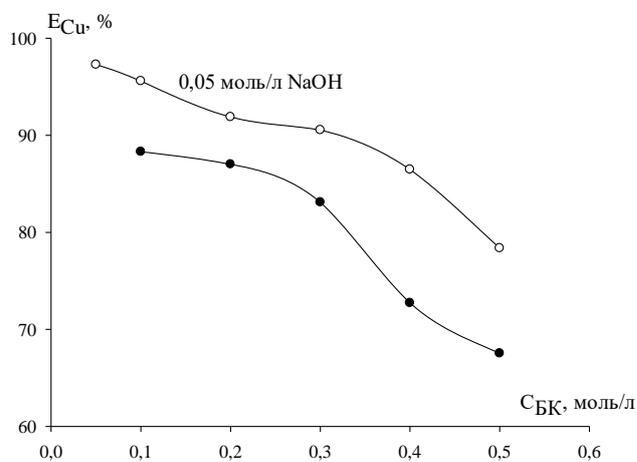


Рис. 4. Зависимость экстракции меди (II) в системе БК – ДФГ – вода от концентрации БК; $C_{Cu} = 0,01$ моль/л;
 $C_{ДФГ} = 0,25$ моль/л; $V_o = 10$ мл

При оптимальной концентрации хлороводородной кислоты (0,05 моль/л) исследовали влияние концентрации дифенлгуанидина на эффективность экстракции меди. Из рис. 2 и 3 видно, что введение ДФГ повышает степень извлечения меди, максимальная экстракция меди в присутствии хлороводородной кислоты составляет 96 % при концентрации ДФГ 0,6 моль/л, при большей $C_{ДФГ}$ в расслаивающейся системе наблюдается образование твердой фазы. В отсутствие минеральной кислоты или основания максимальная экстракция меди составляет 97 %, при введении 0,05 моль/л гидроксида натрия экстракция меди становится

количественной при 0,5 моль/л ДФГ (рис. 3). Таким образом, введение в систему щелочи увеличивает эффективность экстракционной системы.

Повышение концентрации бензойной кислоты отрицательным образом сказывается на эффективности экстракции меди, как в отсутствие, так и в присутствии гидроксида натрия (рис. 4). При высоких концентрациях БК повышается вязкость органической фазы, а в дальнейшем кислота выделяется в системе в виде кристаллов. Таким образом, можно предположить, что БК не входит в состав комплексного соединения меди, а является только лишь сольватирующей частью. Вследствие невысокой ее растворимости, при избытке ее в системе она начинает выделяться в твердом виде.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Пятницкий И.В., Слободенюк Т.А. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. Сообщение 12. Распределение бензойной кислоты и ее солей с пиридином, 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилом между хлороформом и водой и экстракция меди в этих системах // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. N 9. С. 1697 – 1704.
2. Аликина Е.Н., Русинова А.Ю. Экстракция меди (II) в расслаивающихся системах амин – бензойная кислота – хлороводородная кислота – вода // Вестник Пермского университета. Серия :Химия. 2013. N 1. С.21 – 27.

Об авторах

Булатова Айгуль Галимовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева
15, aygul.bulatova.98@inbox.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikina-en@yandex.ru

About the authors

Bulatova Aigul Galimovna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
aygul.bulatova.98@inbox.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikina-en@yandex.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-(2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНОИЛ)-N'-МЕЗИЛГИДРАЗИНА

Васильев В.С.¹, Ельчищева Ю.Б.¹, Чеканова Л.Г.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Определена растворимость N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-мезилгидразина в гексане, толуоле, хлороформе, этаноле и в 0,1 М растворах КОН. Экспериментально спектрофотометрически найдены значения $pK_{a1} = 8,78 \pm 0,03$ и $pK_{a2} = 12,97 \pm 0,25$. Определено, что реагент в щелочных средах не проявляет значительной поверхностной активности.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; физико-химические свойства; органические лиганды; растворимость.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF N-(2,2-DIMETHYLPROPANOYL)-N'-MESYLHYDRAZINE

Vladimir S. Vasilyev¹, Yuliya B. Elchishcheva¹, Larisa G. Chekanova²

¹Perm State University, Perm, Russia;

²«Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences» – Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

The solubility of N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'-methylhydrazine in hexane, toluene, chloroform, ethanol and in 0.1 M KOH was determined. The values of $pK_{a1} = 8,78 \pm 0,03$ and $pK_{a2} = 12,97 \pm 0,25$ were found experimentally. The reagent does not show surface activity in alkaline solutions.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; physico-chemical properties; organic ligands; solubility.

Оптимизация и совершенствование извлечения целевых компонентов при флотационном обогащении определяется не только подбором оптимальных технологических условий, но и поиском высокоэффективных флотореагентов. Поиск новых селективных собирателей во многом связан с хелатообразующими органическими соединениями, имеющими в своем составе электронодонорные гетероатомы (N, O, S, P). Целенаправленный выбор органических лигандов с определенной хелатообразующей группировкой атомов и дальнейшее исследование их свойств позволяет подойти к выявлению закономерностей «состав – свойства», что помогает выявлять и прогнозировать реагенты заданной структуры с определенной вероятностью их флотационной активности.

Ранее авторами [1–3] при изучении физико-химических и комплексообразующих свойств представителей N-ацил-N'-n-толуолсульфонилгидразинов отмечена их перспективность для концентрирования Cu(II), Co(II), Ni(II) Zn(II) и Cd(II). В рамках данной работы интерес представляет N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-мезилгидразин, отличающийся небольшим метильным заместителем при сульфонильной группе, и рассматриваются его физико-химические свойства, необходимые для оценки возможности применения в процессах разделения и концентрирования.

На первом этапе интерес представляло исследование растворимости реагента. При помощи гравиметрического метода растворимость определена в гексане, толуоле и хлороформе. В децимолярных растворах калиевой щелочи она установлена с применением спектрофотометрии, а в этиловом спирте – рефрактометрии. Показано (таблица 1), что для использования реагента перспективны спиртовые и водно-щелочные растворы.

Таблица 1

Растворимость N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-мезилгидразина при (20±1)°C

Растворимость, моль/л (г/л)

этанол	0,1 моль/л КОН	гексан	толуол	хлороформ
$9,22 \cdot 10^{-2}$ (17,9)	$8,24 \cdot 10^{-2}$ (16,0)	$2,60 \cdot 10^{-4}$ ($5,00 \cdot 10^{-2}$)	$5,15 \cdot 10^{-4}$ ($1,00 \cdot 10^{-1}$)	$1,95 \cdot 10^{-2}$ (3,80)

Соединения, принадлежащие к ряду N-ацил-N'-алкилсульфонилгидразинов с общей формулой $R^1CONHNHSO_2R^2$, потенциально являются слабыми двухосновными NH-кислотами. Для определения констант диссоциации N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-мезилгидразина использовали спектрофотометрический метод. Сняты и проанализированы спектры поглощения растворов исследуемого реагента в кислых, нейтральных и щелочных средах (рисунок 1). Видно, что с изменением кислотности среды спектры поглощения отличаются, что указывает на наличие различных форм и кислотно-основных равновесий в растворе.

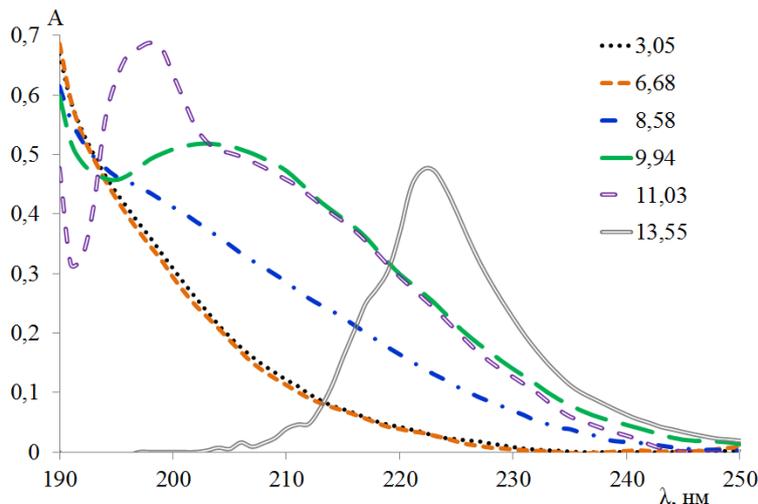


Рис. 1. Спектры поглощения растворов реагента в воде в зависимости от pH; $C=8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (для создания среды использовались растворы КОН и HCl)

На кривой зависимости $A \sim f(\text{pH})$ наблюдали два перегиба (рисунок 2): первый – в диапазоне pH 7,5...10,5, он характеризует значение pK_{a1} , и второй – при pH от 12,2 до 14,0, который относится ко второй константе pK_{a2} . Рассчитанные значения pK_{a1} и pK_{a2} , соответственно, составили $8,78 \pm 0,03$ и $12,97 \pm 0,25$. Следовательно, комплексообразование исследуемого реагента с ионами металлов следует ожидать в щелочных средах.

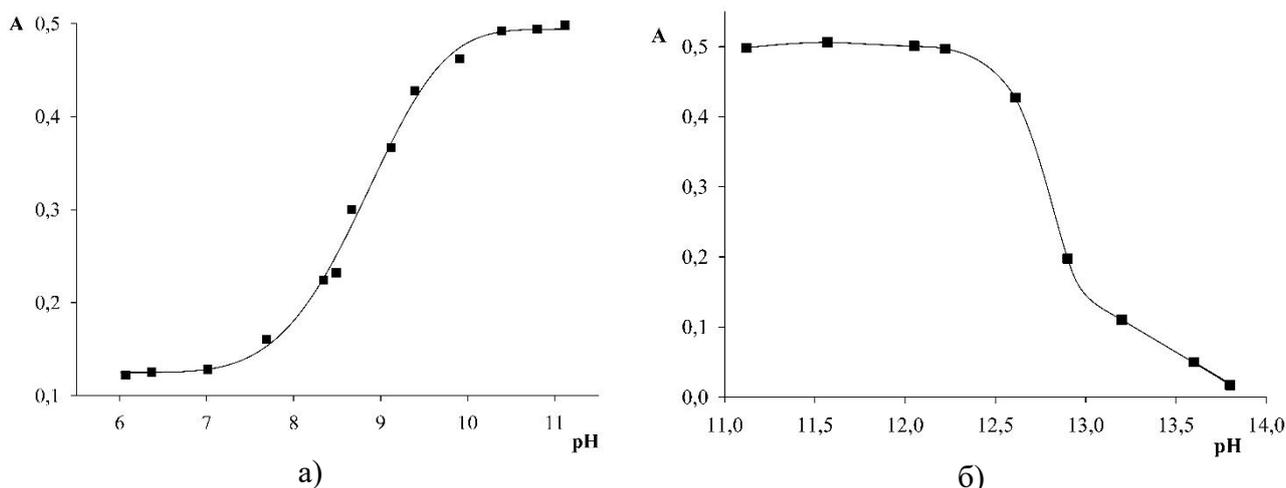


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) раствора реагента в воде от $pH_{равн}$; $C = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\lambda = 208$ нм: а) pK_{a1} ; б) pK_{a2}

Важно оценить способность реагента понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. Снижение поверхностной энергии раздела этих фаз облегчает образование пузырьков воздуха, что, в свою очередь, влияет на эффективность флотационного обогащения. Адсорбцию реагента на границе раздела щелочной раствор реагента – воздух изучали сталагмометрическим методом. Введение реагента в концентрациях от $7,8 \cdot 10^{-5}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (по 0,1 моль/л КОН) значительно не влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым раствором. Можно заключить, что исследуемый реагент относится к поверхностно-неактивным.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., Радусhev А.В., Павлов П.Т., Чернова Г.В. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразинами // Журнал прикл. химии. 2012. №12. С. 2005–2010.
2. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., Байгачева Е.В., Алехина Ю.В. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. № 12. С. 754–759.
3. Кириевская В.О., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г., Максимов А.С. / N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразины – реагенты для концентрирования ионов цветных металлов // Вестник Пермского университета. 2017. Т. 7. Вып. 1. С. 58–71.

Об авторах

Васильев Владимир Сергеевич
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, vas_vova@list.ru

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

About the authors

Vasilyev Vladimir Sergeevich
master's degree student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
vas_vova@list.ru

Elchishcheva Yuliya Borisovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, 614990,
analitik1973@mail.ru

Чеканова Лариса Геннадьевна
кандидат химических наук, доцент,
заведующая лабораторией органических
комплексообразующих реагентов, Институт
технической химии Уральского отделения
РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика
Королева, 3, larchek.07@mail.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna
candidate of chemical sciences, associate
professor, head of the laboratory of organic
complexing reagents, 614013, Institute of
Technical Chemistry Ural Branch RAS, 3,
Koroleva, Perm, Russia, larchek.07@mail.ru

УДК 543.54

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Голдобина К.Н., Кошечева М.В., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Работа посвящена разработке способа определения фенола и его производных методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105М». Установлены оптимальные условия для определения фенола и его производных: длина волны, напряжение, время ввода пробы, состав рабочего электролита. Показано влияние различных факторов на возможность одновременного определения нескольких фенолов из одной пробы.

Ключевые слова: фенол, пикриновая кислота, галловая кислота, капиллярный электрофорез

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DETERMINING PHENOL AND ITS DERIVATIVES BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

Ksenia N. Goldobina, Maria V. Koscheeva, Ekaterina N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

The work is devoted to the development of a method for the determination of phenol and its derivatives by capillary electrophoresis on the device «Kapel'-105M». The optimal conditions for the determination of phenol and its derivatives (wavelength, voltage, sample injection time, composition of the working electrolyte) were established. The influence of various factors on the possibility of the simultaneous determination of several phenols from one sample was shown.

Key words: phenol, picric acid, gallic acid, capillary electrophoresis

Фенол и его производные являются приоритетными загрязнителями объектов окружающей среды. Это объясняется тем, что данные соединения широко используются во многих областях промышленности: в производстве ядохимикатов, поверхностно-активных веществ, лаков и красок, синтетических смол, пластификаторов, стабилизаторов и др. [1].

Определение фенолов проводят с помощью хроматографических методов, часто с масс-спектрометрическим детектированием [2, 3]. Известны работы по определению производных фенола методом мицеллярной электрокинетической хроматографии [4], а также флуориметрическим методом [5, 6].

Актуальность данной работы связана с необходимостью разработки способов инструментального определения фенолов в воде, позволяющих упростить пробоподготовку, уменьшить время анализа и сделать анализ менее экономически затратным.

Нами предложен электрофоретический способ определения производных фенола с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» с УФ-детектором. К преимуществам электрофоретического метода определения можно отнести следующие: 1) электрофоретический метод более экономичен в плане приборов и расходных материалов по сравнению с хроматографией; 2) метод более универсален по сравнению с флуориметрией и спектрофотометрией, т.к. позволяет определять фенол и его производные за одно определение.

В качестве рабочих электролитов были использованы боратный и фосфатный буферные растворы, с концентрацией 0,02 моль/л при рН 9 и рН 11 соответственно. Рабочий электролит для определения фенолов должен быть щелочным, чтобы перевести определяемые соединения в форму анионов.

Первоначально определяли условия проведения анализа: напряжение 20 кВ, оптимальная длина волны для измерения 228 нм, температура 20°C и давление для ввода пробы 30 мбар. При таких условиях были получены отчетливые отклики детектора на электрофореграммах для исследуемых соединений.

При указанных условиях с использованием боратного рабочего электролита на колонке с эффективной длиной 50 см были сняты электрофореграммы фенола, галловой и пикриновой кислот. По электрофореграммам были определены времена выхода: фенол (3,04 мин), пикриновая (2,98 мин) и галловая (2,94 мин) кислоты. Видно, что при данных условиях разделение определяемых компонентов невозможно.

При замене боратного рабочего электролита на более щелочной – фосфатный, при тех же условиях были сняты электрофореграммы, по которым были определены времена выхода: фенол (5,16 мин), пикриновая (4,94 мин) и галловая (5,06 мин) кислоты. На электрофореграммах присутствуют широкие пики каждого анализируемого компонента, при их анализе в смеси разделения добиться трудно. Стоит отметить, что при использовании фосфатного буферного раствора увеличилось время выхода компонентов, что с одной стороны невыгодно, так как увеличивается общее время анализа; но в то же время между пиками пикриновой кислоты и фенола увеличилось расстояние на электрофореграмме.

Возможная причина перекрытия пиков на электрофореграмме может быть связана с тем, что был взят недостаточно щелочной буфер либо недостаточная длина капилляра для проведения анализа. Поэтому возможным решением проблемы могут служить увеличение длины капилляра, добавление различных органических растворителей, которые увеличат растворимость аналитов, уменьшат электроосмотический поток и повысят эффективность разделения. Еще один вариант – это использование другого рабочего раствора электролита. Причем, для разделения трех исследуемых соединений возможно использование даже менее щелочного буферного раствора. Галловая ($K_A = 3,91 \cdot 10^{-5}$ [7]) и особенно пикриновая ($K_A = 1,95$ [7]) кислоты являются более сильными кислотами по сравнению с фенолом. Поэтому можно подобрать такой рабочий раствор электролита, чтобы галловая и пикриновая кислоты существовали в растворе в форме анионов, а фенол существовал в форме нейтральной молекулы. Частицы заряженные и незаряженные будут двигаться в электрическом поле с разной скоростью и будет происходить их разделение.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 855 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 893 с.

4. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Разработка методик определения фенолов в питьевой и природной водах методами капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. Сибирского фед. ун-та. Химия. 2010. N 3. С. 268 – 277.
5. Методика М 01-07-2010. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. МУК 4.1.1263-03. Определение фенолов воде. 2010.
6. Методические указания. МУК 4.1.1263-03. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. 456 с.

Об авторах

Голдобина Ксения Николаевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева 15, goldobina.ksyu@mail.ru

Кошечева Мария Витальевна
выпускник, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева 15, sch6.conf@mail.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikinien@yandex.ru

About the authors

Goldobina Ksenia Nikolaevna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
goldobina.ksyu@mail.ru

Koscheeva Maria Vitalievna
graduate, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, sch6.conf@mail.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikinien@yandex.ru

УДК 902.1:620.187.22

ПОДГОТОВКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСОВЫХ ОСТАТКОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Двойников Д. В., Иванов П.А., Каменщиков О.Ю., Мокрушин И. Г., Красновских М. П. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Российская Федерация

Проведено исследование термического поведения необработанной древесины лиственницы, сосны, ели и липы с помощью синхронного термического анализа в инертной и окислительной атмосферах. Образцы после пиролиза и элементный состав их поверхности

исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Обнаружено, что структура поверхности коксового остатка точно повторяет рисунок биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. Предложен способ подготовки древесины для дальнейших экспериментов.

Ключевые слова: синхронный термический анализ, древесина, пиролиз, сканирующая электронная микроскопия.

PREPARATION AND RESEARCH OF COX RESIDUES OF WOOD PYROLYSIS

Dmitry S. Dvoynikov, Oleg Yu. Kamenshchikov, Petr A. Ivanov, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh,
Perm State University, Perm, Russia

A study of the thermal behavior of larch, pine, spruce and linden wood using synchronous thermal analysis in an inert atmosphere was made. The samples after pyrolysis and the elemental composition of their surface were studied using a scanning electron microscope. It was found that the surface structure of the coke residue exactly repeats the pattern of biological macrostructures of wood and is unique for each breed. A method for preparing wood for further experiments is proposed.

Keywords: synchronous thermal analysis, wood, pyrolysis, scanning electron microscopy.

Древесина – это прочный волокнистый материал, в основном состоящий из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и ряда низкомолекулярных составляющих. Температура, до которой нужно нагреть древесину, чтобы она загорелась – температура самовоспламенения составляет около 300°C. В интервале температур 250 – 300°C происходит пиролиз древесины и вспышка горючих продуктов. Основными причинами, определяющими различные показатели термодеструкции древесины разных пород в окислительной и инертной средах, являются ее химический состав и характер взаимодействия компонентов древесинного вещества [1-3].

Микроскопическое изучение клеточных особенностей, которые составляют структуру древесины деревьев и кустарников, является неотъемлемой частью процесса идентификации и классификации и представляют собой научную дисциплину анатомии древесины [4].

Материал для исследования – тонкая струганая доска «вагонка» класса «А» (ГОСТ 8242-88, влажность 8-12 %) из ели, лиственницы, липы и сосны – предоставлены лесоперерабатывающим предприятием «Омикрон» г. Пермь. Образцы древесины из одной ботанико-географической зоны Пермского края – диски диаметром 4-5 мм, высотой 3-4 мм – вырезались со струганой поверхности с захватом одного или двух годовых колец.

Образцы карбонизировались в приборе синхронного термического анализа (STA 449 F1 Jupiter, Netzsch Германия) совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aëolos. Нагревание проводилось с предварительным вакуумированием в атмосфере особо чистого аргона (марка 5-0, расход 60 мл/мин) при температуре от 45 до 1000°C со скоростью 20К/мин в платиновом (Pt) тигле с одновременной регистрацией потери массы. Образцы располагали волокнами параллельно тепловому потоку, струганой стороной на дно тигля.

На термогравиметрических кривых (ТГ/ДТГ) на рисунке 1 четко выделяются четыре температурных диапазона, три диапазона – с изменяющейся скоростью потери массы (с максимумом, или точкой перегиба, на кривой ДТГ) и один – с относительно малой постоянной скоростью убыли массы. В этом заключается сходство термических изменений древесины всех исследованных пород. Массы коксовых остатков и энергии активации пиролиза древесины приведены на рисунке 2.

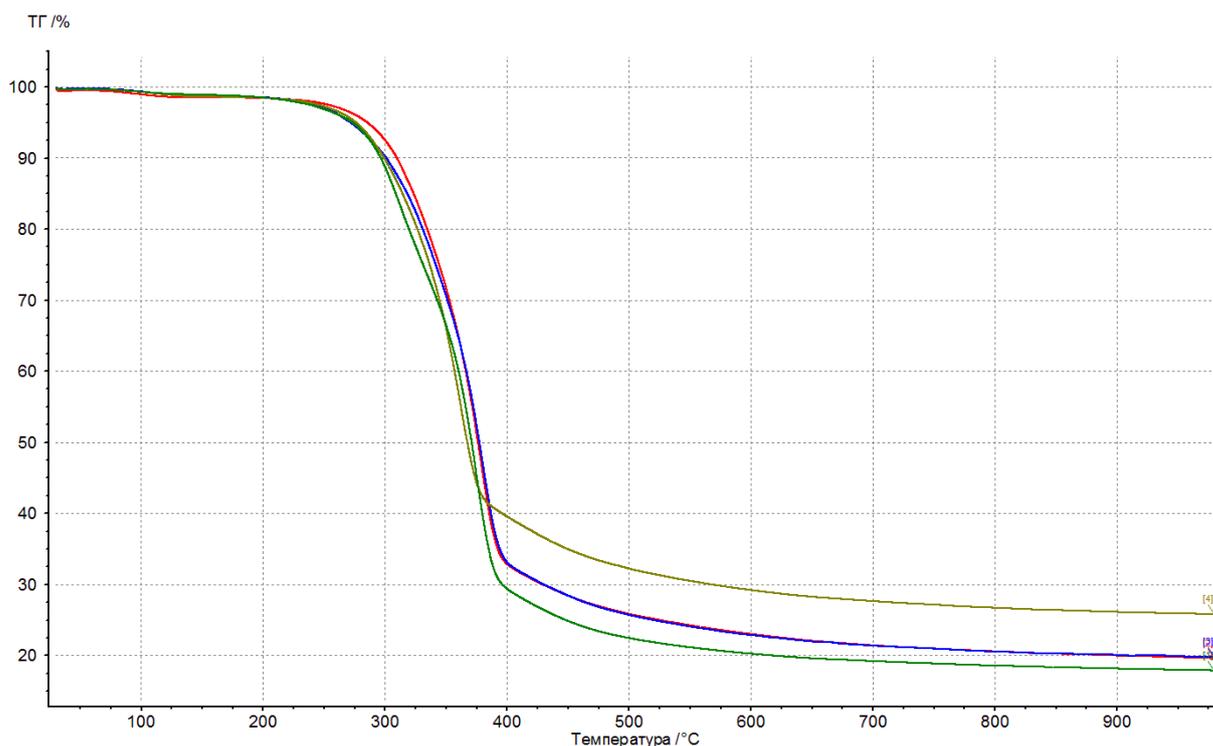


Рисунок 1. Термогравиметрические кривые пиролиза древесины при 20К/мин в инертной атмосфере

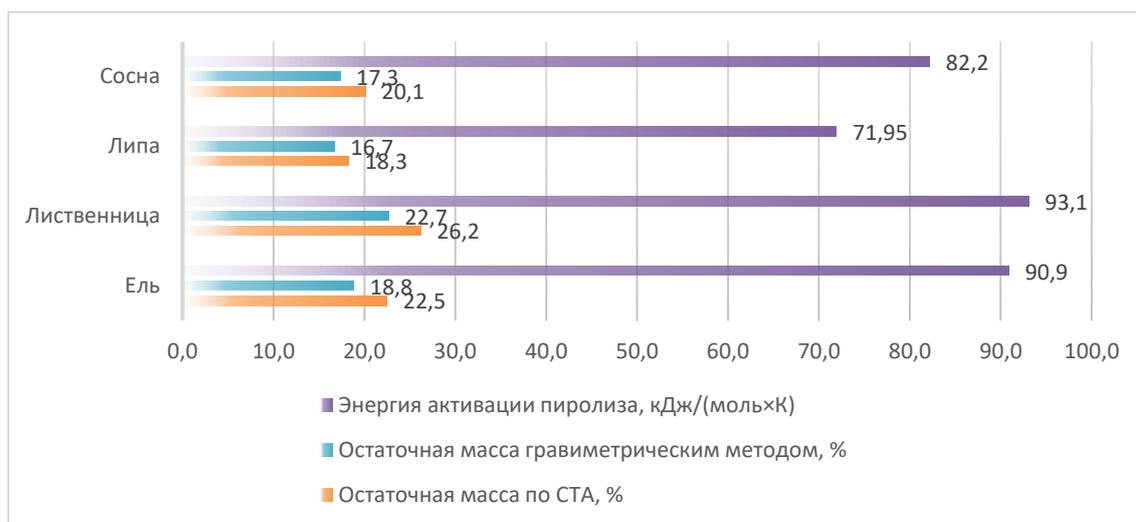


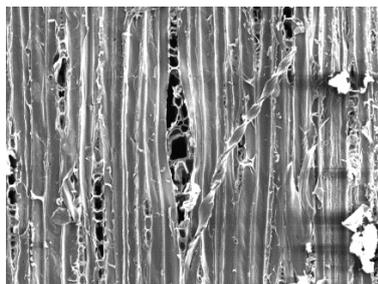
Рисунок 2. Усредненные остаточные массы образцов после пиролиза в инертной атмосфере при 20К/мин и кажущиеся энергии активации стадии пиролиза (вторая потеря массы)

В результате масс-спектрометрических исследований были определены линии характерные для следующих веществ H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , CH_2O , CH_3OH .

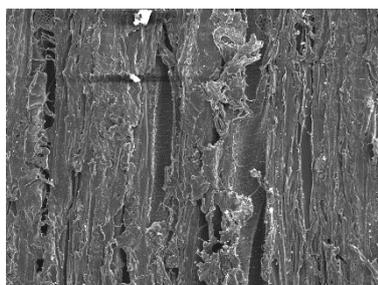
Карбонизированный образец разламывался посередине, перпендикулярно волокнам, для раскрытия поперечной грани и анализировался сканирующей электронной микроскопией (прибор Hitachi S-3400N, Hitachi, Япония), где изучался с трёх сторон (поперечная грань, полученная разломом, и 2 прилегающих к ней грани) с увеличением 100; 300; 700; 1500 крат [5, 6]. Среди основных возможностей данного прибора стоит отметить возможность установления качественного и количественного состава исследуемой поверхности образца. На поверхности древесины после пиролиза на поверхности остаются макроэлементы S, C, K, Ca, O, Na, Mg, Si.

Обнаружено, что строение поверхности коксового остатка точно повторяет анатомию биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы, представленной на рисунке 3. После пиролиза в описанных условиях размер образца изменяется вдоль волокон на 13 – 18%, поперек волокон на 33 – 41%. В дальнейшем по данной микроструктуре можно идентифицировать породную принадлежность карбонизированной древесины, а также температуры, воздействию которой она подверглась [7].

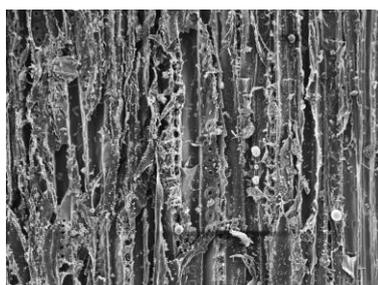
Сосна, радиальный разрез (RLS), 300x



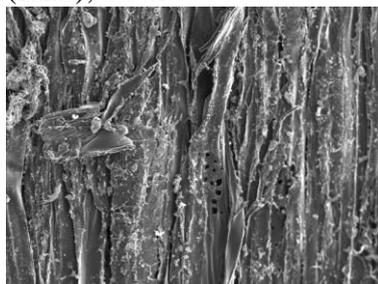
Липа, радиальный разрез (RLS), 300x



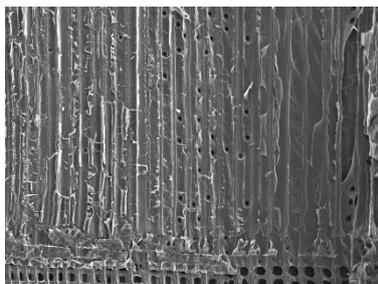
Лиственница, радиальный разрез (RLS), 300x



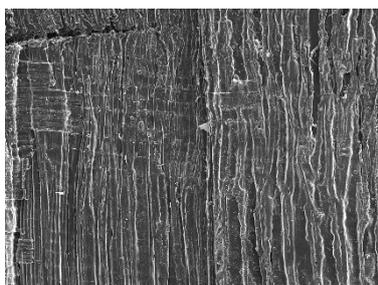
Ель, радиальный разрез (RLS), 300x



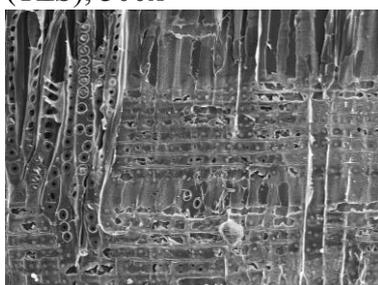
Сосна, тангенциальный разрез (TLS), 300x



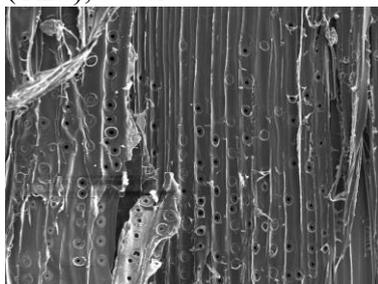
Липа, тангенциальный разрез (TLS), 300x



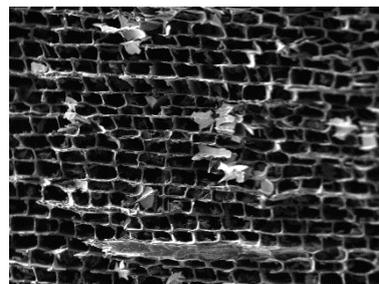
Лиственница, тангенциальный разрез (TLS), 300x



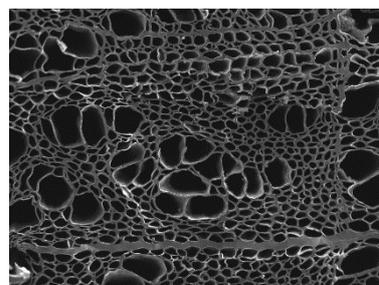
Ель, тангенциальный разрез (TLS), 300x



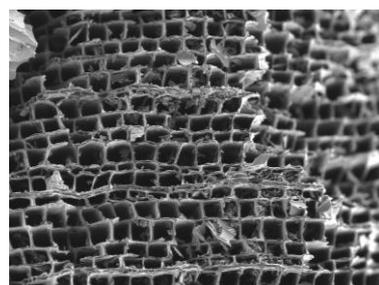
Сосна, поперечный разрез (TS), 300x



Липа, поперечный разрез (TS), 300x



Лиственница, поперечный разрез (TS), 300x



Ель, поперечный разрез (TS), 300x

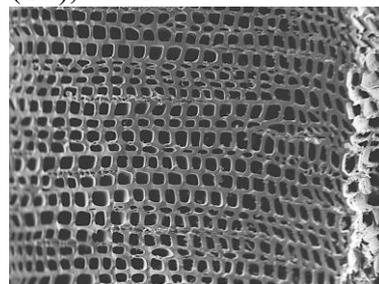


Рисунок 3. Строение поверхностей коксовых остатков исследованной древесины

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири. // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602
2. Кошелева О.Э., Логвиненко В.А. Термический анализ древесины Часть I. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2016. № 2. С. 98-103.
3. Кошелева О.Э., Логвиненко В.А. Термический анализ древесины Часть II. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2016. № 3. С. 95-99.
4. Stéphanie C. Bodin, Rita Scheel-Ybert, Jacques Beauchêne, Jean-François Molino, Laurent Bremond. CharKey: An electronic identification key for wood charcoals of French Guiana, IAWA Journal, 2019. Vol. 40(1). pp. 75–91. doi: 10.1163/22941932-40190227.
5. Cartwright, C. R. 'The principles, procedures and pitfalls in identifying archaeological and historical wood samples', Annals of Botany, 2015, Vol. 116(1). pp. 1–13. doi: 10.1093/aob/mcv056.
6. Graciela Inés Bolzon de Muñiz, Silvana Nisgoski, Felipe Zatt Shardosin, Ramiro Faria França. 'Charcoal anatomy of forest species', Cerne, 2012. Vol. 18(3). pp. 471–477. doi: 10.1590/S0104-77602012000300015.
7. Мокрушин И.Г., Красновских М.П., Иванов П.А., Каменщиков О.Ю., Крыласова Н.Б., Сарапулов А.Н. Опыт определения пород древесины методом сканирующей электронной микроскопии (по материалам Рождественского городища в Пермском крае). // Труды Камской археолого-этнографической экспедиции. 2019. № 15. С. 34-43.

Об авторах

Дмитрий Сергеевич Двойников
магистр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, dima.dv31@gmail.com

Петр Александрович Иванов
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, zukk33@gmail.com

Олег Юрьевич Каменщиков
техник, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, koy@chemanalysis.ru

Иван Геннадьевич Мокрушин
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

About the authors

Dmitry Sergeevich Dvoynikov
Master, Perm State National Research
University, 614990, Perm, ul. Bukireva, 15,
dima.dv31@gmail.com

Petr Aleksandrovich Ivanov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, zukk33@gmail.com

Oleg Yuryevich Kamenshchikov
technician, Perm State National Research
University, 614990, Perm, ul. Bukireva, 15,
koy@chemanalysis.ru

Ivan Gennad'evich Mokrushin
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, mig@psu.ru

Марина Павловна Красновских
ассистент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614990, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, krasnovskih@yandex.ru

УДК 543.4 + 543.5 + 547.836.3 + 620.187 + 902.1

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСКОПАЕМЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ СМОЛ

Иванов П. А.¹, Каменщиков О.Ю.¹, Мокрушин И. Г.¹, Красновских М. П.¹, Сарапулов А.Н.²©

1 Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация

2 Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, Пермь, Российская Федерация

С помощью различных современных методов инструментального анализа проведено исследование образцов необработанных и обработанных полупрозрачных желто-красных камней, обнаруженных при раскопках в бронзолитейной ювелирной мастерской в поселке Городище Юсьвинского района Пермского края, а также кусков балтийского янтаря с Куршской косы. По результатам проведенной работы удалось установить, что исследуемые археологические образцы являются по своей природе балтийским янтарем.

Ключевые слова: смола, янтарь, синхронный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, микротвердость.

RESEARCH AND IDENTIFICATION OF FOSSIL ARCHAEOLOGICAL RESINS

Petr A. Ivanov¹, Oleg Yu. Kamenshchikov¹, Ivan G. Mokrushin¹, Marina P. Krasnovskikh¹, Aleksey N. Sarapulov²

1 Perm State University, Perm, Russia

2 Perm State Humanitarian Pedagogical University, Perm, Russia

The samples of untreated and processed translucent yellow-red stones discovered during excavations in a bronze foundry and jewelry workshop in the village of Gorodische, Yusvinsky District, Perm Territory Using, as well as pieces of Baltic amber from the Curonian Spit using various modern methods of instrumental analysis was studied. According to the results of the work carried out, it was possible to establish that the studied archaeological samples are Baltic amber by their nature.

Keywords: resin, amber, synchronous thermal analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, microhardness.

Идентификация археологических образцов, установление их природы и географической принадлежности играет большую роль в исторических исследованиях. Применение мультидисциплинарных методов является чрезвычайно актуальной темой для мировой археологии, а использование разнообразных химических и физических аналитических инструментов и приборов открывает ряд новых возможностей для изучения найденных артефактов [1].

В 2018-2019 гг. при полевых археологических изысканиях памятника родановской археологической культуры Роданово городище были обнаружены куски необработанного и обработанного полупрозрачного камня желто-красного цвета. Для анализа, идентификации и установления сравнительных характеристик было взято несколько археологических образцов (шифр ANS), обнаруженных при раскопе, а также балтийский янтарь (шифры ОУУ и МР), отобранный в районе Куршской косы в июле 2017 года. Все вышеуказанные образцы представлены в виде разновидностей: *прозрачной* (от светло-желтого до темно-коричневого цвета), *замутненной* (медово-желтого цвета) и *косяной* (белого цвета со слабым желтоватым оттенком).

Исследования проводились с помощью современных инструментальных методов:

- Синхронный термический анализ (СТА).
- Инфракрасная спектроскопия (ИК).
- Сканирующей электронной микроскопия (СЭМ) с приставкой для локального рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).
- Анализ микротвердости на базе моторизованного микротвердомера.
- Исследование на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

Пробоподготовка проводилась в соответствии с протоколами исследований и особенностями самих образцов.

Обработка и интерпретация результатов

Проведен синхронный термический анализ образцов в инертной (20К/мин, Ar 40 мл/мин) и окислительной атмосфере (20К/мин, воздух 40 мл/мин, Ar 20 мл/мин). Установлено, что термическое поведение археологических образцов и образцов балтийского янтаря идентично. Интервалы изменения массы, термические эффекты плавления, разложения, окисления наблюдаются в идентичных температурных диапазонах и совпадают с описанными ранее. [2, 3]

Известен опыт применения инфракрасной спектроскопии для исследования строения и для диагностики ископаемых смол. Уникальной особенностью сукцинита (Балтийского янтаря), является так называемый «Балтийский зубец» — широкая горизонтальная площадка в диапазоне от 1250 до 1195 (см⁻¹), сопровождаемая острым пиком, достигающим максимальной интенсивности в ~1160 см⁻¹, после которого поглощение быстро уменьшается [2]. ИК-спектры поглощения получены в вазелиновом масле и для «таблеток» с бромидом калия. Характерный «балтийский зубец» найден в ИК спектрах как балтийского янтаря, так и археологических образцов.

В химическом составе янтаря есть элементы, проявляющиеся в определенном содержании, которые могут являться признаками для идентификации его места происхождения. Среди таких элементов-признаков выделяют серу с её определенным количественным содержанием. Наиболее распространенная разновидность янтаря, характерная для Балтийского побережья (сукцинит), имеет такой элементарный состав (%): углерод - 76,7; водород - 10,1 -10,5; азот и сера - до 0,5; кислород - 7,9-12,9; есть в ней также элементы-примеси. Например, янтари Украины содержат до 3,19% серы [4]. Нами определялось содержание серы в исследуемых образцах с помощью СЭМ-РФА.

Таблица 1.

Усредненное содержание серы в образцах.

Образец	MP1	ANS3	ANS5 (окисленная пленка)	ANS5 (неизменный янтарь)	ANS6	ANS7
Содержание серы, (вес %)	0,61	не найдено	0,61	0,57	0,65	не найдено

Янтарь относится к мягким органическим материалам. Определена микротвердость образцов по методу Виккерса. В таблице приведено среднее значение из измерений в пяти точках.

Таблица 2.

Усредненное значение микротвердости в образцах.

Образец	ANS5	ANS6	MP1	MP2	OYU
Твердость, кгс/мм ²	24,2	31,73	26,93	21,3	19,17

Согласно литературным данным [5] «абсолютная» величина твердости балтийского янтаря колеблется в довольно широких пределах — от 17,66 до 38,40 кгс/мм². Установленная твердость исследуемых образцов попадает в вышеуказанный интервал значений.

Благодаря проведению анализа экстракта на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором были обнаружены производные янтарной кислоты, что подтверждает принадлежность ископаемых образцов к группе сукцинита, которым также является балтийский янтарь [6].

Таким образом, комплексное применение современных инструментальных методов для анализа археологических образцов позволяет идентифицировать находки. В ходе данного исследования определены основные характеристики сукцинита, позволившие установить, что образцы ископаемой археологической смолы представляют собой балтийский янтарь.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Мультидисциплинарные методы в археологии: Новейшие итоги и перспективы. Сборник материалов международного симпозиума. г. Новосибирск. 2015. 448с.
2. Мартиросян О.В., Богдасаров М.А. Ископаемые смолы: диагностика, классификация и структурные преобразования в условиях термального воздействия. // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2011. С. 10-15.
3. Фракей Э. Янтарь. Москва: Мир, 1990. 198 с.
4. Сребродольский Б. И. Янтарь. - М.: Наука, 1984. 112 с.
5. Савкевич С.С. Янтарь. Ленинград: Недра, 1970. 192 с
6. Poulin, J. and Helwig, K. Inside Amber: The Structural Role of Succinic Acid in Class Ia and Class Id Resinite. 2014. Aug 5; 86(15):7428-35 doi: 10.1021/ac501073k.

Об авторах

Иванов Петр Александрович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, zukk33@gmail.com

About the authors

Petr Aleksandrovich Ivanov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, zukk33@gmail.com

Каменщиков Олег Юрьевич
техник, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, koy@chemanalysis.ru

Oleg Yuryevich Kamenshchikov
technician, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, koy@chemanalysis.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

Ivan Gennad'evich Mokrushin
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
krasnovskih@yandex.ru

Сарапулов Алексей Николаевич
кандидат исторических наук, доцент,
Пермский государственный гуманитарно-
педагогический университет, 614990. г.
Пермь, ул. Сибирская, 24, ans05@mail.ru

Aleksey Nikolaevich Sarapulov
candidate of historical sciences, associate
professor, 614990, Perm State Humanitarian
Pedagogical University, Sibirskaya, 24, Perm
Russia, ans05@mail.ru

УДК 543.054 + 543.61 + 547.77

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) И ТАЛЛИЯ (III) В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ С АМИДОПИРИНОМ

Калинина Т.И., Дегтев М.И. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована экстракция ионов железа в системе амидопирин – салициловая кислота – вода и экстракция ионов таллия в системе амидопирин – о-сульфобензойная кислота – вода в присутствии различных неорганических соединений (HCl, NaCl, NaOH). Неорганические кислоты, соли, основания необходимы для поддержания определенного значения pH системы, условий экстракции и поддержания устойчивости растворов солей; соль NaCl как эффективный высаливатель.

Ключевые слова: экстракция, амидопирин, железо, таллий.

EXTRACTION OF IRON (III) AND THALLIUM (III) IONS IN DELAMINATING SYSTEM WITH AMIDOPYRINE

Tatyana I. Kalinina, Mikhail I. Degtev
Perm State University, Perm, Russia

Researched the extraction of iron ions in the system amidopyrine – salicylic acid – water and extraction of thallium ions in the system amidopyrine - o-sulfobenzoic acid – water in presence of various inorganic compounds (HCl, NaCl, NaOH). Inorganic acids, salts, bases are necessary to maintain a certain pH value of the system, extraction conditions and maintaining the stability of salt solutions; salt NaCl as an effective salting out agent.

Key words: extraction, amidopyrine, iron, thallium.

Проблема разделения смесей и выделения в чистом виде индивидуальных химических соединений имеет огромное практическое значение. Одним из наиболее перспективных и эффективных методов разделения и очистки жидких смесей является жидкостная экстракция. В настоящее время экстракция широко используется в качестве экспрессного способа концентрирования, выделения и разделения компонентов в органическую фазу, с высокой степенью избирательности, а так же с легким технологическим и аппаратурного оформлением. При соблюдении норм техники безопасности метод безопасен для человека и в значительной степени уменьшает вред для окружающей среды, если в качестве растворителя используется вода, а не органическое вещество [1].

Среди компонентов расслаивающихся систем эффективным экстрагентом проявил себя антипирин; рассматриваемый в исследованных системах амидопирин (АмП) является его производным, при этом является более основным реагентом.

Амидопирин редко используется для экстракции в расслаивающихся системах, т.к. имеет низкую растворимость в воде (S: 5г /100г воды, 20°С [2]).

В ходе экстракции железа (III) в системе амидопирин – салициловая кислота – вода расслаивания не произошло. Предпринятые меры: варьирование концентрациями амидопирин и салициловой кислоты; добавление в качестве высаливателя 2 молей NaCl (1,6 г на 20 мл общего объем системы); добавление различных концентраций хлороводородной кислоты (0 – 3 моль/л HCl); более длительный нагрев на водяной бане – не привели к расслаиванию системы и экстрагированию, соответственно. В некоторых опытах, при полной комбинации всех перечисленных выше мер наблюдалось расслаивание, однако органическая фаза была распределена каплями по стенкам пробирки – титрование в данной ситуации жидкой и органической фазы (органическая фаза растворялась в 1 – 2 мл изопропилового спирта) не дало результата. Органическая фаза – темно-красная, водный раствор – красный.

В ходе экстракции таллия (III) в системе амидопирин – о-сульфобензойная кислота – вода расслаивание наблюдалось (при этом объем органической фазы составлял от 0,5 до 1,5 мл).

Растворы хлоридов железа и таллия готовились на 0,1 и 10 моль/л HCl соответственно, для предотвращения гидролиза по катиону.

Хлорид таллия был получен из оксида таллия (Tl₂O₃) (кипячение оксида в концентрированной хлороводородной кислоте). После экстракции и отстаивания получили прозрачный раствор и бесцветную органическую фазу. В ходе титрования таллия рН среды повышали до 6 – 6,5 концентрированным раствором гидроксида натрия. Исследованы зависимости степени извлечения таллия от концентраций о-сульфобензойной кислоты (о-СБК) (рис. 1) и АмП (рис.2). Максимальное извлечение таллия составило 56 %.

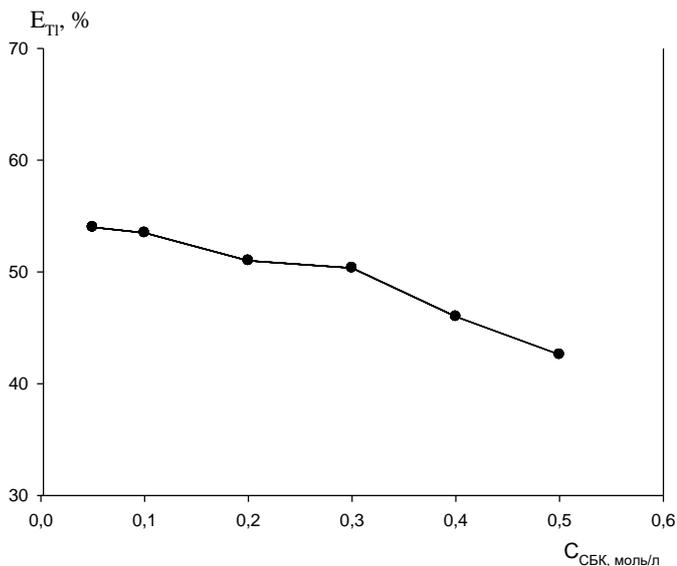


Рис. 1. Зависимость степени извлечения от концентрации о-сульфобензойной кислоты в системе АмП – о-СБК – вода;

$C_{\text{АмП}} = 0,4$ моль/л; $C_{\text{о-СБК}} = 0,05-0,5$ моль/л;
 $C_{\text{Тl}} = 0,1$ моль/л; $V_0 = 20$ мл

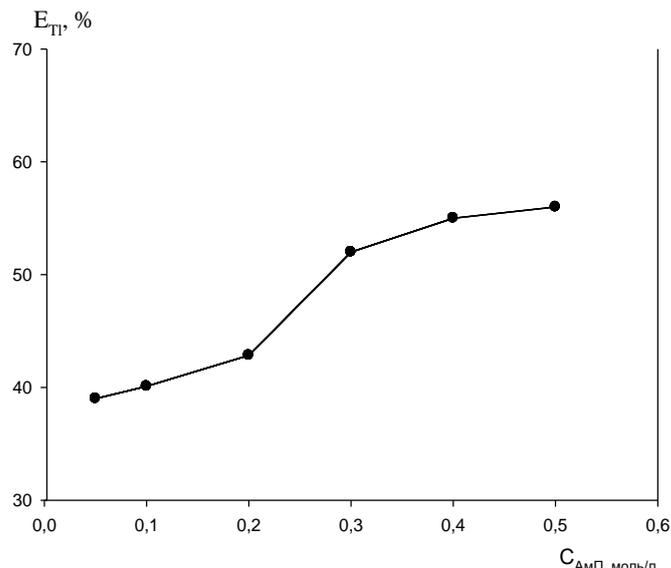


Рис. 2. Зависимость степени извлечения от концентрации амидопирина в системе АмП – о-СБК – вода;

$C_{\text{АмП}} = 0,05-0,5$ моль/л; $C_{\text{о-СБК}} = 0,1$ моль/л;
 $C_{\text{Тl}} = 0,1$ моль/л; $V_0 = 20$ мл

Представленные результаты по экстракции железа (III) в системе АмП – СК – вода и экстракция ионов таллия (III) в системе АмП – о-СБК – вода говорят о неэффективности выбранных систем. Предположительно, значительный вклад в расслаивание системы с таллием внесло то, что раствор таллия был приготовлен на концентрированной хлороводородной кислоте, которая даже при разбавлении ее в ходе эксперимента образовывала 0,5 – 1,0 моль/л раствор HCl. Так же участвующая в системе орто-сульфобензойная кислота является сильной кислотой, что в целом тоже значительно повышает кислотность среды, несмотря на основные свойства АмП.

Таким образом, расслаивание в системе АмП – СК (о-СБК) – вода будет более эффективным, если заменить сильную орто-сульфобензойную кислоту (pKa = 0,31 [2]) и салициловую кислоту средней силы (pKa = 2,97 [2]) на более слабую. Результаты подтверждают, что на расслаивание системы большое влияние оказывает растворимость исходных компонентов (СК и АмП имеют низкую растворимость) и отношение силы основания и кислоты, используемых при экстракции (сила органических протолитов).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. С.А. Заболотных, С.А. Денисова, А.Е. Леснов. «Пермская школа жидкостной экстракции: становление и развитие» // Журн. Вестник пермского научного центра. Серия Химия 2015. Вып. 3 - 65с. С 51, 56-57.
2. База данных свойств веществ. URL: <http://chemister.ru/index.html> (дата обращения 15.05.2020)

Об авторах

Калинина Татьяна Игоревна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева 15, Kalinina.ta2010@yandex.ru

Tatyana Igorevna Kalinina
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
Kalinina.ta2010@yandex.ru

Дегтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, anchem@psu.ru

Mikhail Ivanovich Degtev
doctor of chemical sciences, professor,
614990, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, anchem@psu.ru

About the authors

УДК 579.695

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРУНТОВЫХ И РЕЧНЫХ ВОД В ЗОНЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ОТБОР КУЛЬТУР БАКТЕРИЙ, СПОСОБНЫХ К БИОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Кандакова А.С.¹, Максимов А.Ю.^{1,2}©

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² ПФИЦ УрО РАН Институт экологии и генетики микроорганизмов, Пермь, Россия

Острой экологической проблемой является загрязнение природной среды нефтью и сопутствующими загрязнителями. Перспективным направлением предотвращения ущерба загрязнения нефтепродуктами является их биологическое разрушение. Целью исследования являлось определение гидрохимических параметров подземных и поверхностных вод Пермского края, выделение бактерий-нефтедеструкторов и определение культур с наибольшей деструкционной активностью по отношению к растворенным нефтепродуктам.

Ключевые слова: биодegradация, биостимуляция, нефтеокисляющие микроорганизмы, углеводородное загрязнение

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SOIL AND RIVER WATERS IN THE OIL POLLUTION AREA AND SELECTION OF CULTURES OF BACTERIA POSSIBLE TO BIODESTRUCTION OF HYDROCARBONS

Anna S. Kandakova¹, Aleksandr Yu. Maksimov^{1,2}

¹ The Perm State National Research University, Perm Russia

² The Perm Federal Research Center, Russ. Acad. Sci., Ural Branch, Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, 614000, Perm Russia

An acute environmental problem is the pollution of the environment with oil and associated pollutants. A promising direction for preventing oil pollution is their biological destruction. The aim

of the study was to determine the hydrochemical parameters of underground and surface waters of the Perm Territory, the isolation of oil-degrading bacteria, and the determination of the culture with the highest destruction activity in relation to dissolved oil products.

Key words: hydrocarbon pollution, oil-oxidizing microorganisms, biodegradation, biostimulation.

Негативное воздействие нефтедобычи обусловлено как непосредственной деградацией почвенного покрова на участках разлива нефти, так и воздействием ее компонентов на сопредельные среды (растительный покров, поверхностные и грунтовые воды, животный мир), вследствие чего продукты трансформации нефти обнаруживаются в различных объектах биосферы [1].

Усиливающееся загрязнение окружающей среды требует совершенствования методов борьбы с загрязнением нефтепродуктами. Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов предусматривает выполнение многофункционального комплекса задач, реализацию различных методов и использование технических средств [2,3].

Перспективным направлением предотвращения загрязнения нефтепродуктами является их биологическое разрушение. Существует подход к биодegradации нефтяных углеводородов в естественной среде - это биостимуляция [4].

В основе метода биостимуляции лежит принцип создания оптимальных условий для развития естественной нефтеокисляющей микрофлоры, которое в условиях нефтяного загрязнения ограничено низкой температурой, избыточной кислотностью, недостатком кислорода и биогенных элементов, прежде всего азота и фосфора [5, 6]. Поскольку повысить температуру в естественной среде практически невозможно, единственным путем стимуляции нефтеокисляющих микроорганизмов является увлажнение, внесение необходимых компонентов и аэрация [7, 8]. Для внесения компонентов в загрязнённые воды необходимо выяснить их гидрохимические параметры, что являлось целью данной работы, и изучение аборигенных микроорганизмов, для выявления их деструкционной активности в отношении нефтепродуктов.

Объектами настоящего исследования являлись грунтовые воды и водоемы Пермского края, из которых осуществлялось выделение нефтеокисляющих микроорганизмов.

Исследовательские работы проводились на площадке, расположенной в промышленном узле «Осенцы» Индустриального района г. Перми Пермского края. Участок проведения опытных работ находится на правом берегу р. Пыж, в 50 м от русла реки. В ходе работ проведено бурение наблюдательных скважин с последующим отбором проб подземных вод и грунтов с целью уточнения гидрохимических параметров, а также уточнения общих характеристик распространения загрязнения. Также был проведен отбор проб поверхностных вод и проб воды с нефтепродуктами в смотровых колодцах дренажной системы. Реестр отбора проб воды представлен в табл. 1.

Таблица 1.

Реестр отбора проб воды

№ пробы	Наименование точки отбора	Дата	Тип пробы
1	Насосная станция НС-1	14.01.2020	НСЖ темная
2	Смотровой колодец, в 100 м от участка НИР	14.01.2020	Вода со светлой НСЖ
3	Река (ниже по течению участка проведения НИР)	26.02.2020	Вода поверхностная
4	Скважина ГН-1	26.02.2020	Вода подземная
5	Скважина 4	27.02.2020	Вода подземная

Состояние вод оценивалось по таким показателям как: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, жесткость, сухой остаток, минерализация, нефтепродукты, pH, концентрация растворенного кислорода.

В ходе проведения химического анализа проб воды использовались методики ПНД Ф и ГОСТ с применением следующих методов: капиллярный электрофорез, потенциометрическое титрование, комплексонометрическое и йодометрическое титрование, спектрофотометрия и гравиметрия, а так же флуориметрический метод.

Результаты содержания нефтепродуктов представлены в табл. 2., результаты общего химического состава проб представлены в таблице 3.

Таблица 2.

Содержание нефтепродуктов в пробах воды

№ пробы	Место отбора	Содержание нефтепродуктов, мг/дм ³
3	Река (ниже по течению участка проведения НИР)	0,039±0,014
4	Скважина ГН-1	3,73±0,93
5	Скважина 4	1,4±0,35

Из данных табл. 2, видно, что в составе подземных вод содержится значительное количество нефтепродуктов относительно предельно-допустимых концентраций.

Так же определялись параметры пробы свободного нефтепродукта в соответствии с ASTM D 4052-18 (Стандартный метод определения плотности, относительной плотности и плотности API (в градусах американского нефтяного института) жидкостей с помощью цифрового ареометра), ГОСТ Р 51947-2002 (Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгено-флуоресцентной спектрометрии), ГОСТ 2177-99 (Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава) и ГОСТ 33-2016 (Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости).

Свойства свободных нефтепродуктов, собираемых в дренажной системе, представлены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства пробы нефтепродукта, отобранной на опытном участке (проба № 1)

№ п/п	Параметры	Единица измерения	Значение
1	Плотность при 20 °С	г/см ³	0,8188
2	Массовая доля серы	%	0,12
3	Температура начала кипения	°С	144,5
4	Температура конца кипения	°С	344,5
5	Кинематическая вязкость при 20 °С	мм ² /с	2,083

По данным таблицы 3 видно, что в пределах опытного участка происходит сбор нефтепродуктов преимущественно дизельной фракции, с характерной для нее плотностью и кинематической вязкостью.

Таким образом, гидрохимические параметры исследуемой территории характеризуются рядом особенностей, связанных с влиянием на приповерхностную гидросферу крупного нефтеперерабатывающего предприятия. Это влияние выражается в высоком содержании растворенных нефтепродуктов в составе подземных вод, местом разгрузки которых является ближайшая река.

Из отобранной пробы воды с осадком выделили активные культуры аборигенных аэробных нефтеокисляющих микроорганизмов. Бактерии культивировали на питательной среде Раймонда (таблица 5) в парах нефтепродукта в термостате при 28 °С в течение 2

недель. Всего получили 3 культуры нефтеокисляющих микроорганизмов из пробы воды и 2 культуры нефтеокисляющих микроорганизмов из пробы осадка, которые использовали в последующих опытах. Выросшие отдельные колонии микроорганизмов отличались друг от друга по цвету, форме края и текстуре колоний, а также морфологически при микроскопировании.

Таблица 5

Состав питательной среды Раймонда (на 1000 мл)

Вещество	Количество, г
NH ₄ NO ₃	2
KH ₂ PO ₄	2
Na ₂ HPO ₄	3
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,2
CaCl ₂ ·6H ₂ O	0,01
Na ₂ CO ₃	0,1
1% раствор MnSO ₄ ·5H ₂ O	2 мл
1% раствор FeSO ₄ ·7H ₂ O	1 мл
агар-агар	1,5

Так же была определена деструкционная активность пяти выделенных культур микроорганизмов. Полную петлю культуры выделенных нефтеокисляющих бактерий засеивали в 300 мл жидкой среды Раймонда, в которую был добавлен нефтепродукт в количестве 50 мкл/л. В качестве контроля на абиотическое окисление нефтепродукта использовали незасеянную среду. Опытные и контрольную колбы инкубировали в течение 1 недели на качалке при комнатной температуре и 100 об/мин.

По истечении времени инкубации в опытных и контрольной колбах определяли содержание водорастворенных нефтепродуктов флуориметрическим методом в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.128-98.

Результаты опыта представлены в таблице 6.

Таблица 6

Деструкционная активность культур аэробных нефтеокисляющих бактерий

Культура	Остаточное содержание водорастворенных нефтепродуктов, мг/л
№ 1 (из воды)	4,83
№ 2 (из воды)	10,2
№ 3 (из воды)	10,9
№ 4 (из осадка)	3,93
№ 5 (из осадка)	2,86
Контроль (абиотическое окисление)	41,2

Результаты проведенного эксперимента показали, что наибольшей деструктивной активностью по отношению к водорастворенным нефтепродуктам обладает культура № 5, выделенная из осадка. Таким образом, культура № 5 будет использована для наращивания и последующего проведения полевых испытаний технологии очистки подземных вод от углеводородов.

Выделенные культуры микроорганизмов были использованы в последующем исследовании для биодеструкции нефтепродуктов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. М.: Изд-во РУДН, 2004. 163 с.
2. Соколов Э.М., Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. Формирование нефтяного загрязнения сульфатного массива в карстовых районах и методы его ликвидации // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. 2015. № 2. С. 79–89.
3. Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С. А., Маркарова М.Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биогеоценозы (Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы). Пермь: Изд-во УрО РАН, 2008. 511 с.
4. Foght J.M., Westlake D.W.S. Bioremediation of oil spills // Spill Technol Newslett. 1992. Vol. 17, Iss. 3. P. 1–10.
5. Коронелли Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде // Прикладная биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 579–585.
6. Atlas R.M. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective // Microbiol Rev. 1981. Vol. 45, Iss. 1. P. 180–209.
7. Плешакова Е. В., Дубровская Е. В., О.В. Турковская. Приемы стимуляции аборигенной нефтеокисляющей микрофлоры // Биотехнология. 2005. № 1. С. 42–50.
8. Bragg J.R., Prince R.C., Harner E.J., Atlas R.M. Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill // Nature . 1994. Vol. 368. P. 413–418.

Таблица 3

Общий химический состав проб воды

№ пробы	Место отбора	pH	Содержание ионов, мг/дм ³													Жест- кость общ.	Сухой остаток, мг/дм ³	Минерал изация, мг/дм ³	КРК, мг/дм ³
			CO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe _{общ}					
2	Смогрово й колодець, в 100 м от НС-1	6,4 ±0,2	<6,0	1022 ±82	31,8 ±3,2	2,85 ±0,57	<0,2	<0,2	<0,5	1,86 ±0,37	14,1 ±1,4	54,0 ±5,4	173 ±17	13,8 ±2,2	13,1 ±1,9	802	1313	-	
3	Река (ниже по течению участка проведенні випробувань)	7,4 ±0,2	<6,0	329 ±39	14,6 ±1,5	54,1 5,4	5,89 ±0,59	<0,5	1,04 ±0,21	12,7 ±1,3	19,7 ±2,0	98,5 ±9,9	0,71 ±0,14	6,8 ±1,0	394	558	-		
4	Скважина ГН-1	7,4 ±0,2	<6,0	665 ±53	11,9 ±1,2	1,43 ±0,29	<0,2	<0,5	1,31 ±0,26	11,5 ±1,2	50 ±5	124 ±12	8,8 ±1,4	10,9 ±1,6	542	874	-		
5	Скважина 4	6,9 ±0,2	<6,0	1086 ±87	12,9 ±1,3	0,76 ±0,15	<0,2	0,63	1,72 ±0,34	15,5 ±1,6	45,3 ±4,5	251 ±25	4,92 ±0,79	18,5 ±2,8	875	1418	5,5		

Примечание – КРК – концентрация растворенного кислорода

Об авторах

Кандакова Анна Сергеевна
студентка 2 курса магистратуры
биологического факультета, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
ankan91@rambler.ru

Максимов Александр Юрьевич
кандидат биологических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, ПФИЦ УрО РАН
Институт экологии и генетики
микроорганизмов, 614600, г. Пермь, ул.
Ленина, 11, almaks1@mail.ru

About the authors

Kandakova Anna Sergeevna
2nd year student of magistracy of Biology
Faculty, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, ankan91@rambler.ru

Maksimov Aleksandr Yurievich
candidate of biological sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
614600, Perm Federal Research Center, Russ.
Acad. Sci., Ural Branch, Institute of Ecology
and Genetics of Microorganisms, 11, Lenina,
Perm, Russia, almaks1@mail.ru

УДК 547-386 + 54-412.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-БЕНЗОИЛ-N'-(П-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА

Кокшарова Е.А., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследованы физико-химические свойства N-бензоил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина (БПСГ). Определена растворимость реагента в 0,1 моль/л растворе КОН, в этиловом спирте, гексане, толуоле, воде и хлороформе. Изучены кислотно-основные равновесия БПСГ и найдены константы кислотной диссоциации ($pK_{a1} - 8,56 \pm 0,16$ и $pK_{a2} - 12,82 \pm 0,05$). Исследована поверхностная активность реагента сталагмометрическим методом.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; физико-химические свойства; растворимость; органические лиганды.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF N-BENZOYL-N'-(P-TOLUENESULFONYL)HYDRAZINE

Eugenia A. Koksharova, , Yuliya B. Elchishcheva, Peter T. Pavlov
Perm State University, Perm, Russia

The physico-chemical properties of N-benzoyl-N'-(p-toluenesulfonyl) hydrazine (HPSG) were studied. The solubility of the reagent in a 0.1 mol / L KOH solution in ethyl alcohol, hexane, toluene, water, and chloroform was determined. The acid-base equilibria of HPSG were studied and

the constants of acid dissociation were found ($pK_{a1} - 8.56 \pm 0.16$ and $pK_{a2} - 12.82 \pm 0.050$). The surface activity of the reagent was studied by the stalagmometric method.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; physico-chemical properties; solubility; organic ligands.

С целью расширения области поиска новых реагентов для процессов концентрирования ионов цветных металлов представляет интерес изучение ацилсульфонилгидразинов (АСГ), которые к настоящему времени зарекомендовали себя как неплохие хелатообразующие лиганды, образующие при комплексообразовании флотоактивные комплексы.

Выполнен цикл работ по исследованию физико-химических свойств N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$, где $R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_{12}H_{25}, C_6H_4(CH_3)$ [1]. Изучены процессы комплексообразования исследуемых реагентов с ионами $Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)$ и $Ag(I)$ в аммиачных и щелочных растворах [2]. Препаративно выделены и идентифицированы комплексы АСГ с ионами цветных металлов и найдены количественные характеристики равновесий комплексообразования. Показана также возможность использования АСГ в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов [3].

Авторами [4] были изучены физико-химические свойства представителя исследуемого ряда N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с разветвленным небольшим алкильным радикалом, а именно N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина (НППТ). Рассмотрены процессы комплексообразования реагента с ионами $Cu(II), Co(II), Ni(II)$ и $Zn(II)$ в аммиачных растворах [5].

Представляло интерес исследовать АСГ с ароматическим радикалом в качестве нового представителя паратолуольного ряда. Поэтому целью настоящей работы было исследование физико-химических свойств N-бензоил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина (БПСГ).

Для определения направления использования органических реагентов в процессах концентрирования ионов металлов актуально изучение растворимости. Спектрофотометрическим методом изучали растворимость БПСГ в 0,1 моль/л растворе КОН. Растворимость реагента в толуоле, гексане, воде и хлороформе определяли гравиметрическим методом, а в этиловом спирте – рефрактометрическим (рисунок 1). Полученные результаты по растворимости БПСГ представлены в таблице 1. Результаты исследования показали, что БПСГ плохо растворим в воде, гексане, умеренно – в толуоле и хлороформе, хорошо – в 0,1 моль/л растворе КОН и этаноле. Из полученных результатов можно сделать вывод, что реагент возможно будет перспективен в качестве собирателя в процессах ионной флотации и флотационном обогащении руд.

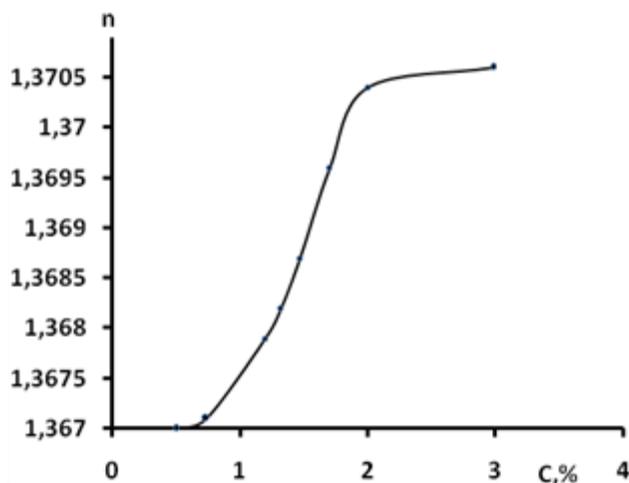


Рис.1. Рефрактометрическое определение растворимости БПСГ в этиловом спирте

Таблица 1

Растворимость *N*-бензоил-*N'*-(*n*-толуолсульфонил)гидразина при (20±1)°С

Растворимость БПСГ, моль/л(г/л)					
0,1 моль/л КОН	вода	гексан	толуол	хлороформ	этанол
$3,90 \cdot 10^{-2}$ (11,2)	$3,40 \cdot 10^{-4}$ ($1,00 \cdot 10^{-1}$)	$3,40 \cdot 10^{-4}$ ($1,00 \cdot 10^{-1}$)	$5,51 \cdot 10^{-3}$ (1,60)	$6,20 \cdot 10^{-3}$ (1,80)	$6,90 \cdot 10^{-2}$ (20,0)

С целью определения области существования комплексных соединений БПСГ с ионами металлов были исследованы кислотнo-основнoе свойства реагента спектрофотометрическим методом [6]. Снятые при разных значениях рН раствора, спектры поглощения БПСГ достаточно сильно отличаются, что является подтверждением наличия в растворе кислотнo-основнoх равновесий различных форм реагента. В ходе определения констант кислотной диссоциации реагента рКа₁ и рКа₂ наблюдали два перегиба (рисунок 2). Первый перегиб характеризует значение рКа₁ и находится в диапазоне рН 7-10. Второй перегиб наблюдаем в диапазоне рН 12,5-13,0. После статистической обработки результатов анализа полученные значения рКа БПСГ составили: рКа₁ = 8,56 ± 0,16 и рКа₂ = 12,82 ± 0,05. Полученные константы подтверждают, что реагент является слабой двухосновной кислотой. Можно предположить, что процессы комплексообразования ионов ЦМ с БПСГ возможно будут протекать в щелочных средах.

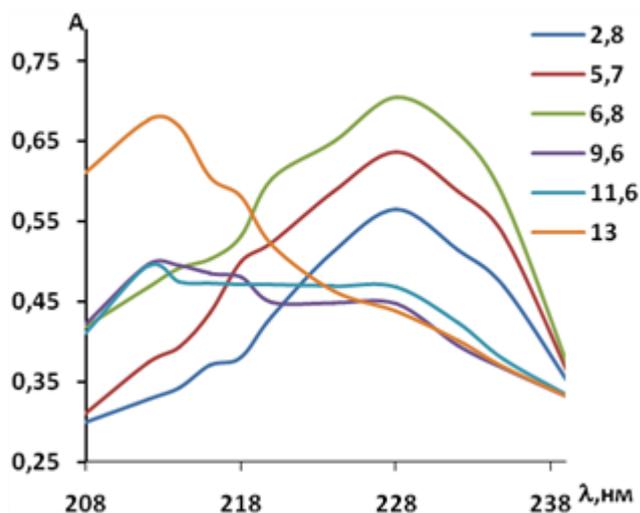


Рис.2. Спектры поглощения растворов БПСГ в зависимости от рН; $C = 2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (для создания среды использовался раствор КОН и HCl)

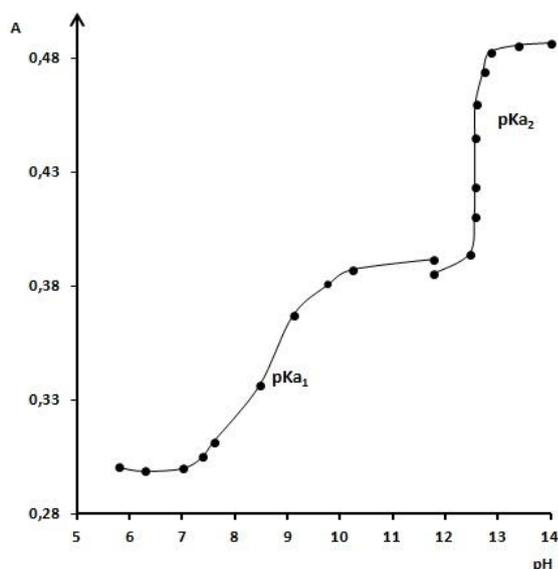


Рис.3. Зависимость оптической плотности растворов БПСГ (A) от $pH_{равн}$;
 $C=2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=1,0$ см; $\lambda=212$ нм

Поверхностную активность БПСГ определяли сталагмометрическим методом. В ходе проведения исследований поверхностное натяжение раствора реагента на границе жидкость-газ практически не отличалось от фонового раствора. Пришли к выводу, что N-бензоил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразин не является поверхностно-активным веществом.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Чеканова Л.Г. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинами / Л.Г. Чеканова, А.В. Радушев, О.А. Воронкова., Е.В. Байгачева, Ю.В. Алехина // Химическая технология. 2011. № 12. С. 754–759.
2. Чеканова Л.Г. Комплексообразование N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах / Л.Г. Чеканова, О.А. Воронкова, А.В. Радушев, П.Т. Павлов, Е.В. Байгачева // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 1-6.
3. Воронкова О.А. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинами / О.А. Воронкова, Л.Г. Чеканова, М.Г. Щербань, А.В. Радушев, П.Т. Павлов, Г.В. Чернова // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. №12. С. 2005–2010.
4. Васильев В.С. Физико-химические свойства N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина / В.С. Васильев, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов, Л.Г. Чеканова // Вестник Пермского университета. Серия "Химия" г. Пермь, 2019 г. Т. 9, Вып. 3. С. 212-218.
5. Васильев В.С. Комплексообразование N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) в аммиачных средах / В.С. Васильев, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов, Л.Г. Чеканова // Вестник Пермского университета. Серия "Химия" г. Пермь, 2019 г. Т. 9, Вып. 4. С. 51-59.
6. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л: Химия, 1986. 116 с.

Об авторах

Кокшарова Евгения Андреевна
бакалавр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, zhenya.suprun.2013@mail.ru

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

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

About the authors

Koksharova Evgenia Andreevna
Bachelor, Perm State National Research
University, 614990, Perm, ul. Bukireva, 15,
zhenya.suprun.2013@mail.ru

Elchischeva Yulia Borisovna
candidate of sciences in chemistry, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, analitik1973@mail.ru

Pavlov Petr Timofeevich
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Organic Chemistry, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, pavlovpt@mail.ru

УДК 543.05

ЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ В СИСТЕМАХ, РАССЛАИВАЮЩИХСЯ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Мансуров В.А., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучена экстракция ионов цинка из бромидных и йодидных растворов в расслаивающихся системах *диантипирилалкан – бензойная (салициловая) кислота – серная кислота – вода*. Установлено влияние концентраций неорганической кислоты, органических реагентов, неорганического комплексообразователя (KBr, KI) на степень извлечения цинка. Определены оптимальные условия для количественной экстракции цинка.

Ключевые слова: цинк, диантипирилалканы, бензойная кислота, салициловая кислота, йодиды, бромиды

THE ZINC EXTRACTION FROM HALOGENIDE SOLUTIONS BY DIANIPIRYLALKANES IN SYSTEMS, STRATIFYING WITHOUT AN ORGANIC SOLVENT

Vitalii A. Mansurov, Ekaterina N. Alikina
Perm State University, Perm, Russia

The zinc ions extraction from bromide and iodide solutions in the stratified systems *diantipyrylalkane – benzoic (salicylic) acid – sulfuric acid – water* was studied. The effects of concentrations of inorganic acid, organic reagents, inorganic complexing agent (KBr, KI) on the zinc extraction degree were established. The optimal conditions for quantitative zinc extraction were determined.

Key words: zinc, diantipyrylalkane, benzoic acid, salicylic acid, iodides, bromides

В настоящее время для экстрагирования ионов металлов используются расслаивающиеся системы с протолитическим взаимодействием органических реагентов. В качестве органических оснований исследуются антипирин [1], амидопирин [2], диантипирилметан (ДАМ) и другие диантипирилалканы (ДАА) [3 – 5], дифенилгуанидин [2]; в качестве органических кислот – галогенуксусные и различные ароматические кислоты: бензойная (БК), салициловая (СК), ацетилсалициловая кислоты, пирокатехин и др. [3 – 5]. Подобные системы не содержат вредных органических растворителей, их применение безопасно.

Нами исследована экстракция ионов цинка из кислых бромидных и йодидных растворов диантипирилметаном и изобутилдиантипирилметаном (ИБДАМ) в присутствии бензойной (или салициловой) кислоты. Бензойная и салициловая кислоты приводит к расслаиванию кислых водных растворов диантипирилметана. Расслаивание существует в широком интервале концентраций ДАМ, БК (СК) и серной кислоты.

Распределение $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов Zn изучалось в расслаивающихся системах ДАА – БК (СК) – KBr (KI) – H_2SO_4 – вода в зависимости от концентрации неорганической кислоты.

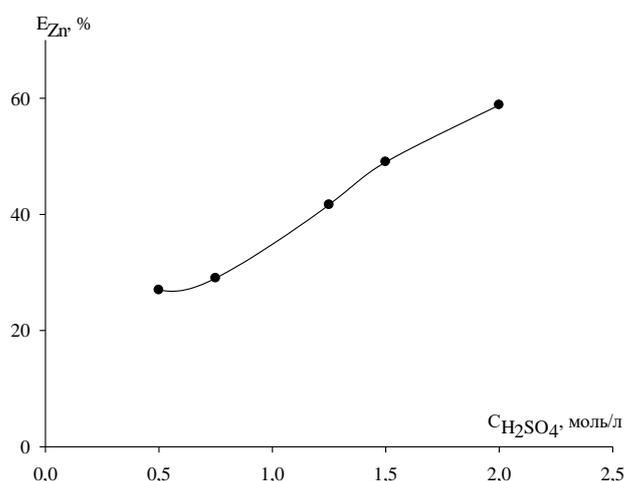


Рис. 1. Распределение ионов Zn в системе ДАМ – БК – KBr – H_2SO_4 – вода;
 $C_{ДАМ} = C_{БК} = 0,1$ моль/л; $C_{KBr} = 0,5$ моль/л; $C_{Zn} = 0,01$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл

Как видно из рис. 1, в бромидных растворах увеличение кислотности среды повышает экстракцию цинка в интервале от 0,5 до 2,0 моль/л H_2SO_4 . В случае экстракции из йодидных растворов извлечение цинка увеличивается незначительно в интервале 0,1 – 0,25 моль/л H_2SO_4 , в интервале 0,25 – 2,0 моль/л H_2SO_4 кислотность не влияет на извлечение цинка. Замена серной кислоты на хлороводородную заметно не меняет характер кривых экстракции,

но приводит к незначительному снижению экстракции цинка вследствие образования более растворимой в воде хлоридной соли диантипирилметана.

Изучено влияние концентрации органических компонентов экстракционных систем на степень извлечения цинка. Обнаружено, что увеличение концентрации ДАМ способствует повышению экстракции цинка, которая будет количественной при $C_{\text{ДАМ}}$ 0,10 – 0,12 моль/л в бромидных растворах, и 0,06 – 0,10 моль/л – в йодидных (рис. 2). Изменение концентрации органической кислоты также оказывает влияние (рис. 3): максимальная экстракция цинка наблюдается при $C_{\text{БК}}$ 0,09 – 0,12 моль/л в бромидных растворах и 0,07 – 0,09 моль/л – в йодидных. Влияние концентрации салициловой кислоты проявляется обратным образом: с ростом концентрации СК экстракция цинка уменьшается.

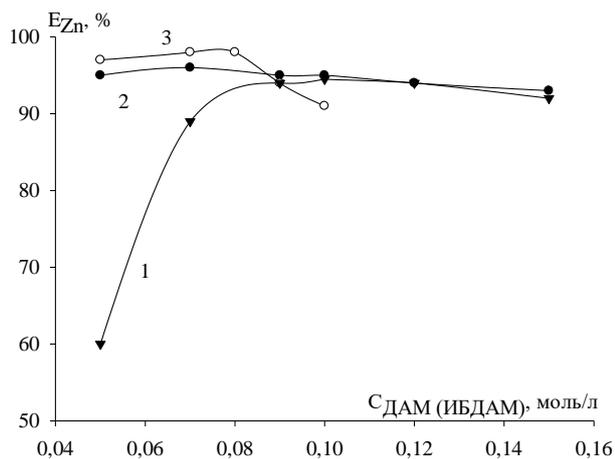


Рис. 2. Распределение ионов Zn в системах ДАМ(ИБДАМ) – БК – КВr(КI) – H_2SO_4 – вода;
 $C_{\text{Zn}} = 0,01$ моль/л; $C_{\text{БК}} = 0,075$ моль/л;
 $C(H_2SO_4) = 0,25$ моль/л; $C_{\text{КI(КВr)}} = 1,0$ моль/л;
 $V_{\text{общ}} = 20$ мл; 1 – ДАМ, КВr; 2 – ДАМ, КI;
 3 – ИБДАМ, КI

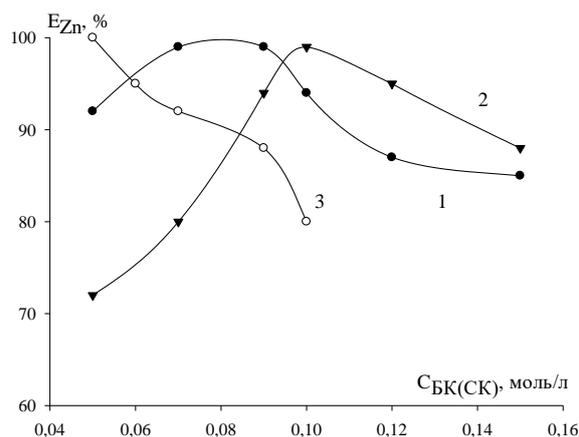


Рис. 3. Распределение ионов Zn в системах ДАМ – БК(СК) – КВr(КI) – H_2SO_4 – вода;
 $C_{\text{Zn}} = 0,01$ моль/л; $C_{\text{ДАМ}} = 0,075$ моль/л;
 $C(H_2SO_4) = 0,25$ моль/л; $C_{\text{КI(КВr)}} = 1,0$ моль/л;
 $V_{\text{общ}} = 20$ мл; 1 – БК, КI; 2 – БК, КВr;
 3 – СК, КI

Введение КВr и КI способствует повышению экстракции цинка (рис. 4 и 5). Количественная экстракция при 0,25 моль/л H_2SO_4 наблюдается при $C_{\text{КВr}} = 0,9 - 1,0$ моль/л или $C_{\text{КI}} = 0,8 - 1,0$ моль/л. Таким образом, КВr и КI играют роль комплексообразователей (переводят ионы цинка в комплексы $[ZnBr_4]^{2-}$ или $[ZnI_4]^{2-}$), а также роль высаливателей (снижают растворимость органических реагентов в воде, переводят их преимущественно в органическую фазу).

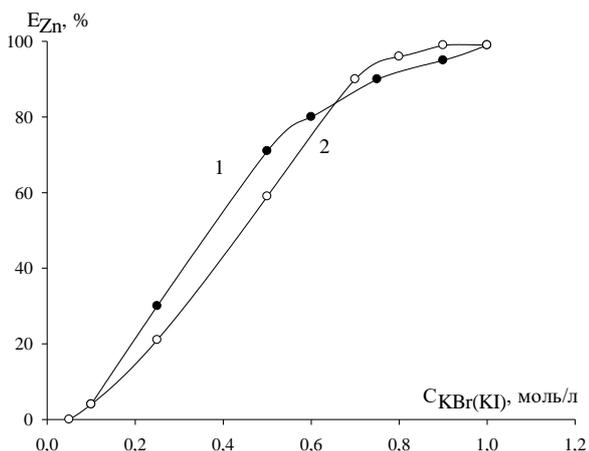


Рис. 4. Распределение ионов Zn в системах ДАМ – БК – KBr(KI) – H₂SO₄ – вода; $C_{Zn} = 0,01$ моль/л; $C_{ДАМ} = C_{БК} = 0,1$ моль/л; $C(H_2SO_4) = 0,25$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл; 1 – KBr; 2 – KI

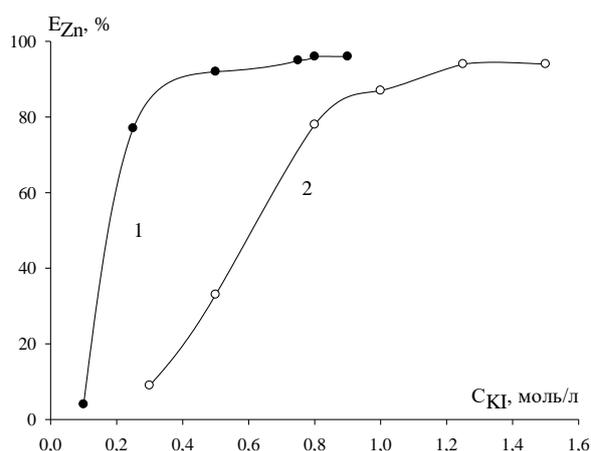


Рис. 5. Распределение ионов Zn в системах ДАМ(ИБДАМ) – БК(СК) – KI – H₂SO₄ – вода; $C_{Zn} = 0,01$ моль/л; $C(H_2SO_4) = 0,25$ моль/л; $C_{ДАМ(ИБДАМ)} = C_{БК(СК)} = 0,075$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл; 1 – ИБДАМ, БК; 2 – ДАМ, СК

При замене ДАМ на более основной гомолог – ИБДАМ – происходит смещение кривой экстракции в сторону меньших концентраций KI даже при меньшей концентрации реагента (рис. 5). При замене бензойной кислоты на салициловую, наоборот, количественная экстракция цинка наблюдается при больших значениях SKI (1,2 – 1,5 моль/л).

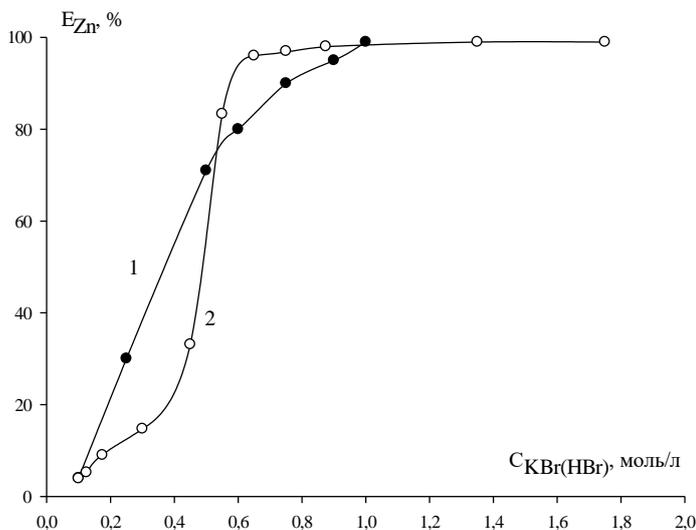


Рис. 6. Распределение ионов Zn; 1 – в системе ДАМ – БК – KBr – H₂SO₄ – вода; 2 – в системе ДАМ – БК – HBr – вода; $C_{Zn} = 0,01$ моль/л; $C_{ДАМ} = C_{БК} = 0,1$ моль/л; $C(H_2SO_4) = 0,25$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл

В случае замены смеси KBr и H₂SO₄ на HBr количественная экстракция цинка наблюдается при C_{HBr} 0,65 – 1,5 моль/л (рис. 6). Таким образом, использование HBr оказывается более эффективным, так как для полного извлечения цинка требуется меньшая концентрация бромид-ионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Юминова А.А. Расслаивающиеся системы на основе антипирина для извлечения макро- и микроколичеств ионов металлов: автореф. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2016. 21 с.
2. Аликина Е.Н., Русинова А.Ю. Экстракция меди (II) в расслаивающихся системах амин – бензойная кислота – хлороводородная кислота – вода // Вестник Пермского университета. Серия :Химия. 2013. N 1. С.21 – 27.
3. Дегтев М.И., Чегодаева С.В., Аликина Е.Н. Расслаивающаяся система с диантипирилалканами и бензойной кислотой для экстракции макро- и микроколичеств марганца (II) и меди (I, II) // Вода: химия и экология. 2015. N 5 (83). С. 57 – 64.
4. Чегодаева С.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Теория и практика водных расслаивающихся систем, содержащих диантипирилалканы // Вестник Пермского государственного университета. Серия: Химия. 2016. N 2 (22). С. 63 – 78.
5. Денисова С.А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в системах вода – антипирин или его производное – нафталин-2-сульфоуксусная кислота: дис... канд. хим. наук – Пермь: Пермский ун-т, 2000. 145 с.

Об авторах

Мансуров Виталий Артурович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, vitamans11@gmail.com

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikhina-en@yandex.ru

About the authors

Vitalii Arturovich Mansurov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
vitamans11@gmail.com

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikhina-en@yandex.ru

УДК 544.344+542.61

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ

Нурсубина Ю.И.¹, Свежов Д.А.¹, Хомутова А.О.¹, Заболотных С.А.², Елохов А.М.¹©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Пермский федеральный исследовательский центр, Пермь, Россия

Обобщены результаты разработки новых экстракционных систем на основе ионных поверхностно-активных веществ с высаливанием и систем, образованных взаимодействием противоположно заряженных ПАВ. Установлена роль оксиэтиленовых групп в фазовом и

экстракционном поведении ионных ПАВ. Продемонстрировано влияние строения ПАВ на их экстракционную способность.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ионные ПАВ, оксиэтилированные ПАВ, высаливание

PHASE AND EXTRACTION EQUILIBRIA IN SYSTEMS BASED ON IONIC SURFACTANTS AND THEIR MIXTURES

Yulia I. Nursubina¹, Daniil A. Svezhov¹, Alina O. Khomutova¹, Svetlana A. Zabolotnikh², Aleksandr M. Elokhov¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Perm Federal Research Center, Perm, Russia

The results of development of new extraction systems are summarized. These systems are based on ionic surfactants with salting out or formed by interaction of oppositely charged surfactants. The role of oxyethylene groups in the phase and extraction behavior of ionic surfactants is established. The influence of the surfactants structure on their extraction ability is demonstrated.

Key words: liquid- liquid extraction, ionic surfactants, ethoxylated surfactants, salting out

Поверхностно-активные вещества и водорастворимые полимеры широко используются в практике аналитической химии, в том числе и как альтернатива органическим растворителям в жидкостной экстракции [1, 2]. Способность экстрактов растворяться в воде и гидрофильных органических растворителях, отсутствие хромофорных групп в молекулах ПАВ позволяет сочетать экстракцию с большинством физико-химических методов анализа различных по природе веществ – от ионов металлов до биологически-активных молекул. Наличие в молекулах ионных ПАВ функциональных групп, способных к образованию комплексных соединений с ионами металлов позволяет расширить перечень извлекаемых ионов и повысить селективность экстракции.

Настоящая работа обобщает ряд исследований, посвященных изучению экстракционной способности ионных ПАВ и их смесей. В работе использованы:

1. Ethomeen C/15 (псевдокатионное оксиэтилированное ПАВ, этоксилированный кокоалкиламин, $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-RN}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$, содержание основного вещества – 100 %).
2. Катамин АБ (катионное ПАВ, хлорид алкилбензилдиметиламмония, $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$, $n = 10-18$, основное вещество – 49,0–51,0 %).
3. Оксифос Б (анионное оксиэтилированное ПАВ, бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия, $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$, $n=8-10$, основное вещество – 98%).
4. АБСК (анионное ПАВ, алкилбензолсульфокислота, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$, $n = 10-14$, основного вещества – 96,8%).

Образование расслаивающихся систем с указанными ПАВ возможно вследствие высаливания действием неорганических кислот или солей, а в случае оксиэтилированных ПАВ и при нагревании их водных растворов выше нижней критической температуры растворимости (НКТР). Однако, только ethomeen C/15 образует расслаивающиеся смеси в температурном интервале приемлемом для осуществления экстракции (60–70°C) [3].

Наибольшей высаливающей способностью в отношении оксифоса Б и катамина АБ обладают кислоты со слабогидратирующимися анионами, например, азотная и хлорная [4]. АБСК эффективно высаливается серной и хлороводородной кислотами [5]. Ethomeen C/15, как и неионные оксиэтилированные ПАВ, не расслаивается при действии кислот.

Закономерности изменения высаливающей способности неорганических солей в отношении оксиэтилированных ионных ПАВ аналогичны подобным закономерностям для неионных ПАВ. При температурах близких к комнатной лучшими высаливателями являются соли

многозарядных анионов, при более высокой температуре – хлориды и нитраты щелочных металлов и аммония [6]. Ионные ПАВ не содержащие оксиэтиленовых групп при действии неорганических солей образуют осадки, однако для катамина АБ известны экстракционные системы, содержащие соли слабогидратирующихся анионов – нитраты и хлориды щелочных металлов в качестве высаливателя [7].

Принципиально иным способом получения систем пригодных для экстракции является использование смесей противоположно заряженных ионных ПАВ, расслаивание в которых является следствием образования ионного ассоциата. Исследование фазовых равновесий в системах оксифос Б – катамин АБ – вода [8], оксифос Б – ethomeen C/15 – вода и АБСК – ethomeen C/15 (или катамин АБ) – вода показало, что наибольшей устойчивостью к агрегации и осаждению образующихся ассоциатов обладают системы, содержащие анионное оксиэтилированное ПАВ оксифос Б. В этих системах область расслаивания существует в широких концентрационном и температурном интервалах, в то время как в системах на основе АБСК образуются стабильные эмульсии и осадки, содержащие ПАВ, что делает их не пригодным для осуществления экстракции.

Экстракционная способность ионных ПАВ исследована на примере систем: ethomeen C/15 – вода, хлороводородная кислота – АБСК – вода [5], азотная кислота – катамин АБ – вода, серная кислота – оксифос Б – вода, оксифос Б – катамин АБ – вода, оксифос Б – ethomeen C/15 – вода.

Введение неорганических кислот в систему ethomeen C/15 – вода в концентрациях выше 0,1 моль/л приводит к её гомогенизации, что делает невозможным экстракцию ионов металлов из кислых сред, но система является перспективной для концентрирования ионов металлов в виде комплексных соединений с органическими реагентами. АБСК характеризуется низкой комплексообразующей способностью, поэтому экстракция ионов металлов в системах хлороводородная (или серная) кислота – АБСК – вода без дополнительных комплексообразователей неэффективна.

Катамин АБ в системе с азотной кислотой, как и в системах с неорганическими солями, является эффективным анионообменным реагентом, концентрируя ионы металлов по анионообменному механизму в виде галогенидных ациокомплексов [4].

Оксифос Б может рассматриваться как катионообменный экстрагент в нейтральных и слабокислых средах, концентрирующий жесткие по классификации Пирсона катионы в виде малорастворимых соединений, и анионообменный экстрагент в кислых средах, извлекая анионные комплексы (галогенидные и тиоцианатные).

Исследование распределения ионов металлов в системах оксифос Б – катамин АБ – вода и оксифос Б – ethomeen C/15 – вода показало, что определяющую роль в экстракционной способности смесей ПАВ играет бифункциональный реагент – оксифос Б, лишь для некоторых ионов металлов наблюдается синергизм в экстракции галогенидных ацидокомплексов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ионные ПАВ могут являться перспективными экстракционными реагентами, при этом расслаивающиеся системы могут быть получены в результате высаливания ПАВ неорганическими кислотами или солями, а также за счет взаимодействия противоположно заряженных ПАВ в водных растворах. При этом использование оксиэтилированных ионы ПАВ позволяет дополнительно расширить экстракционные возможности систем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of ions: recent trends and applications // *Microchimica Acta*. 2012. V. 177, № 1–2. P. 1–21.
2. Rogers, R.D., Bond A.H., Bauer C.B. Metal-ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems // *Separation Science and Technology*. 1993. T. 28, № 5. P. 1091–1126.

3. Елохов А.М., Белова Д.С., Денисова С.А., Кудряшова О.С. Оптимизация параметров экстракции в системах неорганическая соль – ethomeen C/15 – вода // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 7. С. 1011–1016.
4. Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Растворимость и экстракция ионов металлов в системах неорганическая кислота – хлорид алкилбензилдиметиламмония – вода // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 220–224.
5. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты // Вода: Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
6. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Закономерности высаливания анионного оксиэтилированного поверхностно-активного вещества калий бис(алкилполиоксиэтилен) фосфата неорганическими солями // Журнал неорганической химии. 2017. № 9. С. 1274–1280.
7. Кудряшова О.С., Бортник К.А, Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А., Леснов А.Е. Растворимость в системах вода – катамин АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290–293.
8. Елохов А.М., Богомоллов Н.В., Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Закономерности высаливания и экстракция ионов металлов синергетическими смесями бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония в политермических условиях // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2018. №9. С. 1612–1616.

Об авторах

Нурсубина Юлия Игоревна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, nursubina_96@mail.ru

Свежов Даниил Александрович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, svezhik97@mail.ru

Хомутова Алина Олеговна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, alina_homutova@mail.ru

Заболотных Светлана Александровна
кандидат химических наук, младший
научный сотрудник, Пермский федеральный
исследовательский центр, 614013, г. Пермь,
ул. Академика Королева, 3,
zabolotsveta@mail.ru

About the authors

Nursubina Yulia Igorevna
university graduated , 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
nursubina_96@mail.ru

Daniil Aleksandrovich Svezhov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, svezhik97@mail.ru

Alina Olegovna Khomutova
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
alina_homutova@mail.ru

Svetlana Aleksandrovna Zabolnykh
candidate of Chemical Sciences, Junior
Researcher, 614013, Perm Federal Researcher
Center, 3, Koroleva, Perm, Russia,
zabolotsveta@mail.ru

Елохов Александр Михайлович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, elhalex@yandex.ru

Aleksandr Mikhailovich Elokhov
candidate of Chemical Sciences, Associate
Professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, elhalex@yandex.ru

УДК 543.05

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ (V) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – АНТИПИРИН – ВОДА

Салимуллина Э.Р., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Представлены данные по экстракции ванадия (V) в водной расслаивающейся системе с антипирином и сульфосалициловой кислотой. Изучены зависимости степени извлечения металла от количества органических реагентов при введении высаливателя и в его отсутствие. Показано, что в присутствии в системе 8-оксихинолина значительно повышается устойчивость комплексного соединения и чувствительность определения.

Ключевые слова: антипирин, ванадий, сульфосалициловая кислота, 8-оксихинолин, экстракция

THE VANADIUM (V) EXTRACTION IN THE STRATIFIED SYSTEM SULFOSALICYLIC ACID – ANTIPYRINE – WATER

Elvira R. Salimullina, Ekaterina N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

The data on the vanadium (V) extraction in an aqueous stratified system with antipyrine and sulfosalicylic acid were presented. The dependences of the degree of metal extraction on the amount of organic reagents with the introduction of a salting-out agent and in its absence were studied. It is shown that in the presence of 8-hydroxyquinoline in the system, the stability of the complex compound and the detection sensitivity are significantly increased.

Key words: antipyrine, vanadium, sulfosalicylic acid, 8-oxyquinoline, extraction

Исследование экстракции ванадат-ионов в расслаивающейся системе сульфосалициловая кислота (ССК) – антипирин (АП) – вода показало, что при экстрагировании образуется соединение, окрашенное в сине-фиолетовый цвет.

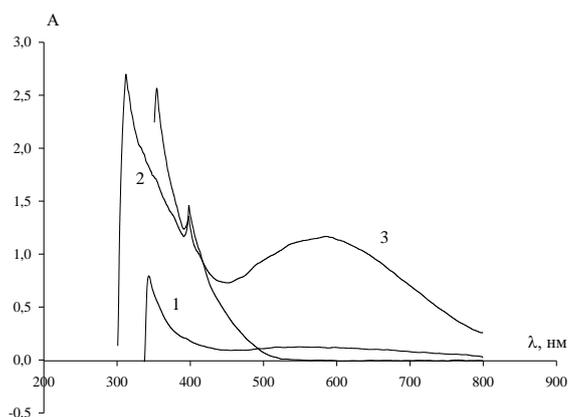


Рис. 1. Спектры поглощения двойных комплексов ванадия с антипирином (1), сульфосалициловой кислотой (2), тройного комплекса (3); $C_V = 0,010$ моль/л; $C_{АП} = 0,40$ моль/л; $C_{ССК} = 0,24$ моль/л; рН 5,0; СФ-2000; $V_{ФР} = 25,0$ мл; $l = 1$ см

Следует отметить, что сине-фиолетовая окраска образуется не только в расслаивающейся системе, но и просто в гомогенной тройной системе (в присутствии антипирина и сульфосалициловой кислоты одновременно), в то время как в двойных системах ванадий – антипирин и ванадий – сульфосалициловая кислота образуются комплексы, окрашенные в желтый цвет. Батохромный сдвиг ($\Delta\lambda$ больше 100 нм) доказывает наличие тройного комплекса. Изучены его оптические характеристики (рис. 1) и оптимальные условия образования: $C_{АП} = 0,40$ моль/л; $C_{ССК} = 0,24$ моль/л; рН 5,0. В данных условиях построен градуировочный график для определения ванадия (V). Линейность графика соблюдается в интервале 50 – 400 мкг ванадия (V) в 25 мл, $\varepsilon = 3 \cdot 10^3$. Методами изомолярных серий и Асмуса определены отношения компонентов в комплексных соединениях, V:АП и V:ССК оказались равны 1:1.

Синий цвет раствора, который образуется в тройной системе сульфосалициловая кислота – антипирин – вода может быть обусловлен окислительно-восстановительной реакцией между ванадием и органическим соединением. Известно, что соединения ванадия в степени окисления +4 окрашены в растворах в синий цвет. Однако наше предположение не подтвердилось, при добавлении раствора ванадата к раствору АП происходило лишь линейное изменение потенциала с ростом концентрации ванадат-иона. Это говорит об отсутствии ОВР между компонентами системы. В пользу этого же вывода говорит также обратимость изменения окраски тройной системы при разбавлении и концентрировании.

Образование окрашенного комплексного соединения позволило исследовать экстракцию ванадия в расслаивающейся системе спектрофотометрическим методом. Установлено, что с ростом концентрации антипирина и сульфосалициловой кислоты экстракция ванадия увеличивается до некоторого предела. С дальнейшим ростом концентрации как антипирина, так и сульфосалициловой кислоты наблюдается снижение экстракции ванадия (рис. 2 и 3).

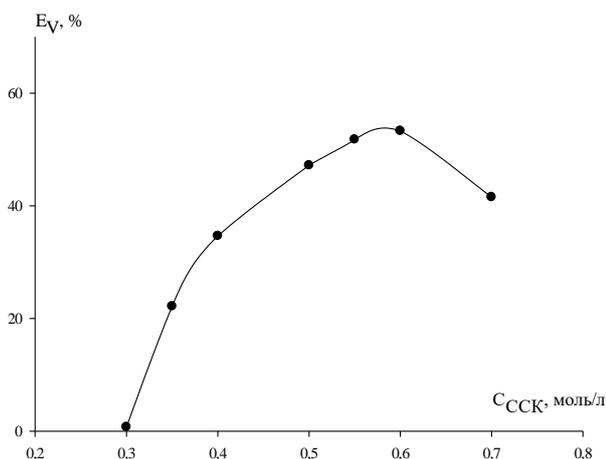


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ванадия в расслаивающейся системе ССК – АП – вода от концентрации ССК; $C_V = 0,010$ моль/л; рН 5,0; $C_{АП} = 0,80$ моль/л; $V_{ФР} = 5,0$ мл; ЮНИКО-1201; $l = 0,3$ см; $\lambda = 600$ нм

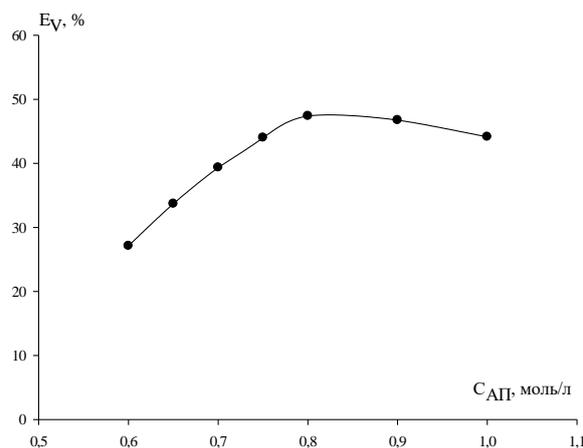


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ванадия в расслаивающейся системе ССК – АП – вода от концентрации АП; $C_V = 0,010$ моль/л; рН 5,0; $C_{ССК} = 0,50$ моль/л; $V_{ФР} = 5,0$ мл; ЮНИКО-1201; $l = 0,3$ см; $\lambda = 600$ нм

Это связано с высокой растворимостью реагентов в воде: их избыток, взятый для экстракции, оказывается, в конечном счете, после экстракции в водной фазе. Кроме этого, оба реагента являются гидрофильными, и в органической фазе присутствует большое количество воды [1]. Введение высаливателя – сульфата натрия – позволило незначительно повысить экстракцию ванадия при высоких концентрациях антипирина и сульфосалициловой кислоты. Следует отметить неколичественный характер экстракции ванадия в расслаивающейся системе с антипирином и сульфосалициловой кислотой.

Образующееся тройное комплексное соединение ванадия неустойчиво и при небольшом разбавлении разрушается. Мы предположили, что повышению устойчивости тройного комплекса может способствовать введение в систему 8-оксихинолина, который образует с ванадат-ионами в слабокислой среде окрашенное внутрикомплексное соединение [2]. Наличие гиперхромного эффекта и батохромного сдвига в спектрах поглощения в отсутствие и в присутствии 8-оксихинолина доказывает, что он входит в состав комплексного соединения ванадия. Установлено, что при увеличении концентрации 8-оксихинолина повышается эффективность экстракции ванадат-ионов, а также повышается коэффициент молярного поглощения комплекса, то есть повышается чувствительность определения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Юминова А.А. Расслаивающиеся системы на основе антипирина для извлечения макро- и микроколичеств ионов металлов: автореф. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2016. 21 с.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов; пер. с польского И.В. Матвеевой, А.А. Немодрука; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир, 1971. 501 с.

Об авторах

Салимуллина Эльвира Рафкатовна студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева 15, elvira.salimullina@yandex.ru

About the authors

Elvira Rafkatovna Salimullina student, 614990, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, elvira.salimullina@yandex.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikhina-en@yandex.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikhina-en@yandex.ru

УДК 547-386 + 54-412.2

ДИАЦИЛГИДРАЗИНЫ НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ Co(II)

Салтыкова М.С.¹, Ельчищева Ю.Б.¹, Чеканова Л.Г.²©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии, Пермь, Россия

Рассмотрены процессы комплексообразования ионов Co(II) в аммиачных растворах с 1,2-динеопентаноил- (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразином (НБГ). Определены оптимальные условия комплексообразования. Методами насыщения, сдвига равновесийи кондуктометрического титрования установлено образование в растворах комплексных соединений с соотношениями [Co(II)]:[ДНГ]=1:1 и 1:2.

Ключевые слова: диацилгидразины; комплексообразование; цветные металлы

DIACYLHYDRAZINES OF NON-PENTANE ACID - REAGENTS FOR THE CONCENTRATION OF Co (II) IONS

Marina S. Saltykova¹, Yulia B. Elchischeva¹, Larisa G. Chekanova²

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

The complexation processes of Co (II) ions in ammonia solutions with 1,2-dineopentanoyl- (DNH) and 1-neopentanoyl-2-benzoylhydrazine (NBH) are considered. The optimal complexation conditions are determined. Using saturation, equilibrium shift, and conductometric titration, the formation of complex compounds with the ratios [Co(II)]:[DNH] = 1:1 and 1:2 was established.

Key words: diacylhydrazines; complexation; non-ferrous metals

В основе практического использования органических реагентов в жидкостной экстракции, сорбции, флотации, которые, в свою очередь, находят широкое применение в гидрометаллургии, технологии обогащения полезных ископаемых, переработки техногенного сырья [1], лежит понимание процессов, протекающих в растворах при взаимодействии лигандов с ионами металлов.

В данной работе рассматривались комплексообразующие свойства диацилгидразинов (ДАГ) неопентановой кислоты: 1,2-динеопентаноил- и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина с ионами Co(II) в аммиачных средах.

Комплексообразование ДНГ и НБГ с ионами Co(II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки комплексов нерастворимы в обычных растворителях. Остаточную концентрацию ионов Co(II) определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Реагенты количественно извлекают ионы Co(II) в диапазоне pH 8.3–10.7. Максимальная степень осаждения Co(II) составляет 99.92% (ДНГ) и 99.83% (НБГ) (рис.1). Экспериментально установлено, что оптимальное время созревания осадков комплексов – 5 минут.

Изучение молярных соотношений $[\text{Co(II)}]:[\text{ДНГ}]$ проводили методом насыщения в варианте экстракции-реэкстракции (экстрагирование комплекса толуолом; реэкстракция – 1 моль/л раствором серной кислоты). Содержание ионов Co(II) в реэкстракте определяли комплексонометрическим титрованием [2]. Максимальная степень извлечения составила 70% (рис.2). Результаты были подтверждены методом сдвига равновесий [3] (рис.3) и кондуктометрического титрования и позволили установить соотношение $[\text{Co(II)}]:[\text{ДНГ}] = 1:1$ и 1:2 (рис.4).

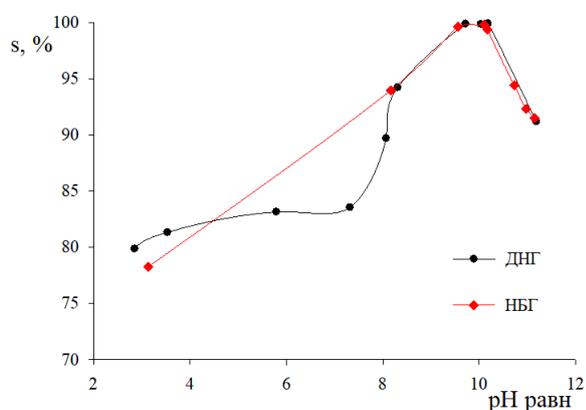


Рис.1. Зависимость степени осаждения (S , %) ионов Co(II) из аммиачных растворов ДНГ и НБГ от $\text{pH}_{\text{равн}}$ раствора; $C_{\text{Co(II)}} = 69,9$ мг/л, $[\text{Co(II)}]:[\text{ДНГ}] = [\text{Co(II)}]:[\text{НБГ}] = 1:2$.

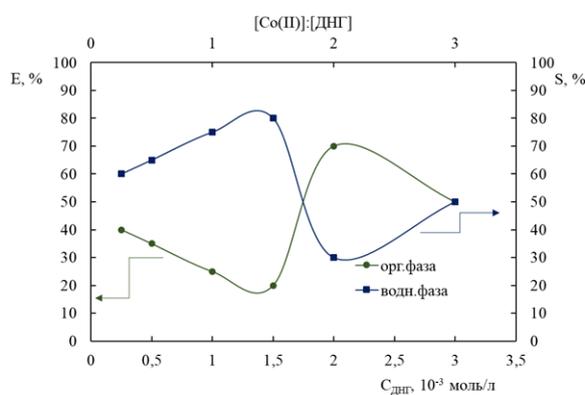


Рис.2. Зависимость степени извлечения (E , %) и степени осаждения (S , %) Co(II) ДНГ от концентрации реагента; $C_{\text{Co(II)}} = 69,9$ мг/л, $\text{pH}_{\text{равн}} \sim 10,0$.

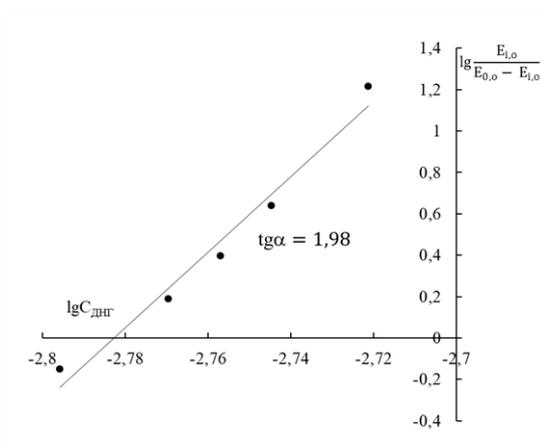


Рис.3. Обработка кривой насыщения для ДНГ методом сдвига равновесий

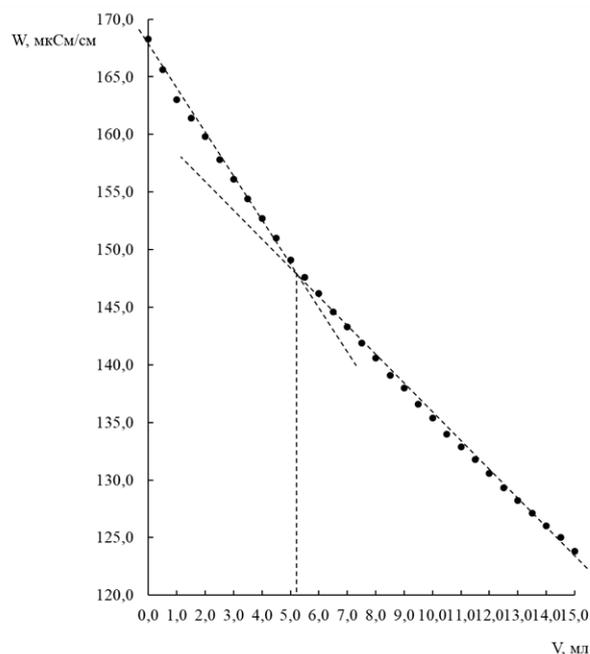


Рис.4. Зависимость электропроводности раствора (W) CoSO_4 от количества ДНГ; $C_{\text{исх}}(\text{ДНГ}) = C_{\text{исх}}(\text{Co(II)}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Co(II)}} = 5,0$ мл; $V_{\text{общ}} = 72,0$ мл; аммиачная среда; $([\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:2)$; $\text{pH} = 9,18$

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В. Физико-химические основы применения координационных соединений: [учеб. пособие] / М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 124 с.
2. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. 360 с.
3. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.

Об авторах

Салтыкова Марина Сергеевна
студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, marinasaltykova97@icloud.com

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

About the authors

Marina Sergeevna Saltykova
student, 614990, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, marinasaltykova97@icloud.com

Yulia Borisovna Elchischeva
candidate of chemical sciences, associate professor, 614990, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, analitik1973@mail.ru

Чеканова Лариса Геннадьевна
кандидат химических наук, доцент,
заведующий лабораторией органических
комплексообразующих реагентов ФГБУН
«Институт технической химии УрО РАН»,
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3,
larchek.07@mail.ru

Larisa Gennad'evna Chekanova
candidate of chemical sciences, associate
professor, Head of the Laboratory of Organic
Complexing Reagents Institute of Technical
Chemistry of the Ural Branch of RAS, 614013,
3, Koroleva, Perm, Russia, larchek.07@mail.ru

УДК 543.05

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРИДА МАГНИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – БЕНЗОЙНАЯ (САЛИЦИЛОВАЯ) КИСЛОТА – ХЛОРИД МАГНИЯ – СЕРНАЯ КИСЛОТА – ВОДА

Сахарова М.В., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Работа посвящена изучению распределения хлорида магния в расслаивающейся системе *диантипирилметан – бензойная (салициловая) кислота – хлорид магния – серная кислота – вода*. Установлено влияние концентрации высаливателя, а также концентрации минеральной кислоты на количество ионов магния и хлорид-ионов, распределяющихся в органическую фазу. Показано, что в органическую фазу распределяется значительные количества хлорида магния.

Ключевые слова: экстракция, высаливатель, расслаивающиеся системы, диантипирилметан, бензойная кислота, салициловая кислота, магний

THE MAGNESIUM CHLORIDE EXTRACTION IN THE STRATIFIED SYSTEM DIANTIPYRYLMETHANE – BENZOIC (SALICYLIC) ACID – MAGNESIUM CHLORIDE – SULFURIC ACID – WATER

Maria V. Sakharova, Ekaterina N. Alikina
Perm State University, Perm, Russia

The work is devoted to the study of the magnesium chloride distribution in the stratified system *diantipyrylmethane – benzoic (salicylic) acid – magnesium chloride – sulfuric acid – water*. The effect of the salting out agent concentration, the mineral acid concentration on the amount of magnesium ions and chloride ions distributed in the organic phase was established. It is shown that significant amounts of magnesium chloride are distributed into the organic phase.

Key words: extraction, salting-out agent, stratified systems, diantipyrylmethane, benzoic acid, salicylic acid, magnesium

В настоящее время высаливатели очень часто используются в экстракционных системах для повышения эффективности экстракции, увеличения объемов органической фазы, снижения содержания воды и повышения концентрации экстрагента в органической фазе [1, 2]. Интересно было изучить, извлекается ли сам высаливатель в органическую фазу. Отметим, что в качестве неорганических высаливателей применяют обычно такие соли, которые хорошо растворяются в воде и не растворяются в экстрактах.

Целью настоящей работы являлось исследование экстракции неорганического высаливателя – хлорида магния в расслаивающихся системах *диантипирилметан (ДАМ) – бензойная (салициловая) кислота – хлорид магния – серная кислота – вода* при изменении концентраций минеральной кислоты и неорганического высаливателя.

Системы *ДАМ – бензойная кислота (БК) – хлорид магния – серная кислота – вода* и *ДАМ – салициловая кислота (СК) – хлорид магния – серная кислота – вода* относятся к системам, расслаивающимся без органического растворителя. Вследствие протекания протолитической реакции происходит образование сольвата сложного состава, состоящего из бензойной и хлоридной солей диантипирилметана, воды, органических реагентов в свободном виде [3]. Состав сольвата будет меняться в зависимости от условий его получения. Вследствие того, что в состав сольвата входит вода (до 5 %), то в ней могут растворяться различные вещества, например, высаливатели, которые могут внести погрешность при определении в органической фазе исследуемых ионов металлов.

Нами установлено, что при повышении концентрации $MgCl_2$ в системе увеличивается извлечение как ионов магния, так и хлорид-ионов (рис. 1). Максимальное извлечение ионов магния наблюдается при концентрациях $MgCl_2$ 0,75 – 1 моль/л. Максимальное извлечение хлорид-ионов достигается при 0,75 моль/л $MgCl_2$. Количество ионов магния в органической фазе составляет примерно 0,008 – 0,01 моль/л, что соизмеримо с количествами экстрагирующихся ионов металлов. Это необходимо учитывать при определении ионов металлов в органической фазе, полученной в присутствии высаливателя. Концентрации $MgCl_2$ выше 1 моль/л не исследовали, так как при этом наблюдается выделение твердой фазы в экстракционной системе.

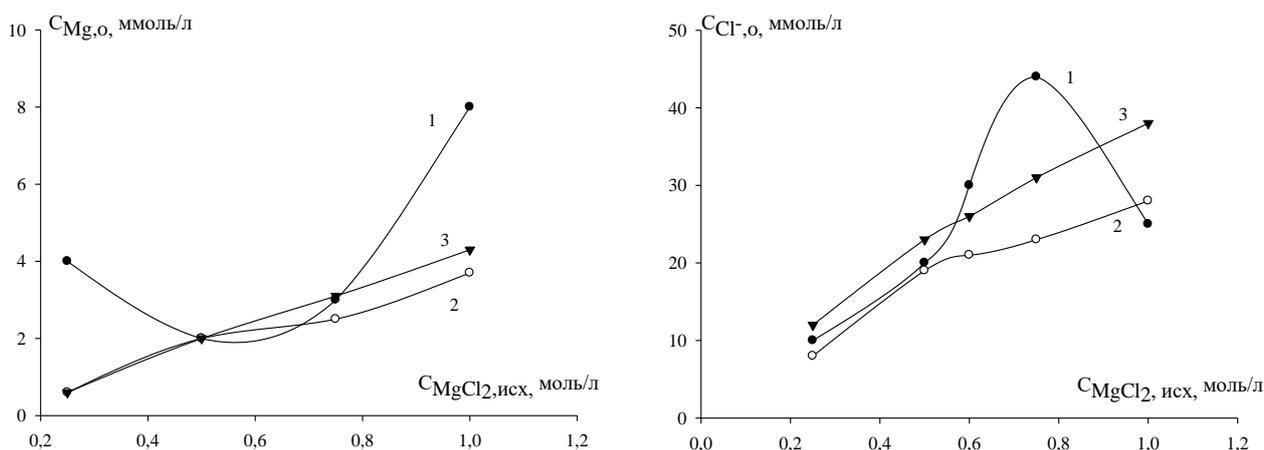


Рис. 1. Зависимость экстракции ионов Mg^{2+} и Cl^- в расслаивающейся системе *ДАМ – БК – $MgCl_2$ – H_2SO_4 – вода* от концентрации H_2SO_4 и $MgCl_2$; $C_{ДАМ} = C_{БК} = 0,1$ моль/л, $V_o = 20$ мл; 1 – $C_{H_2SO_4} = 0,025$ моль/л; 2 – $C_{H_2SO_4} = 0,050$ моль/л; 3 – $C_{H_2SO_4} = 0,125$ моль/л

Показано влияние концентрации серной кислоты на распределение хлорида магния (рис. 1). С ростом концентрации серной кислоты количество ионов магния в органической фазе снижается, что связано с уменьшением содержания воды в органической фазе [2].

Количество хлорид-ионов при этом увеличивается, так как хлорид-ионы извлекаются не только в виде хлорида магния, но и в виде хлоридной соли диантипирилметана.

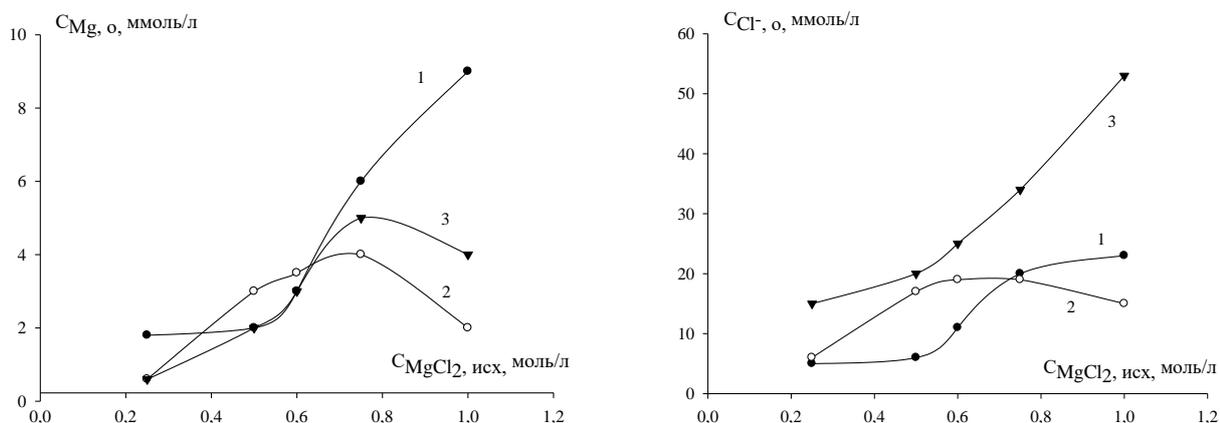


Рис. 2. Зависимость экстракции ионов Mg^{2+} и Cl^- в расслаивающейся системе ДАМ – СК – $MgCl_2 - H_2SO_4 - вода$ от концентрации H_2SO_4 и $MgCl_2$; $C_{ДАМ} = C_{СК} = 0,1$ моль/л, $V_o = 20$ мл; 1 – $C_{H_2SO_4} = 0,025$ моль/л; 2 – $C_{H_2SO_4} = 0,050$ моль/л; 3 – $C_{H_2SO_4} = 0,125$ моль/л

При замене БК на СК общие закономерности экстракции ионов магния не меняются (рис. 2). Из графика видно, что максимальное извлечение магния наблюдается в условиях 1 моль/л $MgCl_2$ и 0,025 моль/л H_2SO_4 . Аналогично расслаивающейся системе с БК извлекаются хлорид-ионы и в системе с СК (рис. 2).

Отметим незначительный рост экстракции хлорид-ионов в системе с СК по сравнению с системой с БК. Таким образом, экстракция хлорида магния в системах с бензойной и салициловой кислотами практически одинакова.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в расслаивающихся системах с СК и БК хлорид магния является эффективным высаливателем. Отметим, что извлечение высаливателя происходит в форме $MgCl_2$ за счет простого физического распределения. Магний не образует хлоридных комплексов, поэтому не может извлекаться в виде ацидокомплекса с катионами диантипирилметания. Но поскольку в органической фазе присутствует вода, то именно в ней и растворяется хлорид магния.

Стоит обращать еще большее внимание на экстракцию высаливателей при использовании гидрофильных реагентов (например, антипирина, сульфосалициловой кислоты), которые переводят еще большее количество воды в органическую фазу. При использовании этих реагентов будет увеличиваться количество воды в органической фазе, и соответственно, количество высаливателя.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Дегтев М.И., Чегодаева С.В., Аликина Е.Н. Расслаивающаяся система с диантипирилалканами и бензойной кислотой для экстракции макро- и микроколичеств марганца (II) и меди (I, II) // Вода: химия и экология. 2015. N 5 (83). С. 57 – 64.
2. Дегтев М.И. и др. Сравнительная оценка экстракционной способности водных расслаивающихся систем антипирин (его производное) – органическая кислота – вода на примере извлечения ионов железа (III) и скандия (III) // Вестник Пермского государственного университета. Серия: Химия. 2016. N 1 (21). С. 78 – 100.
3. Чегодаева С.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Теория и практика водных расслаивающихся систем, содержащих диантипирилалканы // Вестник Пермского государственного университета. Серия: Химия. 2016. N 2 (22). С. 63 – 78.

Об авторах

Сахарова Мария Витальевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, sakharova1997@list.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikina-en@yandex.ru

About the authors

Maria Vitalievna Sakharovar
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, sakharova1997@list.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikina-en@yandex.ru

УДК 543.05

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ПИРОКАТЕХИН – АНТИПИРИН – ВОДА

Скорнякова А.С., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В работе исследована расслаивающаяся система пирокатехин – антипирин – вода. Определен состав органической фазы, образованной в данной расслаивающейся системе, при изменяющихся концентрациях антипирина и пирокатехина. Показано наличие воды в составе органической фазы.

Ключевые слова: органическая фаза, расслаивающаяся система, антипирин, пирокатехин

DETERMINATION OF THE ORGANIC PHASE COMPOSITION IN THE STRATIFIED SYSTEM PYROCATECHOL – ANTIPYRINE – WATER

Anastasia S. Skornyakova, Ekaterina N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

The stratified pyrocatechol – antipyrine – water system was investigated. The composition of the organic phase formed in this stratified system was determined at varying antipyrine and pyrocatechol concentrations. The presence of water in the organic phase was shown.

Keywords: organic phase, stratified system, antipyrine, pyrocatechol

Водные расслаивающиеся системы с протолитическим взаимодействием обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными жидкофазными экстракционными системами.

Расслаивание в них происходит в отсутствие вредных органических растворителей, поэтому такие системы позволяют исключить или заметно сократить их использование (в редких случаях растворители могут понадобиться в качестве разбавителей образующихся вязких органических фаз для дальнейшей работы с ними). Это позволяет повысить безопасность лабораторной практики.

Твердые компоненты водных расслаивающихся систем являются доступными веществами, они, как правило, нелетучи, в той или иной степени растворяются в воде. Органическая фаза, образующаяся в подобных системах, обычно невелика по объему, что позволяет проводить значительное концентрирование. Подбирая компоненты расслаивающейся системы по природе, растворимости, протолитическим свойствам, можно создавать экстракционные системы для селективного выделения или группового концентрирования ионов металлов, а также органических веществ.

Если исходные компоненты расслаивающейся системы достаточно хорошо растворимы в воде, например, антипирин и сульфосалициловая кислота, то и образующаяся органическая фаза будет хорошо растворима в избытке воды. В этом случае преимуществом системы является полное исключение органических растворителей, однако емкость органической фазы в отношении ионов металлов будет низкой. Если исходные компоненты являются плохо растворимыми веществами, то органическая фаза будет нерастворима в воде, например, как в случае, диантипирилметана и бензойной кислоты. При этом для разбавления органической фазы требуются небольшие количества разбавителя, но емкость фазы будет в несколько раз выше.

Экстракция ионов металлов в расслаивающейся системе пирокатехин (ПК) – антипирин (АП) – вода описана в работах [1 – 3]. Обнаружено, что при введении в систему солей V (V), Mo (VI), Nb (V) или W (VI) нижняя фаза приобретает интенсивную окраску, что свидетельствует об экстракции разнолигандных комплексов ионов металлов с антипиринном и пирокатехином. При pH 4 – 5 возможно избирательное фотометрическое определение ванадия (V) в присутствии остальных ионов металлов (λ 670 нм). Изменяя значение pH, можно создать условия для извлечения и последующего определения молибдена, а также вольфрама и ниобия [1].

В расслаивающейся системе происходит кислотно-основное взаимодействие между компонентами, вследствие чего образуется соединение, ограниченно растворимое в воде. Это соединение образует сольват сложного состава, который и выделяется в отдельную органическую фазу. Как считают авторы работы [2], система АП – ПК образует три твердые фазы, отвечающие трем химическим продуктам взаимодействия. По диаграмме плавкости системы АП – ПК было обнаружено, что линии растворимости твердых фаз имеют три максимума, каждый из которых соответствует молекулярному соотношению ПК:АП 2:1, 1:1 и 1:2. Самым устойчивым и менее растворимым в воде является соединение состава 1:1.

Однако в данной системе не был изучен состав органической фазы, образованной при различных условиях. Это необходимо для понимания механизма экстракции, прогнозирования оптимальных условий экстрагирования. Исследовали влияние исходных концентраций АП и ПК на содержание воды в органической фазе. Антипирин является гидрофильным реагентом, поэтому и сами молекулы АП, и продукт его взаимодействия с ПК в органической фазе будут гидратированы.

С ростом концентрации ПК количество воды в ОФ монотонно уменьшается. При увеличении концентрации гидрофильного компонента – АП при постоянной концентрации ПК процентное содержание воды увеличивается (табл. 1). Максимальное содержание воды в изученных границах концентраций АП и ПК составило 12,6 %.

Таблица 1

Содержание воды в ОФ, полученной в расслаивающейся системе АП – ПК – вода

С(АП), моль/л	С(ПК), моль/л	$\omega(\text{H}_2\text{O})$, %
0,300	0,250	9,10
	0,300	8,40
	0,350	7,84
	0,400	7,40
0,400	0,250	12,61
	0,300	10,40
	0,350	9,73
	0,400	8,12
0,500	0,250	12,40
	0,300	11,52
	0,350	10,80
	0,400	9,80

С одной стороны, большое содержание воды в ОФ негативно сказывается на процессе экстракции, ведь, по сути, экстракция – это переход извлекаемого компонента из водной фазы в неводную. И если в органической фазе содержание воды будет велико, то такой процесс будет затруднен. Однако присутствие воды в ОФ способствует экстракции в нее хорошо растворимых в воде кислот и комплексообразователей в сверхстехиометрических количествах. А это приводит к повышению экстракции ионов металлов в виде ионных ассоциатов. Таким образом, вода при экстракции в расслаивающихся системах играет двоякую роль.

Установлено, что с увеличением концентраций и АП, и ПК их концентрации в ОФ увеличивается. При этом в органическую фазу переходит не более 58 % ПК и 65 % АП от исходных количеств, взятых для создания расслаивающейся системы.

Таблица 2

Содержание АП и ПК в ОФ, полученной в расслаивающейся системе ПК – АП – вода

Введено		Найдено в органической фазе	
С _{АП} , моль/л	С _{ПК} , моль/л	С _{АП} , моль/л	С _{ПК} , моль/л
0,200	0,200	0,067	0,117
	0,250	0,080	0,119
	0,300	0,088	0,148
	0,350	0,130	0,194
0,300	0,200	0,069	0,110
	0,250	0,156	0,116
	0,300	0,178	0,144
	0,350	0,200	0,190

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. N 6. С. 563 – 576.
2. Денисова С.А. и др. Фазовые и экстракционные равновесия в системе антипирин – пирокатехин – вода // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. N 11. С. 1794 – 1798.

3. Петров Б.И., Афендикова Г.Ю. Об устранении основного недостатка процессов жидкостной экстракции неорганических соединений // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. N 10. С. 2194 – 2199.

Об авторах

Скорнякова Анастасия Сергеевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева 15, skorn_nastena@mail.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikina-en@yandex.ru

About the authors

Anastasia Sergeevna Skornyakova
student, 6614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
skorn_nastena@mail.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikina-en@yandex.ru

УДК 542.61:543.05

ИЗУЧЕНИЕ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ В СИСТЕМЕ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – АНТИПИРИН – ВОДА

Сухина А.И., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучены концентрационные границы существования области расслаивания в водных растворах антипирин в присутствии ацетилсалициловой кислоты при 50°C. Установлены закономерности распределения микроколичеств вольфрамат-ионов в расслаивающейся системе ацетилсалициловая кислота – антипирин – вода. Определены оптимальные условия извлечения.

Ключевые слова: расслаивающиеся системы, антипирин, ацетилсалициловая кислота, вольфрам

THE DELAMINATION AREA BOUNDARIES STUDYING IN THE SYSTEM ACETYLSALICYLIC ACID – ANTIPYRINE – WATER

Anastasiya I. Sukhina, Ekaterina N. Alikina
Perm State University, Perm, Russia

The concentration boundaries of the existence of the delamination area in aqueous solutions of antipyrine in the presence acetylsalicylic acid of at 50°C were studied. The distribution regularities

of the tungstate ions micro-quantities in the stratified systems acetylsalicylic acid – antipyrine – water were established. The optimal extraction conditions were determined.

Key words: stratified systems, antipyrine, acetylsalicylic acid, tungsten

Органические соединения с кислотными и основными функциями способны взаимодействовать между собой, в результате чего образуются новые соединения – соли, состоящие из крупного катиона и крупного аниона. Данные соединения из-за крупных размеров ионов имеют ограниченную растворимость в воде, несмотря на то, что образующие их компоненты могут быть хорошо растворимы в воде. При смешивании компонентов таких систем происходит расслаивание водного раствора на две жидкие фазы: одна из фаз будет обогащена органическими компонентами системы, поэтому ее обычно называют органической.

Если образовавшаяся после взаимодействия органических основания и кислоты соль является легкоплавкой ($t_{пл} < 100^{\circ}\text{C}$), то ее расплав называется ионной жидкостью (ИЖ) [1]. Вследствие ионного строения, ИЖ нелетучи, негорючи, электропроводны, химически стабильны.

ИЖ состоят [2] из крупных катионов, например, 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония, триалкилсульфония и разнообразных анионов: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, CF_3SO_3^- , ROSO_3^- , ArSO_3^- , CF_3CO_2^- (как видно, многие из них проявляют протолитические свойства). Природа ионов оказывает большое влияние на свойства ионных жидкостей, гидрофильность или гидрофобность ионных жидкостей можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион.

При взаимодействии органических основания и кислоты вследствие протолитической реакции (то есть переноса протона от кислоты к основанию и образованию катиона и аниона) также образуются соединения, подобные ИЖ. Таким образом, расслаивающиеся системы с протолитическим взаимодействием органических компонентов являются перспективным направлением развития экстракционных систем в настоящее время. Компоненты таких систем доступны, их можно использовать в твердом виде или в виде растворов, что облегчает технику работы с ними. Подбирая органические основания и кислоты по растворимости, силе протолитов, температуре плавления, можно менять объемы органических фаз, их экстракционную способность, растворимость органической фазы в воде, кислотах или органических растворителях.

Для оценки возможности использования подобных систем в целях экстракции необходимо тщательное изучение закономерностей и механизма фазообразования. Нами изучена расслаивающаяся система ацетилсалициловая кислота (АцСК) – антипирин (АП) – вода, в ней методом сечений определены границы области расслаивания при 50°C .

Растворимость АП в воде известна [2], при температуре 20°C составляет 57,3 г/100 г воды, при температуре 50°C – 80,0 г/100 г воды. Ацетилсалициловая кислота слабо растворима в воде, данных по растворимости АцСК в литературе не было обнаружено, поэтому ее определяли экспериментально рефрактометрическим методом. При заданной температуре она оказалась равной 1,75 масс. %.

В исследуемой системе обнаружена сравнительно узкая область расслаивания с подвижными жидкими фазами. Изучено шесть сечений, исходящих из вершины треугольника, АцСК на сторону АП – вода в точки с соотношением этих компонентов 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50 и 60:40. Система изучена в концентрационной области до 40 % АцСК.

Область расслаивания располагается в виде длинной узкой полосы, приближаясь к стороне треугольника вода – АП (рис. 1). Это объясняется малой растворимостью АцСК в воде и в водном растворе антипирина. Органическая фаза с большей плотностью,

образованная растворами, насыщенными АП и АцСК, является вязкой при комнатной температуре, однако при 50°C ее вязкость заметно ниже.

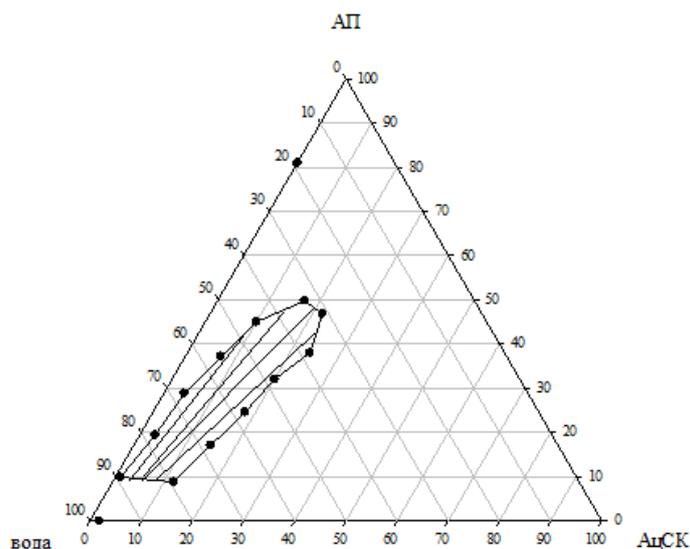


Рис. 1. Расположение области раслаивания на фазовой диаграмме системы АП – АцСК – вода при 323 К (50°C)

Обнаружено, что для использования в целях экстракции пригодны растворы, содержащие от 32 до 90 % воды, от 8 до 49 % антипирина, от 2 до 24 % ацетилсалициловой кислоты (границы области раслаивания). Таким образом, раслаивающаяся система АцСК – АП – вода может использоваться для экстракции ионов металлов в широком интервале концентраций органических компонентов.

Построенные в области раслаивания ноды расходятся веером в сторону треугольника АП – АцСК, что свидетельствует о взаимодействии между данными компонентами. В результате кислотно-основной реакции между антипирином и ацетилсалициловой кислотой образуется соль – ацетилсалицилат антипириния, которую можно назвать ионной жидкостью, так как она является жидкой при температуре 50°C.

В раслаивающейся системе АцСК – АП – вода исследована экстракция микроколичеств вольфрамат-ионов. Предварительно были сняты спектры поглощения экстрактов, полученных в раслаивающейся системе АцСК – АП – H₂SO₄ – вода, содержащих вольфрам (рис. 2).

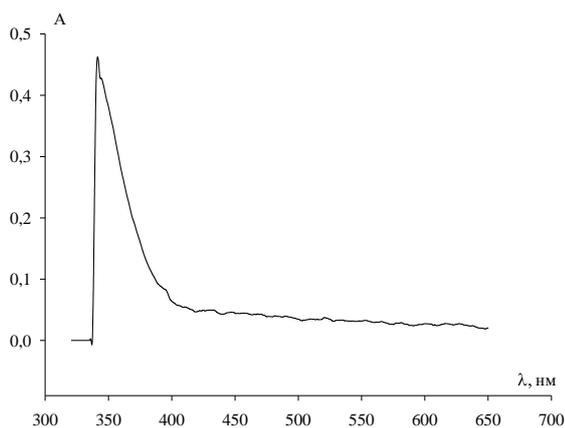


Рис. 2. Спектр светопоглощения экстракта, содержащего вольфрам, полученного в расслаивающейся системе АцСК – АП – H_2SO_4 – вода; $C_{АП} = 0,4$ моль/л; $C_{АцСК} = 0,3$ моль/л; $C_{H_2SO_4} = 0,1$ моль/л; $C_W = 0,0001$ моль/л; $V_{общ} = 10$ мл; $l = 1$ см; $V_{фр} = 5$ мл; СФ-2000

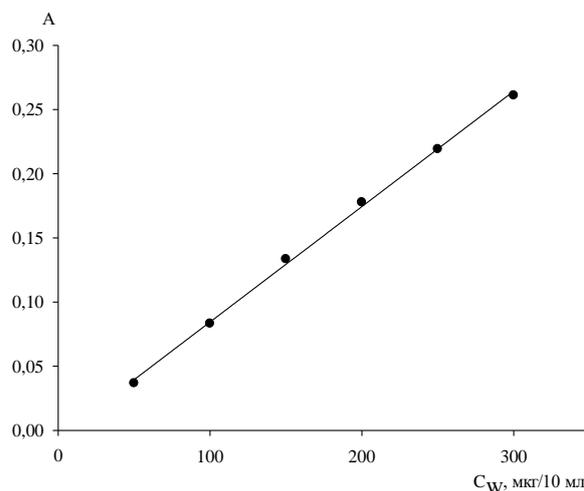


Рис. 3. Градуировочный график для определения вольфрама с антипирином в расслаивающейся системе АцСК – АП – H_2SO_4 – вода; $C_{АП} = C_{АцСК} = 0,3$ моль/л; $C_{H_2SO_4} = 0,05$ моль/л; $V = 10$ мл; $V_{фр} = 5$ мл; $l = 1$ см; $\lambda = 350$ нм; СФ-2000

Исследована экстракция вольфрамат-ионов в зависимости от концентрации серной кислоты. Установлено, что извлечение остается практически постоянным в интервале 0 – 0,20 моль/л H_2SO_4 . При более высоких концентрациях вольфрамат-ион начинает переходить в малорастворимую вольфрамовую кислоту.

Обнаружено, что при концентрациях АП 0,3 моль/л и АцСК 0,3 моль/л наблюдается количественная экстракция вольфрамат-ионов. При меньших концентрациях АП и АцСК отсутствует расслаивание или образуется слишком маленький объем органической фазы. При увеличении концентрации АП и АцСК наблюдается снижение экстрагируемости вольфрама, при этом при высоких концентрациях АцСК она выделяется в системе в виде кристаллов.

В оптимальных условиях экстракции был построен градуировочный график для определения вольфрама (рис. 3). Градуировочный график линеен в интервале от 50 до 300 мкг W/10 мл.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ионная жидкость. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Ионная_жидкость (дата обращения: 10.05.2020).
2. Игнатъев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. Новые перспективные ионные жидкости // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. N 6. С. 36 – 39.

Об авторах

Сухина Анастасия Игоревна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, anastasia.suhina@yandex.ru

About the authors

Anastasia Igorevna Sukhina
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
anastasia.suhina@yandex.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikina-en@yandex.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikina-en@yandex.ru

УДК 543.05

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И ГАЛЛИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – ДИХЛОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чеховская А.В., Трефилова К.К., Аликина Е.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована экстракция ионов железа и галлия в системе антипирин – дихлорбензойная кислота – вода в отсутствие и в присутствии различных неорганических соединений (HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KNO₃). В таких системах неорганические кислоты и основания создают необходимое значение pH системы, а нитрат калия является высаливателем. Обнаружены условия максимальной экстракции ионов железа и галлия. Показана более эффективная экстракция ионов железа и галлия в системе с дихлорбензойной кислотой в присутствии гидроксида натрия.

Ключевые слова: экстракция, антипирин, расслаивающаяся система, неорганический высаливатель, галлий, железо

THE IRON AND GALLIUM IONS EXTRACTION IN THE STRATIFIED SYSTEM ANTIPYRINE – DICHLOROBENZOIC ACID – WATER IN THE PRESENCE OF VARIOUS INORGANIC COMPOUNDS

Arina V. Chekhovskaya, Ksenia K. Trefilova, Ekaterina N. Alikina
Perm State University, Perm, Russia

The iron and gallium ions extraction in the system antipyrine – dichlorobenzoic acid – water in the absence and presence of various inorganic compounds (HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KNO₃) was studied. In such systems, inorganic acids and bases create the necessary pH value of the system, and potassium nitrate is a salting out agent. The conditions for maximum extraction of iron and gallium ions were found. A more efficient iron and gallium ions extraction in the system with dichlorobenzoic acid in the presence of sodium hydroxide was shown.

Key words: extraction, antipyrine, stratified system, inorganic salting out agent, gallium, iron

Экстракция как метод выделения и концентрирования очень часто используется в лабораторной практике и технологических процессах. Для повышения безопасности этих процессов в настоящее время все чаще используют экстракционные системы без органического растворителя, в которых роль второй жидкой фазы, в которую, собственно и происходит извлечение, играет расплавленный экстрагент [1], фаза, обогащенная ПАВ [2] или сольват сложного состава, образованный в результате кислотно-основного взаимодействия органических реагентов.

Нами исследуются расслаивающиеся системы с протолитическим взаимодействием компонентов, для которых обнаружено, что для возникновения расслаивания чем сильнее органическое основание, тем слабее должна быть органическая кислота, и наоборот. Другими словами, на возможность расслаивания влияет сила органических протолитов. Не менее важным фактором, влияющим на возможность расслаивания в трехкомпонентной системе, является растворимость исходных компонентов системы в воде. Вполне очевидно, что чем выше растворимость каждого из компонентов в воде, тем меньше вероятность образования расслаивания. На основании данных закономерностей можно прогнозировать образование двухфазного равновесия и подбирать компоненты расслаивающихся систем, зная их кислотно-основные свойства и растворимость.

В данной работе представлены результаты по экстракции ионов железа (III) и галлия в расслаивающейся системе антипирин – дихлорбензойная кислота (дХБК) – вода, образованной в присутствии неорганических кислот, щелочей и высаливателей. Антипирин является слабым органическим основанием ($pK_b = 12,5$ [3]), он хорошо растворим в воде ($s = 57,3$ г/100 г воды при 20°C [4]), является органическим комплексообразователем. Поэтому он часто используется в качестве основного компонента расслаивающихся систем. Известно, что водные растворы антипирина расслаиваются при введении в них неорганических высаливателей, например, сульфата натрия [5], или органических кислот [5 – 7]. Дихлорбензойная кислота является кислотой средней силы ($pK_a = 3,5$ [8]), поэтому она будет расслаивать водные растворы антипирина. Кроме этого, дХБК обладает очень малой растворимостью ($s = 0,0061$ г/100 г воды [8]).

Исследована экстракция ионов Fe^{3+} (0,01 моль/л) смесью антипирина (0,25 моль/л) и дихлорбензойной кислоты (0,25 моль/л) в присутствии HCl или NaOH . Количественное извлечение ионов Fe^{3+} наблюдается при введении 0,025 – 0,05 моль/л NaOH . При введении неорганической кислоты экстракция железа уменьшается (рис. 1). При концентрации хлороводородной кислоты более 0,5 моль/л расслаивание в системе исчезает. Замена HCl на H_2SO_4 приводит к снижению степени экстракции. Монотонный характер кривой экстракции свидетельствует об экстракции железа в виде комплекса внедрения при небольших значениях кислотности.

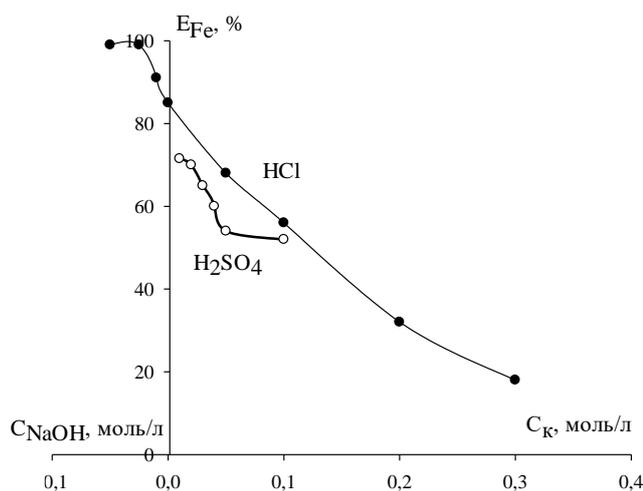


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов железа (III) в системе АП – дХБК – вода от кислотности водной среды; $C_{АП} = 0,2$ моль/л; $C_{дХБК} = 0,2$ моль/л; $C_{Fe} = 0,01$ моль/л; $V_o = 10$ мл

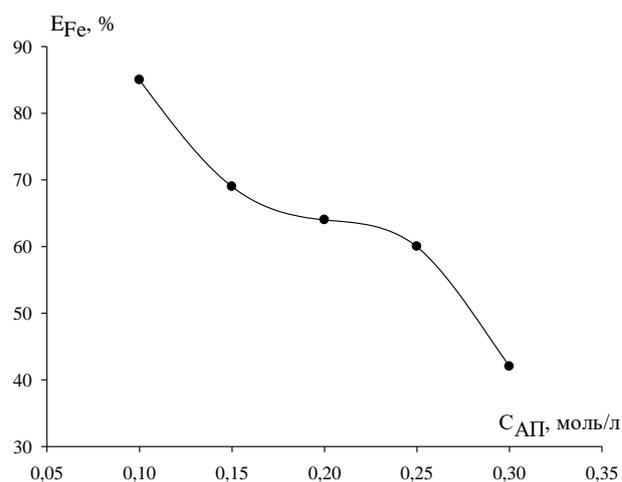


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов железа (III) в системе АП – дХБК – вода от концентрации АП; $C_{дХБК} = 0,25$ моль/л; $C_{Fe} = 0,01$ моль/л; $V_o = 10$ мл

При постоянной концентрации дХБК исследована зависимость степени извлечения железа от концентрации АП (рис. 2). Обнаружено, что с ростом концентрации АП экстракция металла снижается. Это связано с гидрофильным характером реагента. Вероятно, заменив хорошо растворимый в воде антипирин на менее растворимый и гидрофильный амидопирин, можно будет повысить извлечение. При концентрациях антипирина меньше 0,1 моль/л в системе отсутствует расслаивание, при этом в водной фазе при охлаждении выделяются кристаллы малорастворимой дихлорбензойной кислоты.

Исследование распределения ионов Ga^{3+} (0,01 моль/л) в расслаивающейся системе антипирин – дихлорбензойная кислота – вода в присутствии HCl или H₂SO₄ показало, что извлечение Ga^{3+} составляет около 10 % в широком интервале концентрации кислот.

При замене серной кислоты на азотную экстракция галлия повышается до 25 – 30 %. При введении в систему неорганического высаливателя KNO₃ с (концентрацией 0,5 или 1,0 моль/л) объем органической фазы возрастает, степень извлечения Ga увеличивается до 64 и 55 % соответственно (рис. 3), что говорит об эффективности введения неорганического высаливателя. Роль высаливателя заключается в подавлении активности воды и вытеснении реагирующих компонентов из водной фазы в органическую.

Замена азотной кислоты на гидроксид натрия также позволяет повысить экстракцию галлия (рис. 3). Введение щелочи понижает кислотность системы, которая обеспечивается органической дихлорбензойной кислотой. При этом в расслаивающейся системе образуется буферный раствор, который обеспечивает практически постоянное значение pH при изменении концентраций компонентов системы. Таким образом, значение $pH_{равн}$, оптимальное для извлечения ионов металлов, будет сохраняться более или менее постоянным в достаточно широких интервалах концентраций компонентов системы.

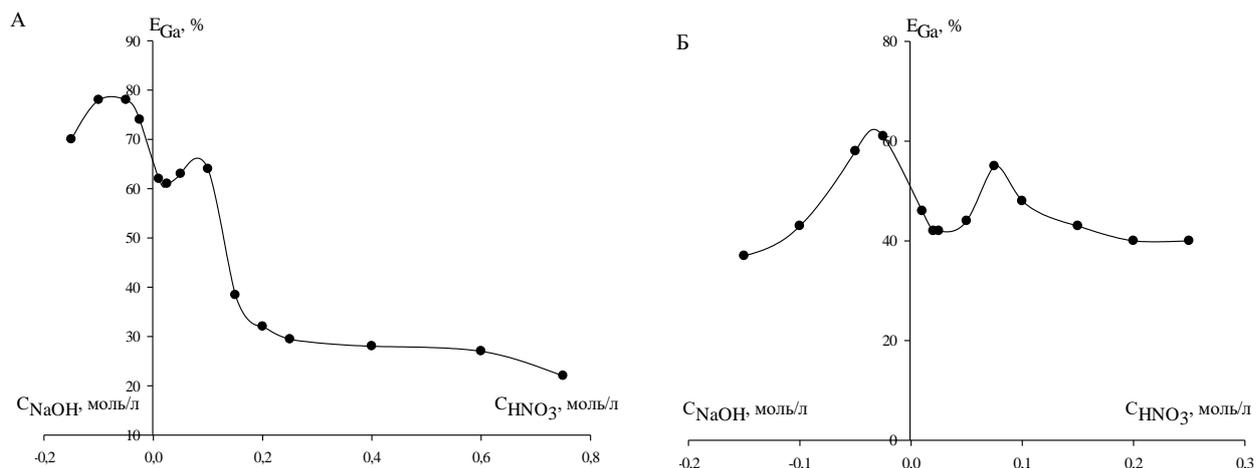


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов Ga в системе АП – дХБК – вода от кислотности водной среды; $C_{Ga} = 0,01$ моль/л; $C_{АП} = C_{дХБК} = 0,25$ моль/л; $V_o = 10$ мл;
A – $C_{KNO_3} = 0,5$ моль/л; **Б** – $C_{KNO_3} = 1,0$ моль/л

Таким образом, в системе АП – дХБК – NaOH – вода наблюдается количественная экстракция ионов железа при 0,025 – 0,05 моль/л NaOH. Максимальная экстракция ионов галлия на уровне 80 % наблюдается при 0,025 – 0,1 моль/л NaOH и 0,5 моль/л KNO₃.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Лобанов Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ: в сборнике «Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия». Т.7. М., 1980. 84 с.
2. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции // Вестник Пермского университета. Серия :Химия. 2015. Вып. 1(17). С. 30 – 43.
3. Справочник химика. Т.2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.П. Никольского, В.А. Рабиновича. М.-Л.: Химия, 1964. 1162 с.
4. Коган В.Б. Справочник по растворимости. Т.1, кн.1. М-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 515 с.
5. Юминова А.А. Расслаивающиеся системы на основе антипирина для извлечения макро- и микроколичеств ионов металлов: автореф. ... канд. хим. наук. – Пермь, 2016. 21 с.
6. Петров Б.И., Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. N 2. С. 247 – 251.
7. Денисова С.А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в системах вода – антипирин или его производное – нафталин-2-сульфоуксусная кислота: дис... канд. хим. наук – Пермь: Пермский ун-т, 2000. 145 с.
8. 3,4-Dichlorobenzoic acid. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3_4-Dichlorobenzoic-acid#section=Computed-Properties (дата обращения: 24.05.2019).

Об авторах

Чеховская Арина Вадимовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева
15, arisha7898@yandex.ru

Трефилова Ксения Константиновна
выпускник, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева
15, trefilova-2016@list.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikina-en@yandex.ru

About the authors

Arina Vadimovna Chekhovskaya student,
614990, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, arisha7898@yandex.ru

Kseniya Konstantinovna Trefilova graduate, ,
614990, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, trefilova-2016@list.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina candidate of
chemical sciences, associate professor, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, alikina-en@yandex.ru

УДК 544.344+542.61

ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЕ НОНИЛФЕНОЛЫ В ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Шилыковская Д.О.¹, Колпакова Т.В.¹, Станкова А.В.^{1,2}, Елохов А.М.¹©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Пермский федеральный исследовательский центр, Пермь, Россия

Обобщены результаты разработки новых экстракционных систем на основе оксиэтилированных нонилфенолов (неонолов). Рассмотрены основные способы получения расслаивающихся систем на основе неонолов и показано различие в их экстракционной способности. Показано, что использование высаливателя позволяет увеличить извлечение ионов металлов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, оксиэтилированные ПАВ, высаливание

OXYETHYLATED NONYLPHENOLS IN METAL IONS EXTRACTION

*Daria O. Shilykovskaya¹, Tatyana V. Kolpakova¹, Anastasia V. Stankova^{1,2},
Aleksandr M. Elokhov¹*

¹Perm State University, Perm, Russia

²Perm Federal Research Center, Perm, Russia

The results of the development of new extraction systems based on ethoxylated nonylphenols (neonols) are summarized. The main methods for producing delamination systems based on neonols

are considered and the difference in their extraction ability is shown. It is shown that the use of salting out agent can increase metal ions extraction.

Key words: liquid- liquid extraction, ethoxylated surfactants, salting out

В настоящее время достаточно острым является вопрос, связанный с проблемами охраны окружающей среды, что приводит к ужесточению требований экологической безопасности технологических процессов. Вследствие этого, широкое распространение получили экстракционные системы, не содержащие органический растворитель [1, 2]. Примерами являются системы на основе водорастворимых полимеров (полиэтиленгликоля, поли-N-винилпирролидона), а также ПАВ: неионных – оксиэтилированных алкилфенолов и первичных спиртов; анионных – алкилсульфатов и алкилсульфонатов, катионных – четвертичных аммониевых солей, например цетилпиридиний хлорида или алкилбензилдиметиламмоний хлорида. Расслаивание в подобных системах возможно в результате высаливания их из водных растворов неорганическими солями, нагревания их водных растворов выше определенной температуры – «точки помутнения», а также совместного действия температуры и высаливателя.

Настоящая работа обобщает результаты разработки новых экстракционных систем на основе технических оксиэтилированных нонилфенолов ($C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, $n = 6$ для неонола АФ 9-6, $n = 10$ для неонола АФ 9-10, $n = 12$ для неонола АФ 9-12, $n = 25$ для неонола АФ 9-25) и исследования их экстракционной способности.

На первом этапе определены возможные способы получения расслаивающихся систем на основе неонов с различной степенью оксиэтилирования. Экспериментально установлено, что нижняя критическая температура растворимости (НКТР) в системе неонол АФ 9-6 – вода меньше $25^\circ C$, то есть неонол АФ 9-6 в воде практически не растворим. НКТР в системе неонол АФ 9-10 – вода равна $68^\circ C$, в системе неонол АФ 9-12 – вода – $84^\circ C$. Система неонол АФ 9-25 – вода гомогенна во всем интервале жидкого состояния. Таким образом, для экстракции без высаливателя можно использовать только систему неонол АФ 9-10, расслаивание в которой возможно в приемлемом для работы интервале температур.

С целью выбора оптимального высаливателя осуществлена оценка высаливающей способности неорганических солей по отношению к неонолу АФ 9-10, неонолу АФ 9-12 и неонолу АФ 9-25 в политермических условиях. Установлено, что лучшими высаливателями при температурах близких к комнатной являются соли многозарядных анионов (ортофосфаты, сульфаты, карбонаты), а при более высокой температуре – галогениды щелочных металлов и аммония. Высаливающая способность солей убывает с ростом степени оксиэтилирования ПАВ [3, 4]. Осуществление процесса экстракции при температуре выше комнатной позволяет снизить концентрации компонентов экстракционной системы, увеличить степень концентрирования, уменьшить время установления равновесия, тем самым ускорив выполнение анализа, поэтому в дальнейшем с целью сравнения исследовалась экстракция, как при комнатной температуре, так и более высокой.

Третий способ получения расслаивающихся систем – использование смесей неонов с разной степенью оксиэтилирования. С целью понижения температуры помутнения водных растворов ПАВ может использоваться введение ПАВ, имеющих более низкую температуру помутнения. Образование смешанных мицелл при этом может сопровождаться дополнительными эффектами, влияющими как на фазообразование, так и на экстракционную способность подобных систем. Визуально-политермическим методом изучена растворимость в системах неонол АФ 9-6 – неонол АФ 9-12 – вода, неонол АФ 9-10 – неонол АФ 9-12 – вода и неонол АФ 9-10 – неонол АФ 9-25 – вода в интервале температур $25-90^\circ C$. Область расслаивания образуется при температуре, отвечающей НКТР ПАВ с меньшей степенью оксиэтилирования и увеличивается с ростом температуры вплоть до касания критической точкой бинадальной кривой критической точки растворимости ПАВ с большей степенью

оксиэтилирования. Полученные данные позволяют выбрать соотношение ПАВ и температуру для осуществления процесса экстракции.

Экстракционная способность оксиэтилированных нонилфенолов исследована на примере систем неонол АФ 9-10 – вода, неонол АФ 9-6 – неонол АФ 9-12 – вода, сульфат аммония – неонол АФ 9-12 – вода и хлорид натрия – неонол АФ 9-12 – вода. Экспериментально установлено, что введение неорганических кислот приводит к гомогенизации расслаивающихся смесей, причем максимальная концентрация при которой существует расслаивание зависит увеличивается при введении высаливателя и увеличении температуры. Установлено, что неонолы способны экстрагировать ионы металлов в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов по гидратно-сольватному механизму за счет наличия оксиэтиленовых фрагментов, а также в виде комплексных соединений с органическими реагентами. Экстракция ионов металлов, органических комплексобразующих реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах без высаливателя, как правило, незначительная. Очевидно, что использование неорганических солей способствует уменьшению гидрофильности экстракта и, в том числе, вследствие увеличения ионной силы раствора, способствует увеличению степени извлечения распределяемых веществ.

На примере распределения галогенидных ацидокомплексов трехзарядных катионов таллия, железа, галлия и индия при различной температуре показано, что рост температуры осуществления благоприятно сказывается на экстракции, как в результате увеличения скорости расслоения, так и роста коэффициента распределения вследствие уменьшения объема экстракта, в то время как роль высаливателя несколько меньше. Существенное влияние на распределение оказывают лишь высаливатели, сдерживающие ионы, способные участвовать в экстракции, например хлориды. Поэтому использование хлорида натрия приводит к росту степени извлечения всех изученных ионов металлов в сравнении с системой, содержащей индифферентный высаливатель – сульфат аммония [5]

Возможность концентрировать ионы металлов в виде их комплексных соединений с органическими реагентами позволила разработать методики экстракционно-спектрофотометрического определения кобальта и никеля с ПАН в системе неонол АФ 9-6 – неонол АФ 9-12 – вода, а также свинца с сульфарсазеном в системе хлорид натрия – неонол АФ 9-12 – вода [6]. Спектрофотометрическими исследованиями установлено, что в экстракте образуется комплекс состава ПАН : Со и ПАН : Ni = 2:1 и сульфарсазен : Pb = 1 : 1, что сопоставимо с известными экстракционно-фотометрическими методиками с использованием органических растворителей. Методики апробированы на модельных растворах, сточных и природных водах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что оксиэтилированные нонилфенолы могут использоваться для концентрирования ионов металлов в виде анионных комплексов по гидратно-сольватному механизму, а также в виде комплексных соединений с органическими комплексобразующими реагентами. Образование расслаивающихся систем на основе неонолов при этом возможно как в результате нагревания их водных растворов и растворов смесей неонолов с разной степенью оксиэтилирования, так и высаливания неорганическими солями.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of ions: recent trends and applications // *Microchimica Acta*. 2012. V. 177, № 1–2. P. 1–21.
2. Rogers, R.D., Bond A.H., Bauer C.B. Metal-ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems // *Separation Science and Technology*. 1993. T. 28, № 5. P. 1091–1126.

3. Станкова А.В., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Высаливающая способность неорганических солей в растворах оксиэтилированных нонилфенолов // Журнал физической химии. 2018, V. 92. № 7. P. 1145–1150
4. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Особенности высаливания оксиэтилированных нонилфенолов неорганическими солями при 25°C // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, №5. С. 830–836.
5. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция галогенидных комплексов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2018. №9. С. 1608–1611.
6. Станкова А.В., Елохов А.М. Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфарсазена // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, № 1. С. 50–61.

Об авторах

Шильковская Дарья Олеговна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, elhalex@yandex.ru

Колпакова Татьяна Викторовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ladykolpakova1997@mail.ru

Станкова Анастасия Вадимовна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, stankova11@mail.ru

Елохов Александр Михайлович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, elhalex@yandex.ru

About the authors

Darya Olegovna Shilykovskaya
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, elhalex@yandex.ru

Tatyana Viktorovna Kolpakova
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
ladykolpakova1997@mail.ru

Anastasia Vadimovna Stankova
assistant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, stankova11@mail.ru

Aleksandr Mikhailovich Elokhov candidate of
chemical sciences, associate professor, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, elhalex@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Ni (II) С N-БЕНЗИЛОИЛ-N'-(8-ХИНОЛИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНОМ В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ

Ярушина Е.И., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

Изучены процессы комплексообразования N-бензилоил-N'-(8-хинолилсульфонил)гидразина (БХСГ) с ионами Ni (II) в аммиачных средах. Определены оптимальные условия образования комплексных соединений. Изучены молярные соотношения [Ni(II)]:[БХСГ] методами насыщения и сдвига равновесий. Результаты исследования показали, что реагент с ионами Ni (II) в растворах образует комплексное соединение с соотношением 1:1.

Ключевые слова: комплексообразование, ацилсульфонилгидразины, цветные металлы, ионы никеля, органический лиганд.

STUDY OF THE COMPLEX FORMATION OF Ni (II) IONS WITH N BENZYLOIL N '(8-CHINOLILSULFONIL) HYDRAZINE IN AMMONIA MEDIA

E.I. Yarushina, Yu.B. Elchishcheva, P.T. Pavlov

Perm State University, Perm, Russia

The complexation processes of N benzyloyl N '(8-quinolylsulfonyl) hydrazine (BCHS) with Ni (II) ions in ammonia media were studied. The optimal conditions for the formation of complex compounds are determined. The molar ratios [Ni (II)]: [BCHS] were studied by saturation and shear equilibrium methods. The results of the study showed that the reagent with Ni (II) ions in solutions forms a complex compound with a ratio of 1: 1.

Key words: complexation, acylsulfonylhydrazines, non-ferrous metals, nickel ions, organic ligand.

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) благодаря наличию гидразидной группы способны к комплексообразованию с ионами цветных металлов, что позволяет использовать их в качестве перспективных хелатообразующих лигандов в различных процессах концентрирования [1,2,3].

Целью настоящей работы являлось изучение комплексообразующих свойств N-бензилоил-N'-(8-хинолилсульфонил)гидразина с ионами Ni (II) в аммиачных средах в качестве перспективного хелатообразующего лиганда с дополнительным координационным центром по атому азота хинолильного радикала.

В результате реакции комплексообразования БХСГ с ионами Ni (II) образуется осадок желто-зеленого цвета. Влияние pH раствора на степень извлечения ионов Ni (II) реагентом изучали методом осаждения. Экспериментально установлено, что для созревания осадков комплексов достаточно 5 минут. После чего осадки комплексов отфильтровывали через фильтр с синей лентой, а в фильтрате определяли остаточное содержание ионов Ni (II) атомно-эмиссионным анализом с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Реагент осаждает ионы Ni (II) в достаточно широком интервале pH 5,0 – 10,0. Максимальная степень осаждения составляет 98,3 % (рис.1.).

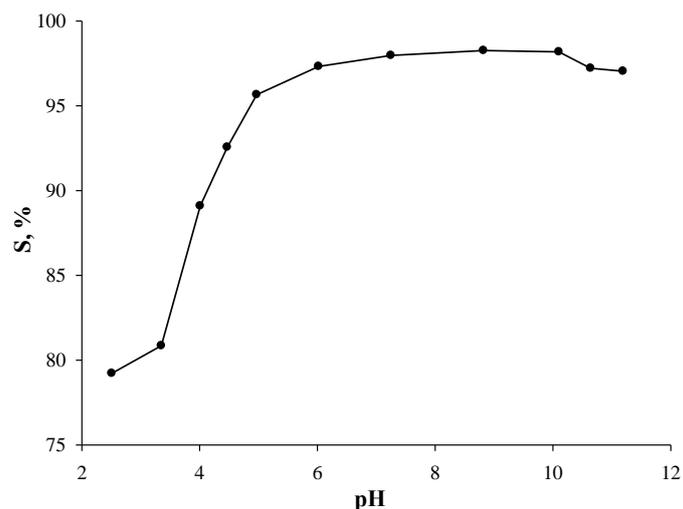


Рис. 1. Зависимость степени осаждения ($S, \%$) ионов $Ni(II)$ БХСГ от $pH_{равн}$ раствора; $C_{Ni(II)} = 58,71$ мг/л, $[Ni(II)]:[БХСГ]=1:1$, аммиачная среда

Природу образующегося комплексного соединения ионов $Ni(II)$ с БХСГ доказывали экстракцией осадка комплекса в органическую фазу (хлороформ). Время экстракционного равновесия составило 5 минут. Водную фазу после отделения экстракта исследовали на остаточное содержание ионов $Ni(II)$ АЭС-ИСП. В оптимальном интервале pH 5,0 – 10,0 степень извлечения (более 95%) говорит о количественном извлечении ионов $Ni(II)$ в органическую фазу, что является подтверждением образования комплексного соединения с БХСГ. В более щелочных средах ($pH > 10$) степень извлечения ионов $Ni(II)$ понижается вследствие конкурирующей реакции образования аммиачных комплексов.

Хлороформный экстракт представляет собой прозрачный желто-зеленый раствор, поэтому дальнейшее исследование комплексообразования ионов $Ni(II)$ с БХСГ в аммиачной среде проводили экстракционно-фотометрическим методом. Для определения максимального светопоглощения комплексного соединения регистрировали спектр (рис.2). Оптимальная длина волны составила 303 нм.

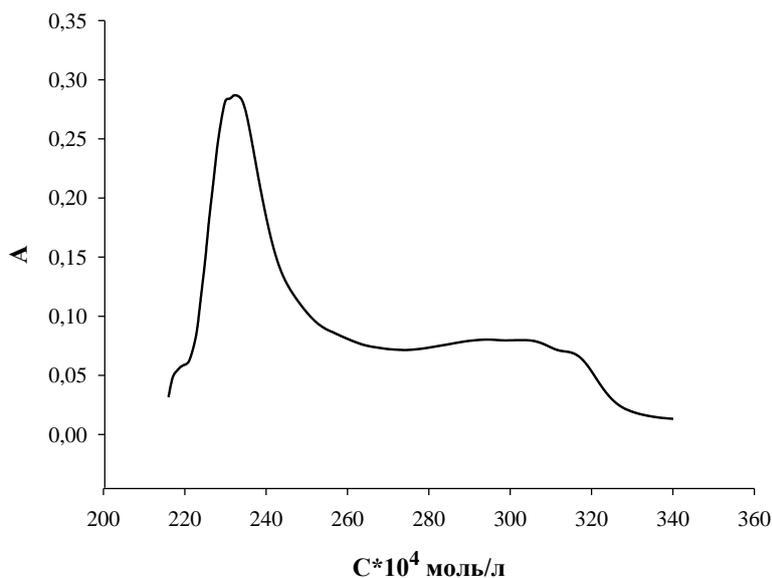


Рис. 2. Спектр поглощения комплексного соединения $Ni(II)$ с БХСГ; $C_{Ni(II)} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{БХСГ} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1,0$ см

При оптимальных условиях комплексообразования были определены молярные соотношения $[Ni(II)]:[БХСГ]$ методами насыщения и сдвига равновесий (рис.3,4).

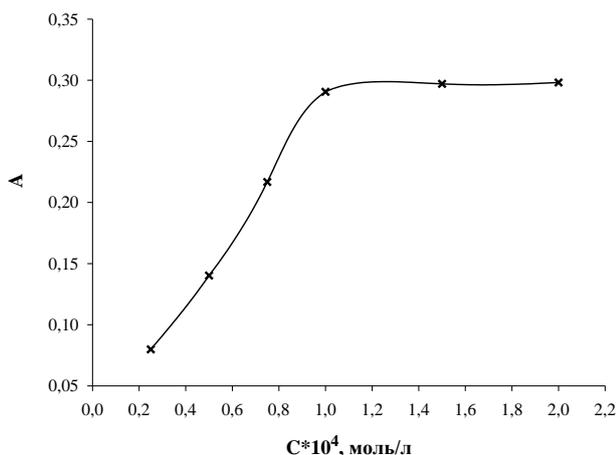


Рис. 3. Определение состава комплекса $[Ni(II)]:[БХСГ]$ экстракционно-фотометрическим методом насыщения; $C_{БХСГ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Ni(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 303$ нм

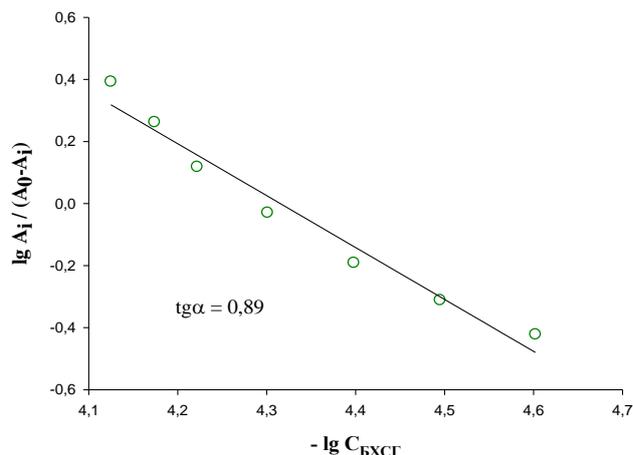


Рис. 4. Определение состава комплекса $[Ni(II)]:[БХСГ]$ методом сдвига равновесий; $C_{БХСГ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Ni(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 303$ нм

Результаты исследования показали, что БХСГ с ионами $Ni(II)$ в аммиачных средах образует комплексное соединение с соотношением 1:1.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. Экстракционнофотометрическое определение осмия (VI) N'-(п-толуолсульфонил)гидразидом бензиловой кислоты // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 64, №3, с 467-471.
2. Воронкова О.А, Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., Радужев А.В., Павлов П.Т., Чернова Г.В. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)-гидразидами // Журнал прикл. химии. 2012. Т. 85. №12. С. 2005–2010.
3. Кириевская В.О., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г., Максимов А.С. / N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразины — реагенты для концентрирования ионов цветных металлов // Вестник Пермского университета. 2017. Т. 7. Вып. 1. С. 58-71.

Об авторах

Ярушина Елена Игоревна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15. yarushina.lena2016@yandex.ru

Ельчищева Юлия Борисовна
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет 614990, г.

About the authors

Yarushina Elena Igorevna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
yarushina.lena2016@yandex.ru

Elchischeva Yulia Borisovna
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Analytical Chemistry and
Expertise, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, analitik1973@mail.ru

Пермь, ул. Букирева, 15 analitik1973@mail.ru

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

Pavlov Petr Timofeevich
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Organic Chemistry, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva , Perm,
Russia, pavlovpt@mail.ru

Секция ФИЗИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.032.7

ГИБРИДНЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ИОДИДА СЕРЕБРА: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Аверкина А.С., Вальцифер В.А. ©

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

Разработаны способы синтеза гибридных порошковых материалов на основе диоксида кремния и иодида серебра и исследовано их влияние на характеристические особенности получаемых образцов. Доказано, что на формирование активной кристаллической формы иодида серебра оказывает инертная матрица из диоксида кремния. Показано, что последовательный синтез гибридного порошка позволяет создавать материал с улучшенными структурно-текстурными свойствами по сравнению с экспресс-методом.

Ключевые слова: гибридный порошковый материал, метод пропитки, соконденсация, гидротермальный синтез.

SiO₂ – AgI HYBRID POWDER MATERIALS: SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC FEATURES

Averkina A.S., Valtsifer V.A.

«Institute of technical chemistry of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences» - branch of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

Synthesis of SiO₂ – AgI hybrid powder materials have been developed and their influence on the characteristics of the new materials have been received. It is proved that the formation of the active crystalline form of silver iodide is influenced by an inert matrix of silicon dioxide. It was shown that the sequential synthesis of a hybrid powder allows one to obtain material with improved structural and textural properties compared to the express method.

Key words: hybrid powder material, impregnation method, co-condensation, hydrothermal synthesis.

Применение гибридных порошковых материалов является перспективной альтернативой использования дорогостоящих частиц: катализаторов, ингибиторов и т.д. Так, гибридные порошковые материалы на основе диоксида кремния и иодида серебра могут быть использованы в качестве замены реагента, применяемого для создания искусственных осадков – чистого иодида серебра [1, 2]. Главной и основной задачей при создании гибридного порошкового материала является формирование гомогенной фазы, предотвращение образования твердой механической смеси по типу: активный компонент и наполнитель, образование необходимой кристаллической формы активного компонента [3]. Поэтому, целью исследования были разработка способов синтеза гибридных порошковых материалов и изучение их характеристических особенностей.

В качестве объектов исследований выбраны: коллоидный диоксид кремния («Aerosil 380» Evonik, Германия), мезопористый диоксид кремния MSM 48, полученный с помощью гидротермального синтеза [4], иодид серебра, полученный в ходе реакции нитрата серебра и иодида калия.

В ходе исследования разработан ряд методов получения гибридных порошковых материалов. Экспресс-метод заключается в пропитке инертной матрицы (коллоидный и мезопористый диоксид кремния) растворами предшественников иодида серебра. Последовательный синтез представляет собой совместную соконденсацию иодида серебра при гидротермальном синтезе мезопористого диоксида кремния.

В ходе исследований доказано, что в независимости от метода синтеза кремнеоксидная матрица влияет на формирование вида кристаллической формы иодида серебра. Доказано, что оба метода синтеза сдвигают равновесное формирование кристаллической фазы в сторону β -структуры. Но, отмечено, что при использовании последовательного синтеза помимо целевой β -структуры иодида серебра формируются и другие соединения серебра: оксид серебра, бромид серебра. Показано, что при использовании экспресс-метода образование побочных форм меньше на 25-30 % (рис. 1).

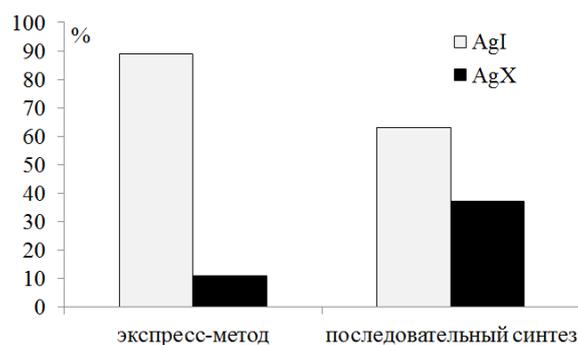


Рис. 1. Количественное формирование целевой и побочных форм активатора при различных методах синтеза.

По результатам экспериментов установлено, что влияние метода синтеза на текстурные свойства гибридных порошков отражается в изменении пористости получаемых материалов. Доказано, что при использовании последовательного синтеза происходит увеличение удельной площади поверхности по сравнению с данным показателем для образца порошка, полученным экспресс-методом. Данное явление объясняется тем, что при процессе совместной соконденсации не происходит перекрытие пор кремнеоксидной матрицы, а

формирующиеся кристаллы создают более развитую поверхность. Подтверждено, что экспресс-метод даже при использовании диоксидной матрицы на основе мезопористого диоксида кремния MSM 48 приводит к сокращению удельной площади поверхности более чем в 1,5 раза (рис. 2).

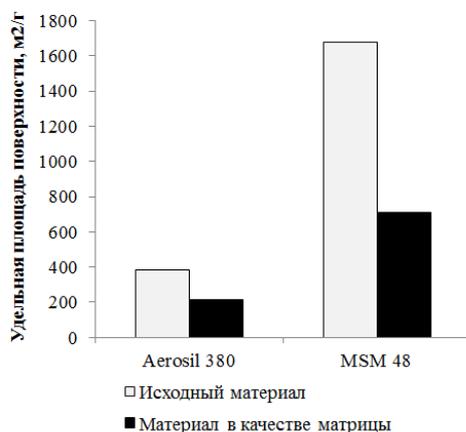


Рис. 2. Изменение удельной площади поверхности при использовании экспресс-метода для различных кремнеоксидных матриц.

Таким образом, на основании проведенных исследований определено, что для получения нового функционального материала наиболее приемлемым является метод совместной соконденсации иодида серебра при гидротермальном синтезе мезопористого диоксида кремния, благодаря возможности использования ресурсов пористой матрицы. Дальнейшим направлением работ станет уменьшение количества побочных форм серебра при последовательном синтезе порошкового материала. Улучшенные характеристические показатели новых порошковых материалов смогут позволить повысить эксплуатационные свойства и эффективность нового реагента для создания искусственных осадков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90158.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «исследования материалов и веществ» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Библиографический список

1. Zhao H., Zhang T., Qi R., Dai J., Liu S., Fei T., Lu G. Organic-inorganic hybrid materials based on mesoporous silica derivatives for humidity sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. N 248. P 803 – 811. [doi:10.1016/j.snb.2016.11.104](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.104)
2. Shevkunov S.V. Nucleation of Water Vapor in Microcracks on the Surface of β -AgI Aerosol Particles: 1. The Structure of Nuclei // *Colloid J*. 2007. V. 69. № 3. P. 378-390. doi: 10.1134 / S1061933X07030155.
3. Калов Х.М. Физические основы, методы и средства активных воздействий на грозоградовые облака и туманы / Х. М. Калов, Р. Х. Калов. - Нальчик : Полиграфсервис и Т, 2010. - 219 с.

4. Kondrashova N., Saenko E., Lebedeva I., Valtsifer V., Strelnikov V. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials // Microporous and mesoporous materials. 2012. V. 153. P 275 – 281. doi:10.1016/j.micromeso.2011.12.017.

Об авторах

Аверкина Анастасия Сергеевна
аспирант, Институт технической химии
Уральского отделения Российской
академии наук, 614013, г. Пермь, ул.
Академика Королева, 3,
Anastasiya.Av11@yandex.ru

Виктор Александрович Вальцифер
доктор технических наук, профессор,
Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева,
3, valtsiferv@mail.ru

About the authors

Anastasiia Sergeevna Averkina
graduate student, 614013, Institute of
technical chemistry of the Ural branch of the
Russian Academy of Sciences, 3, Akademika
Koroleva, Perm, Russia,
Anastasiya.Av11@yandex.ru

Viktor Aleksandrovich Valtsifer
doctor of technical sciences, professor,
614013, Institute of technical chemistry of the
Ural branch of the Russian Academy of
Sciences, 3, Akademika Koroleva, Perm,
Russia, valtsiferv@mail.ru

УДК 66.095.26-922 + 544.777

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ АКРИЛАТНЫХ МОНОМЕРНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ТИПА «ЯДРО – ЗАЩИТНАЯ ОБОЛОЧКА»

Воронина Н.С., Нечаев А.И., Стрельников В.Н. ©

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

Установлены оптимальные условия и концентрационные соотношения компонентов для получения стабильных обратных эмульсионных систем типа водно-мономерная фаза-ПАВ-изооктан, определены величины межфазного натяжения на границе раздела фаз и размер частиц дисперсной фазы. Изучено влияние температуры и ионной силы раствора на стабильность обратных эмульсий. Методом радикальной сополимеризации в обратной эмульсии синтезирован сополимер акриламида (АА) и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСNa). Исследована кинетика радикальной сополимеризации, определен состав и структура акрилатного сополимера. Определение

данных параметров позволит успешно перейти ко второму этапу работы и получить защитную оболочку путем поверхностной полимеризации на границе раздела фаз.

Ключевые слова: обратная эмульсионная полимеризация, акрилатные сополимеры, межфазная полимеризация, ядро-оболочка, эффект Томса.

PRODUCTION OF STABLE ACRYLATE MONOMERIC EMULSION SYSTEMS FOR FURTHER SYNTHESIS OF POLYMER STRUCTURES «CORE - PROTECTIVE SHELL»

Natalia S. Voronina, Anton I. Nechaev, Vladimir N. Strelnikov

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

The optimal conditions and concentration ratios of the components are established for obtaining stable inverse emulsion systems of the type water-monomeric phase-surfactant-isooctane, the values of interfacial tension and the particle size of the dispersed phase are determined. The influence of temperature and ionic strength on the stability of inverse emulsions was studied. A copolymer of acrylamide (AA) and the sodium salt of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPSNa) was synthesized by the method of radical copolymerization in inverse emulsion. The kinetics of radical copolymerization was studied, and the composition and structure of the acrylate copolymer were determined. Determination of these parameters will allow to proceed to the second stage of work and obtain a protective shell by further interface polymerization.

Key words: inverse emulsion polymerization, acrylate copolymers, interfacial polymerization, core-shell, Toms effect.

Полимеры акриламида и его производных являются основными компонентами противотурбулентных добавок для буровых растворов на водной основе. Такие высокомолекулярные полимерные добавки используются для снижения гидродинамического сопротивления в турбулентном потоке (эффект Томса [1]), что обеспечивает энергоэффективность процесса бурения нефтегазовых скважин. Снижение сопротивления может достигать 80 % в зависимости от гидродинамических параметров и физико-химических свойств полимеров [2, 3].

Однако при прохождении через насосы, дроссели и клапаны постепенно происходит механическая деградация полимеров [4, 5]. Повреждения и разрывы длинных полимерных цепей неизбежно приводят к потере противотурбулентных свойств. Защитить активный компонент можно путём создания жесткой оболочки, которая обеспечит устойчивость полимера к механической деградации [6].

Для повышения эксплуатационных характеристик противотурбулентных добавок в данной работе предлагается установить закономерности двухэтапной обратно-эмульсионной полимеризации с целью получения структур по типу ядро – защитная оболочка. Первый этап данного исследования заключался в синтезе активного полимерного компонента, так называемого ядра, методом обратной эмульсионной полимеризации AA и АМПСNa. В ходе проведения экспериментальных исследований было установлено, что данному процессу препятствует низкая агрегативная устойчивость обратных мономерных эмульсий. Поэтому,

целью данной работы являлся поиск оптимальных условий и концентрационных параметров получения устойчивых обратных мономерных эмульсий АА и АМПСNa для их дальнейшей полимеризации.

Обратные эмульсионные системы получали с применением высокоскоростного гомогенизатора путем введения водно-мономерной фазы в масляную фазу изооктана при скорости перемешивания до 10000 об/мин.

Стабильность обратных эмульсий оценивалась тремя методами: волюмометрическим – по изменению соотношения начального и конечного объемов эмульсии; методом динамического светорассеяния – по определению диаметра частиц дисперсной фазы и их распределения (ZetaPALS, Brookhaven Inst. Co, USA); а также методом вращающейся капли – по изменению значения межфазного натяжения на границе раздела фаз (SDT, KRUSS GmbH, Germany).

В результате экспериментальных исследований установлено, что оптимальный диапазон объемных соотношений водной и масляной фаз составляет от 33/67 до 60/40. В качестве эмульгатора подобрана смесь ПАВ (полиэтиленгликоль сорбитан моноолеат, сорбитан моноолеат и кальция стеарат) при варьировании общего значения гидрофильно-липофильного баланса от 5,5 до 6,5. Оптимальная концентрация ПАВ составляет 3-5 %. Установлено, что при повышении температуры от 25 до 70 °С происходит увеличение диаметра частиц от 67 до 99 нм, при этом значение межфазного натяжения изменяется от 0,024 до 1,094 мН/м. Повышение ионной силы раствора от 0 до 0,25 моль/л также приводит к изменению размера частиц в диапазоне от 58 до 146 нм.

Таким образом, стабильность полученной акрилатной мономерной системы позволила успешно провести обратную-эмульсионную полимеризацию при температурах до 60 °С и в диапазоне рН среды от 7 до 9, используя маслорастворимый инициатор азобисизобутиронитрил, в герметичном реакторе в бескислородной среде.

Получение эмульсионного сополимера АА-АМПСNa на первом этапе исследования позволило успешно перейти ко второй стадии двухэтапной обратную-эмульсионной полимеризации с целью получения защитной оболочки путем поверхностной полимеризации сополимера АА-АМПСNa со стиролом на границе раздела фаз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90193.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Toms B. A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers //Proc. of In. Cong. On Rheology, 1948. – 1948. – Т. 135.
2. Edomwonyi-Otu L. C., Chinaud M., Angeli P. Effect of drag reducing polymer on horizontal liquid–liquid flows //Experimental Thermal and Fluid Science. – 2015. – Т. 64. – С. 164-174.
3. Abubakar A. et al. Roles of drag reducing polymers in single-and multi-phase flows //Chemical engineering research and design. – 2014. – Т. 92. – №. 11. – С. 2153-2181.
4. Mansour A. M. et al. In-situ rheology and mechanical degradation of EOR polyacrylamide solutions under moderate shear rates //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2014. – Т. 115. – С. 57-65.

5. Al Hashmi A. R. et al. Rheology and mechanical degradation of high-molecular-weight partially hydrolyzed polyacrylamide during flow through capillaries //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2013. – Т. 105. – С. 100-106.
6. Tamsilian Y. et al. Nanostructured particles for controlled polymer release in enhanced oil recovery //Energy Technology. – 2016. – Т. 4. – №. 9. – С. 1035-1046.

Об авторах

Воронина Наталья Сергеевна
аспирант, Пермский федеральный
исследовательский центр Уральского
отделения Российской академии наук,
614990, г. Пермь, ул. Ленина, 13а,
voronina.n@itcras.ru

Нечаев Антон Игоревич
младший научный сотрудник, Пермский
федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии
наук, 614990, г. Пермь, ул. Ленина, 13а,
nechaev.a@itcras.ru

Стрельников Владимир Николаевич
доктор технических наук, член-
корреспондент РАН, Пермский федеральный
исследовательский центр Уральского
отделения Российской академии наук,
614990, г. Пермь, ул. Ленина, 13а,
svn@itcras.ru

About the authors

Natalia Sergeevna Voronina
postgraduate student, 614990, Perm Federal
Research Center Ural Branch Russian Academy
of Sciences, 13a, lenin st., Perm, Russia,
voronina.n@itcras.ru

Anton Igorevich Nechaev
junior researcher, 614990, Perm Federal
Research Center Ural Branch Russian Academy
of Sciences, 13a, lenin st., Perm, Russia,
nechaev.a@itcras.ru

Vladimir Nikolaevich Strelnikov
doctor of technical sciences, corresponding
member of RAS, 614990, Perm Federal
Research Center Ural Branch Russian Academy
of Sciences, 13a, lenin st., Perm, Russia,
svn@itcras.ru

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА АНОДИРОВАННОМ MnSi-ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Вотинов И.С., Никонова А.В., Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Изучены кинетические закономерности реакции выделения водорода на неанодированном и анодированном MnSi-электродом в растворе 0,5 М H₂SO₄. Установлено влияние состава и толщины оксидной пленки на кинетику выделения водорода на MnSi.

Ключевые слова: силицид марганца MnSi, реакция выделения водорода, анодирование, сернокислый электролит.

CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON ANODIZED MnSi-ELECTRODE IN SULFURIC ACID SOLUTION

Votinov I.S., Nikonova A.V., Polkovnikov I.S., Panteleeva V.V., Shein A.B.

Perm State University, Perm, Russia

The kinetic regularities of the hydrogen evolution reaction on the non-anodized and anodized MnSi electrode in a solution of 0.5 M H₂SO₄ were studied. The effect of the composition and thickness of the oxide film on the kinetics of hydrogen evolution on MnSi was established.

Keywords: manganese silicide MnSi, hydrogen evolution reaction, anodization, sulfuric acid solution.

Реакция электрохимического образования водорода относится к электрокаталитическим процессам, скорость которых в значительной степени зависит от природы, структуры материала электрода, состояния его поверхности [1, 2]. Исследование реакции выделения водорода (р.в.в.) на силицидах переходных металлов показало, что силициды в зависимости от природы и концентрации металла и кремния в соединении, pH и состава среды могут характеризоваться меньшим или большим по сравнению с соответствующими чистыми металлами перенапряжением выделения водорода [3-7]. В кислых средах повышенные значения перенапряжения выделения водорода на силицидах могут быть обусловлены влиянием на кинетику р.в.в. тонкой диэлектрической поверхностной пленки диоксида кремния ($\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = -0,857 \text{ В}$), который является устойчивым в кислых средах при невысоких катодных поляризациях.

Целью настоящей работы является установление кинетики и механизма реакции выделения водорода на моносилициде марганца (MnSi) в растворе серной кислоты, определение влияния состава и толщины оксидной пленки на кинетические закономерности р.в.в. на MnSi.

Катодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ приведены на рис.1. Поляризационная кривая неанодированного электрода имеет два тафелевских участка с наклонами 0,18 В при E от -0,43 до -0,52 В (ст.в.э.) и 0,15 В при E от -0,55 до -0,73 В (табл.). Постоянная a в уравнении Тафеля для MnSi на первом участке равна 1,38 В, на втором участке – 1,29 В, то есть моносилцид марганца в серноокислом электролите относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода.

Катодные кривые анодированного при потенциалах 0,2 и 0,7 В (потенциал анодирования E_f) анодной потенциостатической кривой в растворе 0,5 М H₂SO₄ (рис.2) MnSi-электрода не линейны; их наклон уменьшается с ростом катодной поляризации (рис.1). Катодные кривые анодированного при потенциалах 1,3 и 1,7 В электрода характеризуются наличием линейного участка в области потенциалов от -0,46 до -0,70 В (табл.); при $E < -0,7$ В отмечается снижение наклона с ростом катодной поляризации.

Анодирование MnSi-электрода приводит к снижению скорости р.в.в. (рис.1). При этом плотность катодного тока на анодированном при потенциалах 1,3 и 1,7 В электроде принимает близкие значения, и эти значения являются промежуточными между величинами i для анодированного при потенциалах 0,2 и 0,7 В электрода.

Изменение кинетических закономерностей р.в.в. на анодированном при различных потенциалах силициде марганца связано с изменением состава, величины и характера проводимости поверхностных оксидных пленок. Формирование на поверхности MnSi-электрода оксидной пленки, состоящей преимущественно из диоксида кремния при $E \leq 0,9$ В и смешанного оксида MnO_x + SiO₂ при $E > 0,9$ В, по-видимому, обуславливает изменение кинетики и, вероятно, механизма р.в.в. на анодированном при различных E_f силициде (рис.1).

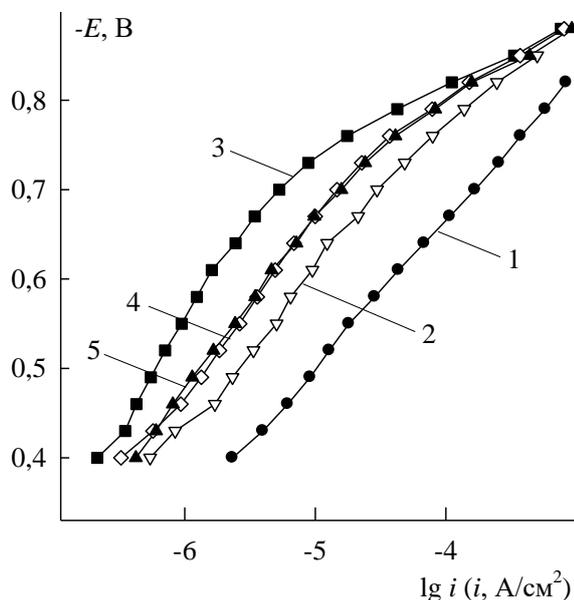


Рис.1. Катодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ при E_f , В: 1 – без анодирования; 2 – 0,2; 3 – 0,7; 4 – 1,3; 5 – 1,7

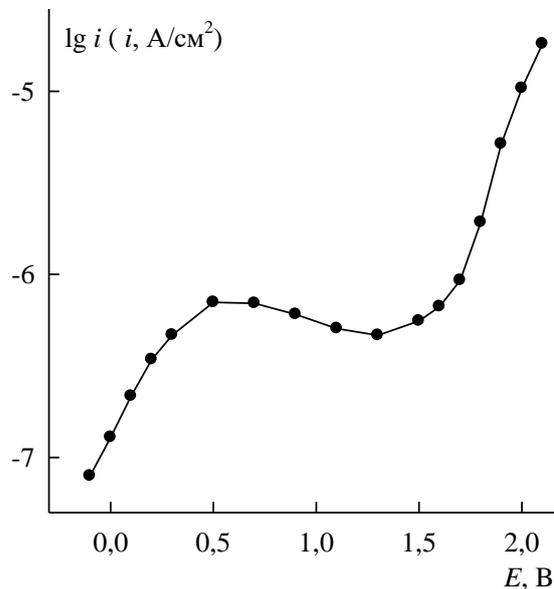


Рис.2. Анодная потенциостатическая кривая MnSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄

Таблица

Кинетические параметры р.в.в. на MnSi-электроде в 0,5 М H₂SO₄

Анодирование при E_f , В	$-E$, В	$-\eta$, В при $i = 1 \text{ А/см}^2$	$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_{\lg c_{H^+}}$, В
без анодирования	0,43-0,52	1,38	0,18
	0,55-0,73	1,29	0,15
1,3	0,46-0,70	1,69	0,20
1,7	0,46-0,70	1,58	0,18

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Ленинград: Химия, 1981. 424 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Москва: Высшая школа, 1984. 519 с.
3. Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J.J. Electrochemical behavior of nickel compounds // Electrochem. Soc. 1964. Vol. 111, iss. 3. P. 270-278.
4. Vijn A.K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. Vol. 15, iss. 11. P. 789-794.
5. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 164. P. 260-266.
6. Шеин А.Б., Кичигин В.И., Пантелеева В.В. Исследование электрокаталитической активности ряда металлоподобных и интерметаллических соединений в реакции выделения водорода и разработка способов ее повышения // Вестник Пермского научного центра УрО РАН. 2017. N 2. С. 96-100.
7. Пантелеева В.В., Вотинов И.С., Полковников И.С., Шеин А.Б. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислом электролите // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. N 3. С. 432-440.

Об авторах

Вотинов Илья Сергеевич
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ilya.votinov.1997@mail.ru

Никонова Анастасия Викторовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, 89028384481na@gmail.com

About the authors

Ilya Sergeevich Votinov
master student, 614990, Perm State University,
15, Bukireva, Perm, Russia,
ilya.votinov.1997@mail.ru

Anastasia Viktorovna Nikonova
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
89028384481na@gmail.com

Полковников Игорь Сергеевич
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, igorpolkovnikov@mail.ru

Igor Sergeevich Polkovnikov
graduate student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
igorpolkovnikov@mail.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, vikpant@mail.ru

Victoria Vyacheslavovna Panteleeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, vikpant@mail.ru

Шеин Анатолий Борисович
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, ashein@psu.ru

Anatoly Borisovich Shein
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, ashein@psu.ru

УДК 666.3.015

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГЛИНЫ КАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Паршуков А.М., Миронова А.А., Мокрушин И.Г, Красновских М.П. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Рост антропогенного воздействия на компоненты окружающей среды указывает на необходимость изучения и разработки методов утилизации техногенных отходов путем использования их в качестве сырья производственном цикле. Одним из таких экономически выгодных направлений может стать использования карбонатных отходов цветной металлургии. Исследовано термическое поведение шихт с добавлением карбонатов кальция, стронция и их смесей. Проведен синхронный термический анализа шихт и исходных компонентов, а также рентгенофазовый анализ полученной керамики. Рассмотрены фазовые превращения в процессе обжига, обсуждается возможность применения отхода при получении керамики из глины Каменского месторождения.

Ключевые слова: Керамика, карбонат стронция, карбонат кальция, техногенные отходы, СТА, РФА.

CARBONATE WASTE APPLICATION IN PRODUCING CERAMIC USING CLAY OF KAMENSKOE DEPOSIT

Aleksandr M. Parshukov, Anastasia A. Mironova, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh
Perm State University, Perm, Russia

The anthropogenic impact on environment indicates the need to study and develop methods for utilizing industrial wastes by using them as raw materials in the production cycle. One of such economically profitable directions may be the use of carbonate waste from non-ferrous metallurgy. The thermal behavior of the blends with the addition of calcium carbonates, strontium and their mixtures was investigated. A synchronous thermal analysis of the blends and initial components, as well as x-ray phase analysis of the obtained ceramics, was carried out. The phase transformations in the firing process are considered, the possibility of using waste in obtaining ceramics from clay of the Kamensky deposit is discussed.

Keywords: Ceramics, strontium carbonate, calcium carbonate, industrial waste, STA, XRF.

В условиях постоянно возрастающей техногенной нагрузки на окружающую среду все актуальнее становятся задачи поиска способов безотходного производства и исследование возможных путей возвращения отходов в производственный цикл, когда они используются как вторичное сырье или же являются одним из исходных компонентов при изготовлении различных материалов и изделий [1]. К одному из таких перспективных направлений использования техногенных отходов можно отнести их введение в состав керамических масс для изготовления кирпича.

Карбонат кальция в виде мела также давно используется в качестве одного из сырьевых компонентов для керамических производств, в том числе и при получении светлого кирпича из глины Каменского месторождения

Чистый карбонат стронция находит разнообразное применение в различных отраслях химического производства, в том числе и при получении керамических изделий [2-5]. Он входит в состав некоторых глазуревых материалов, которые улучшают механическую прочность изделия, применяются в разработке высокотемпературных керамических материалов с высоким значением электросопротивления, также известно его использование в медицине.

Анализируемые нами отходы представляют практический интерес. В составе керамических масс при обжиге изделий они могут выполнять функции отошителей, плавней, пигментов и способствовать формированию новых кристаллических фаз, и непосредственно в производстве строительных керамических материалов ранее практически не применялись [6].

Рассматривались керамические массы на основе глины Каменского месторождения с добавлениями мела (CaCO_3), карбоната стронция (SrCO_3) и отхода обогащения цветных металлов – кек, содержащий карбонат кальция и карбонат стронция.

Термическое поведение образцов, физико-химические превращения анализировались на приборе синхронного термического анализа Netsch STA449 F1 Jupiter совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos (далее СТА). Качественный и количественный

минералогический состав кристаллической фазы определялся на рентгеновской дифрактометрической системе Bruker AXS D8 Advance (далее РФА).

Проведены исследования всех исходных компонентов: глины, мела, карбоната стронция, речного песка, кека. Состав последнего по СТА 2,3% H₂O, 57,3% CaCO₃, 32,6% SrCO₃.

Было изготовлено и исследовано 7 шихт с различными процентными содержаниями карбонатов.

Таблица 1.

Состав исследуемых шихт

Шихта	Состав, %				
	Глина	Речной песок	SrCO ₃	CaCO ₃	КЕК
0	88	12	-	-	-
1	70,4	9,6	-	20	-
2	70,4	9,6	5	15	-
3	70,4	9,6	10	10	-
4	70,4	9,6	15	5	-
5	70,4	9,6	20	-	-
6	70,4	9,6	-	-	20

Данные термического анализа (ДСК) исследуемых шихт, демонстрирующие температуры, при которых происходит распад кристаллических решеток составляющих глины, диссоциация карбонатов и последующее минералообразование, представлены на рисунке 1.

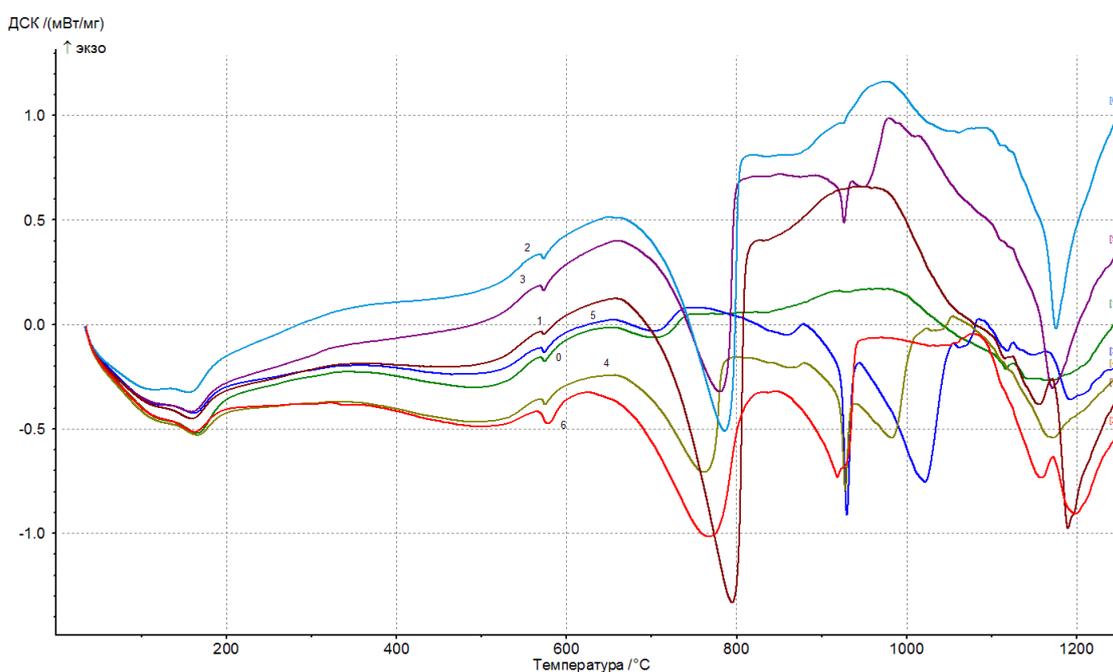


Рисунок 1. Данные термического анализа (ДСК) шихт

В лабораторных условиях осуществлялся подбор состава исходных компонентов, влажности сырьевой смеси, режима формования, а также сушки и обжига керамических изделий. Образцы были подвергнуты обжигу согласно производственному регламенту ООО «ПКК «На Закаменной», в результате чего получены керамические черепки разного состава.

Образцы с содержанием карбонатов кальция и стронция, добавки КЕК					Образцы
№ п/п	Шихта	CaCO ₃	SrCO ₃	КЕК	
1	100				
2	80	20			
3	80	15	5		
4	80	10	10		
5	80	5	15		
6	80		20		
7	80			20	

Рисунок 2. Образцы керамики с содержанием карбонатов кальция и стронция.

Для исследования процессов минералообразования и выявления закономерностей фазовых превращений при сушке и обжиге был определен фазовый состав полученных образцов керамики.

Таблица 2.

Состав керамических черепков по данным РФА

Фазы		Керамические изделия №						
Название	Формула	0	1	2	3	4	5	6
Кварц	SiO ₂	46,8	25,7	27,7	28,7	30,4	34,4	36,5
Волластонит	Ca _{2,87} Fe _{0,13} (SiO ₃) ₃	1,8	17,4	12,2	9,4	5,8	6,5	9,5
Анорит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	46,3	26,7	16,3	26,0	29,3	19,1	33,2
Геленит	Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	1,5	1,2	1,6	1,3	3,0	0,7	-
Диопсид	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	2,6	23,9	17,7	12,0	11,5	9,8	8,5
Гётит	FeO(OH)	1,0	1,9	0,3	0,8	0,8	2,5	1,8
Стронций алюмосиликат	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	-	-	3,4	4,5	11,4	16,0	10,4
Стронцианит	SrCO ₃	-	-	1,0	0,9	1,5	0,4	-
Фатерит	CaCO ₃	-	3,3	1,6	1,6	3,8	-	-
Силикат стронция	SrSiO ₃	-	-	-	-	-	8,0	-

Можно отметить, что при добавлении карбонатных составляющих в готовом черепке уменьшается количество диоксида кремния, который, вероятно, расходуется на образование новых минеральных фаз (диопсид, волластонит). Кроме того, с добавлением в состав шихты карбоната стронция наблюдается образование стронцийсодержащих минеральных фаз. Мелкодисперсные отходы, содержащие карбонаты кальция и стронция от производства могут быть использованы в керамических массах при производстве кирпича. При их добавлении в состав шихты отмечается образование диопсидовой фазы и волластонита в готовой керамике, данные минералы могут армировать структуру изделия и обеспечивать

повышение прочностных свойств. Образовавшийся в результате обжига керамики алюмосиликат стронция может повышать огнеупорность получаемого строительного материала. Помимо этого, добавление стронцийсодержащего отхода позволяет расширить цветовую гамму изготавливаемой керамики.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Салахов А.М., Морозов В.П., Лис О.Н., Пасынков М.С. Керамические материалы из легкоплавких глин, модифицированных промышленными отходами предприятий нефтехимического комплекса // Строительные материалы. 2016. №12. С. 46-51.
2. Гайворонская А. В., Прилипко Ю. С. Особенности спекания стронцийсодержащей пьезокерамики // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса. – 2017. – С. 331-333.
3. Кабиров Ю. В., Гавриляченко В.Г., Кленушкин А.А., Чебанова Е.В. Гексаферрит стронция соединение с колоссальной диэлектрической проницаемостью //Инженерный вестник Дона. 2014. Т. 30. №. 2.
4. Amir Abbas Nourbakhsh, Mohsen Noorbakhsh, Marzieh Nourbakhsh, Mehrdad Shaygan, Kenneth J. D. Mackenzie. The effect of nano sized SrFe₁₂O₁₉ additions on the magnetic properties of chromium-doped strontium-hexaferrite ceramics // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2011. Vol. 22. №. 9. pp. 1297-1302.
5. Meadowcroft D. B., Meier P. G., Warren A. C. Hot ceramic electrodes for open-cycle MHD power generation // Energy Conversion. 1972. Vol. 12. №. 4. pp. 145-147.
6. Скрипникова Н.К., Тогидний М.Л., Лапова Т.В. Зубкова О.А. Стеновые керамические изделия с использованием карбонатных отходов. // Вестник ТГАСУ. 2013. № 3. С. 214-219.

Об авторах

Паршуков Александр Михайлович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, parshukov_oboi@list.ru

Миронова Анастасия Андреевна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, milissochka@mail.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

About the authors

Alexandr Mikhailovich Parshukov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, parshukov_oboi@list.ru

Anastasia Andreevna Mironva
assistant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, milissochka@mail.ru

Ivan Gennaydevich Mokrushin
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
krasnovskih@yandex.ru

УДК 504.064.47 + 691.175

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЯЧЕИСТОГО СИЛИКАТНОГО МАТЕРИАЛА

Паршуков А.М., Мокрушин И.Г., Красновских М.П. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
Исследована возможность переработки отходов кремнийсодержащих полимеров в ресурс для получения ячеистой силикатной керамики. Проведен синхронный термический анализ образцов полимера. Определено, что зольный остаток, полученный при горении резины в обычной атмосфере, представляет собой аморфный кремнезем, на основе которого получены образцы теплоизоляционного материала.

Ключевые слова: силиконовые полимерные материалы, кремний, пиролиз, силикатный материал, синхронный термический анализ.

WASTE OF SILICON-CONTAINING POLYMERS USE FOR PRODUCING CELLULAR SILICATE MATERIAL

*Aleksandr M. Parshukov, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh
Perm State University, Perm, Russia*

The possibility of processing waste silicon-containing polymers into a resource to obtain cellular silicate ceramics is investigated. A synchronous thermal analysis of polymer samples was carried out. It was determined that the ash residue obtained by burning rubber in a normal atmosphere is an amorphous silica, on the basis of which a heat-insulating material is obtained.

Keywords: silicone polymer materials, silicon, pyrolysis, silicate material, synchronous thermal analysis.

Высокая ресурсоемкость производства кремнийсодержащего каучука, резиновых смесей и эластомерных материалов требует осмысленного поиска возможностей использования ресурсного потенциала этих материалов по завершению использования. [1, 2]. Основные способы вторичной переработки полимеров сводятся к сортировке, очистке, измельчению, частичной или полной деструкции отходов, их сжиганию. Однако, сжигание полимеров

исключает использование материального потенциала отходов, поэтому представляется целесообразным при переработке отходов пластиков вовлекать их материальный ресурс в производственную систему и использовать его для получения новых продуктов.

Кремний в полимерных материалах, как правило, находится в двух вариантах: кремнийорганические соединения силоксанового типа либо наполнитель в форме – диоксид кремния. При горении в достаточном количестве кислорода оба варианта будут приводить к наличию в зольном остатке оксида кремния.

Интересной для исследования стала возможность повторного использования всего потенциала материала кремнийсодержащих отходов, как углеродной, так и кремниевой части.

Термическое поведение образцов полимеров анализировалось на приборе синхронного термического анализа (одновременная фиксация кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) Netsch STA449 F1 Jupiter совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aëolos. Нагревание образцов проводится с постоянной скоростью (20 К/мин) в динамической инертной (аргон) и воздушной атмосфере (40 мл/мин), доступные температурные границы экспериментов 45-1000°C, вакуумирование печи с образцом перед анализом проводилось при необходимости, материал тигля – платина, выполнялась калибровка по реперным веществам, коррекция базовой линии по методике, поставляемой с прибором.

Исследование фазового состава зольного остатка и полученных силикатных ячеистых материалов проводилось на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, снимки образующегося материала получены на сканирующем электронном микроскопе S-3400 Hitachi.

Результаты синхронного термического анализа образца силиконовой резины в воздушной атмосфере представлены на рисунке 1.

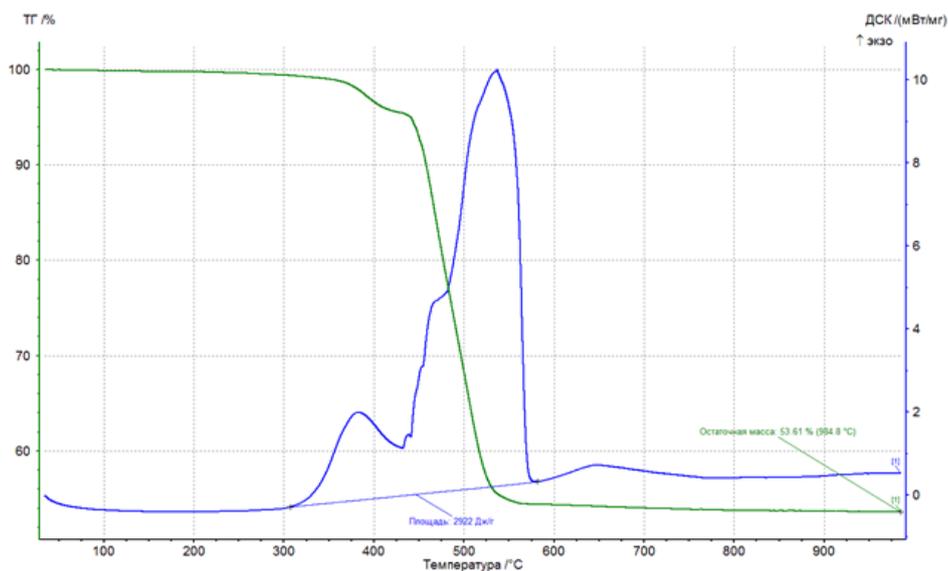


Рисунок 1. Термограммы окислительного пиролиза образца силиконовой резины

Выделяющаяся при окислении органической части полимера энергия составляет 2,9 МДж/кг, при этом потеря массы во время данного процесса составляет >45 масс.%.

Как и ожидалось, в процессе окисления полимера образуется большое количество зольного остатка, более 50%. Проведен его рентгенофазовый анализ, результаты подтверждают, что

зольный остаток, полученный при горении в обычной атмосфере, представляет собой аморфный кремнезем.

Золу после сжигания силиконовой резины, содержащую диоксид кремния и углерод, смешивали с раствором гидроксида натрия. При температурах термопластичности стекла водяной пар может активно окислять углерод путем реакции паровой конверсии [3]. Таким образом, присутствие углерода в диоксиде кремния способствует повышению газообразования внутри материала в процессе термической обработки.

Для определения структуры полученных образцов силикатного материала проведена сканирующая электронная микроскопия (рисунок 2).

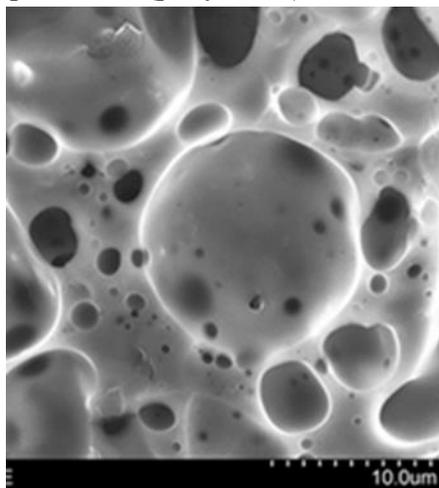


Рисунок 2. Микрофотография полученного материала

Полученный продукт может быть использован как строительный материал, для создания облегченных теплоизоляционных конструкций. Стоит отметить, что при термической утилизации полимерных материалов, содержащих кремний, возможно извлечение как энергетического потенциала отработанного полимерного материала в результате окисления органической составляющей для сжигания отходов и нагрева реактора термической переработки, так и использование остатка после окисления, представляющего собой аморфный оксид кремния, в ресурсном цикле путем получения из него ячеистого силикатного материала, применимого в качестве теплоизоляции.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Тарамасова Д.Р., Рахматуллина А.П. Продукт деструкции отходов резинотехнических силоксановых изделий - полифункциональная добавка для силоксановых резин. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. №2. С. 41-44.
2. Патент РФ № 2412219. Способ переработки полисилоксановых резиносодержащих отходов. Войлошников В.М., Шмелёв И.Г., Каримова Д.Р., Бюлл. № 2, 2011.
3. Я. И. Вайсман, А. А. Кетов, Ю. А. Кетов, Р. А. Молочко. Эффект окисления углерода парами воды при гидратном механизме газообразования при получении ячеистого стекла // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 3- С. 118 - 121.

Об авторах

Паршуков Александр Михайлович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, parshukov_oboi@list.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskih@yandex.ru

About the authors

Alexandr Mikhailovich Parshukov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, parshukov_oboi@list.ru

Ivan Gennaydevich Mokrushin
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, mig@psu.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
krasnovskih@yandex.ru

УДК 666.3.015

ДОЛОМИТ КАК ПИГМЕНТНОЕ СЫРЬЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА ПКК «НА ЗАКАМЕННОЙ»

Паршуков А.М., Имайкин А.Р., Мокрушин И. Г., Красновских М. П. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Российская Федерация

Обсуждается возможность использования доломита в качестве окрашивающей добавки при получении светлой стеновой керамики. Проведены синхронный термический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный, электронно-микроскопический анализы сырья, смесей и готовой керамики. Рассмотрены условия получения окрашенных керамических изделий. Проведены испытания в производстве.

Ключевые слова: керамический кирпич, доломит, керамика, синхронный термический анализ, рентгенофазовый анализ.

DOLOMITE AS PIGMENT RAW MATERIAL IN THE PRODUCTION OF CERAMIC BRICK AT LLC «NA ZAKAMENAYA»

Aleksandr M Parshukov, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh
1 Perm State University, Perm, Russia

The use of dolomite as a coloring additive in obtaining light facing bricks is being investigated. The synchronous thermal, X-ray phase, X-ray fluorescence, electron-microscopic analyzes of raw materials, blends and finished ceramics were carried out. The conditions for obtaining painted ceramic products are considered. Results are tested in production of ceramic bricks.

Keywords: ceramic brick, dolomite, ceramics, synchronous thermal analysis, x-ray phase analysis.

Доломит — природный минерал, относящийся к классу карбонатов, химического состава $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — применяется в качестве самостоятельного строительного материала достаточно давно. Однако детальное исследование возможности применения доломита и смесей доломита и мела в качестве пигментов керамического кирпича не проводилось ранее [1-6].

Представляло интерес исследовать применимость доломита в качестве заменителя мела минерального происхождения при производстве светлого кирпича из глины Каменского месторождения и определения технической характеристики полученных образцов.

По данным детальной разведки по своему геологическому положению Каменское месторождение приурочено к делювиальным, элювиально-делювиальным, элювиальным отложениям, образовавшимся по породам шешминской свиты уфимского яруса нижнего (приуральского) отдела пермской системы. Глины умеренно и среднепластичные с выдержанными качественными показателями.

Входе работы в качестве пигмента для получения керамического кирпича использовались мел и доломит как отдельно, так и в сочетании. Состав применяемой шихты подбирался на основе литературных данных и заводских стандартов ООО «ПКК на Закаменной». Из шихты светлого керамического кирпича (72%вес глины Каменского месторождения, 8% вес речного песка, 20% вес мела, 0% доломита — 72/8/20/0) заменой мела получили четыре доломитсодержащих состава — с последовательным весовым содержанием доломита 5, 10, 15, 20%.

Первоначально проведены исследования всех исходных компонентов: глины, мела, доломита, речного песка. Качественный и количественный минералогический состав кристаллической фазы определялся на рентгеновской дифрактометрической системе Bruker AXS D8 Advance (далее РФА). Данные о характере исходных и образующихся структур дополнялись с помощью сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-6390LV с приставками для локального микроанализа: энергодисперсионным спектрометром (EDS) и волновым спектрометром (WDS) OxfordInstruments (далее СЭМ и РФЛА). Термическое поведение образцов, физико-химические превращения анализировались на приборе синхронного термического анализа Netsch STA449 F1 Jupiter совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos (далее СТА).

Таблица 1.

Данные рентгенофазового анализа глины Каменского месторождения

Название	Формула	%
Кварц	SiO ₂	59,9
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	22,3
Иллит	(K _{0.74} Ca _{0.02} Na _{0.01})(Al _{1.35} Mg _{0.4} Fe _{0.28}) (Si _{3.64} Al _{0.36}) O ₁₀ (OH) ₂	9,6
Монтмориллонит	(Ca, Na) _{0.3} Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *xH ₂ O	4,9
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3,3

Составы шихт, взятые для исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Составы исследуемых шихт

Шихта	Глина, %	Песок, %	Мел, %	Доломит, %
1	72	8	20	0
2	72	8	15	5
3	72	8	10	10
4	72	8	5	15
5	72	8	0	20

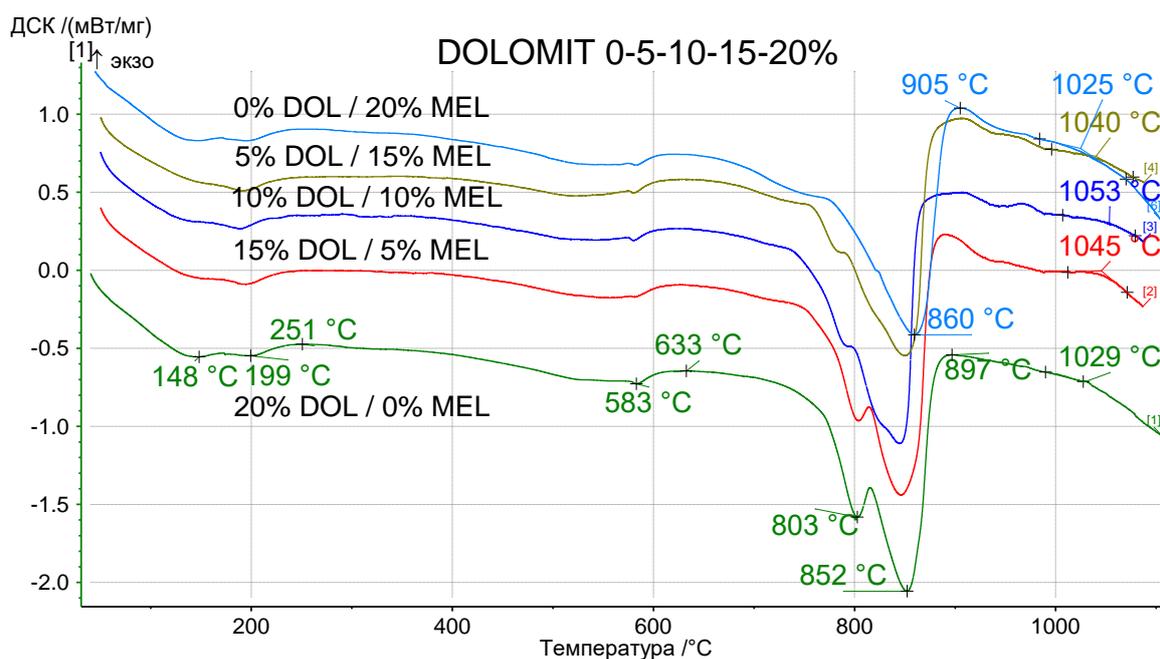


Рисунок 1. Термограммы (ДСК) шихт различного состава

Подбор концентрации доломита для дальнейших исследований проводился методом СТА шихт и на основе глины Каменского месторождения с разным содержанием доломита и мела. Кривые ДСК для составов приведены на рисунке 1.

По данным СТА можно сказать, что по мере понижения содержания мела в шихте (и увеличения содержания доломита) увеличивается температура диссоциации карбонатной части. Термическим анализом доказано, что химические процессы минералообразования в системах с добавками доломита проходят в тех же интервалах температур, что и при

получении кирпича из шихты с мелом. Однако стадия генерации полупродуктов проходит при более низких температурах, что должно быть учтено при производстве.

Для исследования процессов фазообразования, протекающих при обжиге, был проведен рентгенофазовый анализ керамики, полученной из следующих составов (таблица 3):

Таблица 3.

Данные рентгенофазового анализа образцов полученной керамики

Название	Формула	Без добавок	Доломит, 20%	Мел, 20%
Кварц	SiO_2	60,5	41	36,5
Волластонит и железистый	$\text{Ca}_{2,87}\text{Fe}_{0,13}(\text{SiO}_3)_3$	-	6	13,5
Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	1,0	4	6,0
Диопсид	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	7,0	14	22,0
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	28,5	30	21,0
Гётит	$\text{FeO}(\text{OH})$	1,0	1	1,0
Гематит	Fe_2O_3	1,0	1	-
Оксид магния	MgO	-	3	-



Рисунок 2. Кирпич с добавкой доломита, полученный при опытной партии на производстве (слева)

Обнаружено, что в процессе обжига кирпича с доломитной добавкой образуются волластонит, геленит, диопсид, анортит, гетит, гематит, оксид магния с одновременным уменьшением содержания кварца.

На основании вышеприведенных результатов СТА и РФА для тестирования на производстве принято решение применить состав с содержанием мела и доломита 50:50.

Параметры формования, сушки и обжига кирпича с доломитом не отличались от регламентных. После обжига кирпич с добавкой доломита по цвету отличался от эталонного светлого кирпича, имел кремовый оттенок. Отделом технического контроля цвет черепка был аттестован как «Осенний лист».

В ходе работы теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность использования доломита в качестве осветляющего пигмента при производстве светлого керамического кирпича. Доломит участвует в формировании многокомпонентных систем сходных по свойствам с системами карбоната кальция, на основе которых возможно получение керамики.

Установлено, что при повышении концентрации доломита увеличивается количество выделяемой воды на первой стадии, увеличивается количество выделяемого углекислого газа на третьей стадии. Это влечет за собой увеличение времени сушки формованных изделий, повышенную усадку и появление трещин и должно быть учтено при планировании производства на новом сырье.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Закревская Л.В., Коробов М.А., Гавриленко А.А., Любин П.А. Уменьшение себестоимости сырьевой смеси для производства силикатного кирпича с использованием отходов добычи доломита// Современная наука: Актуальные проблемы и пути их решения. 2016.№1 С.21-24.
2. Сутула И.Г., Маноха А.М., Гущина Е.Н. Энергоэффективные материалы на основе каустического доломита. Ползуновский вестник. 2010. №3. С. 106-108.
3. Салахов А.М., Тагиров Л.Р. Структурообразование керамики из глин, формирующих при обжиге различные минеральные фазы//Строительные материалы. 2015. №8. С.68-76.
4. Арютина В.П., Камалова З.А., Дьячков И.В., Егорова Н.Г., Войнова Т.И. Природные пигменты разного типа из местного сырья //Строительные технологии и материалы. Известия КГАСА, 2004. №1. С.51-53.
5. Боляк В.И., Зубехин А.П., Яценко Н.Д. Физико-химические основы формирования фазового состава, структуры и свойств керамического кирпича//Строительные материалы оборудование технологии XXI века. 2011. №1 С.18-20.
6. Тарчигина Н.Ф., Фомилева Т.В., Галкина Ю.М. Исследование влияния химического состава глины на качество готовой керамической продукции//Строительные материалы оборудование технологии XXI века. 2012. №6. С.25-29.
7. Федосеева Г.Р., Салахов А.М., Нафиков Р.М., Хацринов А.И. Влияние карбонат содержащих пород на свойства керамических материалов. // Вестник технологического университета. 2010. Т.8. С.225-231.

Об авторах

Паршуков Александр Михайлович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, parshukov_oboi@list.ru

Имайкин Андрей Альбертович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, tip@safebox.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

About the authors

Aleksandr Mikhailovich Parshukov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, parshukov_oboi@list.ru

Imaykin Andrey Albertovich
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, tip@safebox.ru

Ivan Gennad'evich Mokrushin
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
krasnovskih@yandex.ru

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ РЕЗИНЫ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В БУРОВОМ РАСТВОРЕ

Басова О.В., Медведева Н.А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследовано влияние бурового раствора на степень набухания резины различных марок: РТД-1, РТД-2, Крайбург-1, Крайбург-2 и резина китайского производства. Данные марки резин применяются для комплектации забойных двигателей. Выявлено, что буровой раствор на углеводородной основе оказывает влияние на процесс набухания для каждого из данных типов исследуемых образцов. Гравиметрические испытания показали, что образцы из резины марки Крайбург-1 при контакте с рабочей жидкостью, а именно буровым раствором, обладают меньшей устойчивостью к воздействию данной среды, чем образцы остальных марок. Образцы прямоугольной формы из китайской резины неизвестной марки обладают наибольшей устойчивостью к воздействию бурового раствора.

Ключевые слова: резина, буровой раствор, набухание

THE RESEARCH DEGREE OF SWELLING OF RUBBER AT A LONG-TIME EXPOSURE IN A DRILLING MUD

Olga V. Basova, Natalya A. Medvedeva

Perm State University, Perm, Russia

The effect of drilling mud on the degree of swelling of rubber of various brands: RTD-1, RTD-2, Krayburg-1, Krayburg-2, and rubber made in China was investigated. These brands of rubbers are used to complete downhole motors. It is revealed that hydrocarbon-based drilling mud effects the swelling process for each of these types of test samples. Gravimetric tests showed, that samples made of rubber of the Krayburg-1 brand in contacts with the fluid mixture, namely drilling mud, are less resistant to this environment than samples of other grades. Samples of rectangular shape from Chinese rubber of an unknown brand have the highest resistance to drilling mud.

Key words: rubber, drilling mud, swelling

Набухание в жидкостях является одним из характерных свойств высокомолекулярных соединений. Изменение свойств резин при набухании связано с диффузией – проникновением молекул жидкости в межмолекулярные пространства каучука и ослаблением его межмолекулярных связей. Физические изменения резины сопровождаются и химическими изменениями, так как после набухания резина более подвержена воздействию атмосферного кислорода. Набухание резин в жидкостях имеет ограниченный характер. Компоненты резиновых смесей существенно влияют на устойчивость резин к набуханию [1].

Целью данной работы является установление влияния бурового раствора на углеводородной основе на степень набухания резинотехнических изделий, используемых при изготовлении статоров винтовых забойных двигателей (ВЗД).

Изменение массы после воздействия жидких агрессивных сред определяли по ГОСТ 9.030–74 [2]. Сущность метода заключается в том, что недеформированные стандартные образцы резин подвергали воздействию жидкой агрессивной среды при заданной температуре и времени выдержки. Затем определяли степень их набухания по изменению массы образцов на воздухе и в буровом растворе. Образцы взвешивали на аналитических весах ЛВ 210-А по ГОСТ 24104-80 класса точности 2 с допускаемой погрешностью взвешивания $\pm 0,001$ г [3].

Исследования проводили на резинах различных марок: РТД-1, РТД-2, Крайбург-1, Крайбург-2 и резина китайского производства, неизвестной торговой марки. Состав резин не анонсируется. Для каждой марки были взяты несколько образцов прямоугольной формы с размерами примерно $15 \times 5 \times 3 \pm 0,2$ мм и массой в диапазоне 0,1...0,3 г.

В качестве рабочей жидкости использовался буровой раствор на углеводородной основе плотностью $1,50$ г/см³. Рецепт борового раствора: Масло синтетическое – 600 литров/м³ (60% об.); солевой раствор CaCl₂ плотностью $1,32$ г/см³ – 200 литров/м³ – (20% об.) (состоит данный рассол из воды – 180 литров и 77 кг CaCl₂); карбонат кальция, мел – 170 кг/м³ (7% об.); барит – 530 кг/м³ (13% об.). Таким образом, буровой раствор состоит на 60% из масла, на 20% из минерализованной воды и на 20% из твердой фазы низкой абразивности (не песок).

Каждый исследуемый прямоугольный образец резины перед проведением эксперимента был тщательно осмотрен. Для проведения эксперимента использовали образцы, не имеющие дефектов и повреждений. Поверхность отобранных для испытания образцов очищалась этиловым спиртом и протиралась сухой тканью.

Набухание резиновых образцов в буровом растворе осуществлялось в герметичных контейнерах объемом 200 мл. В каждый герметичный контейнер помещался один образец, таким образом, чтобы он не касался стенок и дна контейнера. Образцы заливались буровым раствором при соотношении объемов жидкости и образца 20:1. Температура эксперимента 25 ± 1 °С.

За результат испытаний принималось среднее арифметическое значение показателя, вычисленное из результатов испытаний не менее трех образцов. Изменение массы образца в процентах вычисляется по формуле:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где m_1 и m_2 – масса образца резины в воздухе до набухания и после набухания, г.

По результатам проведенных исследований построены диаграммы степени набухания образцов от продолжительности экспозиции в буровом растворе

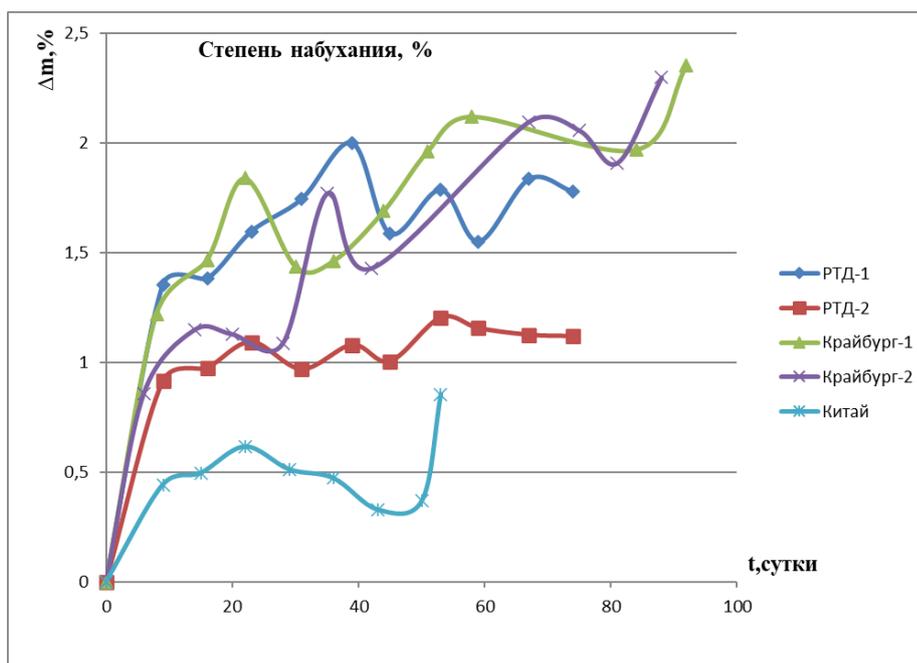


Рис.1. Диаграмма степени набухания образцов резины марок РТД-1, РТД-2, Крайбург-1, Крайбург-2, Китай в буровом растворе.

Для всех проведенных экспериментов было отмечено увеличение массы образцов во времени при их длительном нахождении в буровом растворе. Это объясняется расширением образцов резины и наполнением его пор средой, в которой производилась выдержка. Для всех типов резин наблюдается незначительное увеличение массы в пределах от 0,3...2,3 %.

Анализ данных, приведенных на рис.1, показывает, что с самого начала наиболее активно набухают резины марок РТД-1 и Крайбург-1. Видно, что по истечении первых 9 суток изменение массы составляет около 1,2...1,3 %. Далее для обеих марок резин имеет место повышение показателя изменения массы до 2,00 % и 1,84 % соответственно. В дальнейшем для резины марки РТД-1 наблюдается снижение показателей на 45 сутки. Судя по углу наклона кривой для образцов китайского производства (условно названные "Китай"), процесс набухания резины этой марки характеризуется меньшей скоростью. Также эти образцы резины обладают наименьшими изменениями массы. Образцы резины марки Крайбург-2 с точки зрения динамики изменения массы, вызванной воздействием рабочей жидкости (буровым раствором) ведет себя аналогично образцам резины Крайбург-1, но отличаются меньшими значениями максимального изменения массы. Процесс набухания резины марки РТД-2 обладает меньшей скоростью в сравнении с резинами марок РТД-1, Крайбург-1 и Крайбург-2, а состояние образцов в последующем периоде (участок в диапазоне 9...74 сут.) можно характеризовать как "равновесное набухание".

В результате проведенных экспериментальных исследований выявлено, что буровой раствор на углеводородной основе оказывает влияние на процесс набухания для каждого из данных типов исследуемых образцов. На основании гравиметрических испытаний установлено, что образцы из резины марки Крайбург-1 при контакте с буровым раствором, обладают меньшей устойчивостью к воздействию среды, чем образцы остальных марок.

Образцы прямоугольной формы из китайской резины неизвестной марки обладают наибольшей устойчивостью к воздействию бурового раствора в исследуемом временном диапазоне.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Бергштейн Л.А. Лабораторный практикум по технологии резины: Учеб.пособие для техникумов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1989, - 248 с.: ил.
2. ГОСТ 9.030-74. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 1 июля 1974 г. № 1594 дата введения установлена 01.07.75. - М.: Стандартинформ, 2008.
3. ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.06.88 N№2472. - М.: Издательство стандартов, 1995.
4. Большой справочник резинщика / Под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. — М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. — Ч. 1. Каучуки и ингредиенты — 744 с.; ч. 2. Резины и резинотехнические изделия. — 648 с.
5. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология: Пер. с англ. - М.: Интеллект, 2011. - 768 с.

Об авторах

Басова Ольга Викторовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, helgabasova.olga@mail.ru

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Basova Olga Viktorovna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
helgabasova.olga@mail.ru

Medvedeva Natalya Aleksandrova
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Physical Chemistry, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, nata-kladova@yandex.ru

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ВЛИЯНИЯ АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ 3

Большов Е. А., Ракитянская И. Л. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследуется действие антиобледенительных веществ, смесей различного состава, на свойства и поведение стали Ст3 методами потенциостатических поляризационных кривых, циклической вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии. В результате исследований было выявлено, что антиобледенители на основе хлоридов вызывают большую коррозию стали Ст3, нежели другие соли.

Ключевые слова: коррозия; хлорид натрия; хлорид кальция; карбамид; формиат натрия.

STUDY OF THE CORROSION INFLUENCE OF ANTI-ICE MIXTURES ON STEEL CORROSION 3

Bolshov E.A., Rakityanskaya I.L.

Perm State National Research University, Perm, Russia

The effect of anti-icing substances, mixtures of various compositions on the properties and behavior of St3 steel is studied by the methods of potentiostatic polarization curves, cyclic voltammetry and a scanning electron microscope. As a result of studies, it was found that chloride-based deicers cause great corrosion of St3 steel.

Key words: corrosion; sodium chloride; calcium chloride; urea; sodium formate.

Использование антигололёдных веществ и их смесей является основным способом борьбы с гололёдом. Самыми распространенными антиобледенителями на территории Российской Федерации являются хлориды натрия, кальция, магния [1–7]. Однако помимо борьбы с гололёдом, хлориды оказывают агрессивное воздействие на сталь и другие металлы. Целью данного исследования является оценка и установление основных закономерностей воздействия противообледенительных веществ и их смесей различного состава на Ст3 электрохимическими методами.

Исследования проводились в 5% водных растворах HCOONa , NaCl , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, CaCl_2 , приготовленных на дистиллированной воде. Рабочая поверхность образцов, залитых в эпоксидную смолу, находилась в интервале 0,25–0,42 см². Квазистационарные поляризационные кривые и циклические вольтамперные кривые снимали в трехэлектродной ячейке, где электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным электродом – платиновый электрод, ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 1 мВ/сек, используя потенциостат-гальваностат Р-8папо.

Сравнивая электрохимическое поведение Ст3 в антиобледенителях методом потенциостатических поляризационных кривых, можно отметить, что в растворах антиобледенителей на основе хлоридов (хлорид натрия, хлорид кальция) токи в области активного растворения значительно выше, чем в органических антиобледенителях (формиат натрия, карбамид). Это говорит о том, что хлориды вызывают большую коррозию стали 3, в отличие от органических веществ, которые приводят к минимальному развитию коррозии или её отсутствию на образце.

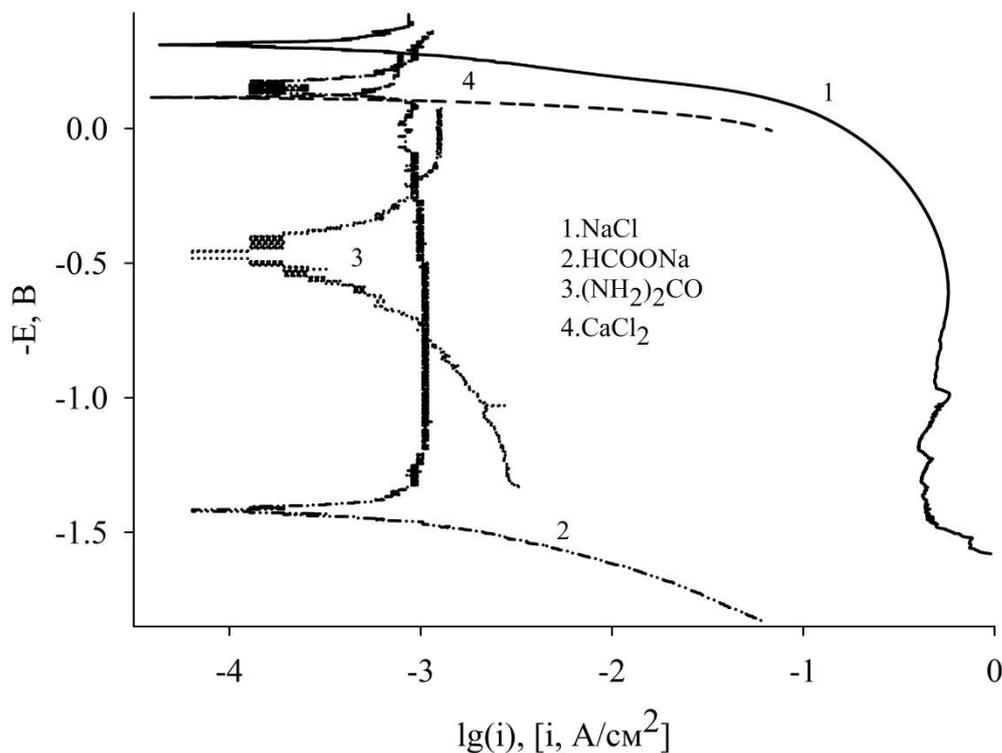


Рис. 1. Анодные потенциостатические поляризационные кривые Ст3 в 5 % NaCl, HCOONa, (NH₂)₂CO, CaCl₂

К таким же результатам можно прийти, анализируя анодные циклические вольтамперные кривые: хлорид натрия проявляет агрессивное воздействие на сталь; хлорид кальция показывает похожее поведение, но с меньшим диапазоном исследования; формиат натрия и карбамид показывают низкие плотности тока, что указывает на меньшее воздействие на сталь и её защиту от коррозии.

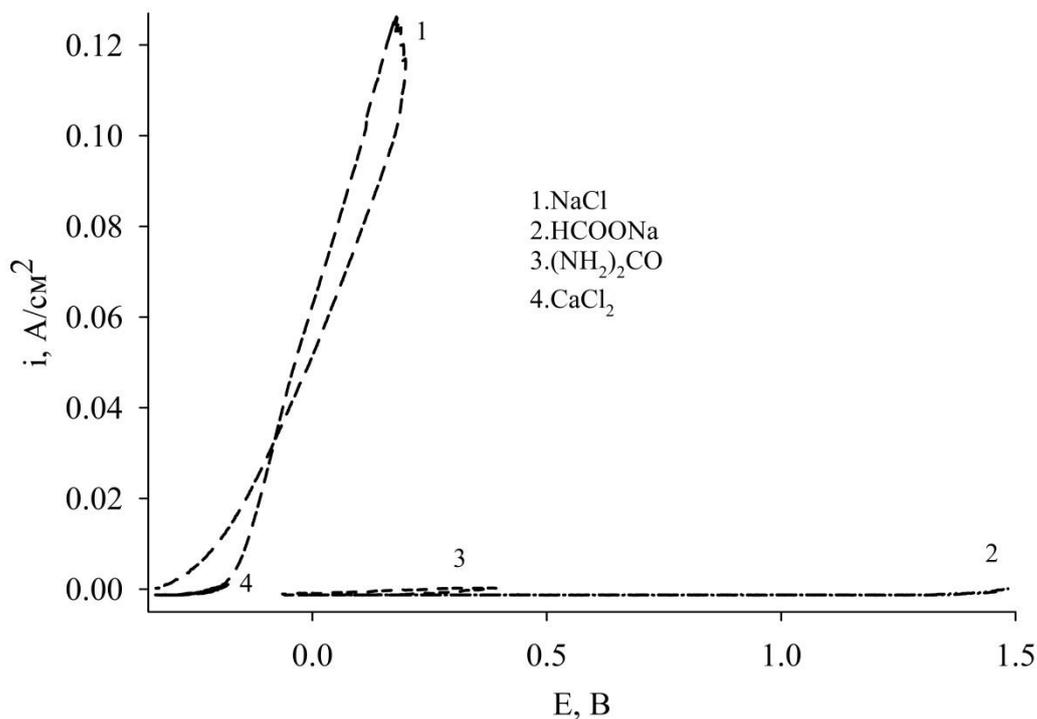


Рис. 2. Первые циклы анодных циклических вольтамперных кривых $Cv3$ в 5 % NaCl, HCOONa, $(NH_2)_2CO$, $CaCl_2$

Исследования методом сканирующей микроскопии показали наличие обширных очагов коррозии в образцах, подвергавшихся испытаниям в среде хлоридов натрия и кальция. В растворах, содержащих карбамид и формиаты и глубина коррозионных поражений, и количество пятен коррозии были гораздо меньше.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Шатов А.А., Немкова Л.Г., Шатова В.Т. Антигололедный состав для удаления снежно-ледяных образований на дорогах // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 9. С.35–36.
2. Об управлении качеством производства противогололедных реагентов / Помазанов В. В., Пищиков Д. И., Борзов В. И., Манучарян Н. Х. // Техническое регулирование. 2011. № 8. С.36–39.
3. Меренцова Г.С., Строганов Е.В. Физико-химические факторы, влияющие на улучшение технологических и экологических свойств пескосоляных смесей // Вестник ТГАСУ. 2009. № 1. С.110–116.
4. Применение физико-химического анализа при разработке и исследовании противогололедных реагентов / Данилов В. П., Фролова Е. А., Кондаков Д. Ф., Свешникова Л. Б. // Журнал неорганической химии. 2019. № 9. С. 984–987.
5. Сютова Е. А., Алыков Н. М. Сравнительные испытания новых противогололедных материалов различного состава // Экология и промышленность России. 2012. С.47–51.

6. Антропова И.А., Боржкова Е.М., Меньшиков В. В. Исследование коррозионного влияния противогололедных реагентов на металл для производства автомобильных дисков // Успехи в химии и химической технологии. 2015. № 2. С.98–100.
7. К вопросу о радиоэкологической безопасности использования противогололедных реагентов в условиях г.Москвы / Шатохин А. М., Атрашков В. К., Красоткин В. А., Никифорова С. Е., Умняшова Е. Е. // Анри измерения. 2009. № 1. С.58–61.

Об авторах

About the authors

Большов Евгений Александрович магистр, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, evgenybolshov96@gmail.com

Bolshov Evgeny Aleksandrovich master's degree student, 614990, Perm State National Research University, 15, Bukireva, Perm, Russia, evgenybolshov96@gmail.com

Ракитянская Ирина Леонидовна кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, irisa@yandex.ru

Rakityanskaya Irina Leonidovna candidate of chemical sciences, associate professor, 614990, Perm State National Research University, 15, Bukireva, Perm, Russia, irisa@yandex.ru

УДК 66.087

АНОДИРОВАНИЕ ТОНКИХ МОЛИБДЕНОВЫХ ПЛЕНОК

Бородин А. А., Красильникова О.О., Медведева Н.А., Минкин А.М. ©

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия;

ПАО «Пермская приборостроительная компания», Пермь, Россия

В работе описана возможность формирования оксидного слоя с помощью продолжительного анодирования тонких пленок молибдена в растворе азотной кислоты. Тонкие молибденовые пленки были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе. Исследована морфология поверхности и идентифицирован фазовый состав пленки молибдена после анодирования.

Ключевые слова: молибден, тонкая пленка, анодная поляризация, рентгенофазовый анализ.

ANODIZING OF MOLYBDENUM THIN FILM

Borodin A.A., Krasilnikova O.O., Medvedeva N. A., Minkin A. M.

Perm State National Research University, Perm, Russia;

PJSC «Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company», Perm, Russia

The possibility of the formation of an oxide layer by continuous anodizing of molybdenum thin films in a nitric acid solution is described. Thin molybdenum films were obtained by direct current magnetron sputtering. The surface morphology was investigated and the phase composition of the molybdenum film after anodization was identified.

Key words: molybdenum, thin film, anode polarization, x-ray phase analysis

В настоящее время тонкие пленки оксида молибдена (MoO_x) находят широкое применение в различных областях техники, например, в качестве катализаторов, электрохромных зеркал, светоперераспределяющих фильтров или детекторов для газовых анализаторов, так как проводимость этих пленок зависит от количества и состава поглощенного ими газа [1-2].

Нанесение Mo пленок часто применяется за счёт такого высокого соотношения между объёмами оксида и чистого металла ($V(\text{MoO}_3)/V_{\text{Mo}}$ составляет 3,5) [3]. Такое соотношение приводит к формированию равномерных оксидных слоев на поверхности металла.

В данной работе исследуется возможность формирования оксидного слоя посредством электрохимического анодирования тонких пленок молибдена.

Тонкослойные молибденовые пленки наносили на пластины из кварцевого стекла методом магнетронного распыления на постоянном токе в аргоновой плазме [4]. Объектом исследования была серия образцов изготовленных при следующих условиях напыления: мощность магнетронного разряда 600 Вт, расход рабочего газа – 6 л/ч, скорость осаждения 1,95 нм/с.

Поляризационные измерения пленок молибдена в анодной области потенциалов проводили в потенциостатическом режиме ($E=750$ мВ) в течение часа на потенциостат-гальваностате с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С. Рабочий раствор азотной кислоты (1 М HNO_3) был приготовлен с использованием кислоты квалификации ос.ч. и деионизированной воды. Измерения проведены в недеаэрированном растворе при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид серебряный электрод, вспомогательного – платиновый. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Плотность тока пересчитывалась на видимую (геометрическую) поверхность образцов.

Исследование структуры образцов после анодирования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Mira3 Tescan. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 AdvanceECO в $\text{Co}_{K\alpha_{1,2}}$ – излучении (Fe-фильтр) в интервале углов $2\theta = 15\text{--}150^\circ$ с шагом 0.025° при времени экспозиции в точке 80 с.

Ранее было описано электрохимическое анодное поведение молибденовых пленок [4]. Установлено, наличие нескольких участков на анодных потенциодинамических кривых, соответствующих процессу растворения пленок и формированию на их поверхности

различных кислородсодержащих соединений, т. е. области активного растворения и активно-пассивного перехода.

Растворение пленки – это переход молибдена в раствор в виде катионов Mo^{3+} согласно уравнению:



Необходимо дополнительно учитывать и химическое взаимодействие молибдена с азотной кислотой, в ходе которого накапливаются анионы MoO_4^{2-} , а также возможен их переход в изополианионы молибдена (IV) $Mo_7O_{24}^{6-}$, который подвержен и другим взаимным переходам [5]. В целом процесс растворения протекает от стационарного потенциала до потенциала начала пассивации.

После достижения потенциала начала пассивации наблюдается область перехода металла в пассивное состояние, которая характеризуется снижением скорости растворения и формированием термодинамически устойчивых оксидных фаз. Эти процессы протекают на поверхности пленок молибдена до потенциала, соответствующего полной пассивации. Потенциал, при котором осуществлялось анодирование образца тонкой пленки молибдена, соответствовал области потенциалов перехода металла в пассивное состояние.

Результаты исследования пленки молибдена после продолжительного анодирования (фазовый состав и морфология) представлены на рисунках 1 и 2.

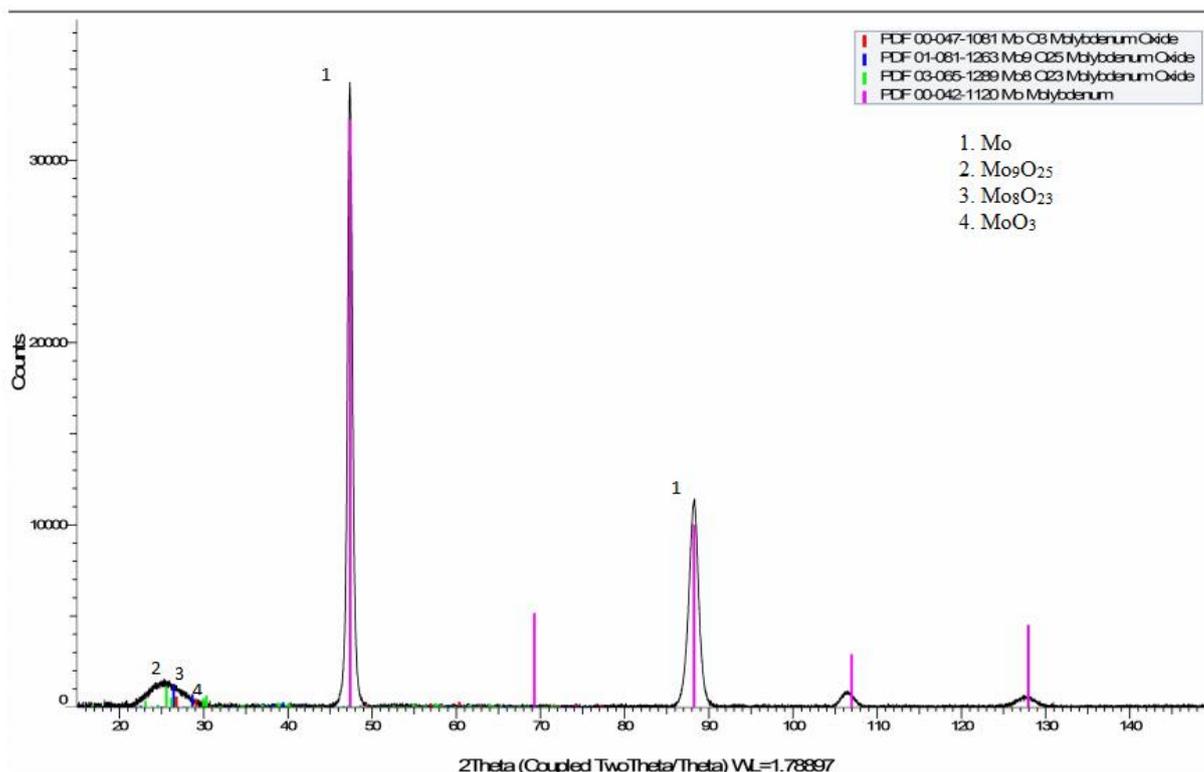


Рис.1. Дифрактограмма тонкой пленки молибдена после анодирования при $E=750$ мВ в растворе 1 М азотной кислоты

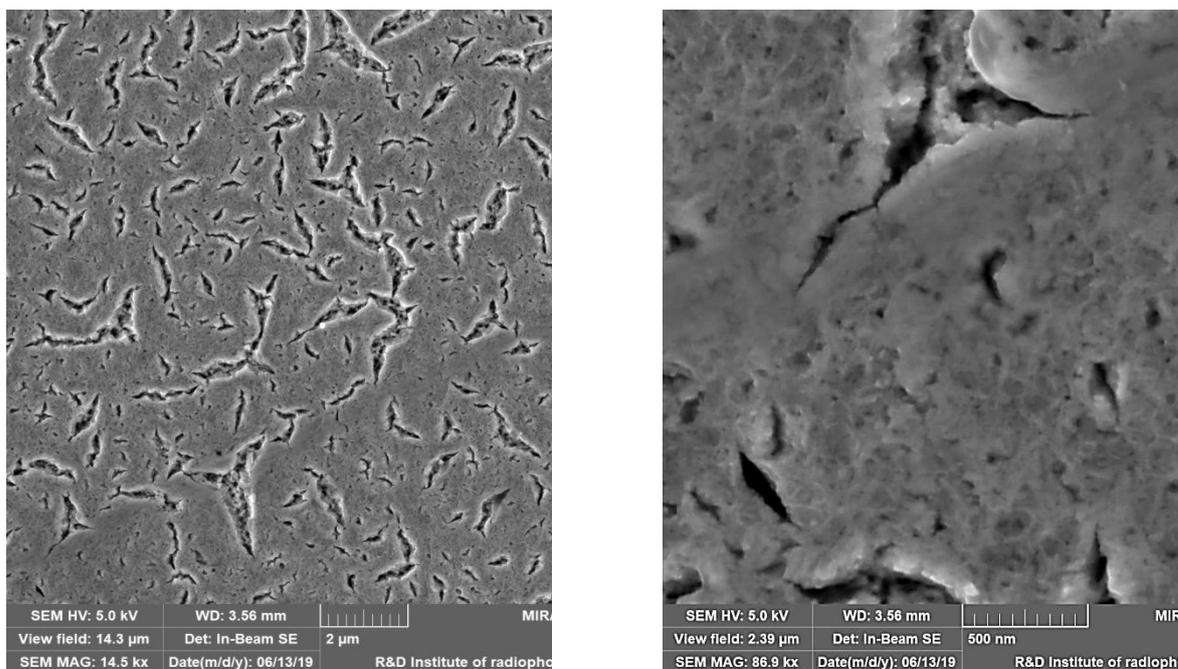


Рис. 2. Микроструктура поверхности пленки молибдена после анодирования при $E=750$ мВ в растворе 1 М азотной кислоты

На рисунке 1 представлена дифракционная картина пленки молибдена после анодирования. На дифрактограмме наблюдается два ярко выраженных пика при углах 2θ равными $47,5^\circ$ и 88° , которые соответствуют чистому металлическому молибдену. Согласно рентгенофазовому анализу содержание молибдена соответствует 79,9%. Слабые дифракционные пики выделяются примерно на углах 2θ 26° , 27° и 29° и соответствуют Mo_9O_{25} – 5,8%, Mo_8O_{23} – 4,0% и MoO_3 – 10,3%.

Формирование оксидной пленки подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии (рис.2), позволяющие говорить о формировании достаточно равномерной пленки. Нарушение сплошности («разрывы») пленки вероятно связано с возрастанием растягивающих внутренних напряжений в тонкопленочной системе MoO_x/Mo в процессе электрохимического анодирования в растворе азотной кислоты.

Таким образом, исследования проводили при условиях напыления: мощности магнетронного разряда 600 Вт, расхода рабочего газа – 6 л/ч, скорости осаждения 1,95 нм/с. Данные исследования позволяют использовать электрохимический метод как для формирования оксидного слоя MoO_x , так и для травления тонкой пленки молибдена.

Перспективы дальнейшего исследования мы видим в изменениях условия анодирования, при которых поверхность тонкой пленки будет равномерно растворена.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. Санкт-Петербург, 2001. С.1-368.
2. Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Пленочные токопроводящие системы СБИС. Минск, 1989. С.1-238.

3. Авдеенко А.П., Поляков А.Е., Юсина А.Л., Гончарова С.А. Коррозия и защита металлов: Справ. пособие. Краматорск: ДГМА, 2004. С.1-112.
4. А.М. Минкин, Н.А. Медведева, Д.Д. Ларионов, А.А. Кетов, Я.И. Вайсман Влияние профиля выработки мишени на свойства пленок молибдена // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 10. С.1263-1270.
5. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2001. P.810. + Lyon S.B. Corrosion of Molybdenum and its Alloys // Shreir's Corrosion. 2010. V. 3. P. 2157–2167.

Об авторах

About the authors

Бородин Альберт Андреевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, borodin1509@icloud.com

Albert Andreevich Borodin
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
borodin1509@icloud.com

Красильникова Ольга Олеговна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasilnikovao26@gmail.com

Olga Olegovna Krasilnikova
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
krasilnikovao26@gmail.com

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
natakladova81@gmail.com

Natalia Alexandrovna Medvedeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
natakladova81@gmail.com

Минкин Александр Михайлович
специалист в области физической химии,
начальник лаборатории, ПАО «Пермская
приборостроительная компания», 614990, г.
Пермь, ул. 25 Октября, 106,
minkin.90@gmail.com

Minkin Aleksandr Mikhailovich
specialist in the field of physical chemistry, head
of laboratory, PJSC Perm Scientific-Industrial
Instrument Making Company, 614990, Perm,
25th of October Str, 106, minkin.90@gmail.com

ВЛИЯНИЕ МИКРОМИЦЕТОВ РОДА *TRICHODERMA* НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Субботина М.А., Бортник А.Г., Баландина С.Ю., Медведева Н.А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследовано влияние микромицетов рода *Trichoderma* на коррозию стали марки Ст20. Проанализировано изменение механических свойств стали после микологической коррозии. Колония микромицетов рода *Trichoderma* была выделена из проб, взятых на территории Пермского края, в местах нефтяных загрязнений. Произведена оценка агрессивности данных микроскопических грибов по отношению к стали. Выявлены ухудшение механических свойств стали и существенные структурные изменения ее поверхности. Характер коррозионных разрушений устанавливали методом фрактографии. Результаты исследования однозначно показали негативное влияние микромицетов на физические свойства образцов и их скорость коррозии.

Ключевые слова: микромицеты, микологическая коррозия, сталь, Ст20, *Trichoderma*

INFLUENCE OF *TRICHODERMA* MICROMYCETES ON THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CARBON STEEL

Alisa G. Bortnik, Maria A. Subbotina, Natalia A. Medvedeva

Perm State University, Perm, Russia

The effect of *Trichoderma* micromycetes on the corrosion of steel of the St20 grade is investigated. The change in the mechanical properties of steel after mycological corrosion is analyzed. A colony of micromycetes of the genus *Trichoderma* was isolated from samples taken in the Perm Territory, in places of oil pollution. The aggressiveness of these microscopic fungi with respect to steel was evaluated. Deterioration of the mechanical properties of steel and significant structural changes in its surface are revealed. The nature of corrosion damage was established by fractography. The results of the study clearly showed the negative effect of micromycetes on the physical properties of samples and their corrosion rate.

Key words: micromycetes, mycological corrosion, steel, St20, *Trichoderma*

Микологическая коррозия – коррозия, возникающая вследствие воздействия агрессивных сред, которые являются результатом деятельности плесневых (мицелиальных) грибов. Грибы способны быстро адаптироваться к условиям окружающей среды, также они обладают видовым разнообразием. По некоторым оценкам вред, наносимый колониями микромицетов, превышает вред, наносимый бактериями [1]. К плесневым грибам, обладающим высокой коррозионной активностью, относят следующие рода грибов: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Chaetomium*, *Flternaria*, *Rhizopus*, *Candida*, *Paecilomyces* и др [2]. Микологическая коррозия происходит по двум последовательным механизмам: внедрение гифов грибов в участки поверхности металлов или сплавов и последующее действие на

поверхность продуктов метаболизма [3]. Основной фактор развития микромицетов – вода, составляющая большую часть мицелия, а удерживаемая мицелием влага в свою очередь создает благоприятные условия для коррозии [1].

Целью данной работы является изучение влияния микромицетов рода *Trichoderma*, которые были выделены из проб, отобранных на территории Пермского края в местах нефтяных загрязнений, на изменение механических характеристик и характер коррозионных разрушений стали марки Ст20.

Для коррозионных и механических испытаний были подготовлены образцы проволоки Ст20. Влияние микромицетов на коррозионное поведение стали исследовали с помощью метода грибостойкости, описанная нами ранее [4].

Динамическое растяжение проволочных образцов проводили на разрывной машине ИР 5081-1.0 фирмы «Импульс» с универсальным электронным динамометром АЦДУ-1И-1 (1 кН) и зажимами, предотвращающими проскальзывание образцов при растяжении.

Структуру изломов стальных образцов до и после микромицетного воздействия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N».

Оценка скорости нарастания микромицетов на поверхности стали производилась гравиметрически. Были получены значения скорости коррозии для образца, обработанного микромицетами рода *Trichoderma*, и для контрольного образца, они соответственно равны $8,61378 \cdot 10^{-4}$ г/см²·час и $1,11289 \cdot 10^{-6}$ г/см²·час. По полученным значениям можно сделать вывод о том, что существенно на коррозию влияют именно плесневые грибы, поскольку скорость коррозии на два порядка увеличивается в присутствии колоний микроскопических грибов.

По данным эксперимента для исследуемых образцов построены кривые деформации, позволяющая оценить непосредственное влияние микромицетов на механические свойства стали. Были обработаны усредненные графики растяжения для контрольных образцов Ст20 и образцов, которые были подвергнуты воздействию плесневых грибов на протяжении 8 суток. На основании кривых растяжения было установлено влияние микромицетов рода *Trichoderma* на предел прочности (σ) и величину коэффициента потери прочности (K_p) стали. Предел прочности исходном стали Ст20 в состоянии поставки составляет 420 ± 3 МПа. После воздействия микромицетами рода *Trichoderma* в течение 8 суток предел прочности увеличивается до 554 ± 12 МПа, а коэффициент потери прочности снижается на 32%. Данные результаты позволяют судить о существенном воздействии микромицетов механические свойства стали.

Характер разрушений после коррозионных испытаний оценивали посредством микротографий торцов проволоки после механических испытаний на разрыв (рисунок 1).

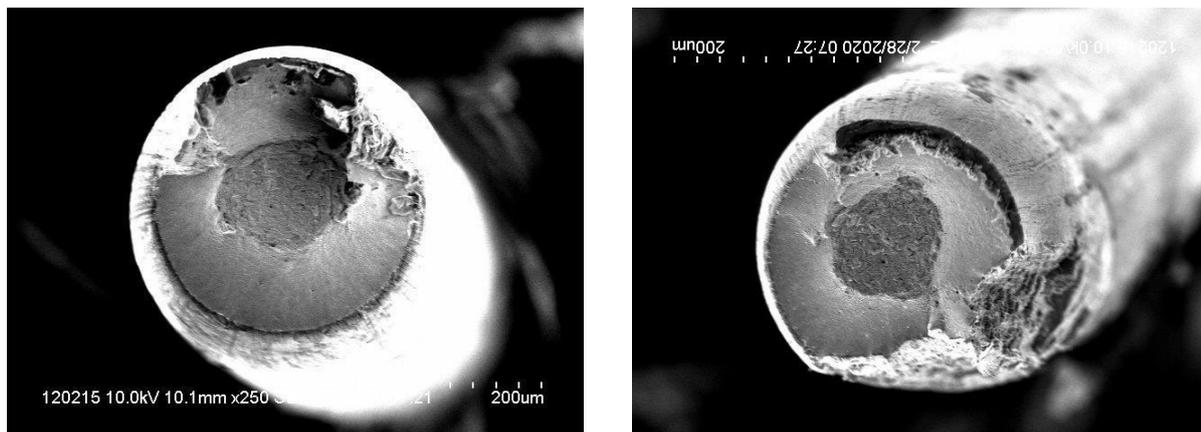


Рис. 1. Структура изломов стали Ст20 впоследствии растяжения до (а) и после микромицетного воздействия *Trichoderma* в течение 8 суток (б). Увеличение $\times 250$

Видно, что оба образца имеют неоднородный излом, который характеризуется наличием различных участков (зон), отличающихся между собой по макрорельефу, цвету и макроориентации, что в свою очередь, обусловлено различными стадиями разрушения проволочного стального образца в ходе испытаний. В целом, для обоих образцов характерно хрупкое разрушение, об этом свидетельствуют значения относительного удлинения (ϵ) менее, чем 5 %. Так, для стального образца относительное удлинение составило 3,7 %, для подверженного *Trichoderma* - 2,3 %

Таким образом, результаты исследования показали, что микромицеты рода *Trichoderma* оказывают негативное влияние на механические свойства углеродистой стали, снижая прочность материала и увеличивая скорость коррозии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Колесникова Н. Н., Луканина Ю. К., Хватов А. В., Лихачев А. Н., Попов А. А., Заиков Г. Е., Абзальдинов Х. С. Биологическая коррозия металлических конструкций и защита от нее // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №1, с.170-174.
2. Шаркова Т.В., Колоколова Н.Н., Боме Н.А., Корозионно-опасная микрофлора грунтов околотрубнопространства нефтяных месторождений западной Сибири // Вестник ТГУ. 2009. №3, с.237-242.
3. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Занков Г.Е., Софьина С.Ю., Дебердеев Р.Я., Стоянов О.В., Микробиологическая коррозия металлов и защита от неё // Вестник Казанского технологического университета. 2012, с.131-133.
4. Медведева Н.А., Баландина С.Ю., Бортник А.Г., Плотникова М.Д., Лисовенко Н.Ю. О возможности влияния микромицетов на коррозионное поведение углеродистой стали // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2020. Вып. 1(10), с. 84 - 93.

Об авторах

Бортник Алиса Георгиевна
магистр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева,

About the authors

Bortnik Alisa Georgiyevna
magistr, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
oscurasangre@gmail.com

15, oscurasangre@gmail.com

Субботина Мария Александровна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, subbick1998@mail.ru

Subbotina Maria Aleksandrovna student,
614990, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, subbick1998@mail.ru

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
natakladova81@gmail.com

Medvedeva Natalia Aleksandrova
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Physical Chemistry, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, natakladova81@gmail.com

Баландина Светлана Юрьевна
заведующий лабораторией «Бактерицид»,
кафедра фармакологии и фармации
Пермский государственный национальный
исследовательский университет 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, bactericid@yandex.ru

Balandina Svetlana Yurievna
Head of the Laboratory "Bactericide",
Department of Pharmacology and pharmacy,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, 614990, bactericid@yandex.ru

УДК 66.094.552.094.25

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ

Браун С. М., Метляков А. Д., Миронова А. А., Медведева Н. А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
Описываются условия термодиффузионного борирования трех стальных образцов и влияние
данных условий на толщину борированного слоя. Данные способы борирования применяют
для защиты от коррозии и повышения механической прочности.

Ключевые слова: борирование, термодиффузионное борирование, рентгенофазовый анализ,
боридные покрытия, жидкостное борирование.

STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF THE STEEL SURFACE AFTER THERMODIFFUSION BORATION

Braun S. M., Metlakov A. D., Mironova A. A., Medvedeva N. A.
Perm State University, Perm, Russia

The conditions of thermodiffusion boration of three steel samples and the effect of these conditions on the thickness of the bordered layer are described. These methods of boration are used to protect against corrosion and increase mechanical strength.

Key words: boration, thermodiffusion boration, x-ray diffraction analysis, the boride coating, liquid boration.

Коррозионное разрушение и механический износ буровой техники относится к одной из ключевых проблем нефтегазодобывающей отрасли. Высокие давления и температуры, различные агрессивные среды и износ под действием абразивных частиц существенно снижает время работы ротора винтового забойного двигателя (ВЗД). Существует перспективный способ повышения характеристик материала ВЗД – это термохимическая обработка деталей, а именно термодиффузионное борирование [1]. Данный способ, чаще всего применяют для деталей, определяющих ресурс работы машин, механизмов и инструментальной оснастки, работающих в условиях интенсивного изнашивания. Однако оптимизация процесса борирования и подбор подходящей борлирующей среды для получения толстых, равномерных, прочных покрытий требует серьезных структурных, механических и электрохимических исследований [2,3]. Строение боридного покрытия определяется составом базового материала (чаще всего стали), режимами насыщения (температура, время, промывка и т.д.) и типом борсодержащей насыщающей среды.

Поэтому целью настоящей работы стало изучение фазового состава поверхности сталей после термодиффузионного борирования.

Были получены образцы борированной стали (30ХГСА) методом высокотемпературного жидкостного борирования (850 °С) и последующей промывкой с ультразвуком: в воде (образец №1) и в водном растворе лимонной и уксусной кислот (образец №2); предварительной цементацией (образец №3). Среда для диффузионного борирования имеет следующий состав: аморфный бор, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaF , Al_2O_3 .

Было проведено исследование состояния структуры поверхности (сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионного анализа), рентгенофазовые исследования (дифрактометр «D8 Advance ECO» в $\lambda\alpha$ -Co излучении). Количественный рентгенофазовый анализ проведен по методу Ритвельда в программе DIFFRAC.EVA с использованием базы стандартов PDF-2.

В работе рассмотрено влияние технологических режимов на состав и морфологию борированных слоев и состав основного материала.

Условия борирования для образцов №1 и №2 одинаковые (температура – 850°С, время – 3,5 часа), однако отличается раствор, в котором осуществлялась ультразвуковая промывка. Так, образец №1 промывали в воде, тогда как образец №2 в смеси уксусной и лимонной кислот. Согласно результатам РФА в обоих образцах высокобористая фаза преобладает по сравнению с фазой гемиборида железа: образец №1 – 61,5% (FeB) и 33,1 % (Fe_2B); образец №2 – 59,2 % (FeB) и 26,0 % (Fe_2B). При этих условиях борирования формируются

диффузионные покрытия, микроструктура которых представлена на рис.1. Видно, что двухфазный боридный слой для обоих образцов имеет гладкую границу, а само покрытие равномерное по толщине. В случае образца №1 толщина слоя варьируется от 22 до 26 мкм, что является меньше оптимальной, которая для высоколегированных сталей составляет в диапазоне 30÷40 мкм [4], для образца №2 – составляет ~ 42 мкм, что соответствует указанному пределу. Необходимо отметить, что борид FeB располагается в верхнем слое, а Fe₂B под ним (рис.2).

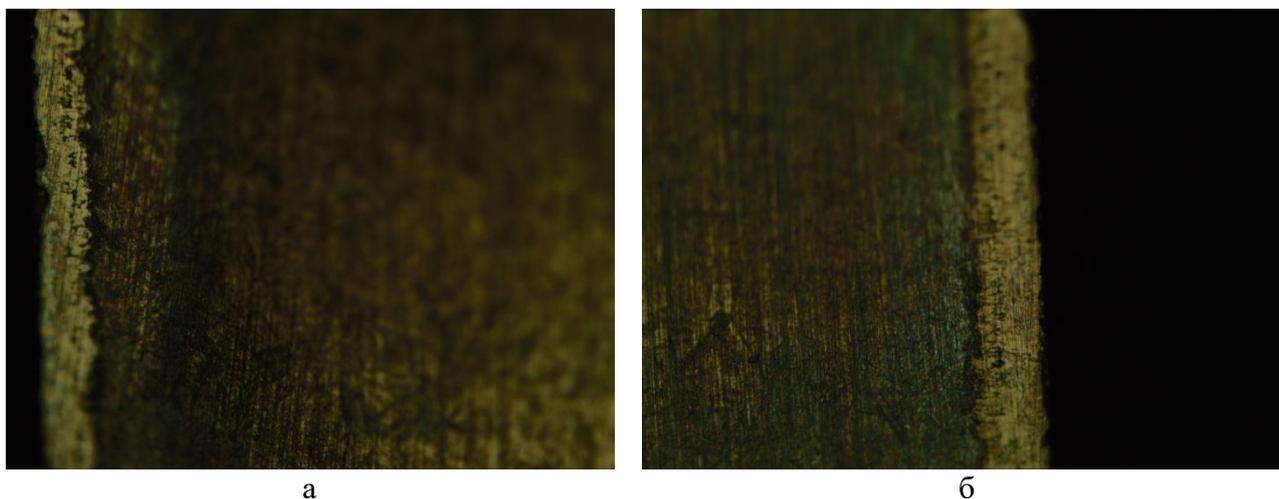


Рисунок – 1. Микроструктура диффузионных борированных покрытий на стали 30ХГСА: а – образец №1; б – образец №2. Увеличение x1000

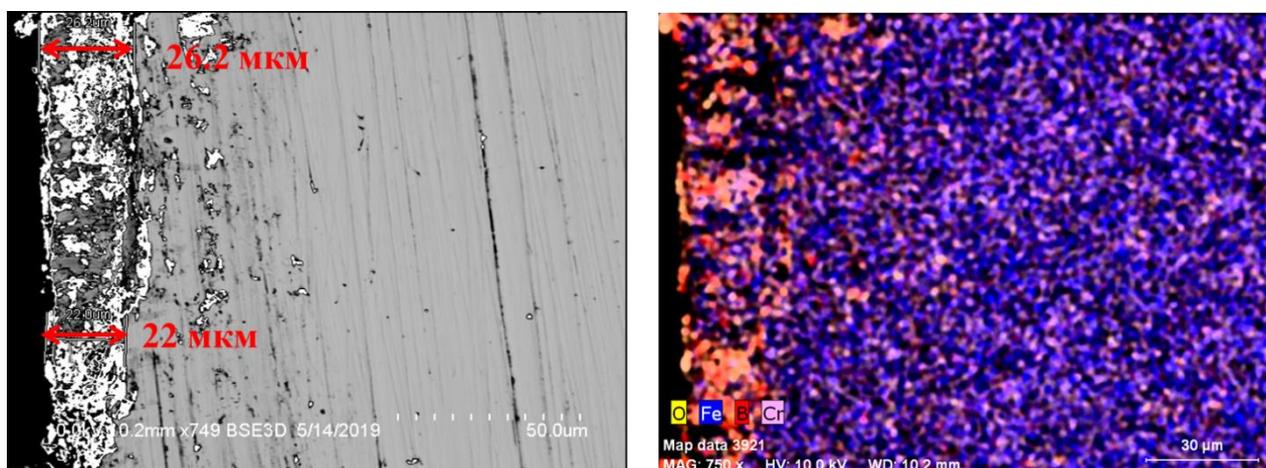


Рисунок – 2. Структура боридного покрытия на стали 30ХГСА и карта распределения элементов слоя (образец №1). Увеличение x750

Таким образом, следует, что природа промывающей жидкости также оказывает влияние на состав формируемого покрытия, особенно на обедненную бором фазу (Fe₂B). Но в обоих случаях на поверхности наблюдается образование оксидов железа различного состава. В случае образца №1 идентифицируются Fe₂O₃ (5,4%) тогда как на втором образце определяется Fe₃O₄ (14,8%).

Образец №3 получали в той же борировующей среде, что и образцы №1 и №2, температура и время выдержки были также аналогичными. Особенность данного образца

заключается в том, что перед борированием было проведено дополнительное поверхностное диффузионное насыщение стали (цементация). Данный процесс проводят с целью повышения твердости и износостойчивости основного материала. Чаще цементации подвергают низкоуглеродистые и легированные стали. В данном случае толщина диффузионного насыщения составила 1 мм. Ещё одной отличительной чертой технологического процесса при борировании образца №3 – это отпуск при 450°С в течение 2 часов. Такая операция термической обработки осуществляется для снятия внутренних напряжений, что сопровождается понижением твердости. В данных условиях на поверхности формируется однофазный борированный слой следующего состава: 96,1% (FeB) и Fe₅C₂. В случае образца № 3 толщина слоя варьируется от 21 до 27 мкм, что значительно меньше оптимальной (рис.3).

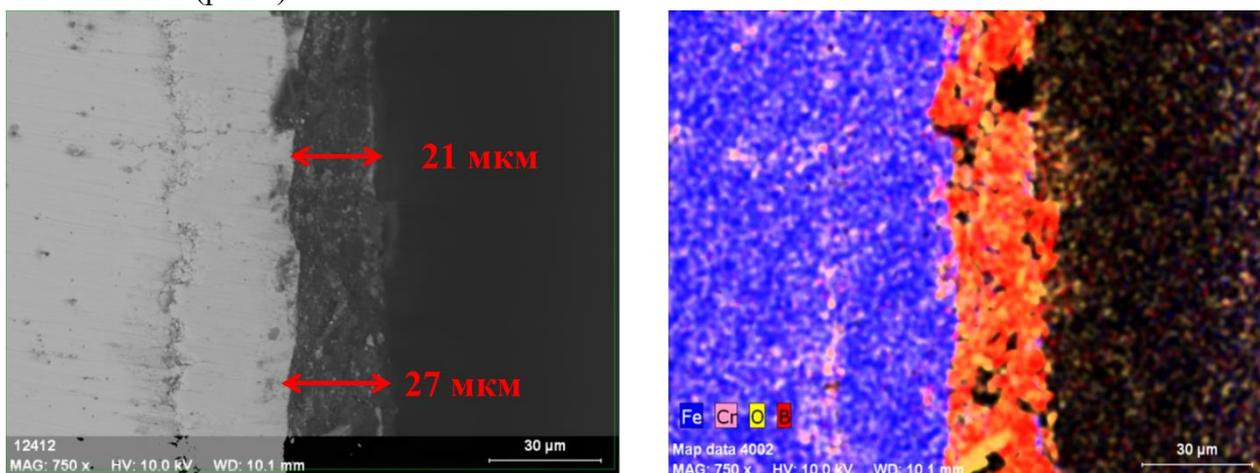


Рисунок – 3. Структура боридного покрытия на стали 30ХГСА и карта распределения элементов слоя (образец №3). Увеличение x750

Таким образом, проведенные рентгенофазовые и структурные исследования позволяют сделать следующий вывод: рассмотренные условия борирования не позволяют получать оптимальное по толщине защитное покрытие, необходимое для эффективной эксплуатации в условиях агрессивной среды и абразивного изнашивания.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Гурьев, М. А. Комплексное диффузионное упрочнение тяжело нагруженных деталей машин и инструмента [Текст] / М. А. Гурьев, С. Г. Иванов, Е.А. Кошелева, А. Г. Иванов, А. Д. Грешилов, А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, Г. А.Околович // Ползуновский вестник – 2010. –№1. –С.114–121.
2. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. – М.: Металлургия, 1978. – 239 с.
3. Фуфачев О.И. К вопросу повышения эксплуатационных характеристик винтового забойного двигателя // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2008. №1. С. 22 - 25.
4. В.Н. Гадалов, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Д.Н. Романенко, Е.А. Филатов, И.А. Макарова, Е.А. Ельников. Повышение работоспособности специальных деталей из доэвтектоидных сталей диффузионным борированием. Вопросы технологии; структура, фазовый состав

Об авторах

Браун Светлана Михайловна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, braunsm.98@yandex.ru

Метляков Алексей Дмитриевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, lyoha14l@mail.ru

Миронова Анастасия Андреевна
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, milissochka@mail.ru

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Braun Svetlana Mikhailovna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, braunsm.98@yandex.ru

Metlakov Alexei Dmitrievich
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, lyoha14l@mail.ru

Mironova Anastasia Andreevna
graduate student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
milissochka@mail.ru

Medvedeva Natalya Alexandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, nata-kladova@yandex.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАДИАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ Ст3 В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Букин А.Р., Шеин А. Б. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Методами гравиметрических испытаний и поляризационных исследований изучено защитное действие ряда производных тиadiaзола по отношению к стали Ст3 в 20% растворе H₂SO₄. Результаты данного научного исследования могут быть применены в разработке конкретного ингибитора (или ингибирующего состава) коррозии стали, из которой изготавливают трубы и нефтедобывающее оборудование.

Ключевые слова: защита от коррозии, ингибиторы, тиadiaзолы.

USE OF THIADIAZOLE DERIVATIVES AS CORROSION INHIBITORS FOR MILD STEEL St3 IN SULFURIC ACID

Bukin A.R., Shein A.B.

Perm State University, Perm, Russia

The protective effect of some *thiadiazole* derivatives on mild steel St3 in a 20% H₂SO₄ solution is investigated using weight-loss measurements and polarization method. The results of this scientific research can be applied in the development of a specific inhibitor (or inhibiting composition) of corrosion of steel, which is used to make pipes and oil-producing equipment.

Key words: corrosion protection, inhibitors, thiadiazoles.

Были проведены гравиметрические испытания, согласно общепринятой методике, которые показали, что наибольшее защитное действие имеют ингибиторы под номерами 10 и 41. (Табл. 1)

Таблица 1.

Защитное действие ингибиторов в растворе 20% H₂SO₄

Ингибитор	Формула	C _{инг} , г/л	K, г/(м ² *ч)	Z, %
-	-	-	22,679	-
№8	3-фенил-1-(5-этил-1,3,4-тиadiaзол-2-ил)тиомочевина	0,1	13,380	41
		0,05	20,198	10,94
№10	5-амино-1,3,4-тиadiaзол-2-тиол	0,1	2,861	87,38
		0,05	18,022	20,53
№19	2-амино-5-фенил-1,3,4-тиadiaзол	0,1	17,262	23,89
		0,05	17,718	21,88
№23	2-амино-1,3,4-тиadiaзол	0,1	17,555	22,59
		0,05	20,686	8,79

Ингибитор	Формула	С _{инг} , г/л	К, г/(м ² *ч)	Z, %
№27	(Е)-N,N-диметил-4-[[5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино]метил}анилин	0,1	14,553	35,83
		0,05	16,384	27,76
№41	(Е)-5-[[4-(диметиламино)бензилиден]амино]-1,3,4-тиадиазол-2-тиол	0,1	2,562	88,70
		0,05	11,633	48,70
№69	1,3,4-тиадиазол-2-иламид уксусной кислоты	0,1	17,893	21,10
		0,05	20,598	9,18

Электрохимические испытания проводили с помощью электрохимического комплекса Solatron 1280С при комнатной температуре. Поляризационные кривые Ст3 в 20% растворах H₂SO₄ в присутствии ингибиторов (проявляющих наибольшее защитное действие) показали, что данные вещества являются ингибиторами смешанного действия, так как замедляют скорости обоих парциальных электрохимических процессов (рис.1,2).

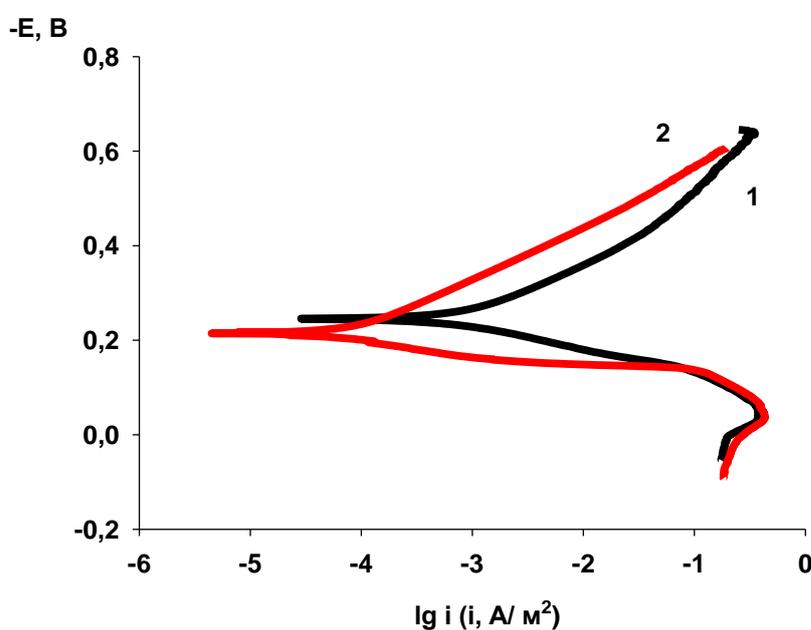


Рис.1. Поляризационные кривые стали Ст3 в 20% растворе H₂SO₄
1 – контроль без ингибитора; 2 – с добавлением 0,1 г/л ингибитора №10.

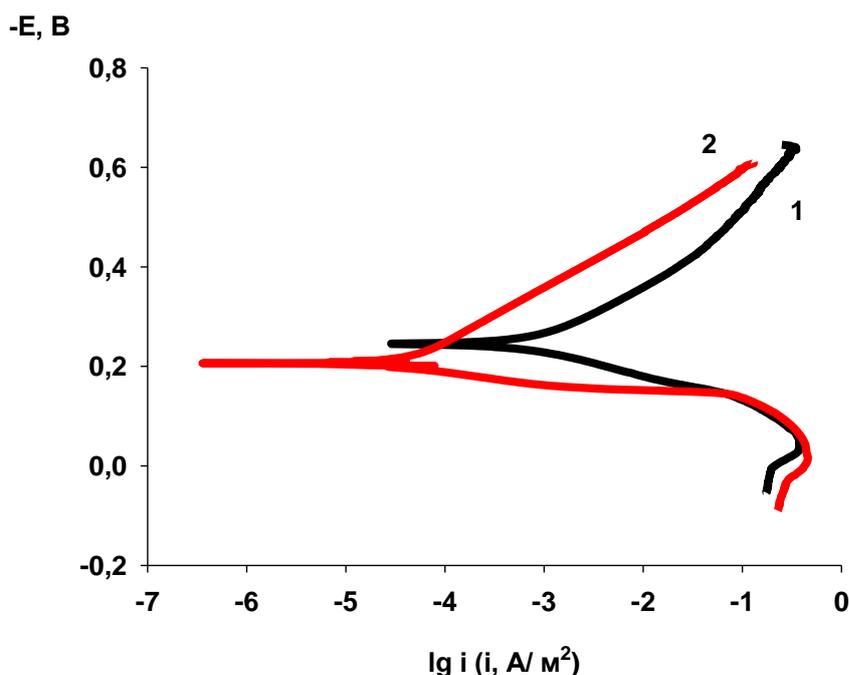


Рис.2. Поляризационные кривые стали Ст3 в 20% растворе H_2SO_4
 1 – контроль без ингибитора; 2 – с добавлением 0,1 г/л ингибитора №41.

Подготовка образца к механическим испытаниям заключалась в наводороживании проволоки, изготовленной из стали марки Ст3, в потенциостатическом режиме в течение 2 часов при потенциале – 0,6 В относительно хлоридсеребряного электрода. Использовался прибор Potentiostat/Galvanostat P-8.

Действие ингибиторов на реакцию выделения водорода оценивается путём механических испытаний на разрыв. Механические испытания проводились на испытательной универсальной машине ИР 5081-1.0 фирмы «Импульс» с универсальным электронным динамометром АЦДУ-1И-1.

Таблица 2. Значения пределов прочностей и коэффициентов потери прочности для различных сред

Среда	Предел прочности (δ , МПа)	Коэффициент потери прочности (k, %)
-	392	-
20% H_2SO_4	246	37,24
№8, 0.1 г/л	368	6,12
№10, 0.1 г/л	288	26,53
№27, 0.1 г/л	201	48,72
№41, 0.1 г/л	312	20,51

Защитное действие проявляется в том случае, если значения коэффициента потери прочности образца, наводороженного в среде раствора кислоты с ингибитором, меньше коэффициента потери прочности образца, наводороженного в растворе кислоты без ингибитора.

Данному условию соответствуют все ингибиторы, кроме ингибитора №27. Лучшее защитное действие проявляет ингибитор № 8. Ингибитор №27 не защищает сталь от наводороживания.

На основании представленных результатов можно заключить следующее: с поставленной задачей защиты стали от наводороживания наиболее успешно справился только ингибитор №8, остальные же ингибиторы продемонстрировали небольшое защитное действие, либо не продемонстрировали вовсе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-43-590419).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986 – 144 с.
2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Metallurgia, 1986. – с. 11 – 18.
3. Экилик В.В. Теория коррозии и защита металлов. Мет. пособие. – Ростов-на-Дону, 2004. – с. 8, 59
4. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита металлов от коррозии. Под ред. Семеновой И.В. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

Об авторах

About the authors

Букин Алексей Романович
студент магистратуры, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
Wicking_2010@mail.ru

Bukin Alexey Romanovich
master, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
Wicking_2010@mail.ru

Шеин Анатолий Борисович
профессор, д.х.н., Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, ashein@psu.ru

Shein Anatoly Borisovich
professor, doctor of chemical sciences, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, ashein@psu.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОПРЕДЕЛЕННОГО СОСТАВА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ

Иванова Н.В., Иванов Д.В., Чудинов В.С., Медведева Н.А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Опираясь на экспериментальные данные, полученные с использованием метода ИК-спектроскопии, определяется константа скорости (k) и энергия активации (E_a). По вычисленным значениям приведенных величин можно сделать выводы о том, что оптимальная температура, при которой следует изучать кинетику реакции затвердевания эпоксидных смол составляет 35 °С и выше, при длительности эксперимента порядка 8 часов.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, отверждение, кинетика реакции, ИК-спектроскопия.

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS DURING HARDENING OF EPOXY COMPOSITIONS FOR EXTRACTION OF OPTIMAL TEMPERATURE-TIME MODES

Nadezhda V. Ivanova, Dmitriy V. Ivanov, Vyacheslav S. Chudinov, Natalia A. Medvedeva
Perm State University, Perm, Russia

Based on the experimental data obtained using the IR spectroscopy method, the rate constant (k) and the activation energy (E_a) are determined. Based on the calculated values of the given parameters, it can be concluded that the optimum temperature at which the kinetics of the hardening reaction of epoxy resins should be studied is 35 °C and higher with an experiment duration of about 8 hours.

Key words: epoxy resins, hardening, kinetics of reaction, IR spectroscopy.

Комплекс положительных технологических и эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров предопределил широкое их применение. Наиболее часто они используются в качестве клеев, огне- и -коррозионностойких покрытий, пропиточных и заливочных компонентов в различных отраслях техники [5].

Отверждение эпоксидных смол - это сложный многостадийный процесс, включающий образование пространственно сшитой полимерной матрицы и формирование ее структуры. Этот процесс может быть проведен, в зависимости от типа отвердителя, в интервале температур от 20 до 200 °С [1, 2, 6].

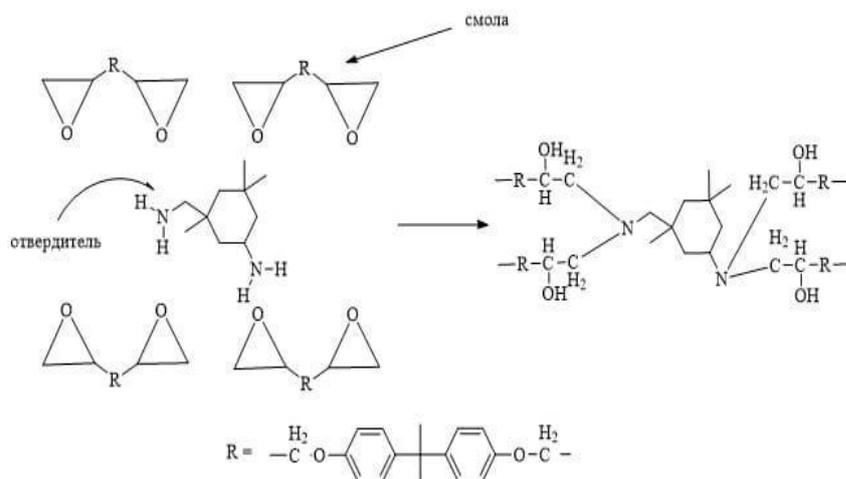


Рис.1. Схема отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 при действии отвердителя ЕРН-161

Для оптимизации температурно-временного режима процесса отверждения нами были определены кинетические и термодинамические параметры процесса.

В качестве объекта исследования были выбраны эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93) и отвердитель ЕРН-161 в соотношении 1:0,4.

Кинетику затвердевания эпоксидной смолы изучали на основании результатов ИК-спектроскопии. Регистрацию ИК-спектров осуществляли с помощью ИК фурье-спектрометра ФСМ 1202 (ООО «Инфраспек»). Для обработки спектров использовалось программное обеспечение Digilab Resolutions Pro 4.0. Реакция затвердевания проводилась в диапазоне температур от 25 до 45 °С.

На рисунке 2 в качестве примера изображены ИК-спектры эпоксидной смолы при температуре отверждения 25 °С спустя 10 мин после введения отвердителя.

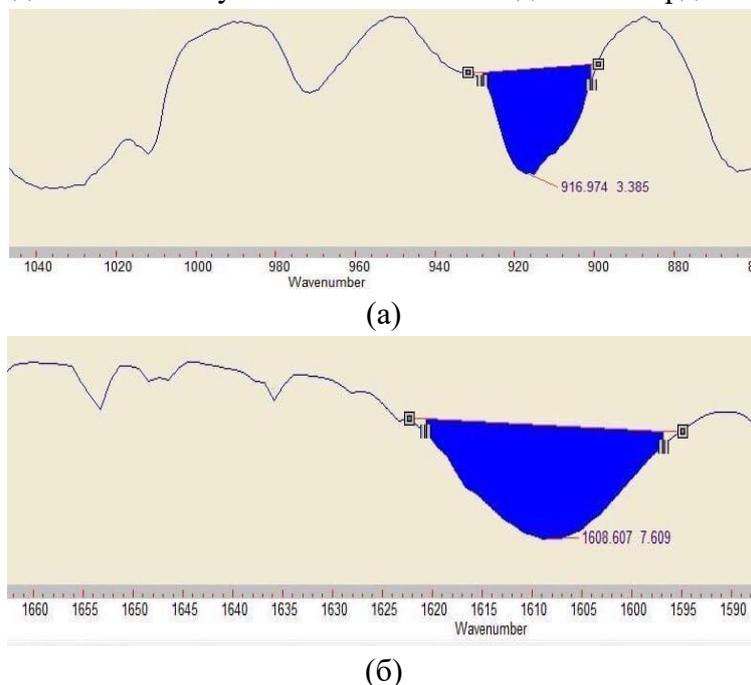


Рис.2. ИК-спектры для образца эпоксидной смолы при температуре отверждения 25 °С и времени 10 мин. Выделенные области соответствуют эпоксидным (а) и фенильным (б) группам

При проведении анализа образцов в ИК-спектрометре наблюдали за изменением отношения оптических плотностей полос при 916 и 1608 см^{-1} , принадлежащим эпоксидным и фенильным группам. В ходе реакции отверждения наблюдается изменение интенсивности высоты реперных пиков. Концентрация эпоксидных групп определялась по интенсивности линии 915 см^{-1} в спектре ИК поглощения. Далее на основании полученных результатов строили кинетические кривые процесса. На рисунке 3 представлена зависимость степени конверсии от времени отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 при температуре 30 $^{\circ}\text{C}$, а на рисунке 4 - изменение скорости процесса от степени конверсии.

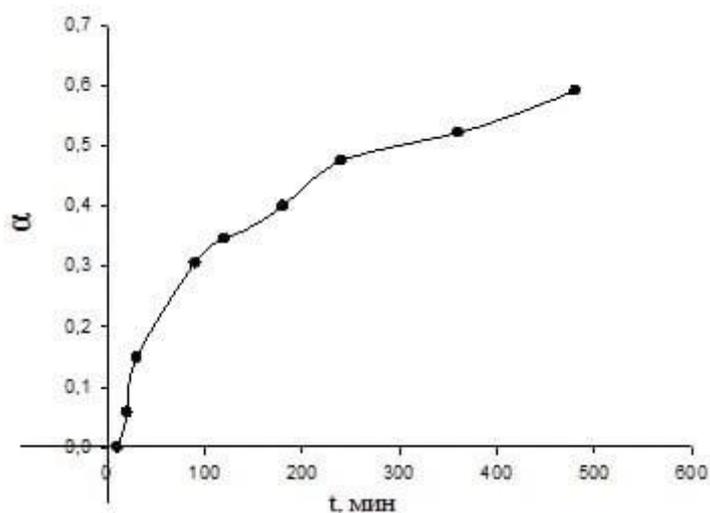


Рис. 3. Зависимость степени конверсии от времени отверждения эпоксидной смолы ЭД-20, полученная по данным ИК-спектроскопии при температуре 30 $^{\circ}\text{C}$

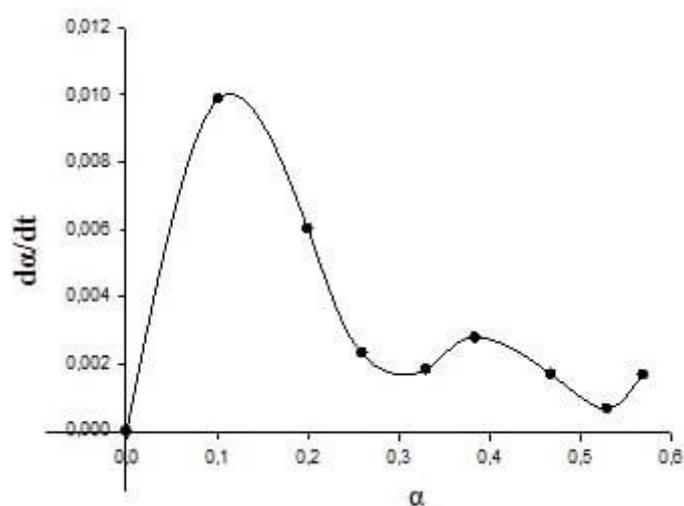


Рис.4. Изменение скорости отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в зависимости от степени конверсии

Наличие двух пиков скорости реакции на кинетической кривой (рис.3) может быть вызван двумя противоположно направленными характеристиками реакции. С одной стороны происходит увеличение содержания спиртовых групп, что предопределяет автокаталитический характер реакции. Накопление спиртовых групп, по мере протекания реакции, катализирует процесс. С другой стороны, осуществляется расходование функциональных групп: аминных и эпоксидных, что приводит к снижению скорости реакции.

Необходимо отметить, что в процессе отверждения формируется аморфная структура эпоксидной смолы, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа (рис.5). Наличие широкого пика с центром $2\theta=19,5$ на дифрактограмме “приписывается” аморфной структуре [3].

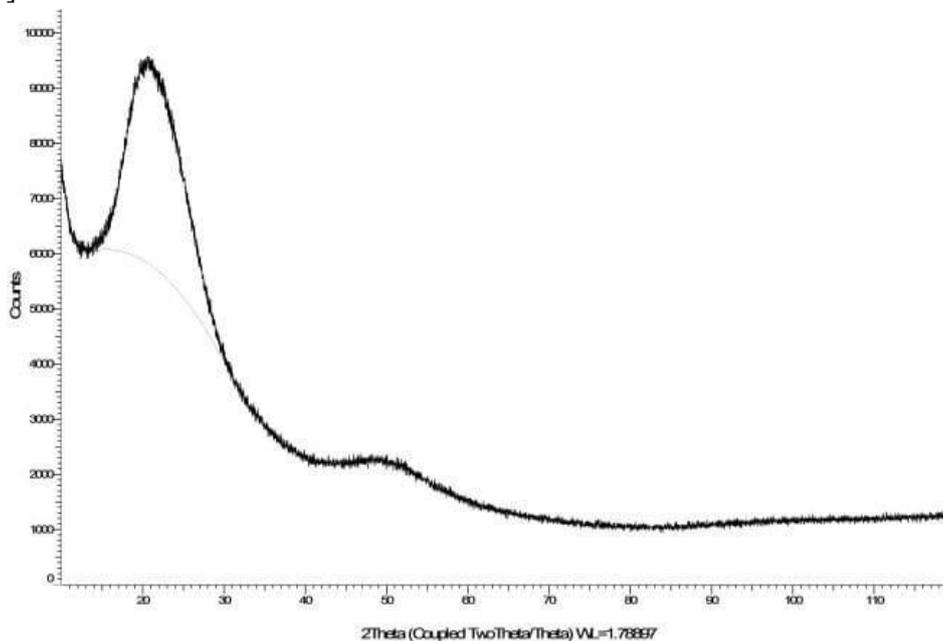


Рис.5. Дифрактограмма ЭД-20 после отверждения

Такие кинетические параметры, как константа скорости (k) и кажущаяся энергия активации (E_a) позволяют сделать выводы о том, какой температурно-временной режим процесса отверждения является оптимальным, а также как ускорить протекание процесса [4,7,8].

На данном этапе работы была определена константа скорости реакции в целом. Также, учитывая, что константа скорости является функцией температуры [9, 10], была построена соответствующая графическая зависимость (рис.6) и рассчитана кажущаяся энергия активации процесса.

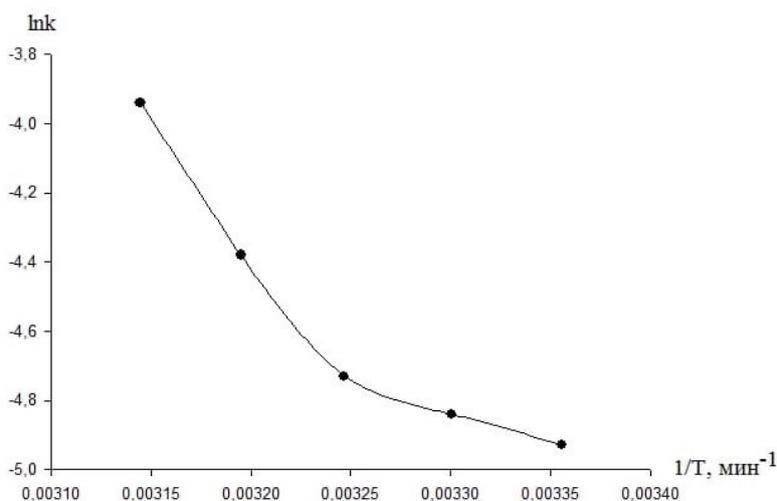


Рис.6. Зависимость константы скорости отверждения эпоксидной смолы при действии отвердителя ЕРН-161 от температуры

Изменение константы скорости от температуры происходит с разной тенденцией, что проявляется в виде двух областей на графике (рис.6). Рассчитанные значения кажущейся энергии активации для первого участка составило 15,2 кДж/моль, а второго - 64,3 кДж/моль. Нами изучено, что весьма малое значение энергии активации первого участка (относится к внешней диффузионной области реагирования), определенное по графику на рисунке 7, отражает начало процесса затвердевания. При дальнейшем повышении температуры, а также с течением времени (происходит процесс массопереноса), наблюдается значительное повышение значений энергии активации до 64286 Дж/моль. Точка перегиба (рис.7), соответствующая температуре 35 °С отображает тот факт, что произошел переход смолы из одной области реагирования в другую.

Таким образом, оптимальная температура, при которой следует изучать кинетику реакции затвердевания эпоксидных смол составляет 35 °С и выше. Время, необходимое для полного отверждения эпоксидных композиций составило порядка 8 часов, что подтвердили при изучении ИК-спектров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Poynton G. Multi-component epoxy resin. Formulation for high temperature applications. School of Materials, 2014, P. 26-36.
2. Родин Д.Л. Фазовые состояния и диэлектрический отклик эпоксидных и полиамидоимидных систем с модификатором термопластом. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, 2017, - 8-13 с.
3. Stefan Kirchberg. Simulation and Injection Molding of Ring-Shaped Polymer Bonded Nickel Braze Metal Composite Preforms Based on Rheological and Thermal Analyses. Open Journal of Composite Materials Vol. 3 No. 2 (2013) , Article ID: 29716 , 7 pages.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007, - 573 с.
5. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. С.-П.: Профессия, 2006, - 624 с.
6. Williams R. Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers. Adv. Polym. Sci. – 1997, V. 128, P. 95–156.
7. Захаров В. Ю. О кинетических параметрах в уравнении Колмогорова-Ерофеева// ЖФХ.1985. – Т. 59. – № 1. – с. 240 – 242.
8. Reza Dabestani, Iliia N. Ivanov, and James M. Sands. Cationic Polymerization (Cure Kinetics) of Model Epoxide Systems. Army Research Laboratory, 2002, P. 2-4.
9. Alka Gupta, Reena Singhal, A. K. Nagpal. Reactive Blends of Epoxy Resin (DGEBA) Crosslinked by Anionically Polymerized Polycaprolactam: Process of Epoxy Cure and Kinetics of Decomposition. Department of Plastic Technology, Harcourt Butler Technological Institute, Kanpur-208 002, India, 2003, P. 3-4.
10. Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика. Электронное учебное пособие. Минск, 2011, - 7 с.

Об авторах

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, [nata-
kladova@yandex.ru](mailto:nata-kladova@yandex.ru)

Иванова Надежда Владимировна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, nadezhda_iv95@mail.ru

Иванов Дмитрий Владимирович
старший преподаватель кафедры
фармакологии и фармации, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
dmperm6@gmail.com

Чудинов Вячеслав Сергеевич
старший преподаватель, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, chuft@gmail.com

About the authors

Medvedeva Natalia Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, [nata-
kladova@yandex.ru](mailto:nata-kladova@yandex.ru)

Ivanova Nadezhda Vladimirovna
magistrant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
nadezhda_iv95@mail.ru

Ivanov Dmitry Vladimirovich
Senior Lecturer, Department of Pharmacology
and Pharmacy, 614990, Perm State University,
15, Bukireva, Perm, Russia,
dmperm6@gmail.com

Chudinov Vyacheslav Sergeevich
Senior Lecturer, 614990, Perm State University,
15, Bukireva, Perm, Russia, chuft@gmail.com

МОНОХЛОРАЦЕТАТОУРАНИЛАТЫ ДИМЕТИЛ- И ДИЭТИЛАММОНИЯ – СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Митина Д.С., Уханов А.С., Пушкин Д.В. ©

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева, Самара, Россия

Осуществлен синтез и установлены кристаллические структуры двух новых монохлорацетатоуранилатов. Изучены межмолекулярные взаимодействия в структурах кристаллов синтезированных соединений с применением метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Изучены типы координации монохлорацетат-ионов в структурах координационных соединений.

Ключевые слова: уран, карбоксилаты, комплексы

NEWMONOCHLORACETATECONTAININGURANYLCOMPLEXES

*Darya S. Mitina, Andrei S. Ukhanov, Denis V. Pushkin,
Samara National Research University, Samara, Russia*

The synthesis was carried out and the crystal structures of two newmonochloracetatouranylates were established. The analysis of intermolecular interactions in the structures of synthesized compounds was conducted with the method of molecular Voronoi-Dirichlet polyhedra. The coordination types of monochloracetate ions in the structures of coordination compounds were studied.

Keywords: uranium, carboxylates, complexes

К настоящему времени определены кристаллические структуры более ста различных ацетатоуранилатов [1], тогда как сведения о взаимодействии ионов уранила с монохлорацетат-ионами и строении монохлорацетатоуранилатов в литературе практически отсутствуют. Целью данной работы является синтез монокристаллов и изучение кристаллической структуры новых монохлорацетатоуранилатов с катионами диметил- и диэтиламмония.

Синтез $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3]$

Монохлоруксусную кислоту растворяли в дистиллированной воде, добавляли оксида урана(VI) и добивались полного растворения при нагревании на водяной бане. Хлорид диметиламмония растворяли в 1 мл воды. Горячие растворы смешивали. Полученный ярко-желтый прозрачный раствор ($\text{pH} = 3$) оставляли для изотермического испарения на воздухе при комнатной температуре. Через пять дней выделялись желтые кристаллы.

Синтез $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3]$ проводили по схожей методике. Желтые кристаллы выделялись через 11 дней изотермического испарения.

Проведено ИК спектроскопическое исследование данных соединений, выполнено отнесение полос поглощения, установлено наличие характеристических частот ионов, входящих в состав соединений.

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3]$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3]$. В обеих структурах атомы урана реализуют КЧ 8 и образуют КП в виде гексагональных бипирамид UO_8 , экваториальные плоскости которых образованы шестью атомами кислорода трех монохлорацетат-ионов. Катионы уранила имеют практически линейное и равноплечное строение.

Каждый монохлорацетат-ион использует два атома кислорода для образования связей с атомами урана, связываясь бидентатно-циклически. В данных островных структурах лигандами реализуется тип координации V^{01-4} [2]. Кристаллохимическая формула урансодержащих группировок $\text{A}(\text{V}^{01})_3$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{V}^{01} = \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$). Строение аниона $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3]^-$ представлено на рисунке 1.

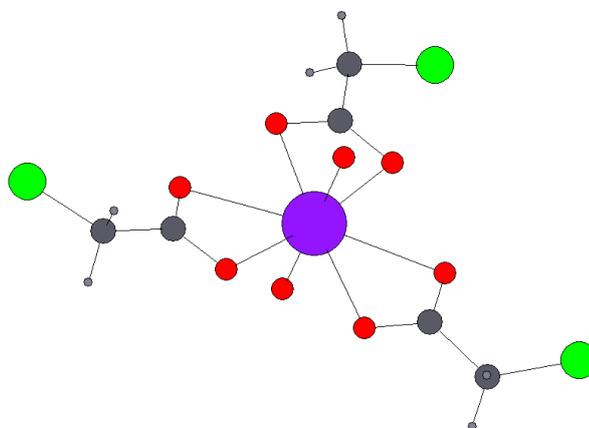


Рис.4. Строение аниона $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3]^-$.

Проведено исследование нековалентных взаимодействий в кристаллических структурах синтезированных монохлорацетатоуранилатов с использованием метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Установлено, что супрамолекулярная структура соединений сформирована, в основном, за счет водородных связей H/O и H/Cl , а также дисперсионных взаимодействий H/H . Островные урансодержащие группировки и внешнесферные катионы объединяются в псевдоцепочки за счет водородных связей H/O .

С использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS [3] выполнен кристаллохимический анализ монохлорацетатсодержащих соединений, сведения о структурах которых содержатся в базе данных CSD.

В изученных соединениях монохлорацетат-ионы проявляют восемь различных типов координации (рисунок 2), наиболее часто встречающимся является тип координации V^2 (реализуется для 61% монохлорацетат-ионов).

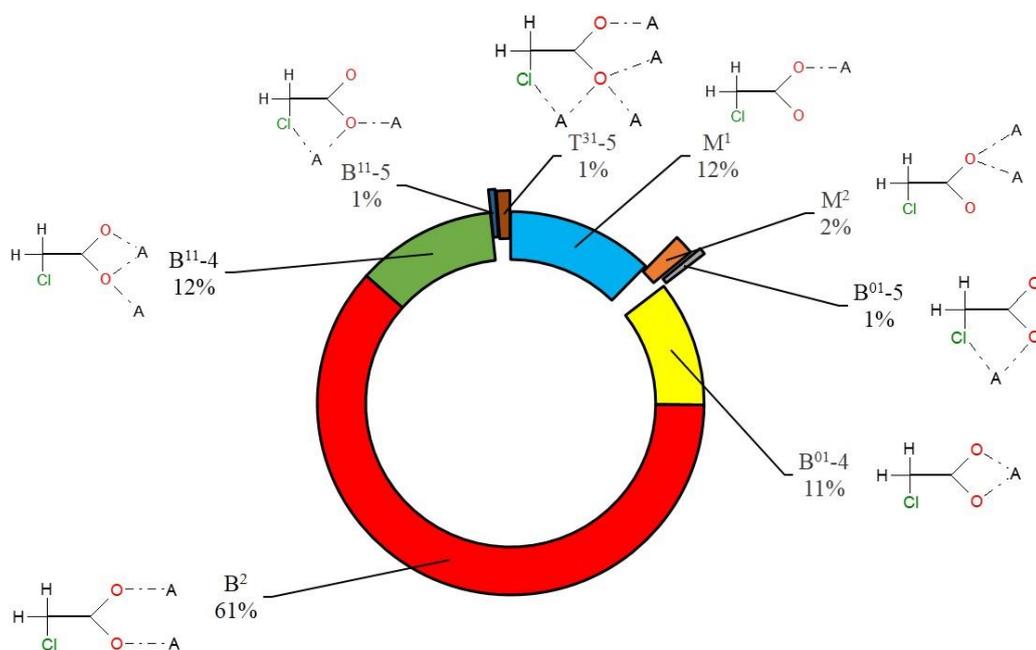


Рис. 2. Типы координации монохлорацетат-ионов.

Выявленные типы координации показывают, что монохлорацетат-ионы способны выступать в роли концевых и мостиковых лигандов, способны координироваться без образования циклов с центральным атомом или образовывать четырех- и пятичленные циклы с атомами металла. Образование пятичленных циклов (типы координации B¹¹⁻⁵, B⁰¹⁻⁵ и T³¹⁻⁵, каждый реализуется лишь в 1%) происходит в тех случаях, когда монохлорацетат-анион использует в качестве донорных атомов не только атомы кислорода карбоксильной группы, но и атом хлора.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. The crystal chemistry of uranium carboxylates // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 266-267. № 1. P. 69-109.
- Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example // *ActaCryst.* 2009. V. B65. Part 1. P. 45-53.
- Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. Автоматизация кристаллохимического анализа: комплекс компьютерных программ TOPOS. // *Коорд. химия.* 1999. Т. 25. № 7. С. 483–497.

Об авторах

Митина Дарья Сергеевна
студент, Самарский национальный
исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, 443086, г. Самара,

About the authors

Darya Sergeevna Mitina
student, 443086, Samara National Research
University, 34, Moskovskoe h., Samara Russia,
mds-98@yandex.ru

Московское шоссе, 34, mds-98@yandex.ru

Уханов Андрей Сергеевич
аспирант, Самарский национальный
исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, 443086, г. Самара,
Московское шоссе, 34, andrei5141@yandex.ru

Andrei Sergeevich Ukhanov
graduate student, 443086, Samara National
Research University, 34, Moskovskoe h.,
Samara Russia, andrei5141@yandex.ru

Пушкин Денис Валериевич
доктор химических наук, заведующий
кафедрой неорганической химии, Самарский
национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева,
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34,
pushkin@samsu.ru

Denis Valerievich Pushkin
doctor of chemical sciences, head of department
of inorganic chemistry, 443086, Samara
National Research University, 34, Moskovskoe
h., Samara Russia, pushkin@samsu.ru

УДК 544.65 + 544.636.638

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СИЛИЦИДО-ГЕРМАНИДА МАРГАНЦА В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Мясников Д.А., Ракитянская И.Л. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Проводится сравнение анодного поведения силицидо-германида марганца в разбавленном и концентрированном растворах сульфата натрия. Выводы о коррозионной активности материала сделаны на основании поляризационных кривых, микрофотографий поверхности, а также микрорентгеноспектрального анализа доступного поверхностного слоя образца. Полученные данные позволяют установить роль металлического и германиевого компонентов при анодной поляризации силицидо-германида марганца.

Ключевые слова: анодное окисление, силицидо-германид, марганец, селективное растворение, оксидные пленки.

FEATURES OF ANODIC MANGANESE SILICIDE-GERMANIDE BEHAVIOUR IN A SULFATE ELECTROLYTE

Danil A. Myasnikov, Irina L. Rakityanskaya

Perm State University, Perm, Russia

The comparison of anodic behavior of manganese silicide-germanide in the concentrated and diluted sodium sulfate solutions, was provided by CVA analysis, X-ray microanalysis and getting

the microphotographs of material surface. The data obtained make it possible to establish the role of the metal and germanium components in the anodic polarization of manganese silicide-germanide.

Key words: anodic oxidation, silicide-germanide, manganese, selective dissolution, oxide films.

В современном мире процесс создания новых материалов всё набирает обороты, и его уже не остановить. Если материал включает в себя металлические, неметаллические и интерметаллические компоненты, то сфера его возможного использования будет весьма обширна, и при этом одним из самых важных его свойств может быть является устойчивость или неустойчивость к коррозии. Ранее было установлено, что силициды переходных металлов обладают чрезвычайно высоким сопротивлением к коррозионному разрушению в кислых и щелочных средах, а добавки германия с получением силицидо-германидов делают материал более уязвимым, но также довольно коррозионнстойким [1,2,3]. Однако, значительную часть электролитов, используемых в различных сферах народного хозяйства, составляют нейтральные растворы, и данных о поведении силицио-германидов в таких средах недостаточно.

В качестве рабочего электрода использовалась тройная система $Mn_5Si_{3-2,40}Ge_{2,40}$. ЦВА-кривые снимались на потенциостате-гальваностате Metrohm Autolab PGSTAT302N в режиме потенциодинамической развертки со скоростью развертки 1 мВ/с при температуре $25 \pm 5^\circ C$ в условиях естественной аэрации и стационарной диффузии. В конце циклирования электрод выдерживался при заданном потенциале. Все эксперименты проводились в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод с большой поверхностью. Рабочие растворы сульфата натрия концентрацией 0,05М и 1М были приготовлены на деионизированной воде. Микроскопические измерения осуществляли на электронном микроскопе Scanning Electron Microscope HITACHI S-3400N с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа BRUKER.

Ранее было обнаружено, что анодное поведение силицидо-германидов в кислых средах описывается сложной зависимостью E от i [1], при этом исследования в нейтральных средах показывают сходное поведение этих материалов. Нужно отметить, что поляризационная кривая для силицидо-германида больше напоминает кривую германида [2], чем силицида. Как и германид, силицидо-германид марганца растворяется с высокой плотностью анодного тока. Силицидо-германид марганца способен к пассивации в нейтральной среде, сопровождающейся осцилляциями плотности тока. Появление осцилляций связано с низкой устойчивостью образующихся оксидов германия [1, 2, 4, 5]. Стоит отметить, что для щелочных сред такие осцилляции не характерны [3]. Пики плотности анодного тока при обратной развертке потенциала ЦВА-кривых говорят о развитии эффективной поверхности образца в процессе поляризации. После первого цикла плотность тока значительно снижается. Следовательно, поверхность электрода блокируется несплошной оксидной пленкой.

Выявлено серьезное различие анодного поведение силицидо-германида марганца в растворах сульфата натрия разных концентраций. Было установлено, что при анодной поляризации в разбавленном электролите пассивация наступает позднее, чем в концентрированном электролите. Диапазон осцилляций плотности тока, приводящих к образованию защитного

пассивирующего слоя сокращается с ростом концентрации, а в концентрированных растворах в области активно-пассивного перехода регистрируется небольшое плато.

Для вынесения заключения об изменении поверхности материала после воздействия агрессивной среды на основе метода микрофотографирования поверхности и микрорентгеноспектрального анализа, образец подвергали длительной поляризации: пятикратному циклированию до потенциала начала пассивации E_a либо до потенциала пассивности E_{II} . Данные анализа представлены в таб. 1. Во всех случаях поверхность электрода после ЦВА-эксперимента оказалась полностью покрытой слоем оксидной пленки. Микроструктура оксидов на поверхности была практически идентична для каждого случая.

Таблица 1.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	at. - %, до поляризации	0,05M Na ₂ SO ₄		1M Na ₂ SO ₄	
		at. - %, при поляризации до $E_a = 1,20$ В	at. - %, при поляризации до $E_{II} = 1,64$ В	at. - %, при поляризации до $E_a = 1,14$ В	at. - %, при поляризации до $E_{II} = 1,30$ В
Mn	60,52	0,01	26,98	0,00	20,70
Si	12,48	24,32	17,13	13,38	15,54
Ge	30,10	25,77	25,11	29,91	19,26
O	–	30,91	30,93	26,65	33,39

Представленные данные отображают средние значения атомного содержания элементов, вычисленные по шести точкам на поверхности. Поверхность после поляризации заметно обогащена кислородосодержащими соединениями кремния и германия. Марганец склонен к селективному растворению [1 – 5] из подрешетки материала до потенциала начала активно-пассивного перехода. Значительное увеличение его процентного содержания при поляризации до E_{II} говорит о том, что впоследствии кислородосодержащие соединения марганца принимают участие в пассивировании поверхности.

Оксидная пленка, образующаяся на поверхности силицидо-германида марганца в достаточной степени дефектна. Толстый слой фазового оксида германия обладает плохим защитным действием и при высоких положительных потенциалах склонен к растрескиванию. Стоит отметить, что после циклирования электролит в ячейке заметно мутнеет и окрашивается в коричневатый цвет. Скорее всего, это связано с частичками оксида германия GeO₂, которые при растрескивании отслаиваются в раствор.

В общем случае, силицидо-германид марганца при анодном окислении не проявляет устойчивости к коррозионному воздействию. Образующаяся оксидная пленка пассивирует поверхность только при высоких положительных потенциалах, вследствие рыхлости, плохой адгезии оксидов германия и достаточной дефектности пленки в целом. На участке активного растворения, идет образование оксида германия и некоторого количества труднорастворимого оксида кремния. Также происходит селективная ионизация марганца. При потенциале начала пассивации соединения марганца начинают вносить свой вклад в пассивацию образца. Поверхность силицидо-германида способна к дальнейшему окислению при обратной развертке потенциала.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Шеин А.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение Mn_5Si_3 , Mn_5Ge_3 и $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ в серноокислом электролите // Ползуновский вестник. 2009. №3. С. 247–252.
2. Шеин А.Б. Зубова Е.Н. Электрохимическое поведение Mn_5Si_3 и Mn_5Ge_3 в серноокислом электролите // Электрохимия, 2004. Т. 40. № 2. С. 205–210.
3. Ракитянская И.Л., Мозжегорова К.Ю., Ерженков М.В. Анодное поведение силицидогерманидов марганца разного состава в среде 1М NaOH // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018 Т.8. Вып. №3. С. 342–347.
4. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов; Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
5. Shein A.B., Zubova E.N. Electrochemical Behavior of Manganese Silicides in Sulfuric Acid Solution // Protection of Metals, 2005. Vol. 41. №. 3. P. 234–242.

Об авторах

Мясников Данил Александрович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, bzhendzhishchchakevich@mail.ru

About the authors

Danil Aleksandrovitch Myasnikov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
bzhendzhishchchakevich@mail.ru

Ракитянская Ирина Леонидовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, irisa@yandex.ru

Irina Leonidovna Rakitianskaia
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, irisa@yandex.ru

УДК 54-162.2

КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ 2-(ФЕНИЛАМИНО)НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пирожков П.А.¹, Савченков А.В.¹©

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, Россия

В работе приведен анализ невалентных меж- и внутримолекулярных взаимодействий в конформационных полиморфах 2-(фениламино)никотиновой кислоты. Обсуждаются структурные особенности модификаций и их влияние на изменение парциальных вкладов невалентных контактов. Подобные исследования предоставляют возможность объективной оценки конформационного и упаковочного полиморфизма.

Ключевые слова: конформационный полиморфизм, высокополиморфные системы, полиэдры Вороного-Дирихле.

CONFORMATIONAL POLYMORPHISM OF 2-(PHENYLAMINO)NICOTINIC ACID

Pavel A. Pirozhkov¹, Anton V. Savchenkov¹

¹Samara National Research University, Samara, Russia

Analysis of noncovalent inter- and intramolecular interactions in conformational polymorphs of 2-(phenylamino)nicotinic acid is presented in the current work. Structural features of modifications and their influence on variation of partial contributions of noncovalent contacts are discussed. Such kind of research provides an opportunity for objective evaluation of conformational and packing polymorphism.

Key words: conformational polymorphism, highly polymorphic systems, Voronoi-Dirichlet polyhedra.

Как известно, явление конформационного полиморфизма молекулярных кристаллов [1] обусловлено совокупностью реализующихся меж- и внутримолекулярных невалентных взаимодействий. В связи с этим появляется необходимость в исследовании всех невалентных контактов в кристаллах для анализа и описания свойств полиморфных систем.

В предложенной работе изучается применимость метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [2] для исследования конформационного полиморфизма в имеющихся кристаллических структурах 2-(фениламино)никотиновой кислоты (рис. 1).

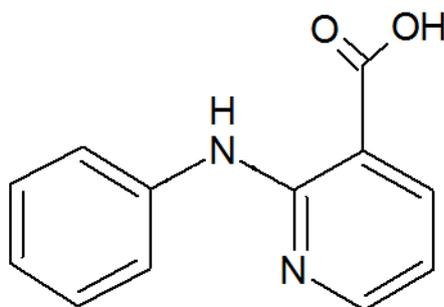


Рис. 1. 2-(фениламино)никотиновая кислота.

Полиэдр Вороного-Дирихле получается при проведении через середину каждого отрезка, соединяющего два взаимодействующих атома, плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей эти атомы (рис. 2, а). Совокупность таких плоскостей образует замкнутый трехмерный домен – полиэдр Вороного-Дирихле (ПВД) (рис. 2, б). Если для каждого атома молекулы построить ПВД, то образуется молекулярный полиэдр Вороного-Дирихле (МПВД) (рис. 2, в). При этом совокупность граней на поверхности МПВД отвечает за невалентные межмолекулярные контакты, часть внутренних граней характеризует невалентные внутримолекулярные взаимодействия, а другая часть - валентные связи.

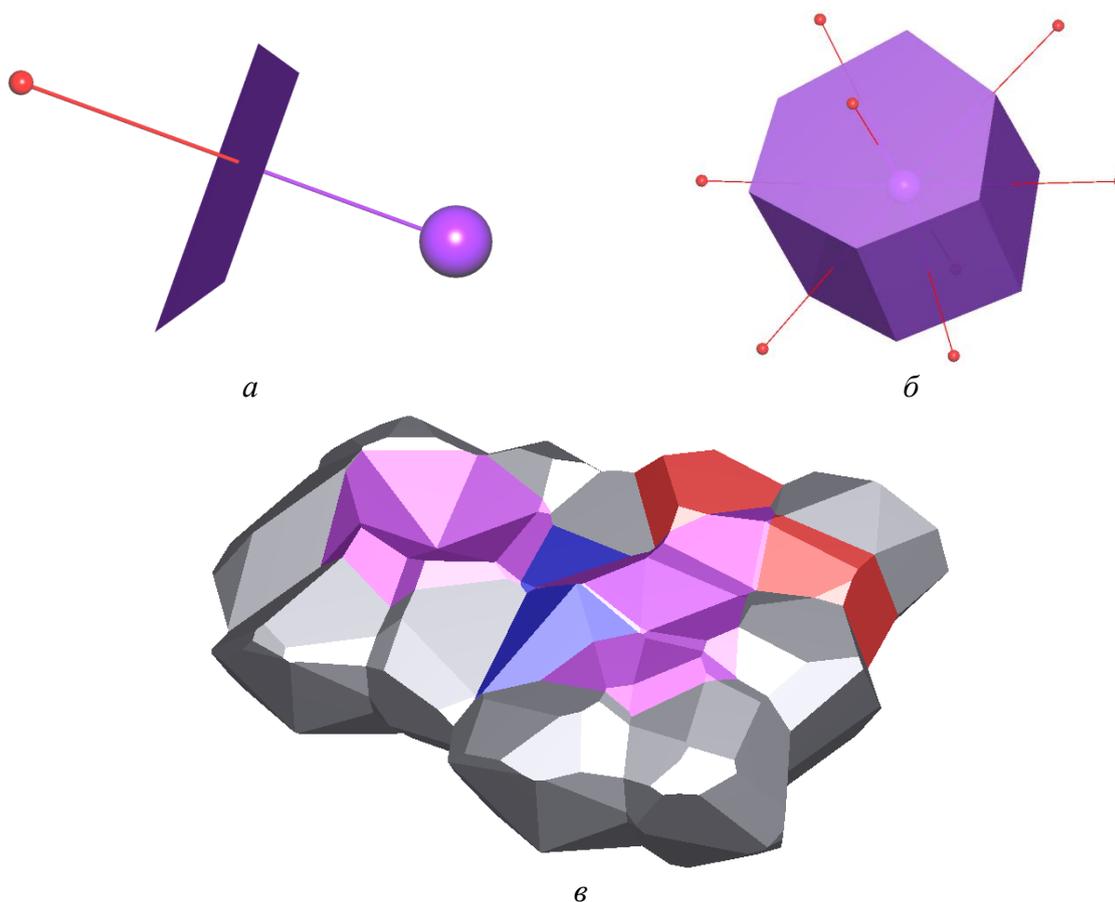


Рис. 2. Этапы построения молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле: а – плоскость, перпендикулярная линии связи и делящая её пополам, б – ПВД атома, в – молекулярный ПВД.

На данный момент Кембриджский банк структурных данных располагает информацией о четырех модификациях 2-(фениламино)никотиновой кислоты [3] со следующими рефкодами: TOKSAO, TOKSAO01 – TOKSAO03. В указанных структурах содержатся 9 кристаллографически неидентичных молекул, имеющих различные углы между плоскостями ароматических колец. Поверхности МПВД каждой из 9 молекул отвечают контактам Н/Н, Н/С, С/С, Н/Н, Н/О, С/О, N/O (рис. 3), на которые суммарно приходится от 96 до 99% поверхности. Оставшаяся часть граней МПВД отвечает характеристическим взаимодействиям N/N, O/O, C/N (рис. 4), представленным не во всех модификациях. Так, из трех указанных типов контактов, модификация TOKSAO содержит лишь O/O взаимодействие, TOKSAO01 имеет все типы, в TOKSAO02 одна из молекул является уникальной и содержит контакты N/N и C/N, а в TOKSAO03 реализуется только контакт C/N.

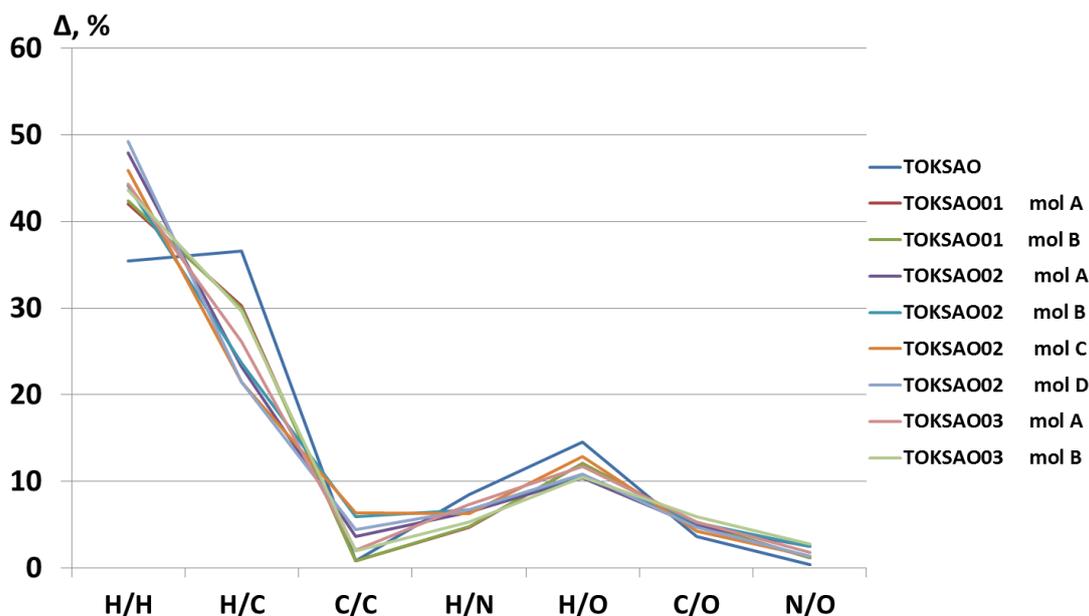


Рис. 3. Парциальные вклады межмолекулярных невалентных взаимодействий, характерные для каждой из конформаций молекулы 2-(фениламино)никотиновой кислоты.

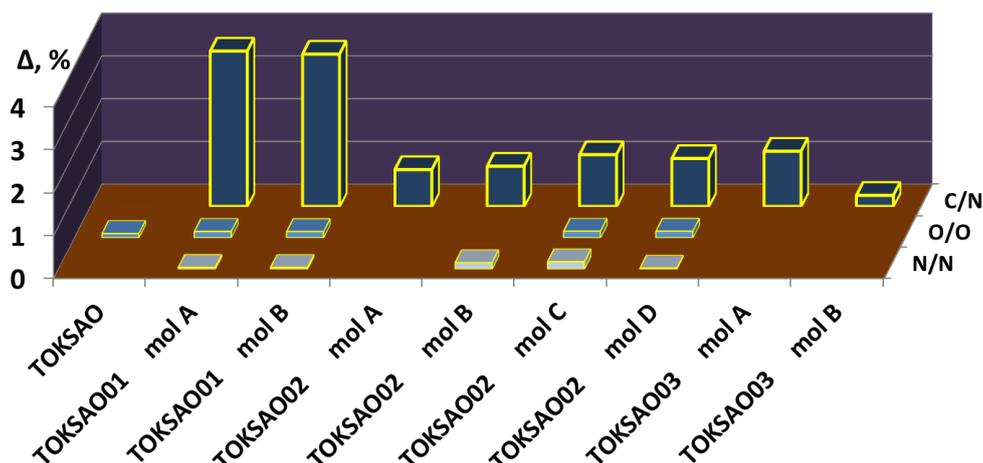


Рис. 4. Парциальные вклады межмолекулярных невалентных характеристических контактов, характерных молекулам 2-(фениламино)никотиновой кислоты.

Из рисунка 3 видно, что модификация TOKSAO заметно отличается от остальных полиморфов. В ней вклады H/H и H/C имеют не просто соответственно минимальное и максимальное значения среди всех имеющихся модификаций, но и парциальный вклад контакта H/H меньше, чем H/C, в то время как для остальных полиморфов наблюдается обратная ситуация. Это происходит из-за различия во взаимодействиях между ароматическими кольцами, т.е. π -стэкинге. Наиболее распространенными вариантами расположения ароматических колец при π -стэкинге являются перпендикулярное и параллельное со смещением [4]. При перпендикулярном расположении площадь граней контактов H/H наименьшая, а контактов H/C – наибольшая. Именно такой тип стэкинга и наблюдается для молекул в структуре TOKSAO, в которых угол между ароматическими кольцами соседних молекул близок к прямому.

С точки зрения внутримолекулярных невалентных контактов принципиальные отличия были обнаружены только для полиморфа TOKSAO, в котором отсутствует C/N

взаимодействие (рис. 5 и 6). В нем, по причине практически плоского строения молекулы, отталкивание между атомом азота пиридинового фрагмента и атомом водорода в орто-положении бензольного кольца препятствует образованию контакта C/N.

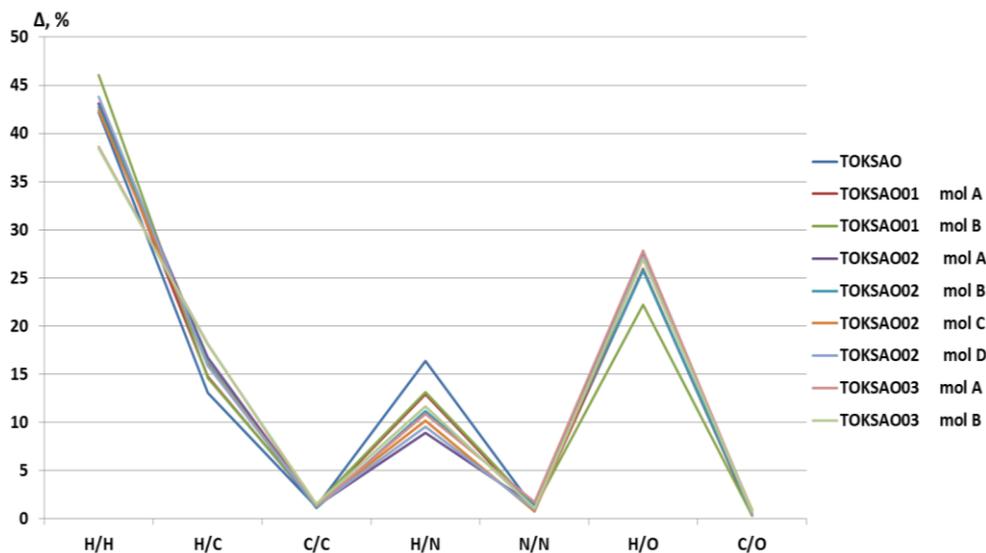


Рис. 5. Парциальные вклады внутримолекулярных невалентных взаимодействий, присутствующих в каждой из конформаций молекулы 2-(фениламино)никотиновой кислоты.

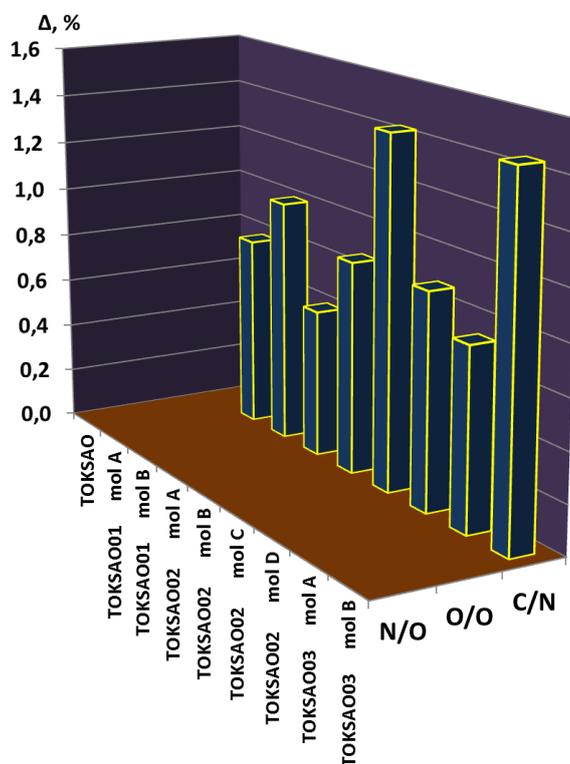


Рис. 6. Парциальные вклады внутримолекулярных невалентных характеристических контактов в молекулах 2-(фениламино)никотиновой кислоты.

Конформационный полиморфизм подразумевает изменение контактов именно на внутримолекулярном уровне. Для объективной количественной оценки конформационного полиморфизма применяется критерий к-Ф [2], согласно которому, хотя бы для одного из

типов внутримолекулярных невалентных контактов в двух конформерах количество граней должно отличаться. В таблице 1 указаны количества граней ПВД для всех типов контактов в 9 изученных молекулах. Видно, что каждая из молекул является уникальной. Это доказывает, что рассматриваемые в настоящей работе структуры действительно являются конформационными полиморфами.

Таблица 1

Количество граней ПВД, отвечающих соответствующему типу контактов

Молекула	Количество граней контакта A/B									
	H/H	H/C	C/C	H/N	C/N	N/N	H/O	C/O	N/O	O/O
TOKSAO	8	19	8	3	0	1	4	2	0	0
TOKSAO01 mol A	7	19	9	4	2	1	4	1	0	0
TOKSAO01 mol B	7	19	8	4	2	1	3	1	0	0
TOKSAO02 mol A	7	18	8	4	1	1	3	1	0	0
TOKSAO02 mol B	7	20	9	4	2	1	3	1	0	0
TOKSAO02 mol C	7	21	11	4	2	1	3	3	0	0
TOKSAO02 mol D	7	21	8	4	1	1	3	2	0	0
TOKSAO03 mol A	7	19	8	4	3	1	3	1	0	0
TOKSAO03 mol B	8	20	9	5	2	1	3	1	0	0

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Cruz-Cabeza A.J., Bernstein J. Conformational Polymorphism // Chem. Rev. 2014. № 114. P. 2170–2191.
2. Сержкин В.Н., Сержкина Л.Б. Новый критерий конформационного полиморфизма // Кристаллография. 2012. Т. 57, № 1. С. 39–49.
3. Long S., Parkin S., Siegler M.A., Cammers A., Li T. Polymorphism and Phase Behaviors of 2-(Phenylamino)nicotinic Acid // Cryst. Growth Des. 2008. Vol. 8, № 11. P. 4006–4013.
4. Hunter C.A., Lawson K.R., Perkins J., Urch C.J. Aromatic interactions // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2001. № 5. P. 651–669.

Об авторах

Пирожков Павел Александрович
студент, Самарский национальный
исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, 443086, г. Самара,
ул. Московское шоссе, 34,
pavel.pirozhkov.00@mail.ru

About the authors

Pirozhkov Pavel Aleksandrovich
student, 443086, Samara National Research
University, 34, Moskovskoye shosse, Samara,
Russia, pavel.pirozhkov.00@mail.ru

Савченков Антон Владимирович
кандидат химических наук, доцент,
Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34,
savchenkov_ssu@mail.ru

Savchenkov Anton Vladimirovich
PhD in Chemistry, associate professor, 443086,
Samara National Research University, 34,
Moskovskoye shosse, Samara, Russia,
savchenkov_ssu@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Пономарев Д.А., Шеин А.Б. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В работе изучено защитное действие 2-аминотиазола и 2-амино-1,3,4-тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии стали в хлороводородной кислоте. Установлено, что при одной и той же степени заполнения поверхности электрода 2-аминотиазол показывает больший защитный эффект. Это может быть связано с различной электронной конфигурацией тиазольного и тиадиазольного колец.

Ключевые слова: ингибитор, 2-аминотиазол, 2-амино-1,3,4-тиадиазол, защитное действие, электрохимическая импедансная спектроскопия.

RESEARCH OF STEEL CORROSION INHIBITORS FOR ACIDIC MEDIA USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Daniil A. Ponomarev, Anatoliy B. Shein.

Perm State University, Perm, Russia

Protective effect of 2-aminothiazole and 2-amino-1,3,4-thiadiazole in hydrochloric acid is studied. The research shows that 2-aminothiazole has higher efficiency than 2-amino-1,3,4-thiadiazole. It can be caused by different electronic structure of the ring groups.

Key words: inhibitor, 2-aminothiazole, 2-amino-1,3,4-thiadiazole, protective effect, electrochemical impedance spectroscopy.

На кафедре физической химии ПГНИУ изучаются производные тиазола и 1,3-тиадиазола в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали. Гравиметрические испытания показали, что 2-аминотиазол (соединение 9) показывает больший защитный эффект, чем близкий по строению 2-амино-1,3,4-тиадиазол (соединение 23). В работе [2] было сделано предположение, что разница в защитном эффекте обусловлена большей основностью атома азота в тиазольном кольце по сравнению с тиадиазольным кольцом.

В данной работе получены спектры импеданса на стальном электроде в 5% хлороводородной кислоте с добавлением указанных соединений и без. Спектры получены с помощью потенциостата-гальваностата Solartron 1280С в диапазоне частот от 20000 до 0,008 Гц с амплитудой 10 мВ относительно потенциала коррозии. Опыт проводился в

термостатированной ячейке с устранением диффузионного потенциала при температуре 25°C. Полученные спектры представлены на рисунке 1.

С помощью программы ZView2 проведен поиск эквивалентных схем для процесса коррозии в ингибированном и неингибированном растворах. Схемы подобраны с опорой на исследование [3], в котором исследованы похожие соединения в 10% хлороводородной кислоте.

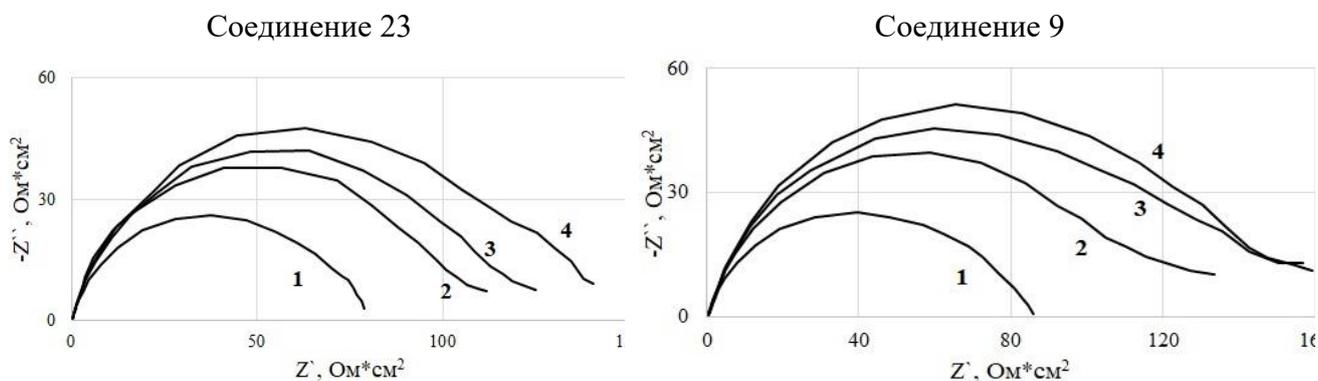


Рис. 1. Экспериментальные спектры импеданса; 1 – без ингибитора, 2 – 0,05 г/л, 3 – 0,1 г/л, 4 – 0,2 г/л; слева – соединение 23, справа – соединение 9

Для описания процесса коррозии были выбраны схемы на рис. 2а и 2б. Ряд исследований [4] показывает, что схема коррозии железа в кислой среде без ингибитора содержит элемент индуктивности. Однако во время проведения настоящего эксперимента спектр импеданса на малых частотах слишком сильно отклонялся от ровной линии, вместо индуктивной петли на годографе получалась бессмысленная ломаная линия. Возможно, это связано с ошибками опыта или помехами в электросети. Поэтому для описания коррозии без ингибитора взята относительно простая схема (рис 2а).

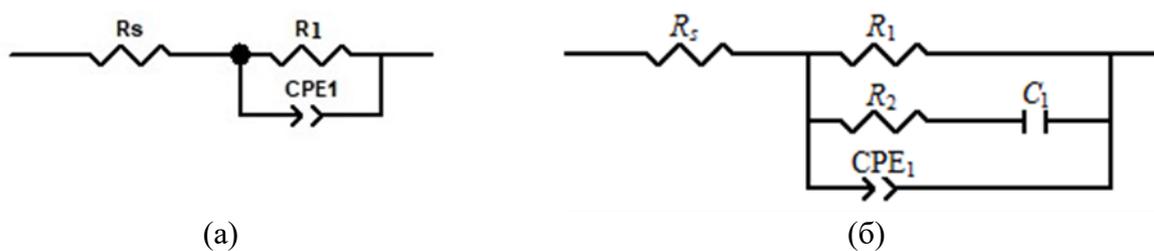


Рис. 2 Эквивалентные схемы (пояснения в тексте).

На схемах R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление, включающее в себя сопротивление катодного и анодного процессов, R_2 и C_1 – соответственно сопротивление и емкость, связанные с адсорбцией интермедиата анодного процесса, CPE_1 – элемент постоянной фазы. В таблице 1 представлены значения параметров схем.

Таблица 1.

Значения параметров эквивалентных схем (рис. 2)

Ингибитор	$C_{\text{инг}}$, г/л	R_1 , Ом*см ²	R_2 , Ом*см ²	Q , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p
-	-	76	-	0,000287	0,799
2-амино-1,3,4- тиадиазол	0,05	111	1222	0,000232	0,83
	0,1	123	1266	0,000196	0,83
	0,2	143	998	0,000219	0,83
2-аминотиазол	0,05	128	740	0,000169	0,81
	0,1	151	760	0,0001693	0,81
	0,2	160	1353	0,00016	0,81

По значениям R_1 можно определить защитное действие ингибитора Z :

$$Z = \frac{R_1^{\text{д}} - R_1}{R_1^{\text{д}}} \times 100\%, \quad (1)$$

Степень заполнения поверхности электрода ингибитором определяется по формуле:

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_1}, \quad (2)$$

где C_0 – емкость двойного электрического слоя (ДЭС) в растворе без ингибитора, C – емкость ДЭС в растворе с данной концентрацией ингибитора, C_1 – емкость ДЭС при максимальном заполнении поверхности электрода ($\theta=1$). Для определения C_1 нужно построить зависимость $(1/C)$ от $(1/\text{синг.})$ и проэкстраполировать ее до $(1/\text{синг.}) = 0$.

Емкость ДЭС определяется по формуле:

$$C = -\frac{1}{\omega Z''}, \quad (3)$$

где ω – круговая частота переменного тока, Z'' – мнимая составляющая импеданса, Ом*см².

В таблице 2 представлена зависимость защитного действия ингибиторов от степени заполнения.

Таблица 2.

Степень заполнения поверхности электрода и защитное действие ингибиторов

Ингибитор	$C_{\text{инг}}$, г/л	θ	Z , %
2-амино-1,3,4- тиадиазол	0,05	0,41	31,7
	0,1	0,72	38,3
	0,2	0,86	47,0
2-аминотиазол	0,05	0,24	40,8
	0,1	0,60	49,8
	0,2	0,86	52,7

По данным можно сделать вывод, что 2-аминотиазол при примерно одной и той же степени заполнения показывает больший защитный эффект, чем 2-амино-1,3,4-тиадиазол. Возможно, 2-аминотиазол обеспечивает большее сопротивление переносу заряда через слой адсорбированного ингибитора. Это может быть связано с различным электронным строением тиазольного и тиадиазольного колец. Возможное направление исследований – замена в изученных производных 1,3,4-тиадиазола тиадиазольного кольца на тиазольное для сравнения эффективности ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проекты № 4.6774.2017/8.9, 4.5894.2017/7.8), Совета по грантам Президента РФ (грант № МК-1657.2017.3) и РФФИ (проекты № 16-43-590357, 16-43-590613).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Пономарев Д.А., Плотникова М.Д., Шеин А.Б., Рубцов А.Е. Исследование защитного действия производных тиазола и тиадиазола на малоуглеродистой стали в растворе соляной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т.8. Вып.3. С.349-359.
2. Пономарев Д.А., Шеин А.Б., Шуров С.Н. Сравнение эффективности 2-амино-1,3-тиазола и 2-амино-1,3,4-тиадиазола в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали. // Научно-технический вестник Поволжья. 2019. №4. С. 41-44.
3. Шеин А.Б., Пантелеева В.В. Исследование производных тиазола и тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в соляной кислоте // Научно-технический вестник Поволжья. 2018. №11. С. 79-83.
4. В.И.Кичигин, И.Н.Шерстобитова, А.Б.Шеин. Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учебное пособие по спецкурсу. / Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2009. С.170.

Об авторах

Пономарев Даниил Андреевич
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ponomarev1006@gmail.com

Шеин Анатолий Борисович
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, ashein@psu.ru

About the authors

Daniil Andreevich Ponomarev
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
ponomarev1006@gmail.com

Anatoliy Borisovich Shein
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, ashein@psu.ru

НОВЫЙ ПОДХОД В ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОСРЕДСТВОМ ЯЗЫКА ПРОГРАММИРОВАНИЯ PYTHON НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Потураев П.С., Миронова А.А., Медведева Н.А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Приведены экспериментальные данные по электрохимическим исследованиям сплава на основе магния AZ31. Подобрана эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) для анализа спектров импеданса. Для обработки экспериментальных данных использована программа на языке программирования Python, где были рассчитаны параметры ЭЭС. Представлены промежуточные результаты обработки импедансных данных. Предложен возможный механизм реакции выделения водорода на сплаве AZ31.

Ключевые слова: сплав AZ31, импеданс, python, кинетика PVB, адсорбция

A NEW APPROACH TO THE PROCESSING OF RESULTS OF ELECTROCHEMICAL RESEARCH BY MEANS OF THE PYTHON PROGRAMMING LANGUAGE ON THE EXAMPLE OF RESEARCH OF MAGNESIUM ALLOYS

Poturaev P.S., Mironova A.A., Medvedeva N.A.

Perm State University, Perm, Russia

Experimental data on electrochemical studies of an alloy based on magnesium AZ31 are presented. An equivalent electrical circuit (EES) was selected for the analysis of impedance spectra. To process the experimental data, a program was used in the Python programming language, where the EPS parameters were calculated. The intermediate results of impedance data processing are presented. A possible mechanism for the hydrogen evolution reaction on the AZ31 alloy is proposed.

Key words: alloys AZ31, impedance, python, kinetics HER, adsorption

Как показано в ряде работ [1, 2], одним из наиболее интересных материалов для создания аккумуляторов, работа которых основана на принципе обратимого хранения водорода, являются сплавы на основе магния. Также ранее установлено, что на кумулятивные свойства в значительной степени влияет размер частиц материала. Так при уменьшении размера зерен сплава в результате деформирования структуры, кинетические параметры процесса сорбции улучшаются, в соответствии с увеличением удельной площади поверхности. Однако, чрезмерное деформирование после некоторого критического момента приводит общему спаду сорбционных свойств.

Изучение кинетики реакции выделения водорода (PVB) на сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, позволяет получить представление о механизме сорбции/десорбции водорода на поверхности материала. При исследовании этих свойств

были задействованы электрохимические методы. Наиболее информативным из них является метод спектроскопии импеданса переменного тока, позволяющий фиксировать мельчайшие изменения в процессах, протекающих на поверхности электрода с изменением электрохимического потенциала.

Были получены катодные поляризационные кривые и спектры импеданса для сплава AZ31 в 1М растворе КОН. Рассчитаны параметры эквивалентной электрической схемы для различных значений перенапряжения в катодной области.

На рис.1 представлен линейный участок катодной поляризационной кривой в координатах $\lg(i) - E$, соответствующий РВВ на поверхности электрода, построенный путем усреднения экспериментальных значений потенциостатических измерений. Данный участок отвечает уравнению Тафеля для РВВ на поверхности электрода. Были определены параметры уравнения a и b , численно равные $-1,6736$ В и $0,1423$ В соответственно.

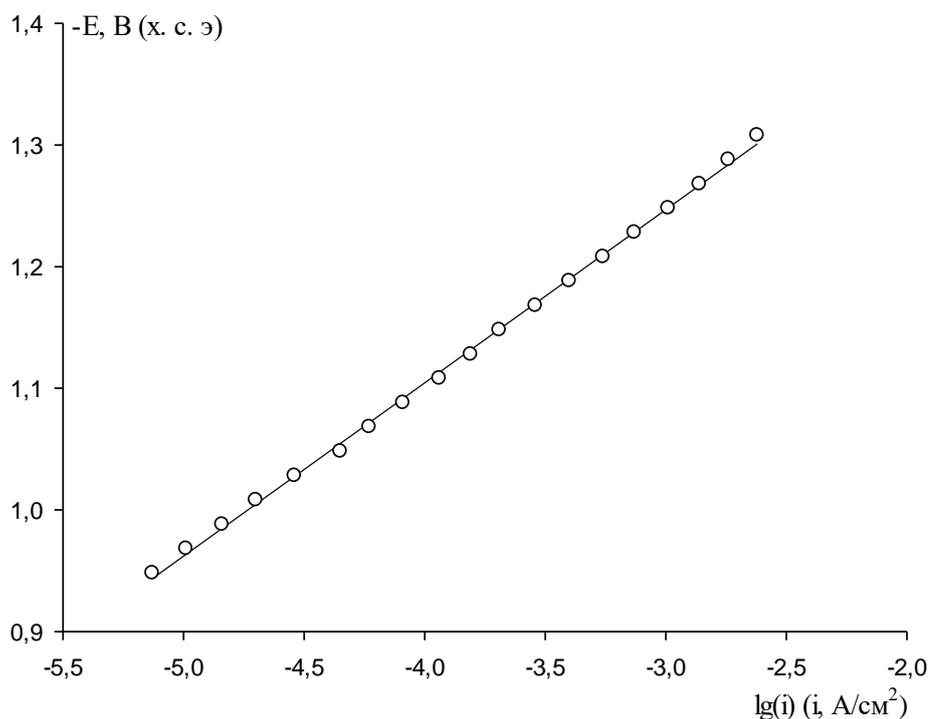
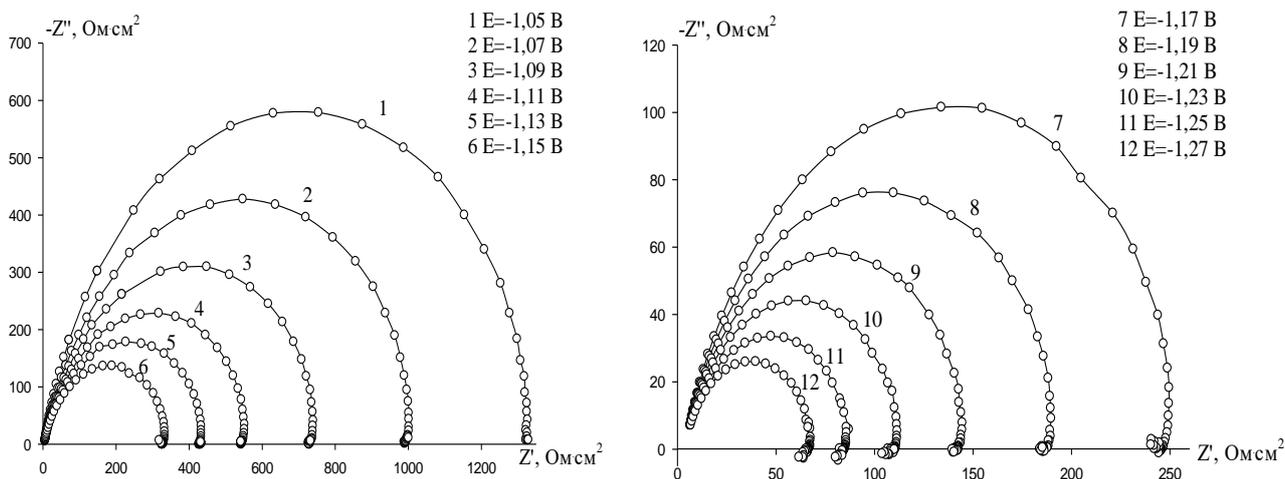


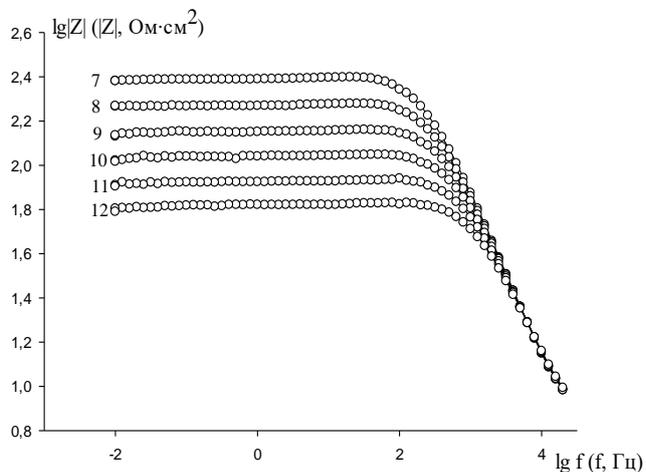
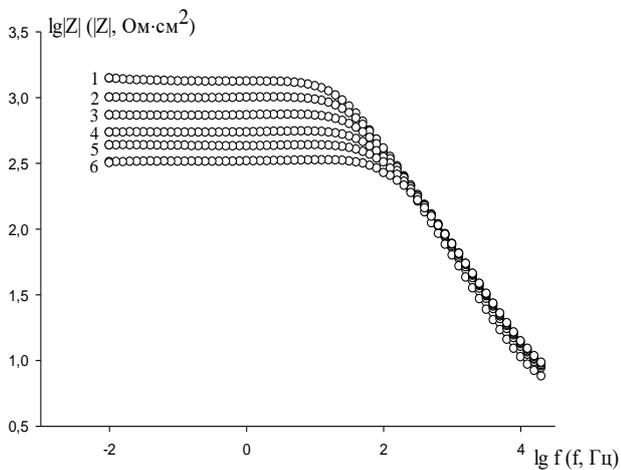
Рис. 1. Катодная поляризационная кривая на AZ31 электроде в 1М КОН

Спектры импеданса, представленные на рис.2, включают в себя емкостную полуокружность на высоких частотах, и отчетливо выраженную индуктивную дугу на низких частотах. Высокочастотная емкостная полуокружность характеризуется весьма отчетливым максимумом значений сопротивления. Показано, что со смещением потенциала в отрицательную катодную область значения активной и реактивной составляющей импеданса уменьшаются. Присутствие индуктивной дуги на графиках Найквиста (рис.2а) указывает на протекание реакции по маршруту разряд-электрохимическая десорбция.

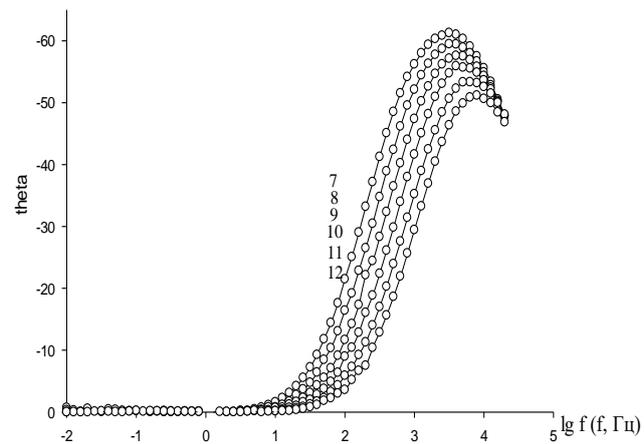
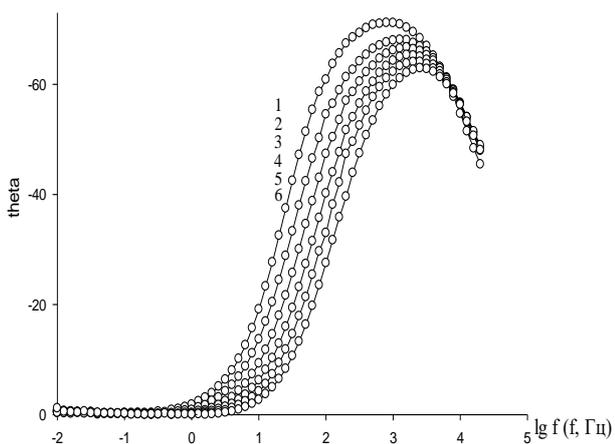


a

Рис.2 Графики Найквиста (а) и Боде (б, в) для образца сплава AZ31 в 1М КОН в области потенциала -1,05 – -1,27 В (н.в.э)



б



в

Рис.2 (Продолжение) Графики Найквиста (а) и Боде (б, в) для образца сплава AZ31 в 1М КОН в области потенциала -1,05 – -1,27 В (н.в.э)

Для описания спектров импеданса была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) (рис.3), уже упомянутая в ряде других работ по изучению РВВ [2, 3]. Данная модель в полной мере описывает двухстадийный процесс адсорбции промежуточного вещества. Здесь R_0 – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление переноса заряда. Параллельно включенные сопротивление R_2 и индуктивность L_1 описывают адсорбцию промежуточного соединения процесса выделения водорода. В схему также включен элемент постоянной фазы CPE_1 , характеризующий процесс заряда двойного электрического слоя на неравномерной поверхности электрода и состоящий из двух компонентов: Q_1 ($\text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(1-p)}$) и p_1 .

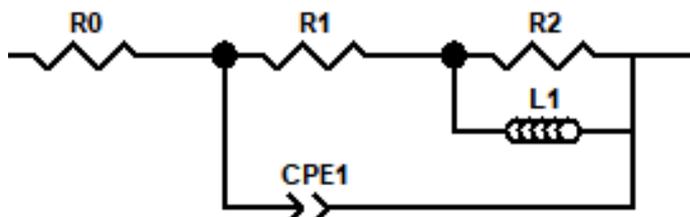


Рис.3 Эквивалентные электрические схемы для AZ31 в 1 М КОН в области потенциалов выделения водорода

Наряду с общепринятым программным обеспечением (ПО), предназначенным для анализа импедансных экспериментальных данных, с целью модернизации и автоматизации метода импедансного анализа, был разработан несколько иной метод расчета, в целом, сохраняющий основные принципы интерпретации спектров. Такой подход, в первую очередь, обоснован упрощением и ускорением анализа данных.

Новый подход базируется на сравнительно простом, но достаточно эффективном высокоуровневом языке программирования Python. Для проведения расчетов нами была спроектирована и реализована в коде программа, для настройки, анализа и тестирования которой использовали среду разработки *PyCharm*, а для удобства визуализации использовалась интерактивная оболочка языка *Python Jupyter Notebook*. Наш подход основан на использовании библиотек *Python*, а частности, *pandas*, *matplotlib* и *impedance.py*. Необходимо отметить, что библиотека *impedance.py* позволяет вести обработку спектров по методу электрохимических эквивалентных схем, подобно уже имеющимся инструментам, таким как *Nova* или *ZView*. Однако главное преимущество использования *impedance.py* заключается в более быстром расчете необходимых параметров ЭЭС, а также в возможности проводить анализ полученных данных непосредственно в *PyCharm* и *Jupyter Notebook*, путем создания дополнительных функций, которые в дальнейшем позволят автоматизировано анализировать результаты электрохимических исследований.

На рис.4 представлен результат работы программы применительно к одному из спектров импеданса для материала AZ31. Стоит отметить, что нередко на высоких частотах наблюдается расхождение между ЭЭС и экспериментальными результатами. Однако, этот факт не мешает применению данного инструмента в качестве вспомогательного для традиционного ПО.

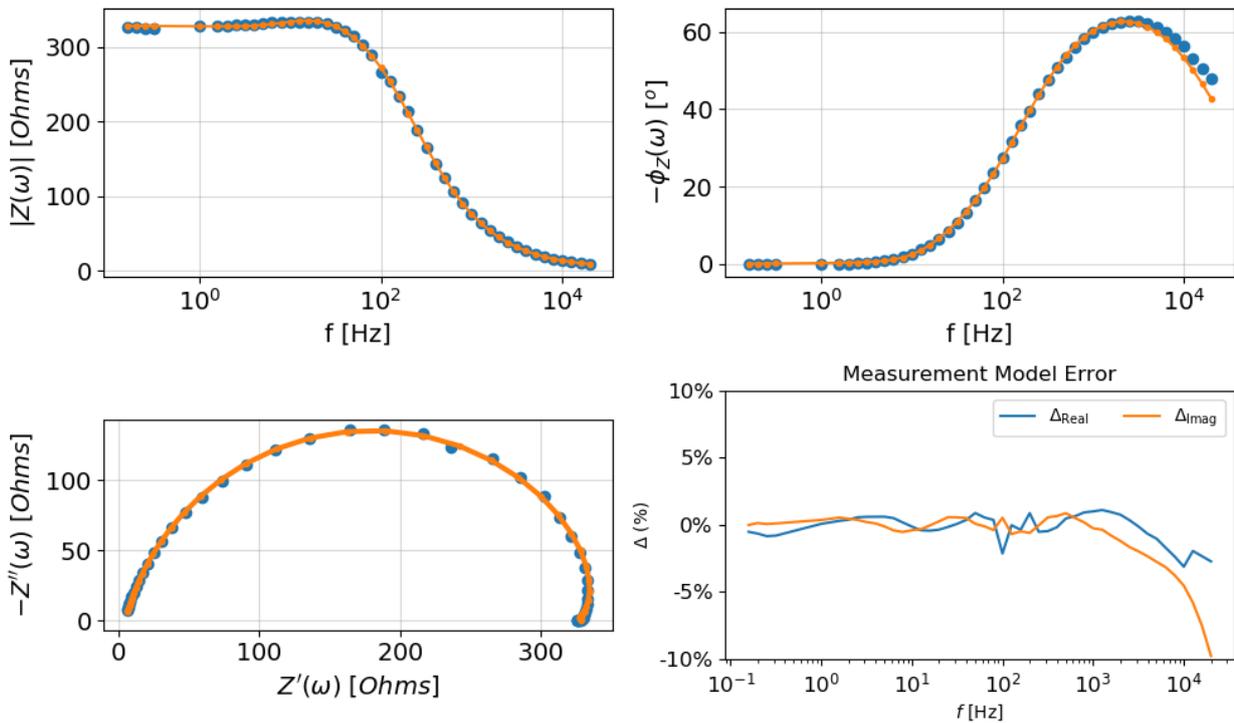


Рис. 4 Результат обработки спектра образца AZ31 при потенциале -1,15 В (н. в. э) по методу ЭЭС в Jupyter Notebook

Полученные в Jupyter Notebook значения параметров ЭЭС, были использованы в качестве начальных приближений в ПО ZView. Результаты расчета представлены на рис.5.

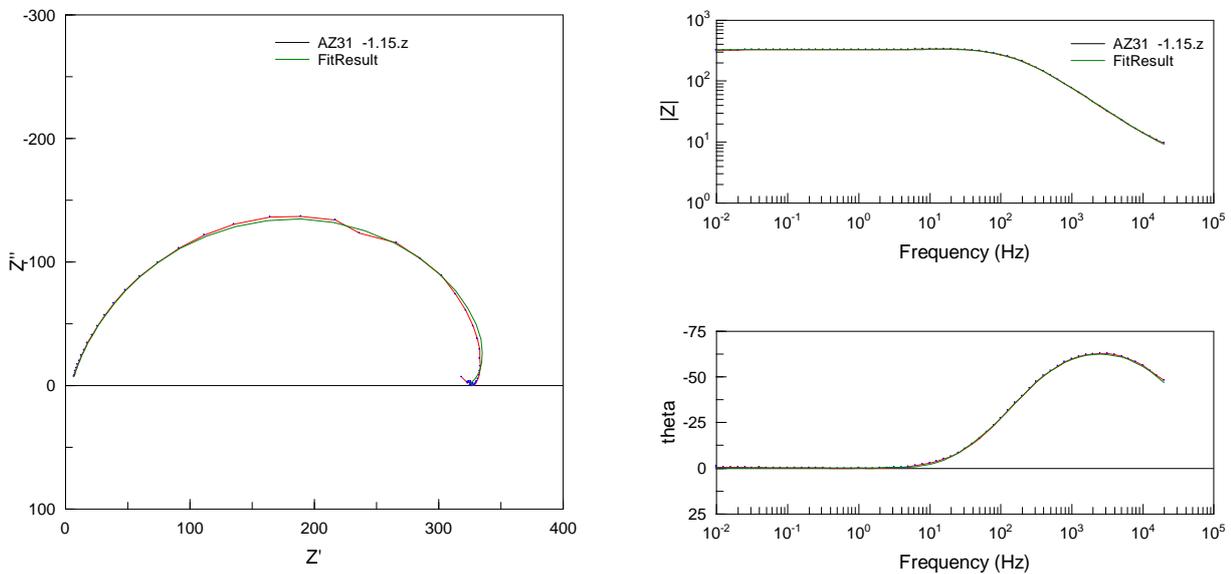


Рис. 5 Результат обработки спектра образца AZ31 при потенциале -1,15 В (н.в.э) по методу ЭЭС в ZView

Параметры ЭЭС применимо к спектрам импеданса для электрода из сплава AZ31 при потенциале от -1,048 до -1,268 В (н. в. э.) представлены в таблице 1.

Значения параметров эквивалентной схемы (Рис. 3)

-E, В	R ₀ , Ом·см ²	R ₁ , Ом·см ²	R ₂ , Ом·см ²	L ₁ , Гн·см ²	Q ₁ ·10 ⁶ , Ф·см ² ·с ^(p-1)	p ₁
1,048	3,984	1345,1	191,11	2,929	9,67	0,8473
1,068	3,945	995,6	133,62	3,268	10,13	0,8232
1,088	3,908	729,3	94,52	2,132	10,21	0,8175
1,108	3,968	541,0	67,72	1,192	9,99	0,8177
1,128	3,988	427,2	49,53	0,599	9,94	0,8155
1,148	4,154	322,7	37,01	0,461	9,40	0,8202
1,168	4,191	240,6	26,86	0,239	9,20	0,8216
1,188	4,078	181,7	21,06	0,134	9,26	0,8202
1,208	4,015	137,3	14,83	0,068	9,02	0,8216
1,228	3,909	105,2	10,09	0,045	8,67	0,8244
1,248	3,701	80,2	8,40	0,022	8,73	0,8216
1,268	3,814	61,8	5,39	0,018	8,03	0,8279

Важно отметить, что параметры R₁, R₂ и L₁ в значительной мере зависят от потенциала электрода. Так, с уменьшением потенциала (увеличением катодного тока), приведенные параметры уменьшаются. На рис. 6 видно, что зависимости lgR₁ – E (наклон – – 6,8319 В⁻¹) и lgR₂ – E (наклон – – 6,4059 В⁻¹) являются практически параллельными.

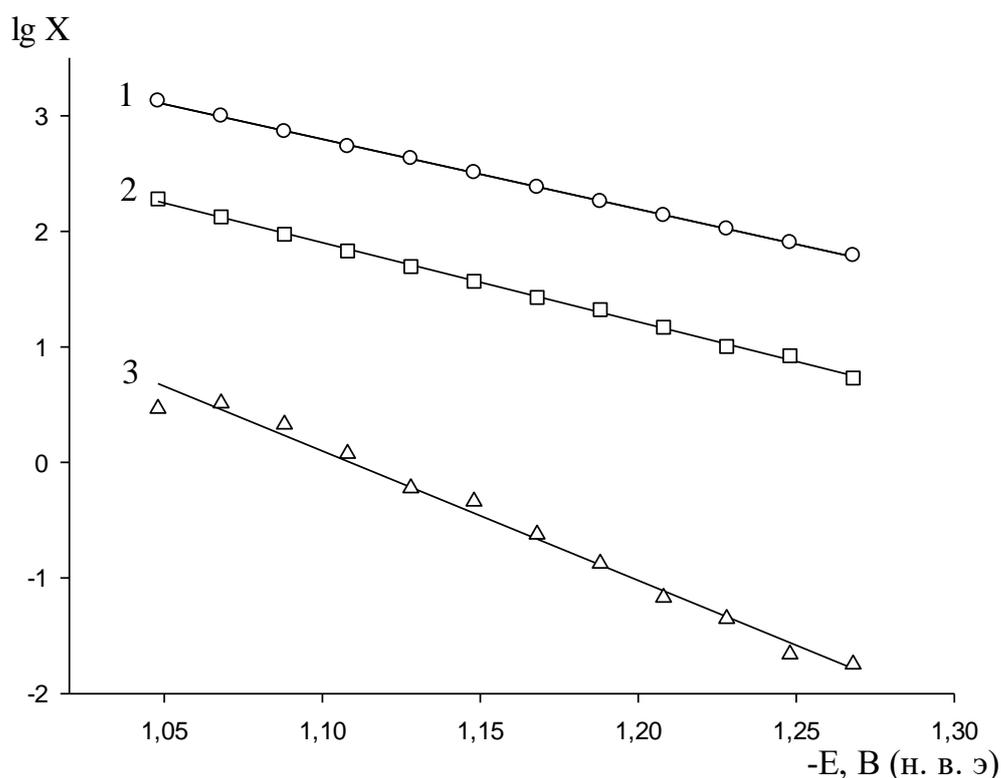


Рис. 6 Зависимость параметров эквивалентной электрической схемы от потенциала электрода: 1 – R₁, 2 – R₂, 3 – L₁

Таким образом, можно сделать предположение, что адсорбция атомарного водорода на поверхности сплава AZ31 может быть описана изотермой адсорбции Лэнгмюра [3, 4], а РВВ

протекает по механизму Фольмера-Гейровского, с учетом неравности коэффициентов переноса стадий α .

Стоит отметить, что программа, реализованная на языке программирования Python, является удобным и достаточно точным инструментом для анализа импедансных данных, при ее совместном использовании с Zview и подобными ПО. Значения параметров ЭЭС, рассчитанные таким методом, являются достаточно близкими к действительным, и подтверждаются при дальнейшей проверке в ZView, что говорит о пригодности данного подхода при анализе данных электрохимических исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Скрябина Н. Е., Фрушар Д., Жирард Г., Мираглиа С. Формирование текстуры деформации в сплаве AZ31 под воздействием равноканального углового прессования // Вестн. Перм. ун-та. Сер. Физика. 2010. Вып. 1. С. 97–101.
2. Заболотский Д.С., Шеин А.Б., Скрябина Н.Е. Исследование процесса введения водорода в сплав магния AZ31 методом электрохимического импеданса // Ползуновский вестник. 2009. С.73-76.
3. Шамсутдинов А.Ш., Шеин А.Б. Катодное выделение водорода на моносилуриде кобальта в растворе гидроксида калия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 9-15
4. Kichigin, V. & Shein, A. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. технолог. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1984, 4-е изд., перераб. и доп., 509 с.

Об авторах

Потураев Петр Сергеевич
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, poturaevpetr@gmail.com

Миронова Анастасия Андреевна
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, milissochka@mail.ru

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Poturaev Petr Sergeevich master
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
poturaevpetr@gmail.com

Mironova Anastasia Andreevna
graduate student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
milissochka@mail.ru

Medvedeva Natalya Alexandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, nata-kladova@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ СПЛАВА

Пьянков Д.В., Медведева Н.А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В данной работе представлены результаты механических испытаний исходного кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава и после электролитического насыщения водородом. Электролитическое насыщение водородом проводили в условиях естественной аэрации и в атмосфере водорода. Насыщение водородом $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава способствует появлению новой мартенситной фазы B19`.

Ключевые слова: $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплав, наводороживание, диаграммы растяжения, механические параметры.

THE INFLUENCE OF HYDROGENATION CONDITIONS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ALLOY

Denis V. Pyankov, Natalya A. Medvedeva.

Perm State University, Perm, Russia

In this study, the results of mechanical stress on crystalline $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ before and after electrolytic hydrogenation are presented. The electrolytic hydrogen saturation was carried out under both conditions of natural and hydrogen atmosphere. The hydrogen saturation of the $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ alloy lead to new martensitic B19` phase formation.

Key words: $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ alloy, hydrogenation, stress-strain diagram, mechanical parameters.

В предыдущих работах структурные и фазовые превращения $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплавов изучали в сернокислых электролитах без и в присутствии стимуляторов наводороживания [1]. В серной кислоте наблюдалось сильное разрушение данного сплава, поэтому в дальнейших исследованиях в качестве электролита наводороживания использовали раствор гидроксида калия различных концентраций, при этом, наводороживание проводили в условиях естественной аэрации, то есть на воздухе [2, 3].

В настоящей работе нами были изучены механические параметры кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава после наводороживания в газонасыщенной среде (водород), также было проведено сравнение полученных результатов с результатами механических испытаний образцов до и после наводороживания в условиях естественной аэрации. Наводороживание в газонасыщенной среде (водород) проводилось в гальваностатическом режиме ($i = 0.01, A/cm^2$) в 6 М растворе гидроксида калия в течение трех часов. Образцы длиной 10 см, полученные одновальковым струйным методом [4], подвергали растягивающему напряжению до разрушения. Растяжение проводили на испытательной универсальной машине ИР 5081-

1.0 фирмы «Импульс» с электронным динамометром АЦДУ-1И-1 и зажимами, предотвращающими проскальзывание образцов при растяжении. Диаграммы растяжения представлены на рисунке 1.

Диаграммы растяжения имеют схожий ход кривой и отличаются только максимальной точкой на графике и протяженностью участка фазовой текучести (участок на графике параллельный оси x), появление которого, обусловлено переориентацией мартенситных кристаллов в соответствии с направлением приложенной силы. На участке фазовой текучести при несущественном увеличении напряжения происходит значительная по величине пластическая деформация. У исходного сплава пластическая деформация является необратимой, так как в сплавах на основе TiNiCu отсутствует мартенситная фаза при содержании меди выше 17 ат.% [5].

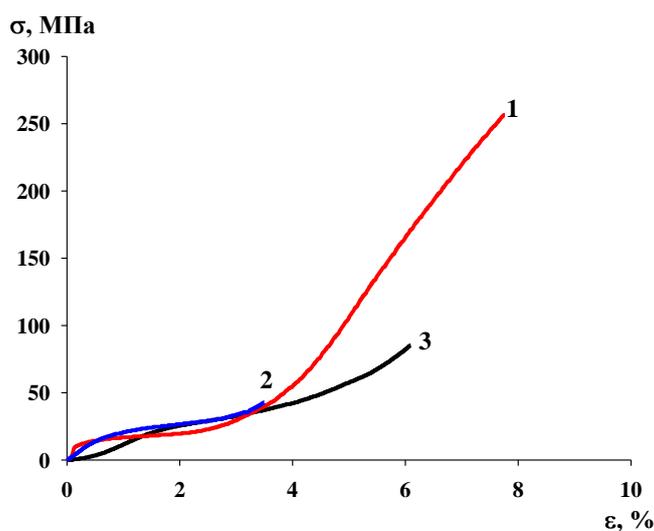


Рис. 1. Диаграммы растяжения кристаллических образцов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава:
 1 – исходный, 2 – 6 М КОН в условиях естественной аэрации,
 3 – 6 М КОН в газонасыщенной среде (водород)

В таблице 1 приведены механические параметры, где δ – относительное удлинение до разрушения, %; $\epsilon_{пу}$ – величина псевдоупругой деформации, %; σ_M – условный предел текучести, МПа; σ_B – предел прочности, МПа.

Сильное уменьшение таких параметров, как относительное удлинение до разрушения и предел прочности после наводороживания в сравнении с исходным сплавом связано с водородным охрупчиванием.

Таблица 1.

Механические параметры $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава до и после введения водорода

Обработка сплава	δ	$\epsilon_{пу}$	σ_M , [МПа]	σ_B , [МПа]
Исходное состояние	7.61	3.64	10	256
6 М КОН (естественная аэрация)	2.84	2.26	16	43
6 М КОН (газонасыщенная среда)	4.48	3.04	21	85

При сравнении механических параметров кристаллического сплава до и после наводороживания в условиях естественной аэрации и в газонасыщенной среде (водород) наблюдается увеличение значений условного предела текучести ($\sigma_M = 10$ МПа – для исходного образца; $\sigma_M = 16$ МПа – после наводороживания в условиях естественной аэрации; $\sigma_M = 21$ МПа – после наводороживания в газонасыщенной среде).

Исходный образец может восстановить до 0.17 % упругой деформации (участок на диаграмме растяжения до участка фазовой текучести). Наводороживание приводит к увеличению значения упругой деформации (с 0.7 % в условиях естественной аэрации до 1.6 % в газонасыщенной среде), которую кристаллический $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплав точно восстановит после снятия напряжения. Данное явление означает, что в образцах сплава после наводороживания образуется мартенситная фаза $B19'$, которая позволит восстановить не только упругую деформацию, но и пластическую деформацию [6].

Таким образом, наводороживание в газонасыщенной среде имеет несколько преимуществ перед наводороживанием в условиях естественной аэрации, а именно: сплав остается более прочным, обладает более высоким относительным удлинением до разрушения и образуется больше мартенситной фазы $B19'$, что позволяет осуществлять обратимые деформации до 4.6 %, против 3 % при наводороживании в условиях естественной аэрации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Шеляков А.В. Влияние водорода на мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19$ в быстрозакаленном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ // Вестник пермского университета. 2005. вып. 1. С. 21-26.
2. Пьянков Д.В., Калашникова А.А., Медведева Н.А., Плотникова М.Д. Исследование коррозионно-электрохимических и механических свойств кристаллического и аморфно-кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава после электролитического насыщения водородом // Материалы V молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии», г. Пермь, 16–18 мая 2018 г. Пермь. 2018. С. 256-258.
3. Пьянков Д.В., Калашникова А.А., Медведева Н.А., Плотникова М.Д. Исследование механических свойств кристаллического и аморфно-кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава после электролитического насыщения водородом // Материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва "Химия и химическая технология в XXI веке". Томск. 2018. С. 123-124.
4. Skryabina N.Y., Fruchart D., Cagnon L., Shelyakov A.V. Hydrogen induced structural phenomena in amorphous and crystalline shape memory alloys // Journal of Alloys and Compounds 480. 2009. PP. 91–93.
5. Potapov P. L. and others. On the crystal structure of $TiNi$ -Cu martensite // SCR MATER. 44(1). 2001. PP. 1-7.
6. Mantovani D. Shape memory alloys: properties and biomedical applications // JOM. 2000. Vol. 52. No. 10. PP. 36-44.

Об авторах

Пьянков Денис Владимирович
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, pyankov12@inbox.ru

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, [nata-
kladova@yandex.ru](mailto:nata-kladova@yandex.ru)

About the authors

Denis Vladimirovich Pyankov
master, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, pyankov12@inbox.ru

Natalya Alexandrovna Medvedeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, [nata-
kladova@yandex.ru](mailto:nata-kladova@yandex.ru)

УДК 541.138

ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ ПРОЦЕССА НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-V-Cr

Рангулова А. Р., Медведева Н. А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

Измерены значения шероховатости поверхности сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ и $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ до и после электролитического насыщения водородом. Изучено влияние, введенного из щелочного раствора, водорода с использованием генератора водорода на изменение поверхности исследуемых образцов.

Ключевые слова: электрохимическое введение водорода в структуру сплава, хранение и транспортировка водорода, шероховатость поверхности, системы металл-водород.

CONSEQUENCES OF THE HYDROGEN IRRIGATION PROCESS ON THE ROUGHNESS OF Ti-V-Cr SYSTEM ALLOYS

Alina R. Rangulova, Natalia A. Medvedeva
Perm State University, Perm, Russia

The surface roughness values of $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ and $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ alloys were measured before and after electrolytic saturation. The effect of hydrogen introduced from an alkaline solution using a hydrogen generator on the surface change of the samples under study was studied.

Key words: electrochemical introduction of hydrogen into the alloy structure, storage and transportation of hydrogen, surface roughness, metal-hydrogen systems.

Водород не относится к инновациям или к новейшим разработкам и достаточно давно человечество знакомо с ним. Несмотря на немаленькую историю, водород и на сегодняшний день остается востребованным химическим элементом. Данные статистики показывают, что его применение в различных областях каждые 15 лет удваивается. Связан этот факт, с тем, что водород обладает уникальными как физическими, так и химическими свойствами. Наличие множества исследований в данной области не позволили на сегодняшний день решить проблему эффективного хранения и транспортировки водорода.

Сплавы с ОЦК структурой кристаллической решетки являются интересными для исследователей как перспективные материалы для хранения и транспортировки водорода. К таким сплавам можно отнести и сплавы серии TiVCr, поскольку они могут поглощать и хранить водород лучше, чем большинство металлических соединений.

Водород в структуру может быть введен разными способами: методом Сиверта, при котором насыщение металла происходит при нагреве из газовой фазы; электролитическим насыщением металлов; методом ионной имплантации водорода.

В нашей работе насыщение образцов проводили электролитическим путем с использованием генератора водорода, поскольку в этом случае реализация процесса возможна при комнатной температуре и атмосферном давлении [1, 2]. Достоинством электрохимического способа введения водорода является возможность учесть состояние поверхности материала и ее влияние на сорбционные характеристики сплава [3].

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы состава $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ и $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$, где значение x равно 0.2, 0.4, 0.6, 0.8. Количество $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ составляет 4 ат. %. Сплавы изготовлены из исходных компонентов чистотой $\sim 99.99\%$, методом электродуговой плавки в атмосфере аргона в лаборатории CRETA (Гренобль, Франция) [4].

Электрохимическое введение водорода в структуру образцов осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 (СССР) в течение 5 часов в гальваностатическом режиме ($i = \text{const}$) из 1 М раствора КОН при температуре 25 ± 1 °С. В данном исследовании дополнительно использовался генератор водорода ЦветХром – 16 (производительность 16 л/час, чистота водорода 99,999%). Значение катодного тока для каждого образца выбирали, основываясь на данные ранее проведенных поляризационных измерений [5]. Рабочими электродами являлись исследуемые композиции, армированные в полимерную эпоксидную смолу. Электродом сравнения служил хлорид серебряный, в качестве вспомогательного электрода использовалась платина, кратно превосходящая площадь поверхности рабочего электрода.

Изменение шероховатости входе электролитического введения водорода осуществляли с помощью комплекса бесконтактного исследования структуры поверхности 3D-профилометр NewView 7300 фирмы Zygo (США).

В рамках данной темы продолжено исследование тройных сплавов на основе Ti-V-Cr, направленное на выяснение влияния электролитически введенного водорода на шероховатость поверхности, для этого получены топографические карты высот и 3D-изображение поверхности. На рисунке 1 они представлены для исходного сплава

$(\text{TiCr}_{1.8})_{0.8}\text{V}_{0.2}$, а на рисунке 2 для того же образца, но после электролитического введения водорода в структуру материала.

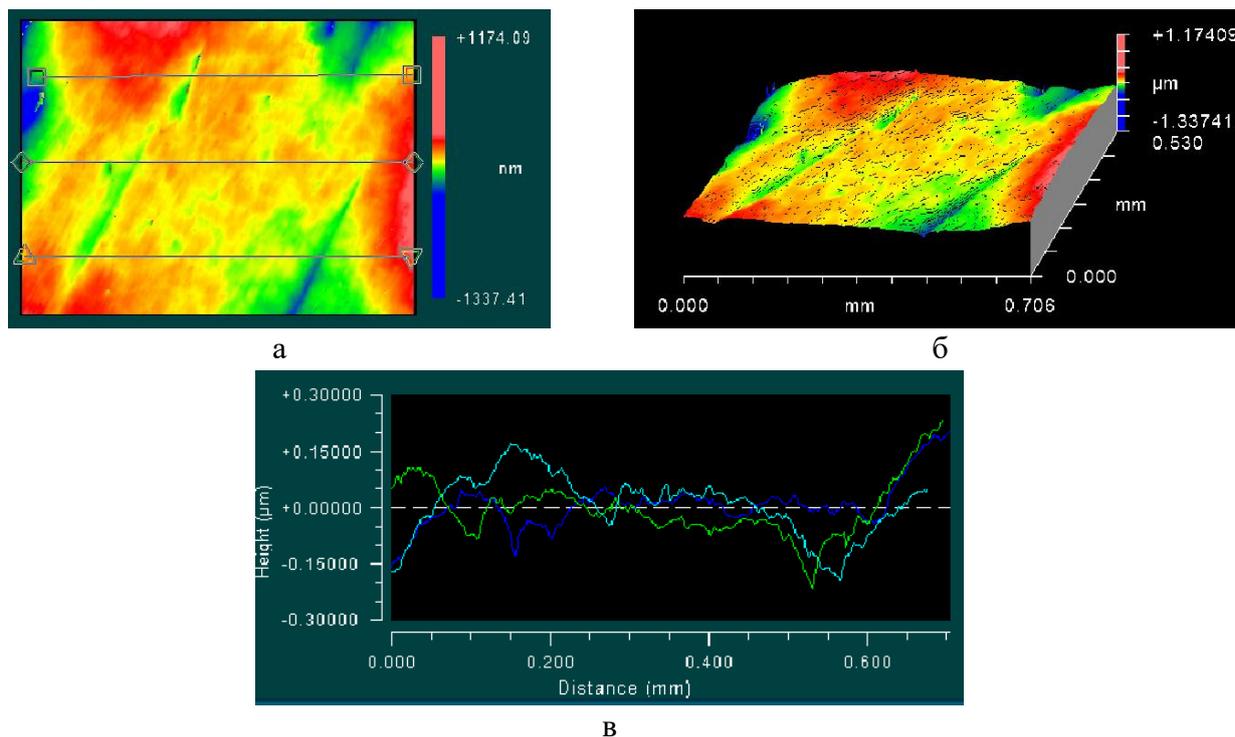
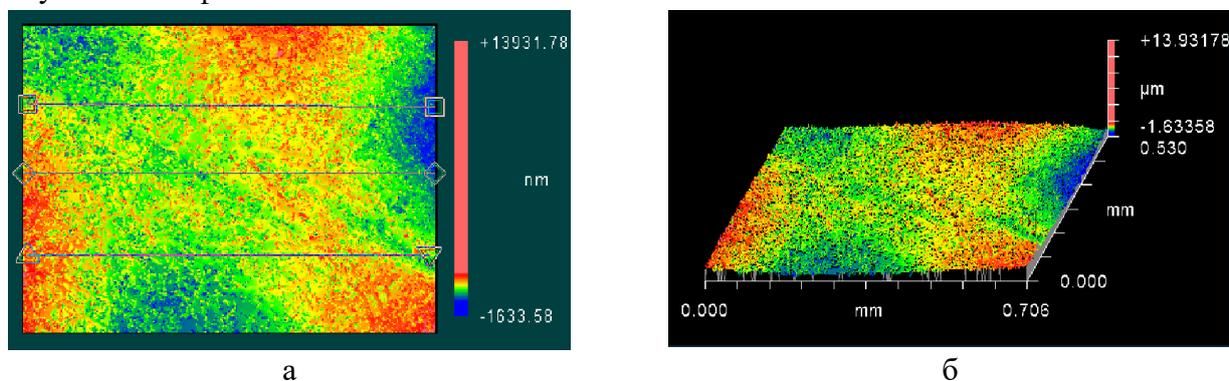
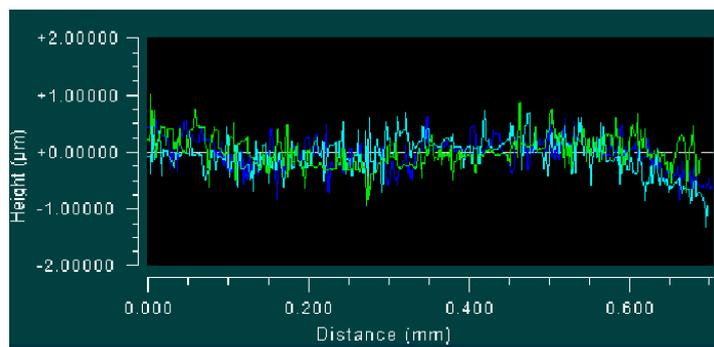


Рис.1. Топография и микрорельеф исходного образца $(\text{TiCr}_{1.8})_{0.8}\text{V}_{0.2}$: а – топографическая карта высот, б – 3D изображения поверхности, в – микропрофиль вдоль выделенного направления

При рассмотрении топографической карты высот до и после насыщения образцов видим, что введение водорода способствовало изменению поверхности, а именно поверхность стала более ровной, но в то же время проявляется структура сплава. Данное явление характерно для всей серии сплавов, но наиболее четко выражено для образца с содержанием ванадия 0,2. Вполне возможно, это объясняется, тем, что при малых содержаниях ванадия сплав становится двухфазным – в исходной структуре сплава может присутствовать фаза Лавеса.

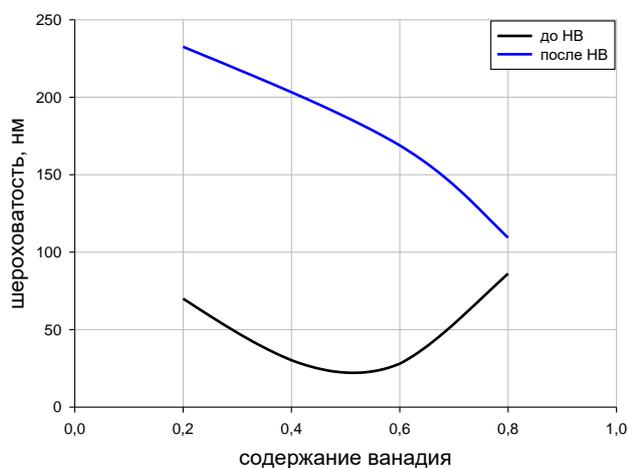




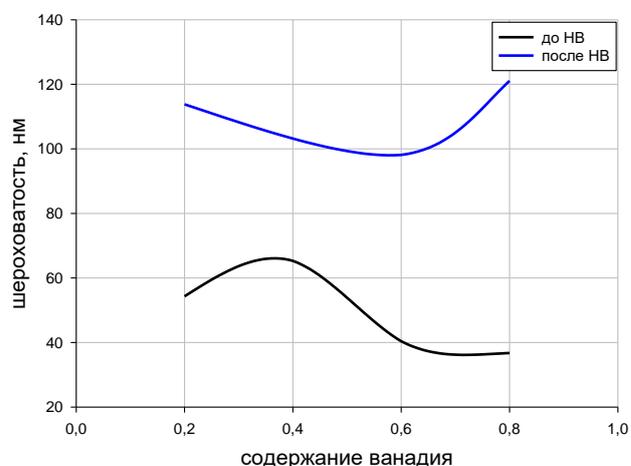
в

Рис.2. Топография и микрорельеф образца $(\text{TiCr}_{1.8})_{0.8}\text{V}_{0.2}$ после введения водорода в структуру сплава: а – топографические карты высот, б – 3D изображения поверхности, в– микропрофиль вдоль выделенного направления

Изменение шероховатости в зависимости от состава композиции, присутствия добавки $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ и введения водорода можно рассмотреть в графиках, представленных на рисунке 3 (а, б). С увеличением содержания ванадия в сплаве для исходных образцов без добавки $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ наблюдается сначала уменьшение, а далее увеличение шероховатости (рис.3 а). Значение шероховатости поверхности исходных сплавов с добавкой $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ вначале увеличивается, а далее уменьшается. После электролитического введения водорода в структуру исследуемых образцов видим, что значение шероховатости увеличились.



а



б

Рис.3. Графики зависимости шероховатости образцов $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ (а) и $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ (б) от содержания ванадия в сплаве до и после насыщения водородом (НВ)

Таким образом, проведено исследование, которое отражает зависимость шероховатости поверхности сплавов системы Ti-V-Cr от электролитического введения водорода в структуру образцов. Установлено, что для всех сплавов данной серии введение водорода увеличивает значение шероховатости. Отметим, что шероховатость поверхности является одной из основных геометрических характеристик качества поверхности деталей и оказывает влияние на эксплуатационные показатели.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Головин П.В., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е. Сорбционная способность сплавов состава Ti_xV_{1-x} по отношению к водороду // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. N 15. С. 99-105.
2. Krapivny N.G., The use of electrochemical extraction to study hydrogenation metals // Electrochemistry. 1982. Vol. 18, iss. 9. P. 1174-1178.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Зарапина И. В., Шель Н. В., Матвеева М. В. Некоторые вопросы реакции выделения водорода и его диффузии через стальную мембрану // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2006. N 11. С. 86-92.
4. Miraglia S., Rango P. Rivoirard S. Fruchart D. Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC $Ti_{1-x}V_{1-y}Cr_{1+x+y}$ alloys // Journal of alloys and compounds. 2012. P. 536. С. 1–6.
5. Габов А.Л., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е. Фрушар Д. Сорбционная способность сплавов системы $(TiCr_{1.8})_xV_{1-x}$ // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. N 5. С. 509-515.

Об авторах

About the authors

Рангулова Алина Ринатовна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, rangulova.alina.97@gmail.com

Alina Rinatovna Rangulova
undergraduate, 614990, Perm State University,
15, Bukireva, Perm, Russia,
rangulova.alina.97@gmail.com

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
natakladova81@gmail.com

Natalia Aleksandrovna Medvedeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
natakladova81@gmail.com

КОЛЛОИДНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕИОНОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНОГО-ВЕЩЕСТВА TERGITOL NP-9

Соловьев А.Д., Щербань М.Г. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Построены изотермы поверхностного натяжения и адсорбции на границе раздела жидкость-газ для водных растворов неионогенного ПАВ TERGITOL NP-9. Рассчитаны и определены основные коллоидные (поверхностная активность, предельная адсорбция Гиббса и константа адсорбционного равновесия на границе раздела жидкость-газ, гидрофильно-липофильный баланс) и физико-химические (площадь поперечного сечения, осевая длина молекулы, критические концентрации мицеллообразования, температура помутнения, энергии Гиббса для мицеллообразования и адсорбции) исследуемого ПАВ. На основании соотношения между числом гидрофильных и гидрофобных групп молекулы TERGITOL NP-9 и ряда характеристик неионогенного ПАВ сделаны выводы о перспективах его использования.

Ключевые слова: неионогенное ПАВ, поверхностное натяжение, адсорбция, поверхностная активность, гидрофильно-липофильный баланс.

COLLOIDAL AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE NONIONIC SURFACTANT TERGITOL NP-9

Alexander D. Solovyev, Marina G. Shcherban

Perm State University, Perm, Russia

Isotherms of surface tension and adsorption at the liquid-gas interface were constructed for aqueous solutions of the nonionic surfactant TERGITOL NP-9. The main colloidal (surface activity, Gibbs maximum adsorption and adsorption equilibrium constant at the liquid-gas interface, hydrophilic-lipophilic balance) and physicochemical (cross-sectional area, axial length of the molecule, critical micelle concentrations, cloud point, Gibbs energies for micellization and adsorption) were calculated and determined for the studied surfactant. Based on the correlation between the ratios of hydrophilic and hydrophobic groups of the molecule and characteristics of the nonionic surfactant we made conclusions about the prospects of using TERGITOL NP-9.

Key words: nonionic surfactant, surface tension, adsorption, surface activity, hydrophilic-lipophilic balance.

Поверхностно-активными веществами называются сложные органические соединения, которые в силу особенностей своего дифильного строения могут адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать ее свободную энергию. Наряду со способностью увеличивать свою концентрацию на межфазной границе ПАВ способны самоорганизовываться в ассоциаты, мицеллы, в растворах полярных и неполярных растворителей. Мицеллообразование – свойство, которое является столь же

фундаментальным и, безусловно, столь же важным, как и высокая адсорбционная способность [1].

Особый интерес в исследованиях вызывают неионогенные оксиэтилированные нонилфенолы. Их главное достоинство заключается в том, что при варьировании длины алкильной группы молекулы образуются продукты, различающиеся по растворимости: от нерастворимых в воде алифатических углеводородорастворимых продуктов до смешивающихся с водой алифатических нерастворимых в углеводородах продуктов. Такие ПАВ устойчивы к горячей разбавленной кислоте, щелочи и окислителям, что связано с множеством склонных к гидратации эфирных связей. Главным недостатком служит довольно низкая скорость биоразложения по сравнению оксиэтилированными спиртами с линейным алкильным радикалом [2].

Для определения сферы использования конкретного ПАВ необходимо комплексно изучить его основные характеристики, таким образом целью настоящей работы явилось изучение коллоидных и физико-химических свойств TERGITOL NP-9.

Водные растворы ПАВ готовили в интервале концентраций 0,010-10,000 г/л. Поверхностное натяжение исследуемых растворов определяли методом висючей капли при помощи тензиометра DSA 25E производства компании KRUSS [3].

На рисунке 1 представлена изотерма поверхностного натяжения TERGITOL NP-9. Кривая имеет вид типичный для коллоидных ПАВ: при малых концентрациях ПАВ поверхностное натяжение снижается резко, но с ростом концентрации раствора степень его снижения уменьшается, и при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) график выходит на горизонтальное плато.

Поверхностную активность g рассчитывали как угол наклона касательной к начальному участку изотермы поверхностного натяжения [4]:

$$g = - \lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\gamma}{dC}$$

C – концентрация раствора ($кг/м^3$);

γ – поверхностное натяжение раствора ($Н/м$).

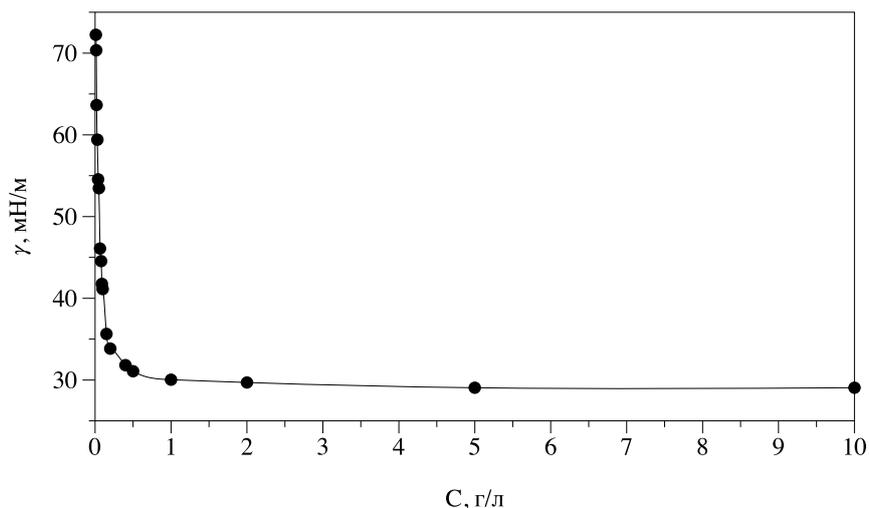


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов TERGITOL NP-9

Возникновение в дисперсионной среде коллоидных частиц (мицелл ПАВ) в результате самопроизвольного диспергирования макрофазы или путем самопроизвольного объединения (конденсации) отдельных молекул при увеличении содержания ПАВ в растворе

соответствует качественному изменению системы – ее переходу из макроретерогенного или гомогенного состояния в микрогетерогенную коллоидную дисперсию. Это качественное изменение сопровождается резким экспериментально фиксируемым изменением физико-химических свойств системы, которое в большинстве случаев выражается в появлении характерных изломов кривых зависимости физико-химических параметров от концентрации ПАВ [1,5], которые для нашего случая приведены на рисунке 2.

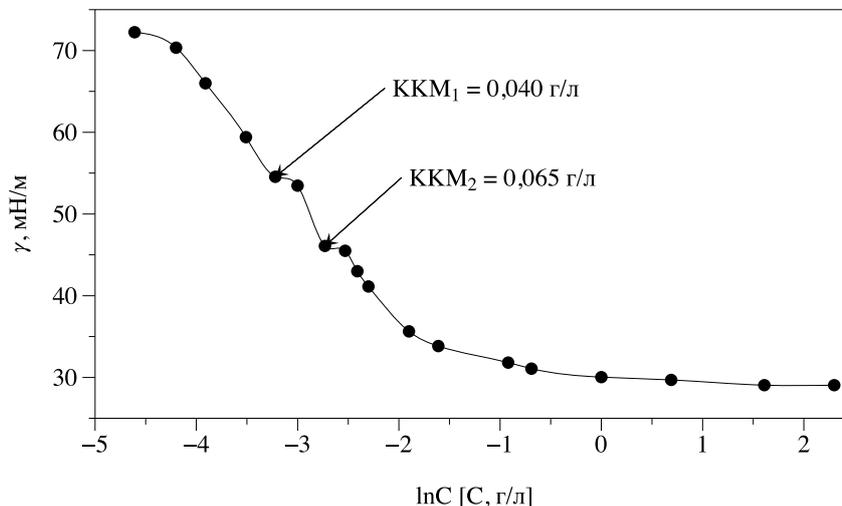


Рис. 2. Определение ККМ TERGITOL NP-9

Зная функциональную зависимость поверхностного натяжения раствора от его концентрации, можно рассчитать гиббовскую адсорбцию Γ TERGITOL NP-9 на границе раздела жидкость газ с использованием уравнения [1]:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}$$

C – концентрация раствора (кг/м^3);

R – универсальная газовая постоянная ($\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$);

T – абсолютная температура (К);

γ – поверхностное натяжение раствора (Н/м).

Данная зависимость представлена на рисунке 3. Аппроксимируя кривую с помощью уравнения Ленгмюра, получили значения предельной адсорбции Γ_m и константу адсорбционного равновесия K .

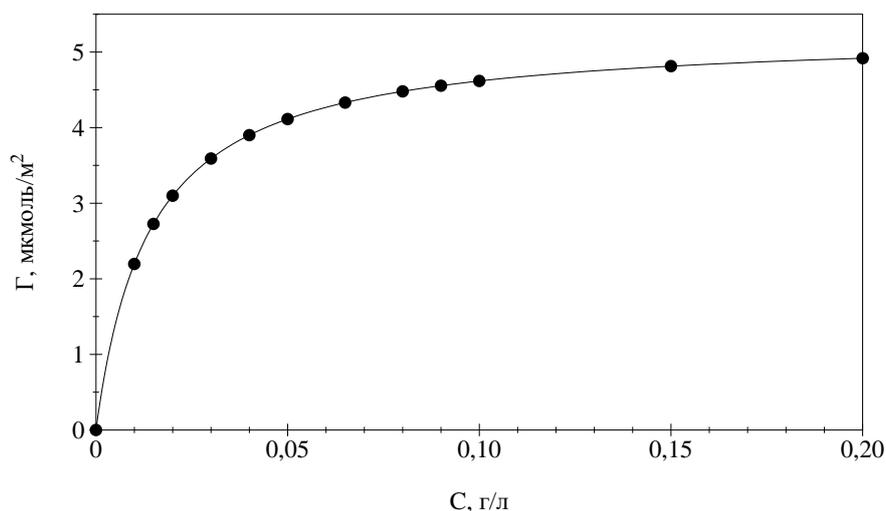


Рис. 3. Изотерма адсорбции TERGITOL NP-9 на границе раздела жидкость-газ

Знание величины предельной адсорбции Γ_m , дает возможность рассчитать параметры мономолекулярного слоя: площадь поперечного сечения молекулы S и осевую длину δ молекулы по следующим формулам [6]:

$$S = \frac{1}{\Gamma_m N_A} \qquad \delta = \frac{\Gamma_m M}{\rho}$$

Γ_m – предельная адсорбция Гиббса (моль/м²);

N_A – число Авогадро (1/моль);

M – молярная масса ПАВ (кг/моль);

ρ – плотность ПАВ (кг/м³).

Далее, с опорой на значения константы адсорбционного равновесия K и величину KKM , были рассчитаны термодинамические параметры: энергия Гиббса адсорбции на границе раздела жидкость-газ $\Delta_{ads}G$ и энергия Гиббса мицеллообразования $\Delta_m G$ [4]:

$$\Delta_{ads}G = -RT \ln K \qquad \Delta_m G = RT \ln KKM$$

R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К);

T – абсолютная температура (К);

K – константа адсорбционного равновесия (м³/моль);

KKM – критическая концентрация мицеллообразования (моль/м³).

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) отражает соотношение гидрофильной и липофильной частей молекулы ПАВ и характеризует величину коэффициента распределения ПАВ между водной и масляной фазами. Он складывается из значений ГЛБ гидрофильной и гидрофобной группы. Рассчитывали ГЛБ методом Девиса и с помощью следующей формулы [4]:

$$\text{ГЛБ} = 0,098t_n + 4,02$$

t_n – температура помутнения (°С).

Температуру помутнения определяли согласно ГОСТ Р 50346-92. Метод заключается в нагревании раствора ПАВ концентрацией 5 г/л до полного помутнения, охлаждении при непрерывном перемешивании и определении температуры, по достижении которой помутнение исчезает.

Все определенные и рассчитанные нами характеристика TERGITOL NP-9 содержатся в таблице 1 и 2.

Таблица 1

Коллоидные параметры TERGITOL NP-9

$g, \text{ мН}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	$\Gamma_m, \text{ мкмоль}/\text{м}^2$	$K, \text{ м}^3/\text{моль}$	ГЛБ	
			теоретическое	практическое
442,25	5,26	44,17	12,9	9,3

Таблица 2

Физико-химические параметры TERGITOL NP-9

$S, \text{ нм}^2$	$\delta, \text{ нм}$	ККМ, г/л		$t_n, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta_{ads}G, \text{ кДж}/\text{моль}$	$\Delta_mG, \text{ кДж}/\text{моль}$	
		ККМ ₁	ККМ ₂			ККМ ₁	ККМ ₂
0,32	3,07	0,040	0,065	54	-9,39	-6,77	-5,57

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о возможных сферах применения исследуемого неионогенного ПАВ TERGITOL NP-9. Согласно теории ГЛБ ПАВ можно отнести к эмульгатору масло-вода, смачивателю низкоэнергетических поверхностей и мощному средству. В силу довольно высоких значений поверхностной активности и константы адсорбционного равновесия TERGITOL NP-9 можно использовать при производстве бумаги и текстиля, красок и покрытий, при пылеподавлении. Отрицательные значения энергий Гиббса адсорбции и мицеллообразования говорят о высокой стабильности ассоциатов молекул в растворе и возможности использования ПАВ при солюбилизации и жидкостной экстракции.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Rosen J.M. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York, NJ: John Wiley and Sons, 2012. 444 p.
2. Nonionic Surfactants: Physical Chemistry / Ed.by M.J. Schick. NewYork, NY: Marcel Dekker, 1987. 1136 p.
3. Szymczyk K., Zdziennicka A., Krawczyk J., Janczuk B. Behaviour of cetyltrimethylammonium bromide, Triton X-100 and Triton X-114 in mixed monolayer at the (water-air) interface // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2014. Vol. 69, P. 85-92.
4. Holmberg K., Shan D.O., Schwuger M.J. Handbook of applied surface and colloid chemistry. New York, NJ: John Wiley and Sons, 2002. 1110 p.
5. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. England, Chichester: John Willey and Sons Ltd, 2003. 485 p.
6. Surfactant Solutions: New Methods of Investigation / Ed. by R. Zana. NY: Marcel Dekker, 1987. 479 p.

Об авторах**About the authors**

Соловьев Александр Дмитриевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, solovev_s92@mail.ru

Solovyev Alexander Dmitrievich
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, solovev_s92@mail.ru

Щербань Марина Григорьевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, masher74@mail.ru

Shcherban Marina Grigorevna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, ma-sher74@mail.ru

УДК 544.7

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Щёткина А.М., Жикина Л.А., Байбародских Д.В., Медведева Н.А. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

Описывается динамика изменения вязкости и плотности стеклообразующего раствора на основе тетраэтоксисилана с неорганическим катализатором во времени.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан, стеклообразующий раствор, вязкость, плотность.

CHANGE OF VISCOSITY OF A GLASS-FORMING SOLUTION BASED ON TETRAETOXYSILANE

Anna M. Shchetkina, Lyudmila A. Zhikina, Natalya A. Medvedeva

Perm State University, Perm, Russia

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

The dynamics of the viscosity and density of a glass-forming solution based on tetraethoxysilane with an inorganic catalyst over time is described.

Key words: tetraethoxysilane, glass-forming solution, viscosity, density.

В настоящее время идут исследования по выяснению влияния различных факторов на процесс гелеобразования, так как изменение условий в процессе синтеза золя ведет к получению гелей с различными свойствами [1–5]. Стеклообразующие растворы чаще всего синтезируются путём гидролиза мономерных, тетрафункциональных предшественников алкоголята с использованием минеральной кислоты (например, HCl, HNO₃) или основания (например, NH₃) в качестве катализатора [6].

Известно, что на начальной стадии золь-гелевых реакций образуются небольшие трехмерные олигомерные частицы. От условий эксперимента зависит: агрегируются ли первоначально сформированные частицы, как только они достигли определенного размера

или продолжают расти, остаются в растворе, образуя стабильный золь, или объединяются в трехмерную сеть, то есть влажный гель. Агрегация первичных частиц может привести к образованию крупных вторичных частиц, что часто происходит при основном катализе, в то время как при использовании кислотных катализаторов такое наблюдают нечасто.

Когда частицы золя собираются и конденсируются, вязкость золя постепенно увеличивается. Золь-гель переход (гелевая точка) достигается при формировании непрерывной сети, каркаса геля. До достижения точки гелеобразования коллоидная дисперсия ведет себя как более или менее вязкая жидкость. В точке гелеобразования вязкость резко возрастает, и получается стабильное по форме эластичное гелевое тело. С практической точки зрения время гелеобразования определяется путем переворачивания реакционного сосуда вверх дном. Поскольку вся жидкость остается в теле геля, жидкость не может вытекать из сосуда. По той же причине объем геля на этой стадии такой же, как и у исходного раствора предшественника [7].

Помимо простого переворачивания реакционного сосуда для оценки момента перехода через точку гелеобразования также изучается динамика изменения вязкости со временем. На практике для получения тонких пленок или защитных покрытий при исследовании вязкости раствора важна стабильность раствора во времени, поэтому цель данного исследования заключалась в экспериментальном установлении взаимосвязи между вязкостью стеклообразующего раствора и временем.

В работе в качестве объекта исследования был выбран стеклообразующий раствор на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС). Катализатором стеклообразующего раствора была использована минеральная кислота, поэтому pH раствора лежит в кислой области.

Для исследования устойчивости стеклообразующего раствора к старению проводили измерения динамической вязкости и плотности раствора с течением времени с помощью вискозиметра Штабингера SVM3000 (Anton Paar) при температуре 25 °С. Измерения параметров осуществляли в течение 9 недель. Предварительно перед каждым проведением измерений сосуд с раствором переворачивали, для подтверждения отсутствия гелевой точки. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

По результатам измерений были построены кривые динамики изменения динамической вязкости и плотности исследуемой системы от времени при температуре 25°С.

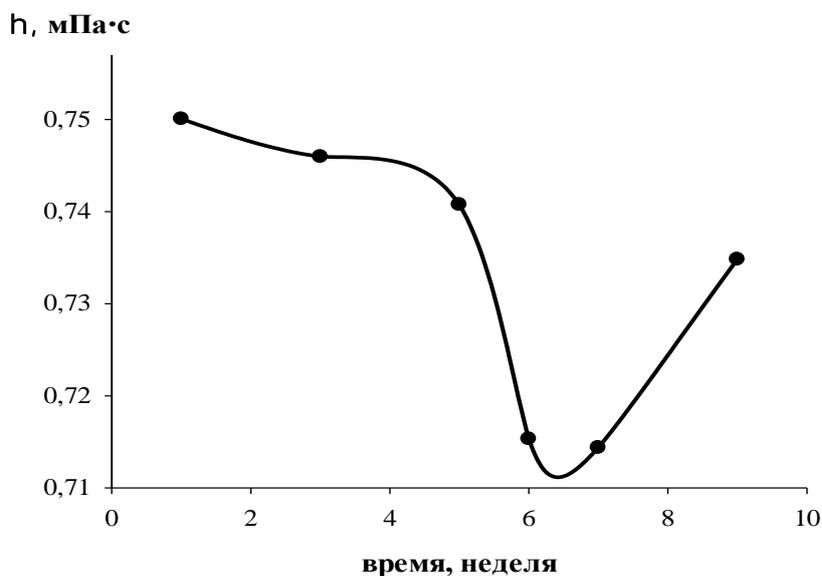


Рис.1. Измерение динамической вязкости стеклообразующего раствора

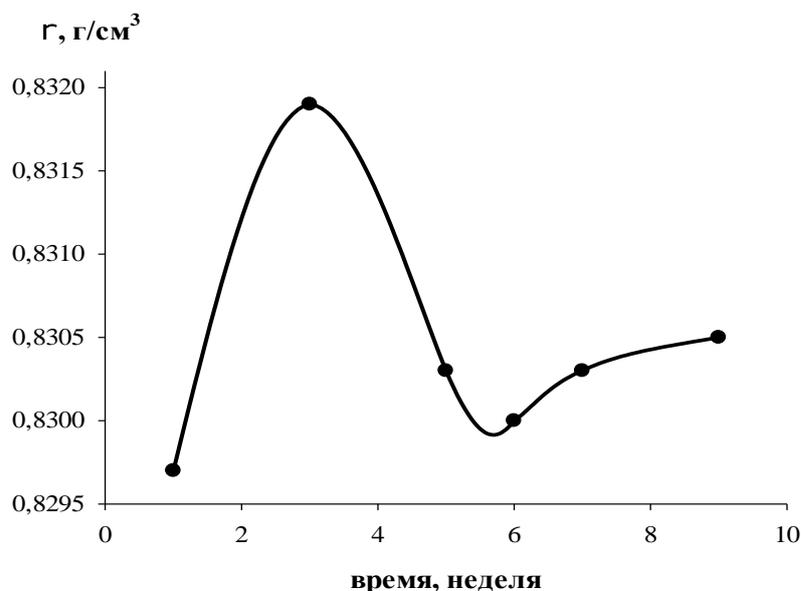


Рис.2. Изменение плотности стеклообразующего раствора

Согласно результатам динамики изменения вязкости стеклообразующего раствора (рис.1) во времени можно отметить, что резкое снижение вязкости наблюдается спустя 6 недель с момента приготовления. На протяжении 5 недель незначительные изменения вязкости обусловлены процессами гидролиза и конденсации, катализируемые неорганической кислотой. После чего достигается предельное значение вязкости в промежутке 6-7 недель. Данное значение является величиной, до которой возможно применение стеклообразующего раствора для получения тонких пленок SiO₂. Предполагается, что в этом случае наблюдается однородная структура раствора, представляющая из себя золь. Резкий рост динамической вязкости спустя 7 недель может быть обусловлен формированием устойчивых агрегатов и кластеров различного размера.

Однако, для более детального описания физико-химических процессов, протекающих в стеклообразующем растворе основе тетраэтоксисилана с неорганическим катализатором и при формировании дисперсных систем, необходимы результаты термического анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Hyung-Jun Jeon., Sung-Chul Yi., Seong-Geun Oh. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method // J. Biomaterials, 2003, № 24, p. 4921-4928.
2. Bryaskova R., Pencheva D., Girish M. Kale, Umesh Lad, Kantardjiev T. Synthesis, characterisation and antibacterial activity of PVA/TEOS/Ag-Np hybrid thin films // J. of Colloid and Interface Science, 2010, № 349, p. 77-84.
3. Franzoni E., Gabriela Graziani G., Sassoni E. TEOS-based treatments for stone consolidation: acceleration of hydrolysis-condensation reactions by poulticing // J. of Sol-Gel Sci. Tech., 2015, p. 123-129.
4. Zarraga R., Cervantes J., Salazar-Hernandez C., Wheeler G. Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants // J. of Cultural Heritage, 2010, № 11, p. 138-144.

5. Hench L.L., West J.K. The Sol–Gel Process // J. Chem. Rev., 1990, № 90, p. 33–72.
6. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
7. E.J.A.Pope, J.D.Mackenzie Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst // Journal of Non-Crystalline Solids 1986 № 87, pp 185-198.

Об авторах

About the authors

Щёткина Анна Михайловна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, shchetkina.anya@mail.ru

Anna Mikhailovna Shchetkina
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
shchetkina.anya@mail.ru

Жикина Людмила Алексеевна
аспирант, Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет, 614990, г. Пермь,
Комсомольский проспект, 29,
lusyzh@gmail.com

Lyudmila Alekseevna Zhikina
postgraduate student, 614990, Perm National
Research Polytechnic University, 29,
Komsomolsky prospekt, Perm, Russia,
lusyzh@gmail.com

Байбародских Даниил Владимирович
старший преподаватель кафедры
неорганической химии, химической
технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
daniil.bay@gmail.com

Baibarodskikh Daniil Vladimirovich
senior lecturer at the Department of Inorganic
Chemistry, Chemical Technology and
Technosphere Safety Perm State University,
614990, 15, Bukireva, Perm, Russia,
daniil.bay@gmail.com

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

Natalya Aleksandrovna Medvedeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, nata-kladova@yandex.ru

Секция ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.98 + 547.824 + 578.834.1

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ АНТИКОРОНАВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ПИРИДИН-ИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Денисов М.С. ©

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

В настоящих тезисах доклада изложен метод *one-pot* синтеза пиридин-иминовых комплексов палладия(II) из пиридин-2-карбальдегида. Продемонстрировано отсутствие цитотоксической активности полученных комплексов на нормальных клетках человека. На основании обзора литературы вещества предложены для исследования активности против SARS-CoV-2 с целью лечения COVID-19.

Ключевые слова: SARS-CoV-2, COVID-19, палладий.

POTENTIAL ANTICORONAVIRAL ACTIVITY OF PALLADIUM(II) COMPLEXES OF PYRIDINE-2-CARBALDEHYDE IMINE

Mikhail S. Denisov

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

The *one-pot* method is summarized for the synthesis of palladium(II) pyridylimine complexes from pyridine-2-carbaldehyde. The absence of cytotoxic activity of the obtained complexes was demonstrated on the normal human cells. The literature review indicates that the substances are suitable for study anti-SARS-CoV-2 activity for the treatment of COVID-19.

Key words: SARS-CoV-2, COVID-19, palladium

11 марта 2020 г. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) присвоила заболеванию COVID-19 официальный статус пандемии [1,2]. Международный комитет по таксономии вирусов присвоил официальное название возбудителю инфекции, относящемуся к семейству *Coronaviridae* (Коронавирусы) – SARS-CoV-2 [1,2]. Пандемии COVID-19 предшествовала в 2002-2003 гг. атипичная пневмония SARS («Severe Acute Respiratory Syndrome»), вызванная близким родственником коронавируса SARS-CoV-1 [3].

SARS-CoV-2 имеет сходство и с вирусами иммунодефицита человека (HIV-1 и HIV-2) [4]. Сходство достаточно для применения анти HIV-1 и HIV-2 препаратов, в частности Лопинавира, Ритонавира, для лечения COVID-19 в клинической практике из-за не существования анти SARS препаратов, удовлетворяющих требованиям «доказательной медицины» («ослепленные» рандомизированные плацебо-контролируемые исследования) [1,2]. Для соединений палладия типична анти HIV-1 [5–13] и анти HIV-2 [5,7,8,11] активность. Так же существуют небольшое количество работ посвященной активности против других вирусов: полиовирус [14,15], грипп (A/H1N1, A/H3N2, B) [11], парагрипп-3 [11,16,17] и герпес [17]. Кроме того, комплексы палладия, полученные из тиофен-2-карбальдегида, проявили активность против коронавируса FIPV [11]. Противовирусной активности соединений палладия посвящена обзорная работа [18].

Отдельно стоит упоминать пиридиниминовый комплекс палладия **2**, чья анти HIV-1 активность особенно велика: $IC_{50} = 0,006 \mu M$ [6]. Вещество **2** получено из пиридин-2-карбальдегида в две стадии (схема 1), методики превращения для каждой стадии опубликованы в работах [19,20] соответственно. Промежуточное вещество **1** в том числе известно, как прекурсор веществ с MAO-B ингибирующей активностью [21]; из чего можно заключить о существовании связи между противовирусной и MAO-B ингибирующей активностью.

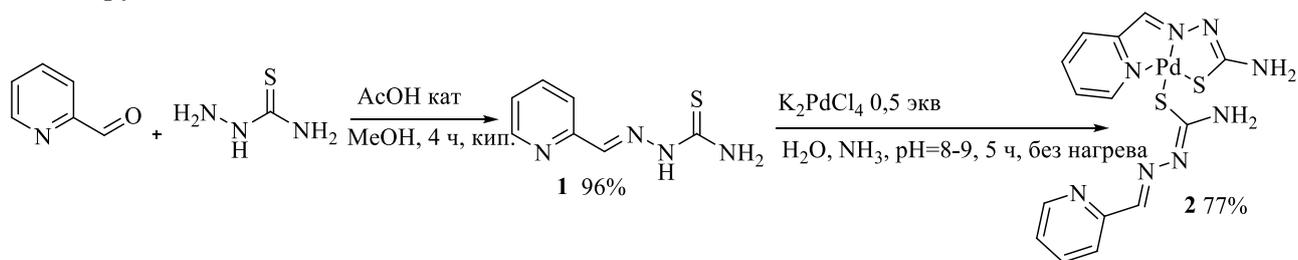


Схема 1

Нами разработан *one-pot* метод синтеза **3–13** комплексов палладия (схема 2). Они, как и комплекс **2**, являются пиридиниминовыми и получены из пиридин-2-карбальдегида. Соединения **3–13** показали отсутствие цитотоксического эффекта на клеточной линии НЕК-293 (эмбриональные клетки почки человека); для них также была установлена MAO-B ингибирующая активность. Ранее наша группа уже опубликована сватьи по синтезу комплексов палладия [22–24], в том числе и по MAO ингибирующей активности [22].

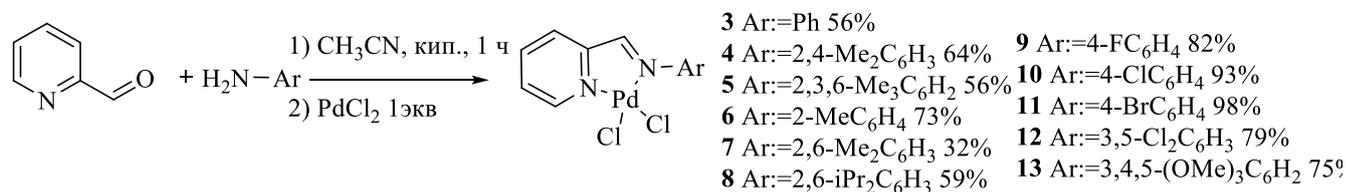


Схема 2

Из выше приведённого следует, что комплексы **3–13** следует исследовать на анти SARS-CoV-2 активность.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-59003»

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Камкин Е.Г. Временные методические рекомендации: профилактика, диагностика и лечение новой коронавирусной инфекции (covid-19). М.: Министерство здравоохранения российской федерации, 2020, 165 С.
2. Никифоров В.В., Суранова Т.Г., Чернобровкина Т.Я., Янковская Я.Д., Бурова С.В. Новая коронавирусная инфекция (COVID-19): клинико-эпидемиологические аспекты // Архивъ внутренней медицины. 2020. Т. 10, N 2. С. 87–93.
3. Ksiazek T.G., Erdman D., Goldsmith C.S., Zaki S.R., Peret T., Emery S., Tong S., Urbani C., Comer J.A., Lim W., Rollin P.E., Dowell S.F., Ling A.E., Humphrey C.D., Shieh W.J., Guarner J., Paddock C.D., Rota P., Fields B., DeRisi J., Yang J.Y., Cox N., Hughes J.M., LeDuc J.W., Bellini W.J., Anderson L.J. A novel coronavirus associated with severe acute respiratory syndrome // N Engl J Med. 2003. Vol. 348, iss. 20. P. 1953–1966.
4. Relf M.V. What's Old is New! Similarities Between SARS-CoV-2 and HIV // JANAC 2020. Vol. 31, N. 3. P. 263–265.
5. Tušek-Božić L., Furlani A., Scarcia V., DeClercq E., Balzarini J. Spectroscopic and biological properties of palladium(II) complexes of ethyl 2-quinolylmethylphosphonate // J. Inorg. Biochem. 1998. Vol. 72. P. 201–210.
6. Aradinova T.V., Kovala-Demertzi D., Rupelieva M., Emertzis M.D., Genova P. Antiviral activity of platinum(II) and palladium(II) complexes of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone // Acta virologica. 2001. Vol. 45. P. 87–94.
7. Garoufis A., Karidi K., Hadjiliadis N., Kasselouri S., Kobe J., Balzarini J., DeClercq E. Synthesis, characterization and antiviral properties of Pd(II) complexes with penciclovir // Metal Based Drugs. 2001. Vol. 8, iss. 1. P. 57–63.
8. Bergstrom D.E., Lin X., Wood T.D., Witvrouw M., Ikeda S., Andrei G., Snoeck R., Schols D., DeClercq E. Polysulfonates derived from metal thiolate complexes as inhibitors of HIV-1 and various other enveloped viruses *in vitro* // Antiviral Chemistry & Chemotherapy. 2002. Vol. 13. P. 185–195.
9. Kovala-Demertzi D., Varadinova T., Genova P., Souza P., Demertzis M.A. Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of Pyridine-2-Carbaldehyde Thiosemicarbazone as Alternative Antiherpes Simplex Virus Agents. // Bioinorganic Chemistry and Applications. 2007. Vol. 2007. P. 1 – 6.
10. Gómez-Segura J., Caballero S., Moreno V., Prieto M.J., Bosch A. Palladium(II) binding to N(7) of acyclovir: DNA interaction and herpes simplex virus (HSV-1) inhibitory activity // Journal of Inorganic Biochemistry. 2007. Vol. 103. P. 128–134.
11. Karaküçük-İyidoğan A., Taşdemir D., Oruç-Emre E.E., Balzarini J. Novel platinum(II) and palladium(II) complexes of thiosemicarbazones derived from 5-substitutedthiophene-2-carboxaldehydes and their antiviral and cytotoxic activities // European Journal of Medicinal Chemistry. 2011. Vol. 46. P. 5616 – 5624.
12. Tsotsoros S.D., Bate B.B., Dows M.G., Spell S.R., Bayse C.A., Farrell N.P. Modulation of the stacking interaction of MN₄ (M=Pt, Pd, Au) complexes with tryptophan through N-heterocyclic ligands // Journal of Inorganic Biochemistry. 2014. Vol. 132. P. 2–5.

13. Gama N.H., Elkhadir A.Y.F., Gordhan B.G., Kana B.D., Darkwa J., Meyer D. Activity of phosphino palladium(II) and platinum(II) complexes against HIV-1 and *Mycobacterium tuberculosis* // *Biometals*. 2016. Vol. 29. P. 637–650.
14. Horton D., Varela O. Cu, Pt, and Pd complexes of the 3-deoxy-1,2-bis(thiosemicarbazone) derived from D-glucose // *Carbohydrate Research*. 2000. Vol. 328. P. 425–429.
15. Simić V., Kolarević S., Brčeski I., Jeremić D., Vuković-Gačić B. Cytotoxicity and antiviral activity of palladium(II) and platinum(II) complexes with 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde 1-adamantoylhydrazone // *Turk J Biol*. 2016. Vol. 40. P. 661–669.
16. Višnjevac A., Tušek-Božić L., Majerić-Elenkov M., Hameršak Z., Kooijman H., DeClercq E., Kojić-Prodic B. Synthesis, structural characterisation and biological activity of Zn(II) and Pd(II) complexes of 3-substituted 5-(2'-pyridyl)-1,4-benzodiazepin-2-one derivatives // *Polyhedron*. 2002. Vol. 21. P. 2567–2577.
17. Genova P., Varadinova T., Matesanz A.I., Marinova D., Souza P. Toxic effects of bis(thiosemicarbazone) compounds and its palladium(II) complexes on herpes simplex virus growth // *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2004. Vol. 197. P. 107–112.
18. Garoufis A., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents // *Coordination Chemistry Reviews*. 2009. Vol. 253. P. 1384–1397.
19. Zeglis B.M., Divilov V., Lewis J.S. Role of Metalation in the Topoisomerase II α Inhibition and Antiproliferation Activity of a Series of r-Heterocyclic-N⁴-Substituted Thiosemicarbazones and Their Cu(II) Complexes // *J. Med. Chem*. 2011. Vol. 54. P. 2391–2398.
20. Kovala-Demertzi D., Miller J.R., Kourkoumelis N., Hadjikakou S.K., Demertzis M.A. Palladium(II) and platinum(II) complexes of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone with potential biological activity. Synthesis, structure and spectral properties. Extended network via hydrogen bond linkages of [Pd(PyTsc)Cl] // *Polyhedron*. 1999. Vol. 18. P. 1005–1013.
21. Secci D., Carradori S., Petzern A., Guglielmi P., D'Ascenzio M., Chimenti P., Baggetta D., Alcaro S., Zengin G., Petzer J.P., Ortuso F. 4-(3-Nitrophenyl)thiazol-2-ylhydrazone derivatives as antioxidants and selective hMAO-B inhibitors: synthesis, biological activity and computational analysis // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2019. Vol. 34, N. 1. P. 597–612.
22. Денисов М.С., Дмитриев М.В., Ерошенко Д.В., Слепухин П.А., Шавкунов С.П., Глушков В.А. Катионно-анионные комплексы PdII с катионом адамантилимидазолия: синтез, структурные исследования и MAO-ингибирующая активность // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64, N. 1. С. 38–50.
23. Glushkov V.A., Denisov M.S., Gorbunov A.A., Myalitzin Y.A., Dmitriev M.V., Slepukhin P.A. Adamantanyl-substituted PEPSI-type palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis and catalytic application for CH activation of substituted thiophenes // *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2019. Vol. 55, N.3. P. 217–228.
24. Денисов М.С., Дмитриев М.В., Горбунов А.А., Глушков В.А. Комплексы палладия(II) с N-гетероциклическими карбенами на основе адамантилимидазола — прекатализаторы арилирования тиофенов и имидазолов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2019. N. 11. С. 2039–2047.

Об авторах

Денисов Михаил Сергеевич
кандидат химических наук, научный
сотрудник, 614013, «Институт технической
химии Уральского отделения Российской
академии наук» - филиал Федерального
государственного учреждения науки
Пермского федерального
исследовательского центра Уральского
отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, Пермь, ул. Акад.
Королева, 3, denisov.m@itcras.ru

About the authors

Denisov Mikhail Sergeevich
candidate of chemical sciences, research
fellow, 614013, Institute of Technical
Chemistry of Ural Branch of the RAS; 3,
Academician Korolev
St., Perm, Russia, denisov.m@itcras.ru

УДК 547.892

ЦИКЛИЗАЦИЯ 1-ЗАМЕЩЁННЫХ-4,4,4-ТРИХЛОРМЕТИЛБУТАН-1,3-ДИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Мышкина О.А., Баландина С.Ю., Махмудов Р.Р., Дмитриев М.В., Лисовенко Н.Ю. ©
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описывается синтез новых 2-трихлорметил-4-замещённых-3Н-1,5-бензодиазепинов. Сообщается об их биологической активности. Приведены выходы продуктов реакций. Строение образующихся продуктов подтверждено методом рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР спектроскопией.

Ключевые слова: 2-трихлорметил-4-замещённые-3Н-1,5-бензодиазепины, биологическая активность, рентгеноструктурный анализ, *o*-фенилендиамин.

CYCLIZATION OF 1-SUBSTITUTED-4,4,4-TRICHLOROMETHYL BUTANE-1,3-DIONES UNDER ACTION OF *o*-PHENYLENEDIAMINE

Myshkina O.A., Balandina S.Y., Makhmudov R.R., Dmitriev M.V., Lisovenko N.Y.
Perm State University, Perm, Russia

The synthesis of new 2-trichloromethyl-4-substituted-3H-1,5-benzodiazepines are described. Their biological activity is reported. The yields of reaction products are given. The structure of the resulting products was confirmed by x-ray diffraction analysis, IR- and NMR spectroscopy.

Key words: 2-trichloromethyl-4-substituted-3H-1,5-benzodiazepines, biological activity, X-ray diffraction analysis, *o*-phenylenediamine.

Замещенные 1,5-бензодиазепины играют важную роль в органическом синтезе ввиду их специфической химической реакционной способности и потенциальной биологической активности. Они широко используются в качестве противосудорожных, обезболивающих, седативных, антидепрессивных, снотворных и противовоспалительных средств. 1,5-бензодиазепины применяются для облегчения боли в суставах скелетных мышц и при спазме, вызванном церебральным параличом и параплегией, атетозом и синдромом тугоподвижности. Недавно сообщалось, что они проявляют антилейкемическую, антиагрегантную, антагонистическую активность эндотелиновых рецепторов и вазопрессина [1].

Кроме того, эти гетероциклы ценные промежуточные звенья для синтеза производных триазоло-, оксадиазоло-, оксазино- и фуранобензодиазепинов. Поэтому, в связи с их широким спектром фармакологической активности, синтетическим и промышленным применением, синтез подобных структур весьма востребован.

В литературе описаны разнообразные методы получения замещенных 1,5-бензодиазепинов, основанные в основном на взаимодействии карбонильных соединений с *o*-фенилендиамином [1,2].

Нами при взаимодействии 1-замещённых-4,4,4-трихлорметилбутан-1,3-дионов с *o*-фенилендиамином при нагревании до 70°C в течении 3 часов и при перемешивании на магнитной мешалке в смеси этанола и уксусной кислоты были получены 2-трихлорметил-4-замещенные-3H-1,5-бензодиазепины **2**, структура которых подтверждена ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопией и РСА (рис. 1).

Соединения **2(a-g)** представляют собой прозрачные или светло-желтые кристаллические вещества с температурами плавления в диапазоне 120-145°C (этанол). Синтезированные вещества не растворимы в воде, плохо растворимы в этилацетате, гексане и хорошо растворимы в ацетоне и хлороформе.

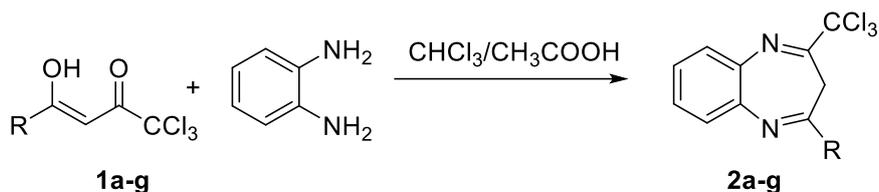


Схема 1. **1, 2:** R=C₆H₅(**a**), 4-MeC₆H₄(**b**), 4-MeOC₆H₄(**c**), 2-thienyl(**d**), 4-F-C₆H₅(**e**), 4-Cl-C₆H₅(**f**), 4-Br-C₆H₅(**g**)

Таблица 1

Выходы продуктов реакций

1,2	R	Выход,%
a	C ₆ H ₅	79
b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	80
c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	84
d	2-thienyl	82
e	4-F-C ₆ H ₄	77

1,2	R	Выход, %
f	4-Cl-C ₆ H ₅	81
g	4-Br-C ₆ H ₄	76

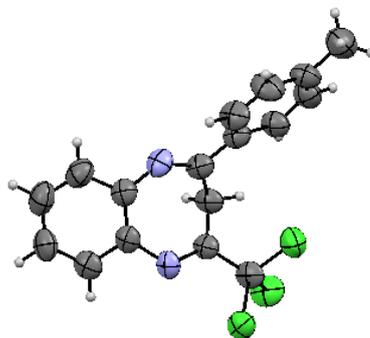


Рис. 1. Молекулярная структура соединений **2b** по данным РСА.

Был проведен скрининг соединений **2(a-g)** на наличие противогрибковой и анальгетической активности. Анализ полученных данных показал, что все соединения проявили умеренную анальгетическую активность; соединение **2b** в отношении культуры *S. albicans* проявило противогрибковую активность с подавляющим действием в концентрации 15,6 мкг/мл.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Aastha P., Navneet K., Anshu A., Pratima S., Dharm K. R. 1,5-Benzodiazepines: overview of properties and synthetic aspects // Chemical Sciences. 2013. Vol. 3, iss. 7. P. 90-103.
2. Bonacorso H.G., Bittencout S.R., Wastowski A.D., Wenz A.P., Zanatto N., Martins M.A. Haloacetylated enol ethers. Synthesis of N-[1-aryl(alkyl)-3-oxo-4,4,4-trichloro-1-buten-1-yl]-o-phenylenediamines // Heterocyclic Chemistry. 1999. Vol. 36, iss. 3. P. 45-48.

Об авторах

Мышкина Ольга Андреевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, myshkina.Olga@mail.ru

About the authors

Olga Andreevna Myshkina
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
myshkina.Olga@mail.ru

Баландина Светлана Юрьевна
заведующая лабораторией «Бактерицид»,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15.

Svetlana Yurievna Balandina
head of the Bactericide Laboratory, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia.

Махмудов Рамиз Рагибович
кандидат фармацевтических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, bav@psu.ru

Ramiz Ragibovich Makhmudov
candidate of pharmaceutical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, bav@psu.ru

Дмитриев Максим Викторович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
maxperm@yandex.ru

Maksim Viktorovich Dmitriev
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, maxperm@yandex.ru

Лисовенко Наталья Юрьевна
доцент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, lisovn@mail.ru.

Natalya Yuryevna Lisovenko
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
lisovn@mail.ru

УДК 546.47 + 547.854.5 + 547.859 + 547.642 + 547.592.12 + 547.514.1

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 5-АРИЛ-3-ФЕНИЛ-1,5-ДИГИДРО-2H,7H- СПИРО[ПИРАНО[2,3-d]ПИРИМИДИН-6,1'-ЦИКЛОАЛКАН]-2,4,7(3H)-ТРИОНОВ

Вербицкая Т.Д., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Взаимодействие реактивов Реформатского, образованных из метил 1-бромциклопентан- или 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с 5-арилметилен-1-фенилпиримидин-2,4,6(1H,3H,5H)-трионами, приводит к образованию неизвестных ранее спирогетероциклических систем, в результате не описанной ранее для соединений подобного типа внутримолекулярной циклизации. Реакция протекает региоселективно. Структура продуктов установлена методами ИК и ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: алициклические реактивы Реформатского, рентгеноструктурный анализ, фенилпиримидинтрионы, спиропиранопиримидины, спираны.

SYNTHESIS AND STRUKTURE OF 5-ARIL-3-PHENYL-1,5-DIHYDRO-2H,7H-SPIRO[PYRANO[2,3-d]PYRIMIDIN-6,1'-CYCLOALKAN]-2,4,7(3H)-TRIONES

Tatyana D. Verbitskaya, Elena A. Nikiforova, Nikolay F. Kirillov
Perm State University, Perm, Russia

Interaction of Reformatsky reagents, derived from methyl 1-bromocyclopentane- or 1-bromocyclohexanecarboxylate and zinc, with 5-arylmethylidene-1-phenylpyrimidine-2,4,6(1*H*, 3*H*, 5*H*)triones leads to the formation of new unknown spiroheterocyclic systems a result not previously described for compounds of this type of intramolecular cyclization. The reaction proceeds regioselectively. The structure of the products was established by IR and NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

Key words: alicyclic Reformatsky reagents, X-ray diffraction analysis, phenylpyrimidintriones, spiropyranopyrimidines, spiranes.

Ранее было установлено, что алициклические реактивы Реформатского присоединяется к двойным активированным углерод – углеродным связям амидов 3-арил-2-цианопропеновых кислот, причем продукты присоединения могут подвергаться внутримолекулярной циклизации с образованием замещенных 3-спиропиперидин-2,6-дионов (рис. 1 А) [1–4]. Продукты взаимодействия, как содержащие спирогетероциклическую систему, так и не подвергшиеся гетероциклизации обладают анальгетической активностью [1,4].

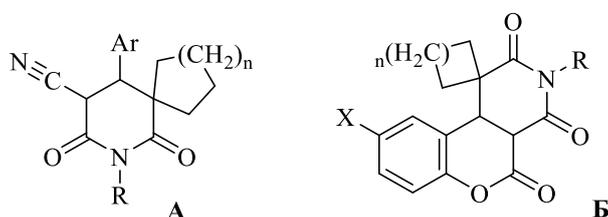


Рисунок 5. Структура продуктов взаимодействия алициклических реактивов Реформатского с цинком и амидами 3-арил-2-цианопропеновых (А) и 2-оксохромен-3-карбоновых (Б) кислот, образующихся в результате внутримолекулярных циклизаций

Подобные циклизации наблюдаются при взаимодействии алициклических реактивов Реформатского с амидами 2-оксохромен-3-карбоновых кислот с образованием спирохроменопиридинтрионов (рис. 1 Б); циклизация обычно происходит в тех случаях, когда нет значительных стерических препятствий связанных с объемом как цикла в реактиве Реформатского, так и заместителя при амидном атоме азота [5,6].

Нами было изучено взаимодействие реактивов Реформатского (1а,б), полученных из метиловых эфиров 1-бромциклопентан и 1-бромциклогексанкарбоновых кислот и цинка, с 5-арилметилен-1-фенилпиримидин-2,4,6(1*H*, 3*H*, 5*H*)-трионами (2). Соединения (2), подобно амидам 3-арил-2-цианопропеновых кислот содержат двойную углерод-углеродную связь, активированную двумя азотсодержащими электроноакцепторными группами и входящую в сопряженную систему C=C–C=O, однако амидные группы в этих соединениях включены в гетероциклический фрагмент, что ограничивает свободу вращения составляющих их атомов вокруг одинарных связей.

В результате исследования было установлено, что цинкорганические реагенты (**1a,b**) присоединяется к одной из сопряженных систем связей C=C–C=O 5-арилметилен-1-фенилпиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов (**2**), в результате чего, в связи с асимметричностью исходных соединений (**2**) могут образовываться интермедиаты (**3,4**) или (**7,8**), которые, вследствие нуклеофильной атаки енолятного атома кислорода на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы, циклизируются с выделением бромцинкметилата.

Данные ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии позволяют говорить о том, что в результате реакции после гидролиза реакционной массы были выделены 5-арил-3(или 1)-фенил-1,5-дигидро-2*H*,7*H*-спиро[пирано[2,3-*d*]пиримидин-6,1'-циклоалкан]-2,4,7(3*H*)-трионы **5**, **6** (или **9**, **10**), причем наличие только одного набора сигналов говорит о присутствии в каждом случае единственного структурного изомера, однако точное установление структуры полученных продуктов по данным ЯМР спектров не представляется возможным.

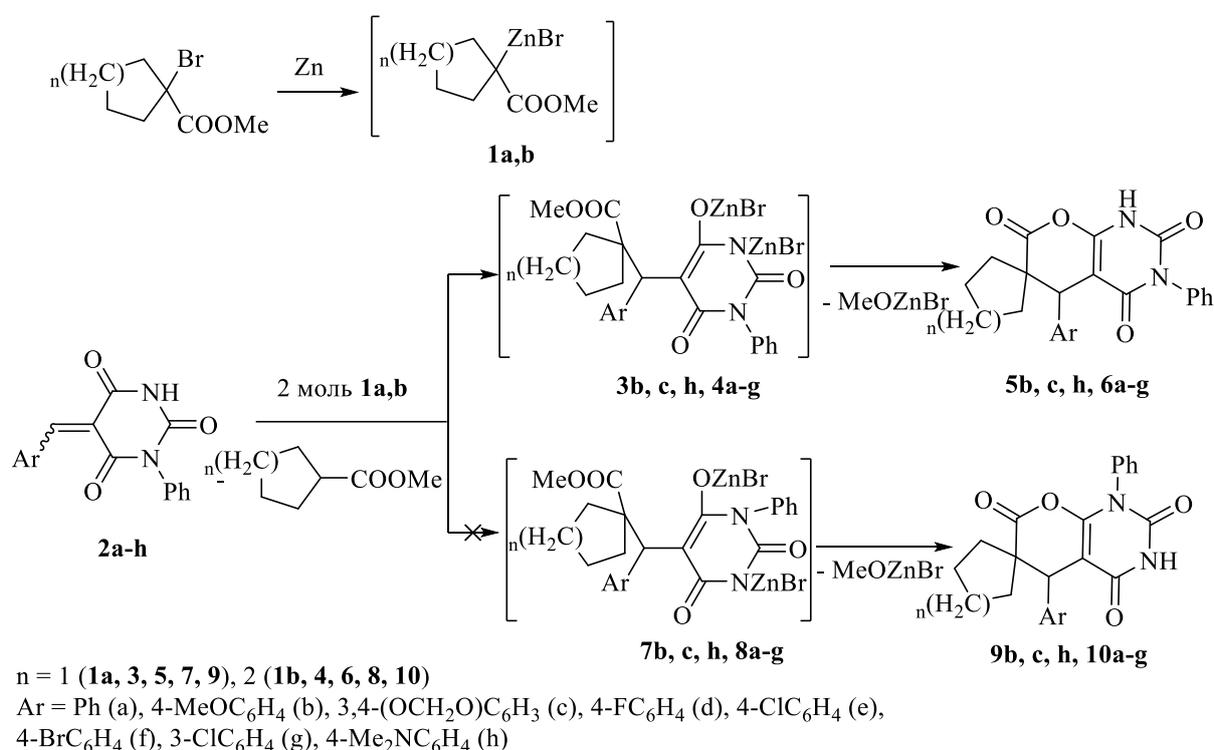


Схема 1. Взаимодействие 5-арилметилен-1-фенилпиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов с метил 1-бромциклоалканкарбоксилатами и цинком

Циклизации продуктов синтеза с образованием спиро[дигидропиран-2-онового фрагмента не наблюдались ранее для амидов 3-арил-2-цианокрбонновых и 2-оксохромен-3-карбонновых кислот, что связано с большей нуклеофильностью атома азота амидной группы по сравнению с атомом кислорода той же группы [1–3, 5, 6]. Не происходила циклизация с участием фенолятного атома кислорода и образованием фениламинокумаринов и в реакциях алициклических реактивов Реформатского с основаниями Шиффа на основе салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов, несмотря даже на образование в этом случае в результате циклизации с участием атома азота напряженного спироазетидинового фрагмента [7]. Различия можно объяснить тем, что, в отличие от упомянутых выше структур, в

интермедиатах (3,4) и (7,8) группа NZnBr пространственно удалена от сложноэфирной, и их сближение невозможно.

Для точного установления структуры выделенных соединений был получен монокристалл одного из продуктов и проведено его рентгеноструктурное исследование (рис. 2).

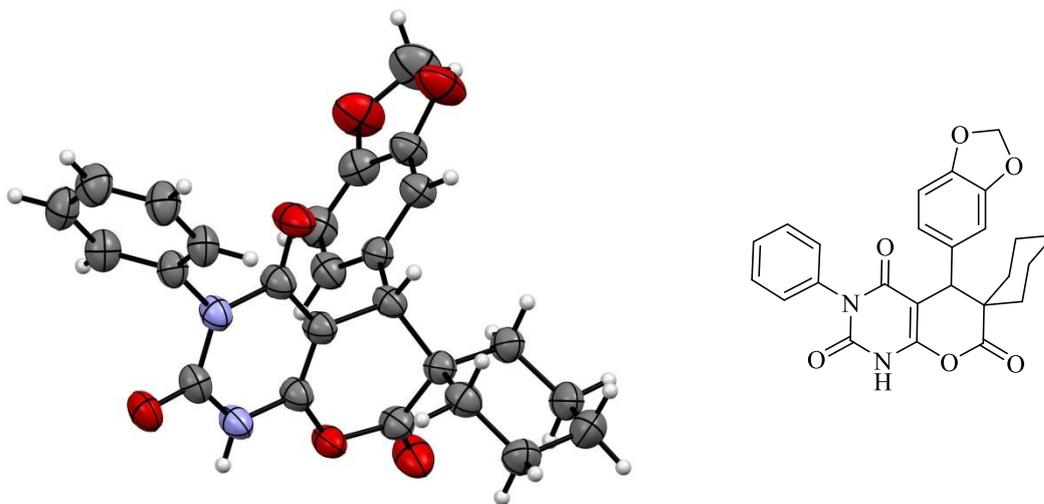


Рисунок 2. Структура продукта взаимодействия метил 1-бромциклоалканкарбоксилата с цинком и 5-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-метилен-1-фенилтиримидин-2,4,6(1H,3H,5H)-трионом (2с) согласно данным *РСА*

Как показало это исследование, данное соединение представляет собой 5-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-3-фенил-1,5-дигидро-2H,7H-спиро[пирано[2,3-d]пиримидин-6,1'-циклогексан]-2,4,7(3H)-трион (6с).

Образование именно этого изомера можно объяснить меньшими стерическими препятствиями в ходе циклизации по данному пути.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова, С.Н. Шуров, П.А. Слепухин, М.И. Вахрин / Взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилатов с цинком и амидами 3-арил-2-цианопропеновых кислот // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып.7. С. 1124-1128.
2. Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова, П.А. Слепухин, М.И. Вахрин / Взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилата с цинком и бензил- или циклогексиламидами 3-арил-2-цианопропеновых кислот // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С.936-939.
3. Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова, С.Н. Шуров / Взаимодействие метил 1-бромциклопентанкарбоксилата с цинком и амидами 3-арил-2-цианопропеновых кислот // ЖОрХ. 2014. Т. 50. Вып. 6. С. 846-849.
4. Н.Ф. Кириллов, Р.Р. Махмудов, Е.А. Никифорова, Л.Г. Марданова / Синтез и анальгетическая активность метил 1-(1-арил-3-ариламино-3-оксо-2-цианопропил)циклогексанкарбоксилатов // ХФЖ. 2012. Т. 46. № 9. С. 29-30.
5. Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова, Д.В. Байбародских / Взаимодействие метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов с цинком и циклогексиламидами 2-оксохромен- и 6-бром-2-оксохромен-3-карбоновых кислот // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 4. С. 535-538.

6. Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова / Взаимодействие 2-оксохромен-3-карбоновой кислоты и амидов 2-оксохромен-3-карбоновых кислот с алициклическими реактивами Реформатского // Вестник Пермского университета. Химия. 2016. № 4. С. 72 – 82.
7. Е.А. Никифорова, Е.А. Казарина, Н.Ф. Кириллов / Взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилата с цинком и 4-бром-2-(арилиминометил)фенолами // Тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». 2016. Москва. РУДН. С. 161.

Об авторах

About the authors

Вербицкая Татьяна Дмитриевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15,
verbitskaya.tatyana2017@yandex.ru

Verbitskaya Tatyana Dmitrievna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
verbitskaya.tatyana2017@yandex.ru

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

Nikiforova Elena Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, vikro@ya.ru

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, kirillov@psu.ru

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
kirillov@psu.ru

АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИС(СПИРОАЗЕТИДИНОНОВ), ПОЛУЧЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ С МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТОМ И ЦИНКОМ

Главатских Л.А.¹, Никифорова Е.А.¹, Махмудов Р.Р.^{1,2}, Байбародских Д.В.¹, Кириллов Н.Ф.¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
²ФГУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», Пермь, Россия

Взаимодействием реактива Реформатского, образованного из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с основаниями Шиффа на основе этилендиамина или *n*-фенилендиамина и ароматических альдегидов, получены соответствующие бис(спироазетидиноны). Изучена анальгетическая активность ряда синтезированных соединений и установлено, что они проявляют активность, превышающую таковую для анальгина.

Ключевые слова: алициклические реактивы Реформатского, анальгетическая активность, диамины, основания Шиффа, спиро- β -лактамы.

ANALGESIC ACTIVITY OF BIS(SPIROAZETIDINONES) OBTAINED BY INTERACTION OF SHIFFS BASES BASED ON DIAMINES WITH METHYL 1-BROMCYCLOHEXANECARBOXYLATE AND ZINC

Larisa A. Glavatskikh¹, Elena A. Nikiforova¹, Ramiz R. Makhmudov^{1,2}, Daniil V. Baibarodskikh¹, Nikolay F. Kirillov¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²FBSI «Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies», Perm, Russia

Interaction of Reformatsky reagent, derived from methyl 1-bromocyclohexanecarboxylate and zinc, with Schiff bases, based on ethylenediamine or *p*-phenylenediamine and aromatic aldehydes, leads to substituted bis(spiroazetidinones). The analgesic activity of the synthesized compounds was studied. It can be seen that the tested compounds possessed analgesic activity that greater than that of the standard drug metamizole sodium.

Key words: alicyclic Reformatsky reagents, analgesic activity, diamines, Schiff bases, spiro- β -lactams

Ранее было установлено, что реактивы Реформатского, присоединяясь к двойным углерод-азотным связям азометинов, образуют азетидиноны или β -лактамы [1]. В свою очередь, алициклические реактивы Реформатского присоединяются к двойным связям азинов

ароматических альдегидов и бис(азометинам) на основе бензидина и толидина с образованием соответствующих бис(спироазетидинонов) [2–5]. Бис(азетидиноны), в том числе бис(спироазетидиноны) обладают биологической активностью [6,7], в связи с чем представляет интерес синтез подобных соединений.

Аналогично взаимодействуют азометины на основе *n*-фенилендиамина и этилендиамина с метил 1-бромциклогексанкарбоксилатом и цинком [8, 9]. Было установлено, что реактив Реформатского, полученный из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата (**1**), последовательно присоединяется сначала к двойным углерод-азотным связям бис-азометинов (**2,3**) с образованием через промежуточные соединения (**4-9**) 2,2'-(этан-1,2-диил)бис(3-фенил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов) (**10**) и 2,2'-(1,4-фенилен)бис[3-арил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов] (**11**), соответственно:

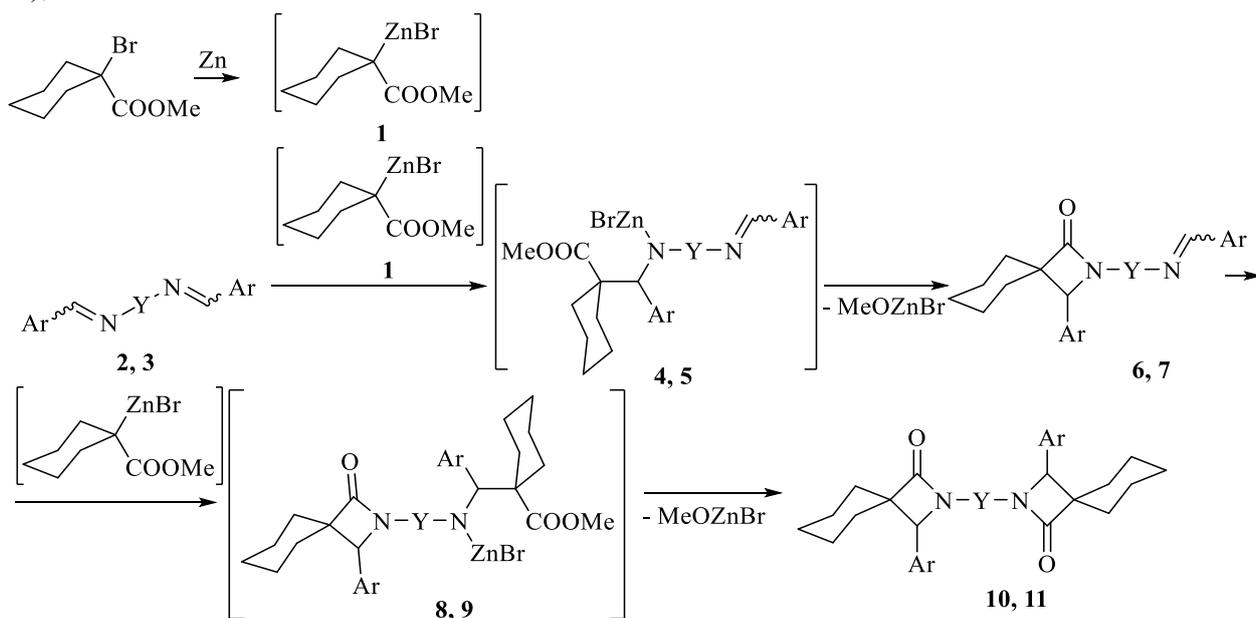


Схема 2. $Y = -CH_2CH_2-$ (2, 4, 6, 8, 10), 1,4-фенилен (3, 5, 7, 9, 11)

Последовательное протекание реакции подтверждается тем, что при проведении взаимодействия азометинов **3** с реактивом Реформатского в соотношении 1:1 были выделены продукты **7**.

Строение соединений (**10, 11**) подтверждено данными ИК, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Была исследована анальгетическая активность ряда полученных соединений (**10, 11**) и установлено, что они проявляют активность, превышающую таковую для эталонного препарата – метамизола натрия.

Таблица 2

Анальгетическая активность синтезированных соединений («горячая пластинка»)

Y	Ar	Время оборонительного рефлекса через 2,0 ч, с
-CH ₂ CH ₂ -	4-MeC ₆ H ₄	21,08±0,46
	4-MeOC ₆ H ₄	19,10±0,66
	3-ClC ₆ H ₄	20,01±0,77
	4-ClC ₆ H ₄	19,00±0,88
	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	19,00±1,24

Y	Ar	Время оборонительного рефлекса через 2,0 ч, с
	3-BrC ₆ H ₄	19,83±0,74
1,4-фенилен	Ph	21,30±0,64
	4-MeOC ₆ H ₄	19,60±0,68
	3,4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	19,62±0,68
	4-ClC ₆ H ₄	19,10±0,88
	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	18,22±0,70
	4-BrC ₆ H ₄	21,30±0,44
	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₃	20,92±0,98
	4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	21,25±0,59
Контроль, 2% крахм. слизь		10,10±0,19
Метамизол натрия		16,33±3,02

*Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

Библиографический список

- Ocampo R., Dolbier Jr. W.R. The Reformatsky reaction in organic synthesis. Recent advances// Tetrahedron. 2004. 60. P. 9325-9374.
- Гусев Л.С., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 1-бромциклопентанкарбоксилата с цинком и азинами ароматических альдегидов // Тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва, РУДН. 2016. С. 111.
- Никифорова Е.А., Байбародских Д. В., Говорушкин Л.С., Шаврина Т.В., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 2-бром-2-метилпропаноата с цинком и N,N'-бис(арилметилен)бензидами // Вестник Пермского университета. Химия. 2018. Том 8. С. 272–277.
- Никифорова Е.А., Байбародских Д. В., Шаврина Т.В., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и 2-бром-2-метилпропаноата с цинком и N,N'-(3,3'-диметил-[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(1-арилметаниминами) // Вестник Пермского университета. Химия. 2018. Том 8. С. 444–450.
- Kirillov N. F., Nikiforova E. A., Baibarodskikh D. V., Zakharova T. A., Govorushkin L. S. // Journal of Chemistry. 2019. Article ID 7496512. 7 pages.
- Singh G.S., D'hooghe M., De Kimpe N. Synthesis and reactivity of spiro-fused β -lactams // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 1989–2012.
- Jarrahpour A., Ebrahimi E., De Clercq E., Sinou V., Latour C., Bouktab L. D., Brunel J. M. Synthesis of mono-, bis-spiro- and dispiro- β -lactams and evaluation of their antimalarial activities // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 8699–8704.
- Главатских Л.А., Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А. Взаимодействие азометинов на основе этилендиамина с карбоциклическими реактивами Реформатского // Материалы V Молодежной школы-конференции "Современные аспекты химии". 2018. С. 119-120.
- Главатских Л.А., Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А., Байбародских Д.В. Взаимодействие азометинов на основе *n*-фенилендиамина с метил 1-бромциклогексанкарбоксилатом и цинком // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием

«Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000). Пермь. 2019. С. 107.

Об авторах

About the authors

Главатских Лариса Анатольевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, glavatsckikh.lara@yandex.ru

Glavatskikh Larisa Anatolyevna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
glavatsckikh.lara@yandex.ru

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

Nikiforova Elena Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, vikro@ya.ru

Махмудов Рамиз Рагибович
кандидат фармацевтических наук, доцент,
заведующий Научно-исследовательской
лабораторией биологически активных
соединений Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, bav@psu.ru
старший научный сотрудник лаборатории
исследования метаболизма и
фармакокинетики ФГУН «Федеральный
научный центр медико-профилактических
технологий управления рисками здоровью
населения», 614045, г. Пермь, ул.
Монастырская, 82, bav@fcrisk.ru

Makhmudov Ramiz Ragibovich
candidate of pharmacology, associate
professor, the head of the Research Laboratory
of Biologically Active Compounds of PSU
614990, Perm State University, 15, Bukireva
St., Perm, Russia, bav@psu.ru
Senior Research Fellow of Metabolism and
Pharmacokinetics Research Laboratory FBSI
«Federal Scientific Center for Medical and
Preventive Health Risk Management
Technologies», 614045, 82, Monastyrskaja
St., Perm, Russia, bav@fcrisk.ru

Байбародских Даниил Владимирович
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, daniil.bay@gmail.com

Baibarodskikh Daniil Vladimirovich
graduate student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
daniil.bay@gmail.com

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, kirillov@psu.ru

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
kirillov@psu.ru

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА
С ЦИНКОМ И 2,5-ДИАРИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДВА
РАЗЛИЧНЫХ АРИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЯ**

Городилов И.И., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Взаимодействие реактива Реформатского, образованного из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с 1,3,4-оксадиазолами, содержащими в положениях 2 и 5 различные ароматические заместители, приводит к различным продуктам в зависимости от природы арильных заместителей. Установлены закономерности влияния природы заместителей на протекание данной реакции.

Ключевые слова: алициклические реактивы Реформатского, 1,3,4-оксадиазолы, спираны, спиропиразолонны.

**INTERACTION OF METHYL 1-BROMCYCLOALKANCARBOXYLATES AND ZINC
WITH 1,3,4-OXADIAZOLES, CONTAINING TWO DIFFERENT ARYL SUBSTITUENTS**

Ilya I. Gorodilov, Elena A. Nikiforova, Nikolay F. Kirillov

Perm State University, Perm, Russia

Interaction of Reformatsky reagent, derived from methyl 1-bromocyclohexanecarboxylate and zinc, with 1,3,4-oxadiazoles containing different aromatic substituents in positions 2 and 5, leads to different products, depending on the nature of the aryl substituents. The influence of the nature of substituents on the course of this reaction is established.

Key words: alicyclic Reformatsky reagents, 1,3,4-oxodiazoles, spiranes, spiropyrazolones

Ранее было установлено, что карбоциклические реактивы Реформатского взаимодействуют с основаниями Шиффа или азинами ароматических альдегидов с образованием замещенных спироазетидинонов или бис(спироазетидинонов), соответственно [1]. Исследование взаимодействия алициклических реактивов Реформатского с симметричными 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолами показало, что в результате реакции образуются спиро 5-арил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оны, что доказано данными ИК и ЯМР ¹H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [2,3], причем с 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолами, содержащими заместитель в *o*-положении арильных фрагментов реакция протекает иначе и образуются (*Z*)-1-((2-бензоилгидразоно)(арил)метил)циклопентан(или циклогексан)-1-карбоксилаты, что подтверждается данными ИК и ЯМР ¹H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [4].

Представляло интерес изучить влияние природы арильных заместителей на протекание реакции, поэтому нами было изучено взаимодействие реактива Реформатского **2**, полученного из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолами **1а-в**, содержащими неодинаковые заместители в положениях 2 и 5.

Установлено, что при взаимодействии реактива Реформатского **2** с замещенными оксадиазолами **1а-в** через промежуточные соединения **И1 а-в–И3 а-в** образуются 5-арил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оны, содержащие в положении 4 спироуглеродный атом (**3а-в**), с выделением в качестве второго продукта метиловых эфиров 1-ароилкарбоновых кислот (**4а-в**). Предполагаемый механизм образования соединений **3** приведен на схеме:

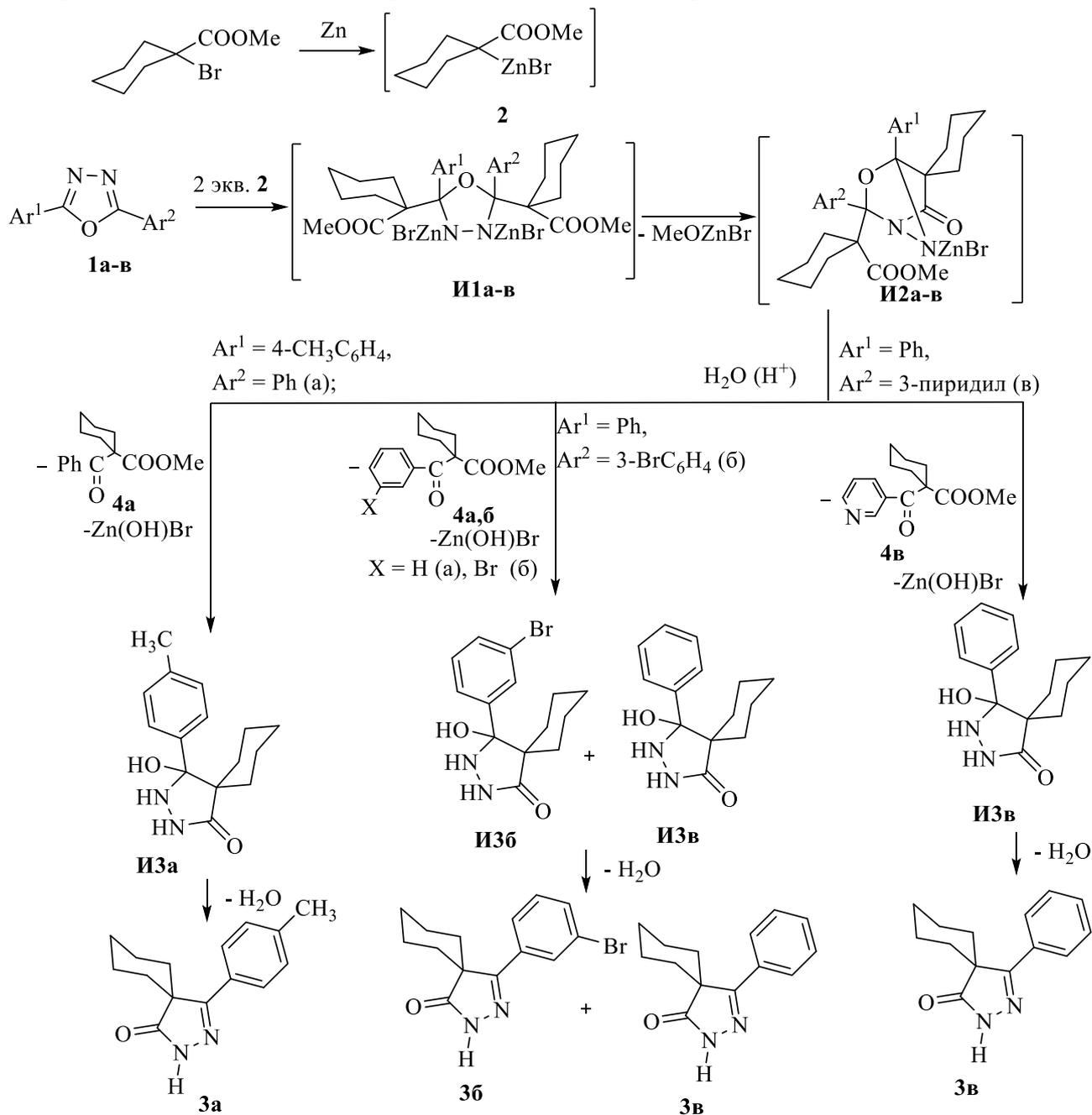
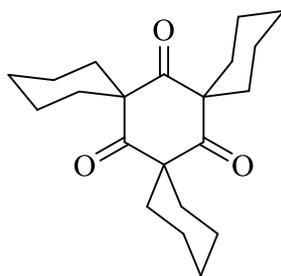


Схема 3. Взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилата с цинком и несимметричными 1,3,4-оксадиазолами

При этом направление реакции зависит от природы заместителей в положениях 2 и 5 оксадиазольного фрагмента. В случае соединения **1а**, содержащего фенильный и *n*-толильный заместители выделен ранее неописанный 5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он **3а**.

Для соединения **1б** с фенильным и *m*-бромфенильным заместителями получена смесь описанных ранее [2,3] 5-(3-бромфенил)- и 5-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-онов (**3б** и **3в**, соответственно). Согласно данным ультравысокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ультраВЭЖХ–МС), соотношение продуктов в смеси составляет **3б:3в** составляет 47:53.

Для соединения **1в**, содержащего фенильный и пиридин-3-ильный заместители выделен описанный ранее [2] 5-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он (**3в**) и, кроме того, продукт взаимодействия трех молекул реактива Реформатского друг с другом триспиро[5.1.5⁸.1.5¹⁵.1⁶]генэйкозан-7,14,21-трион **5** [5,6]:



5

Рисунок 6. Структура соединения **5**

Образование соединения **5** наблюдалось ранее в случае отсутствия в реакционной смеси субстрата или его малой реакционной способности.

Таким образом, можно сделать вывод, что в ходе данной реакции образуется преимущественно тот 4-спиропиразол-3-он, который содержит арильный заместитель с большими электронодонорными свойствами. Кроме того, присутствие сильных электроноакцепторных заместителей снижает реакционную способность 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов по отношению к реактивам Реформатского.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Кириллов Н.Ф., Щепин В.В. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами // ЖОХ. 2005. Т. 75, №4. С. 629–631.
2. Шушакова Е.Ю., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие алициклических реактивов Реформатского с 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазолом // Тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». 2016. Москва. РУДН. С. 200.
3. Шушакова Е.Ю., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов с цинком и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолами //

Современные аспекты химии Материалы IV молодежной школы-конференции. 2017. С. 57.

4. Шушакова Е.Ю., Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А. Взаимодействие метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов с цинком и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолами, содержащими заместители в *орто*-положении арильных фрагментов // Материалы V Молодежной школы-конференции "Современные аспекты химии". 2018. С. 269-270.
5. Krapcho A.P., Waller F.J. Syntheses of Trispirocyclopropanes via Triple Photodecarbonylations of Polymethyleneketene Trimers // Journal of Organic Chemistry. 1972. Vol. 37, nb. 8. P. 1079 – 1083.
6. Erickson J. L. E., Collins F. E. Jr., Owen B. L. Poly methyleneketene Dimers and Trimers // Journal of Organic Chemistry. 1966. Vol.31. P. 480 – 484.

Об авторах

Городилов Илья Игоревич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, gorodiloff.i@yandex.ru

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, yikro@ya.ru

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, kirillov@psu.ru

About the authors

Ilya Igorevich Gorodilov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
gorodiloff.i@yandex.ru

Nikiforova Elena Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, yikro@ya.ru

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
kirillov@psu.ru

СИНТЕЗ НОВЫХ ХАЛКОНОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 1-АЗАИНДОЛИЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Ермолов Д. А.¹, Игнашевич А.Н.², Шкляева Е.В.¹, Абашев Г.Г.^{1,2}. ©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

^{1,2}Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
Пермь, Россия

Описан синтез новых халконов, полученных на основе электронодефицитного 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина и двух электроноизбыточных гетероциклов - 3,4-этилендиокситиофена и N-алкилкарбазола.

Ключевые слова: халкон, 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина, 3,4-этилендиокситиофен, карбазол.

SYNTHESIS OF NEW CHALKONS INCLUDING 1-AZAINDOLYSINE FRAGMENT

Denis A. Ermolov¹, Anna N. Ignashevich², Elena V. Shklyayeva¹, Georgy G. Abashev^{1,2}.

¹Perm State University, Perm, Russia

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

Here, we present the synthesis of new chalcones prepared on the basis of the electron deficient 2-chlorimidazo[1,2-a]pyridine and two electron excessive heterocycles - 3,4-ethylenedioxythiophene and N-alkylcarbazole.

Key words: chalcone, 2-chlorimidazo[1,2-a]pyridine, 3,4-ethylenedioxythiophene, carbazole.

1,3-Диарилзамещенные проп-2-ен-1-оны (халконы) привлекают интерес химиков-синтетиков в связи с широким спектром области их применения. Халконы и полученные на их основе гетероциклические соединения находят широкое применение при создании электропроводящих и электро- и фотолюминесцентных материалов [1-3]. Сочетание разных гетероциклических фрагментов в молекуле одного соединения часто приводит к получению материалов, обладающих новыми уникальными свойствами, например, магнитными или электрохимическими [4].

Для получения карбонильного соединения, содержащего 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент, первоначально нами был получен 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин **3** (схема 1). Для его получения взаимодействием 2-аминопиридина с водным раствором хлоруксусной кислоты была синтезирована 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил)уксусная кислота **2**, циклизация которой под действием POCl₃ в среде толуола приводила к образованию необходимого 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина **3**. Формилированием гетероцикла **3** в условиях реакции Вильсмейера-Хаака получен необходимый 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегид **4**.

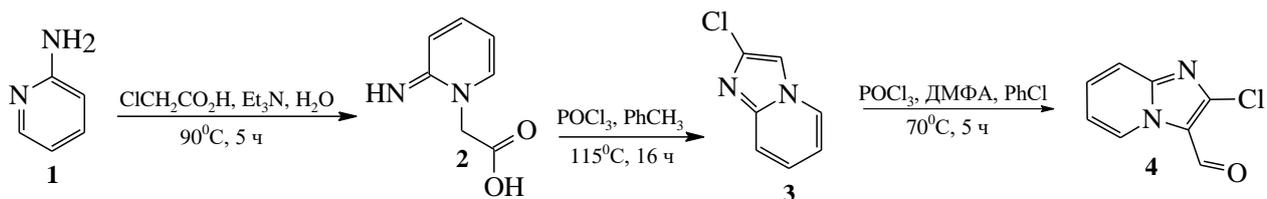


Схема 1

В качестве необходимых метиленовых компонент нами были выбраны 2-ацетил-3,4-этилендиокситиофен **5** и 3-ацетил-9-(гексадецил)-9H-карбазол **7**, методы получения которых представлены на схемах 2 и 3. В обоих случаях как ключевая стадия использовано ацетилирование гетероцикла ацетилбромидом в присутствии SnCl₄ как катализатора в среде хлористого метилена.

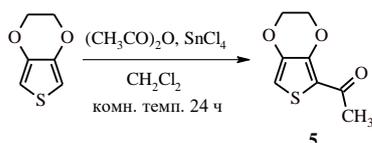


Схема 2

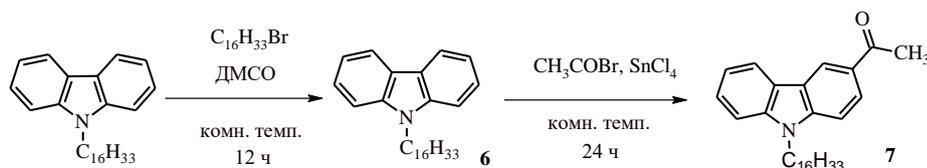


Схема 3

Для получения халконов **8**, **9** конденсацией полученных карбонильных соединений был использован спиртовой раствор щелочи (схема 4).

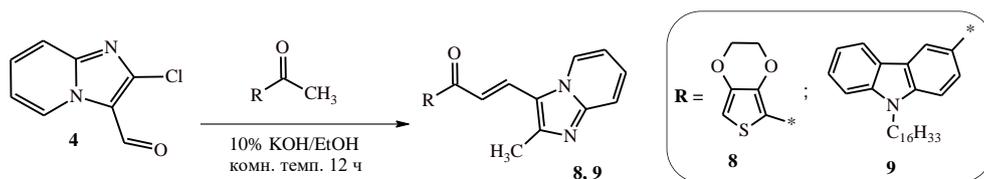


Схема 4

Халконы **8** и **9** выделены и очищены колоночной хроматографией, индивидуальность полученных соединений доказана ТСХ в разных системах растворителей, структура их доказана с применением ИК и ¹H ЯМР спектроскопии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Ghouili A., Dusek M., Petricek V., Ayed T.B., Hassen R.B. Synthesis, crystalstructureandspectralcharacteristicsofhighlyfluorescentchalcone-based coumarin in solution and in polymer matrix // J. Phys. Chem. Solids. 2014. Vol. 75. P. 188–193.

2. Suh W., Jeon H., Lee J.-Y., Lim C.-M., Lee S.-K., Noh D.-Y. Electrochemical and Fluorescent Properties of Ferrocenyl Chalcones Containing 1-Naphthalenyl Group: X-ray Crystal Structure of Fc-C(O)CH=CH-(1-Naph) // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. Vol. 33, iss. 2. P. 443-449.
3. D'Aléo A., Felouat A., Fages F. Boron difluoride complexes of 2'- hydroxychalcones and curcuminoids as fluorescent dyes for photonic applications // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2015. Vol. 6. P. 1-6.
4. Choudhary A. S., Malik M. K., Patil S. R., Prabhu K. H., Deshmukh R. R., Sekar N. Phenazines and Thiazine. Green Synthesis, Photophysical Properties and Dichroic Behavior in Nematic Host // Can. Chem. Trans. 2014. Vol. 2, iss. 4. P. 365-380.

Об авторах

About the authors

Ермолов Денис Артемович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, www.lee.ru@mail.ru

Denis Artyomovich Ermolov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, www.lee.ru@mail.ru

Игнашевич Анна Николаевна
аспирант, Институт технической химии
Уральского отделения Российской
академии наук, 614013, г. Пермь, ул.
Академика Королева, 3,
ignashevich.anna@mail.ru

Anna Nikolaevna Ignashevich
graduate student, 614013, Institute of
Technical Chemistry of Ural Branch of the
RAS, 3, Acad. Korolev St. 3, Perm, Russia,
ignashevich.anna@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
shkelvik@gmail.com

Elena Viktorovna Shklyayeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, shkelvik@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, в.н.с. «ИТХ УрО
РАН», 614013, ул. Акад. Королева 3, Пермь,
gabashev@psu.ru

Georgy Georgievich Abashev
doctor of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia; Head
Scientist Researcher, Institute of Technical
Chemistry, RAS, acad. Koroljev St. 3, Perm,
Russia, gabashev@psu.ru

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА *N*-(2-(3-СПИРО-2-ОКСО-4,6-ДИФЕНИЛ-3,4-ДИГИДРОПИРИДИН-1(2*H*)-ИЛ)ФЕНИЛ)БЕНЗАМИДОВ

Зверев Д.П., Никифорова Е.А., Дмитриев М.В., Кириллов Н.Ф.[©]

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В результате взаимодействия реактивов Реформатского, образованных из метил 1-бромциклопентан- или 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с 1-бензоил-2,4-дифенил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*b*][1,4] diazepином, неожиданно выделены *N*-(2-(3-спиро-2-оксо-4,6-дифенил-3,4-дигидропиридин-1(2*H*)-ил)фенил)бензамиды. Структура продуктов установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: алициклические реактивы Реформатского, бензо[*b*][1,4] diazepин, спираны, спиро- δ -лактамы, рентгеноструктурный анализ.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF *N*-(2-(3-SPIRO-2-OXO-4,6-DIPHENYL-3,4-DIHYDROPYRIDIN-1(2*H*)-YL)PHENYL)BENZAMIDES

Dmitriy P. Zverev, Elena A. Nikiforova, Maksim V. Dmitriev, Nikolay F. Kirillov
Perm State University, Perm, Russia

Interaction of Reformatsky reagents, derived from methyl 1-bromocyclopentane- or 1-bromocyclohexanecarboxylates and zinc, with 1-benzoyl-2,4-diphenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*b*][1,4] diazepine, leads to obtain unexpected *N*-(2-(3-spiro-2-oxo-4,6-diphenyl-3,4-dihydropyridin-1(2*H*)-yl)phenyl)benzamides, which structure is determined by X-ray analysis.

Key words: alicyclic Reformatsky reagents, benzo[*b*][1,4] diazepin, spiranes, spiro- δ -lactams, X-ray analysis.

Ранее было установлено, что алициклические реактивы Реформатского взаимодействуют с азометинами с образованием спироазетидинов [1]. Аналогичным образом происходит взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклопентан- и 1-бромциклогексанкарбоновой кислот и цинка, с двойной углерод-азотной связью 6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина [2].

В продолжение этих исследований нами было изучено взаимодействие реактивов Реформатского (**1a**, **б**), полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка с 1-бензоил-2,4-дифенил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*b*][1,4] diazepином (**2**), также имеющим в своем составе двойную связь C=N.

Однако, данные ИК и ЯМР спектроскопии показали, что образования ожидаемых спиро-{азето[1,2-*d*]бензо[*b*][1,4] diazepин-2,1'-циклоалкан}-1-онов **3** не произошло.

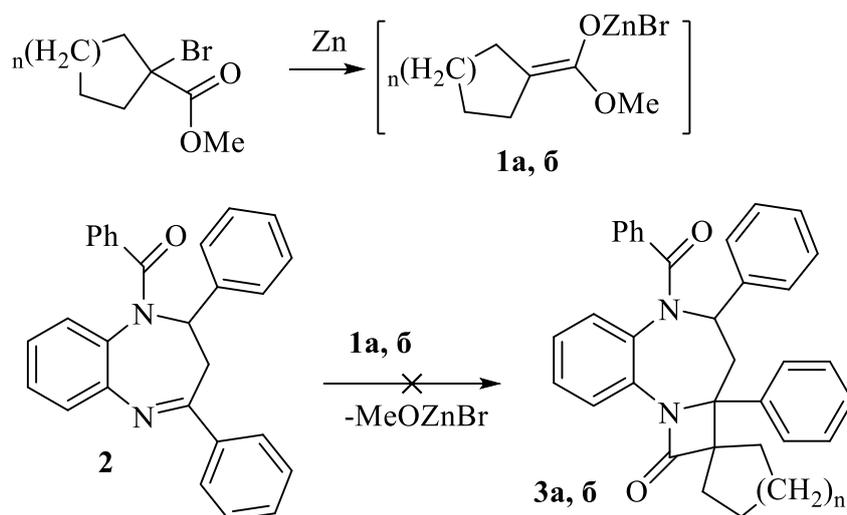


Схема 4. Ожидаемые продукты взаимодействия соединений (2) с алициклическими реагентами Реформатского

В ИК спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения при 3376 см^{-1} , принадлежащие, очевидно, связям N–H и отсутствуют полосы поглощения карбонильных групп β -лактамоного цикла в области $1780\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H этих соединений присутствуют характеристические дублеты с химическими сдвигами 3.44–3.67 и 5.83–5.89 м.д., каждый с интегральной интенсивностью, соответствующей одному протону, и синглеты с химическими сдвигами 8.67 и 8.58 м.д., соответствующие, вероятно, протонам при атомах азота.

Для однозначного установления структуры полученных соединений был проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла продукта, полученного в результате реакции соединения (2) с метиловым эфиром 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинком (рис.).

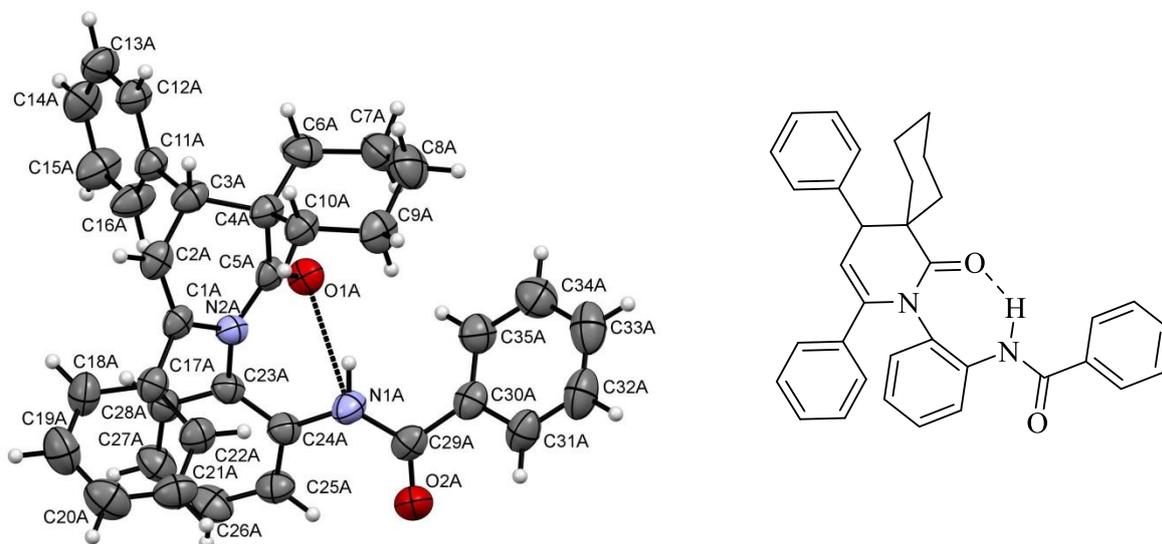


Рис. 1. Структура продукта по данным рентгеноструктурного анализа

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученный продукт представляет собой *N*-(2-(1-оксо-3,5-дифенил-2-азаспиро[5.5]ундец-3-ен-2-ил)фенил)бензамид **46**. Две кристаллографически независимые молекулы **46**, являющиеся энантиомерами, кристаллизуются в виде рацемата в нецентросимметричной пространственной группе Pbc_21 . Независимые молекулы имеют близкие геометрические характеристики, на рисунке

изображена только одна из них. В обеих молекулах группы NH образуют внутримолекулярные водородные связи с лактамными карбонильными группами.

Аналогичным образом происходит взаимодействие бензодиазепина (**2**) с метиловым эфиром 1-бромциклопентанкарбоновой кислоты и цинком. Структура *N*-(2-(6-оксо-8,10-дифенил-7-азаспиро[4.5]дец-8-ен-7-ил)фенил)бензамида **4a** установлена на основе сходства спектральных характеристик с продуктом **4b**.

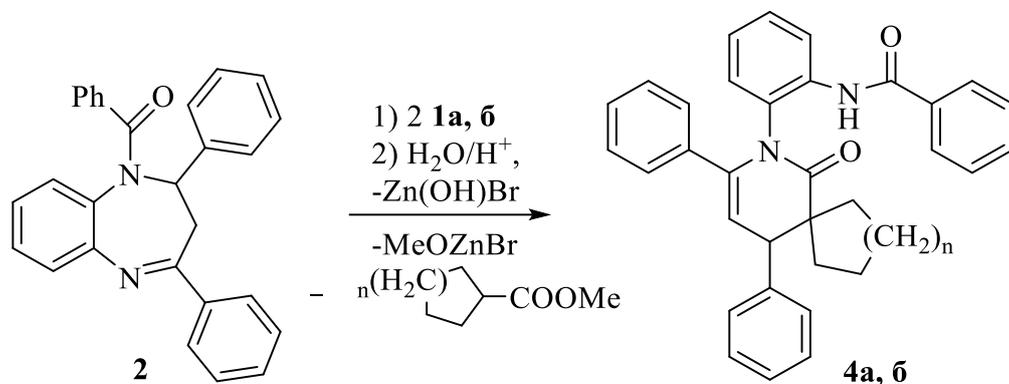


Схема 5. Взаимодействие соединений (**2**) с алициклическими реактивами Реформатского

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Кириллов Н.Ф., Щепин В.В. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами // ЖОХ. 2005. Т. 75, №4. С. 629–631.
2. Nikiforova E.A., Kirillov N. F., Melekhin V.S., Slepukhin P.A. Reaction of methyl bromocycloalkanecarboxylates with zinc and dihydroisoquinoline derivative // Mendeleev Communication. 2019. Vol. 29, iss. 3. P. 393–394.

Об авторах

Зверев Дмитрий Павлович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, mitia.zwerev@yandex.ru

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

About the authors

Zverev Dmitrii Pavlovich
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
mitia.zwerev@yandex.ru

Nikiforova Elena Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, vikro@ya.ru

Дмитриев Максим Викторович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
maxperm@yandex.ru

Maksim Viktorovich Dmitriev
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, maxperm@yandex.ru

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, kirillov@psu.ru

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
kirillov@psu.ru

УДК 546.47 + 547.466.33-318 + 547.571 + 547.642 + 547.592.12 + 547.514.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА С МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТАМИ И ЦИНКОМ

Зимукова Ю.М., Чудинов Д.Ф., Никифорова Е.А., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф. ©
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Работа посвящена взаимодействию реактивов Реформатского, образованных из метил 1-бромциклопентан- или 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с основаниями Шиффа на основе терефталевого альдегида и ароматических аминов, которое приводит к образованию неизвестных ранее бис(спироазетидинов). Структура продуктов установлена методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: алициклические реактивы Реформатского, терефталевый альдегид, основания Шиффа, спироазетидиноны, спиро-β-лактамы.

INTERACTION OF AZOMETHINES BASED ON TEREPHTHALALDEHYDE WITH METHYL 1-BROMOCYCLOALKANECARBOXYLATES AND ZINC

*Yulia M. Zimukova, Denis F. Chudinov, Elena A. Nikiforova, Daniil V. Baibarodskikh,
Nikolay F. Kirillov*

Perm State University, Perm, Russia

The article concerns to interaction of Reformatsky reagents, derived from methyl 1-bromocyclopentane- or 1-bromocyclohexanecarboxylates and zinc, with Schiff bases, based on terephthalaldehyde, to form new substituted bis(spiroazetidiones), which structure is confirmed with IR and NMR spectroscopy.

Key words: alicyclic Reformatsky reagents, terephthalaldehyde, Schiff bases, spiroazetidiones, spiro- β -lactams

Ранее было установлено, что реактивы Реформатского, присоединяясь к двойным углерод-азотным связям азометинов, образуют азетидиноны или β -лактамы [1]. В свою очередь, алициклические реактивы Реформатского присоединяются к двойным связям азинов ароматических альдегидов и бис(азометинам) на основе бензидина и толидина с образованием соответствующих бис(спироазетидинонов) [2–5]. Аналогично взаимодействуют азометины на основе *n*-фенилендиамина с метил 1-бромциклогексанкарбоксилатом и цинком [6]. Бис(азетидиноны), в том числе бис(спироазетидиноны) обладают биологической активностью [7,8], в связи с чем представляет интерес синтез подобных соединений.

Как показали наши исследования, реактивы Реформатского, полученные из метил 1-бромциклопентан- и 1-бромциклогексанкарбоксилатов (**1a,б**), присоединяется сначала к одной двойной углерод-азотной связи бис-азометинов (**2**) с образованием соответствующих промежуточных соединений (**3,4**). Последние в условиях реакции циклизуются с выделением бромцинкметилата, что приводит к образованию 2-арил-3-(4-(арилиминометил)фенил)-2-азаспиро[3.4]октан-1-онов (**5**) и 2-арил-3-(4-(арилиминометил)фенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов (**6**). Далее происходит взаимодействие этих соединений со второй молекулой цинкорганического реагента, что приводит к образованию через промежуточные соединения **7, 8** 3,3'-(1,4-фенилен)бис[2-арил-2-азаспиро[3.4]октан-1-онов] (**9**) и 3,3'-(1,4-фенилен)бис[2-арил-2-азаспиро[3.5]нонан-1-онов] (**10**):

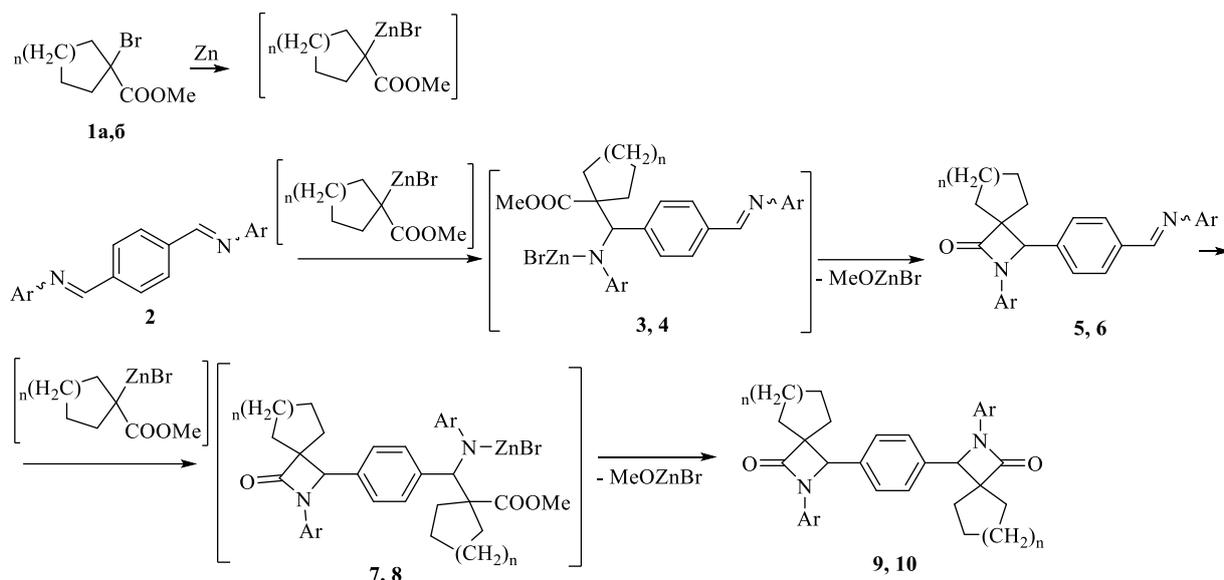


Схема 6. Взаимодействие азотинов на основе терефталового альдегида с метил 1-бромциклоалканкарбоксилатами и цинком

Последовательное протекание реакции подтверждается тем, что при проведении взаимодействия азидов ароматических альдегидов с реактивом Реформатского в соотношении 1:1 были выделены спироазетидиноны, образовавшиеся при циклизации продуктов присоединения только по одной двойной углерод-азотной связи исходных оснований Шиффа [2].

Строение соединений (**9**, **10**) подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Ocampo R., Dolbier Jr. W.R. The Reformatsky reaction in organic synthesis. Recent advances// Tetrahedron. 2004. 60. P. 9325-9374.
- Гусев Л.С., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 1-бромциклопентанкарбоксилата с цинком и азидами ароматических альдегидов // Тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва, РУДН. 2016. С. 111.
- Никифорова Е.А., Байбародских Д. В., Говорушкин Л.С., Шаврина Т.В., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 2-бром-2-метилпропаноата с цинком и N,N'-бис(арилметилен)бензидинами // Вестник Пермского университета. Химия. 2018. Том 8. С. 272–277.
- Никифорова Е.А., Байбародских Д. В., Шаврина Т.В., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и 2-бром-2-метилпропаноата с цинком и N,N'-(3,3'-диметил-[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(1-арилметаниминами) // Вестник Пермского университета. Химия. 2018. Том 8. С. 444–450.
- Kirillov N. F., Nikiforova E. A., Baibarodskikh D. V., Zakharova T. A., Govorushkin L. S. // Journal of Chemistry. 2019. Article ID 7496512. 7 pages.

6. Главатских Л.А., Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А., Байбародских Д.В. Взаимодействие азометинов на основе *n*-фенилендиаминa с метил 1-бромциклогексанкарбоксилатом и цинком // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000). Пермь. 2019. С. 107.
7. Singh G.S., D'hooghe M., De Kimpe N. Synthesis and reactivity of spiro-fused β -lactams // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 1989–2012.
8. Jarrahpour A., Ebrahimi E., De Clercq E., Sinou V., Latour C., Bouktab L. D., Brunel J. M. Synthesis of mono-, bis-spiro- and dispiro- β -lactams and evaluation of their antimalarial activities // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 8699–8704.

Об авторах

About the authors

Зимукова Юлия Маратовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, juliezima@mail.ru

Zimukova Yulia Maratovna
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, juliezima@mail.ru

Чудинов Денис Федорович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, chudikovich@yandex.ru

Chudinov Denis Fedorovich
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
chudikovich@yandex.ru

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

Nikiforova Elena Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, vikro@ya.ru

Байбародских Даниил Владимирович
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, daniil.bay@gmail.com

Baibarodskikh Daniil Vladimirovich
graduate student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
daniil.bay@gmail.com

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, kirillov@psu.ru

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
kirillov@psu.ru

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ
СИММЕТРИЧНЫХ ХРОМОФОРОВ D-A-π-A-D ТИПА, СОДЕРЖАЩИХ 3,4-
ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНОВЫЕ И КАРБАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

Игнашевич А.Н.¹, Шкляева Е.В.², Абашев Г.Г.^{1,2}. ©

¹Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Разработан и выполнен синтез новых симметричных хромофоров, представляющих собой бис-халконы, терминальными фрагментами которых являются 3,4-этилендиокситиофен или карбазол, центральным линкером, соединяющим два замещенных пропеноновых фрагмента, служит бензольный или 3,4-этилендиокситиофеновый цикл.

Ключевые слова: хромофор, 3,4-этилендиокситиофен, карбазол, халкон.

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF OPTICAL PROPERTIES OF NEW D-A-π-A-D
CHROMOPHORES CONTAINING 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE AND
CARBAZOLES FRAGMENTS**

Anna N. Ignashevich¹, Elena V. Shklyayeva², Georgy G. Abashev^{1,2}.

¹Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

The synthesis of new symmetric chromophores representing bis-chalcones, incorporating 3,4-ethylenedioxythiophene or carbazole units as terminal fragments was worked out and performed. Benzene or 3,4-ethylenedioxythiophene cycle are incorporated into the molecules as central linkers which merge two substituted propenone moieties.

Key words: chromophore, 3,4-ethylenedioxythiophene, carbazole, chalcone.

В последние годы в органической химии большое внимание уделяется синтезу и исследованию π-сопряженных систем, содержащих электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) фрагменты последовательно соединенные друг с другом, для которых характерен эффективный внутримолекулярный перенос заряда (ICT), что позволяет использовать их как материалы для органической электроники [1-2].

Для получения целевых хромофоров **3a-b**, содержащих терминальные N-замещенные карбазольные фрагменты, использована популярная в синтезе халконов реакция Кляйзена-Шмидта; в данном случае, в реакции участвовали предварительно синтезированные 3-ацетил-9R-9H-карбазолы **2a-b** и терефталевый альдегид (Схема 1). Для получения хромофоров **7-8**, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновые (EDOT) фрагменты, были

получены карбонильные соединения **4-6**, конденсацией которых синтезированы бис-халконы **7, 8** (Схема 2).

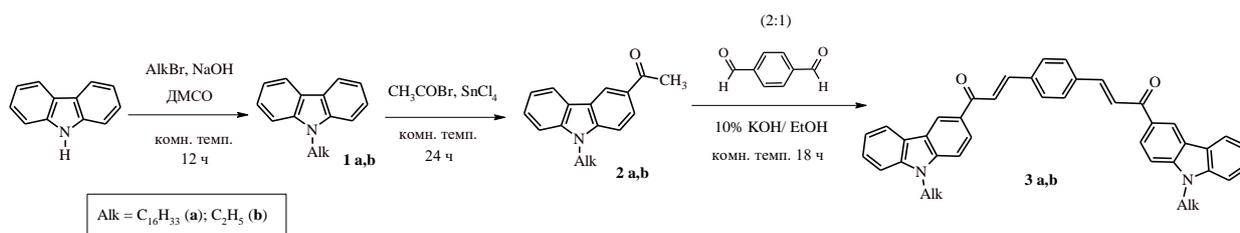


Схема 1

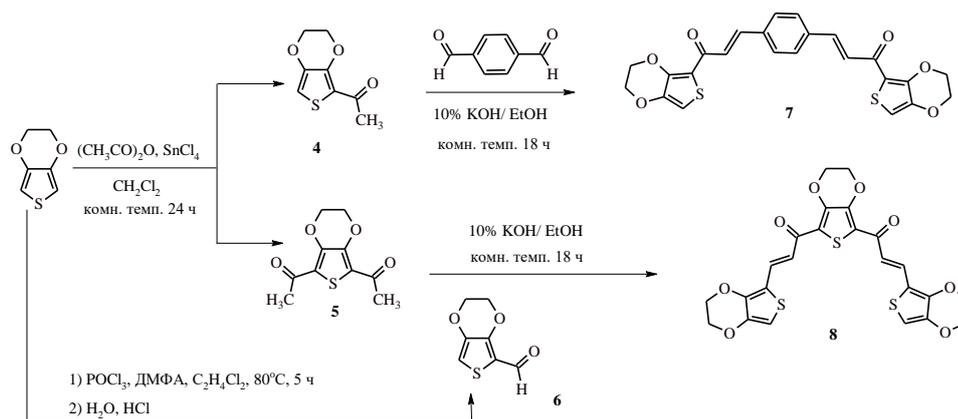


Схема 2

Исследование спектров поглощения халконов **3a b** показало, что с увеличением количества атомов углерода в алкильном заместителе, возрастает интенсивность поглощения (рисунок 1), что, скорее всего, связано с сильным положительным индуктивным эффектом длинных углеводородных радикалов, что усиливает донорные свойства всего N-замещенного карбазольного фрагмента в целом. Это в свою очередь приводит к более эффективному внутримолекулярному переносу заряда и красному смещению соответствующей полосы поглощения [3]. На основе данных УФ спектров поглощения и спектров испускания были определены сдвиги Стокса ($\Delta\lambda$). Используя значения длины волны красной границы области поглощения (λ_{onset}) по уравнению $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ были рассчитаны значения ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{opt}) [4]. На спектре поглощения бисхалкона **8**, представленном на рисунке 2, наблюдается сдвиг красной границы начала поглощения в длинноволновую область спектра относительно халкона **7**. Батохромный сдвиг связан с заменой центрального фенильного фрагмента на более донорный 3,4-этилендиокситиофен. На рисунке 3 изображены спектры поглощения бис-халконов, полученные из терефталевого альдегида. Бис-халкон **3a**, содержащий карбазольные фрагменты, обладает более низким значением ширины запрещенной зоны, по сравнению с соединением **7**, что видно из данных приведенных в Таблице 1.

Оптические характеристики соединений **3a-b**, **7**, **8**

	$\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$, нм	λ_{onset} , нм	$\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, эВ
3a	248, 281, 345, 385	467	501	116	2.66
3b	245, 281, 342, 382	463	487	105	2.68
7	245, 376	430	491	115	2.88
8	260, 318, 397	545	481	84	2.28

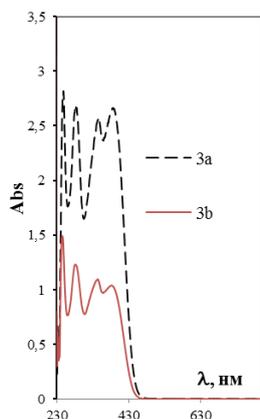


Рис 1. Спектры поглощения **3a**, **3b**. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, CHCl_3

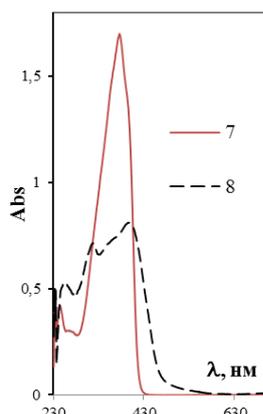


Рис 2. Спектры поглощения **7**, **8**. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, CHCl_3

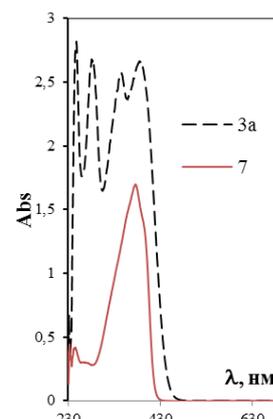


Рис 3. Спектры поглощения **3a**, **7**. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, CHCl_3

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Balan A., Gunbas G., Durmus A., Toppare L., Donor–Acceptor Polymer with Benzotriazole Moiety: Enhancing the Electrochromic Properties of the “Donor Unit” // Chem. Mater. 2008. Vol. 20, iss. 24. P. 7510–7513.
- Roncali J., Blanchard P., Leriche P. Molecular materials for organic photovoltaics: small is beautiful // Adv. Mater. 2014. Vol. 26, iss. 23. P. 3821–3838.
- Andriianova A.N., Biglova Y.N., Mustafin A.G. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines // RSC Adv. 2020. Vol 10. P. 7468–7491.
- Meng H., Zheng J., Lovinger A. J., Wang B.-C., Van Patten P. G., Bao Z. Oligofluorene-Thiophene Derivatives as High-Performance Semiconductors for Organic Thin Film Transistors. 2003. Vol. 15, iss. 9. P. 1778–1787.

Об авторах

Игнашевич Анна Николаевна
аспирант, Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии
наук, 614013, г. Пермь, ул. Академика
Королева, 3, ignashevich.anna@mail.ru
Шкляева Елена Викторовна

About the authors

Anna Nikolaevna Ignashevich
graduate student, 614013, Institute of
Technical Chemistry, UB RAS, 3, Acad.
Koroljev St. 3, Perm, Russia,
ignashevich.anna@mail.ru
Elena Viktorovna Shklyayeva

кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
shkelvik@gmail.com

candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, shkelvik@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, в.н.с. «ИТХ УрО
РАН», 614013, ул. Акад. Королева 3, Пермь,
gabashev@psu.ru

Georgy Georgievich Abashev
doctor of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia; Head
Scientist Researcher, Institute of Technical
Chemistry, RAS, acad. Koroljev St. 3, Perm,
Russia, gabashev@psu.ru

УДК 547.745 + 547.759.5 + 547.743.1

1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ К АЗОМЕНИЛИДАМ

Игошева Т.А., Мороз А.А., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описывается 1,3-диполярное циклоприсоединение 3-илиденовых производных 1H-пиррол-2,3-дионов к азометинилидам. Данные реакции позволяют получать пирролидины и пирролизидины, входящие в состав многих биологически активных соединений.

Ключевые слова: 1H-пиррол-2,3-дионы, диполярное циклоприсоединение, азометинилиды.

1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION OF 1H-PYRROLE-2,3-DIONES DERIVATIVES TO AZOMETHINE YLIDES

Tatyana A. Igosheva, Anna A. Moroz, Maksim V. Dmitriev, Andrey N. Maslivets

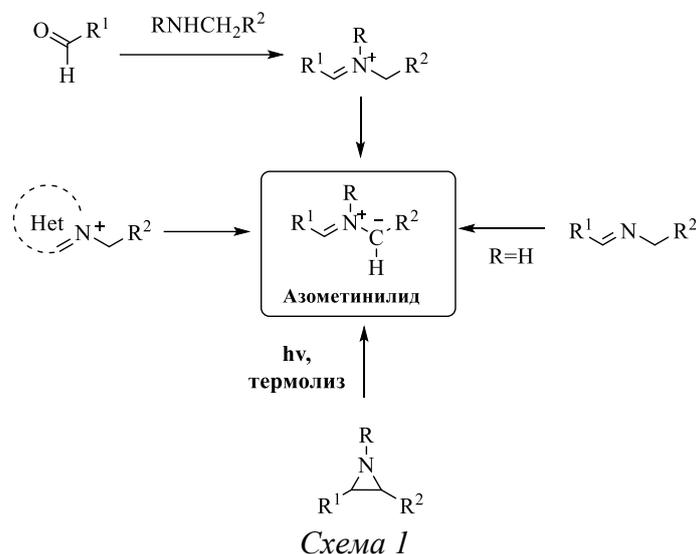
Perm State University, Perm, Russia

The 1,3-dipolar cycloaddition of 3-ylidene derivatives of 1H-pyrrole-2,3-diones to azomethine ylides is described. These reactions make it possible to obtain pyrrolidines and pyrrolisidines, which are part of many biologically active compounds.

Key words: 1H-pyrrole-2,3-diones, dipolar cycloaddition, azomethine ylides.

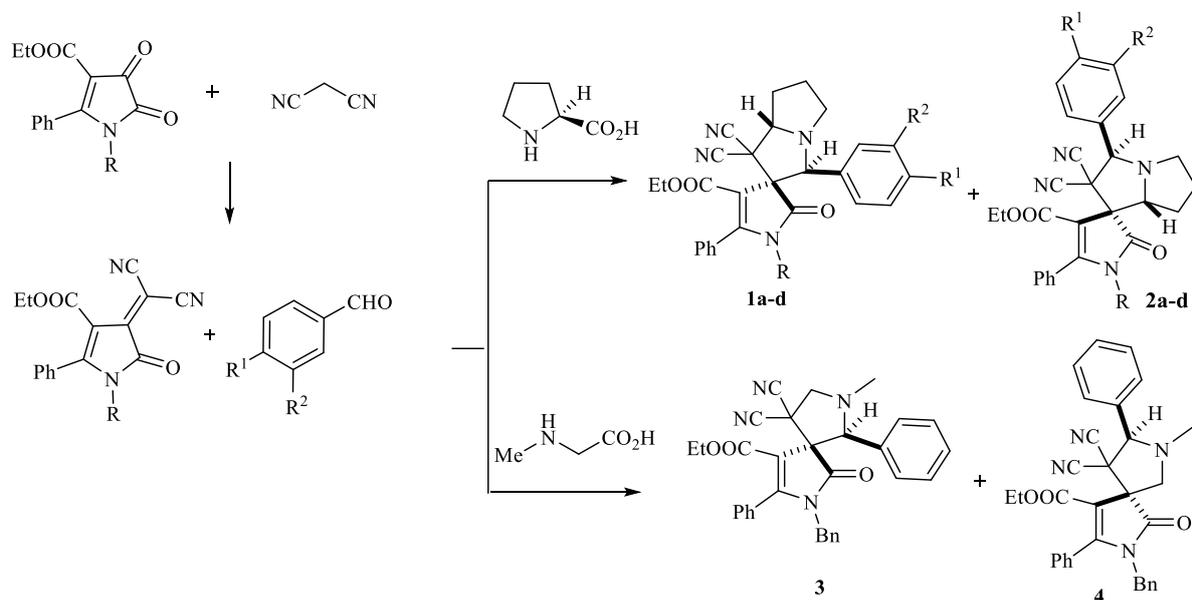
Реакции 1,3-диполярного [3+2]-циклоприсоединения, впервые описанные и изученные Хьюзеном, являются универсальным способом синтеза пятичленных гетероциклических соединений [1,2].

Многие из 1,3-диполей являются стабильными, например, нитроны, диазосоединения и азометинимины, а некоторые генерируются в процессе реакции *in situ*. Азометинилиды в основном генерируются *in situ* из-за их высокой реакционной способности. Существует несколько подходов к синтезу азометинилидов (схема 1) [3-6].



Реакции диполярного циклоприсоединения продуктов конденсации Кневенагеля 1*H*-пиррол-2,3-дионов с малонитрилом – 3-илиденпиррол-2-онов – ранее не изучены.

Нами показано, что 3-илиденпиррол-2-оны вступают в реакцию диполярного циклоприсоединения с азометинилидами, образующимися *in situ* посредством конденсации аминокислот с арилкарбальдегидами, сопровождающейся последующим декарбоксилированием, с образованием региоизомерных спиро[пиррол-пирролизинов] **1** и **2** и диазоспиро[4.4]нонов **3** и **4** (схема 2). С помощью колоночной хроматографии на силикагеле удалось разделить все региоизомерные пары. Структура полученных соединений подтверждена РСА (рисунок 1).



1,2: R = Bn, R¹ = H, R² = H (a), R = Bn, R¹ = OMe, R² = OMe (b), R = Me, R¹ = Br, R² = H (c), R = Bn, R¹ = Br, R² = H (d); **3,4:** R = Bn, R¹ = H, R² = H.

Схема 2

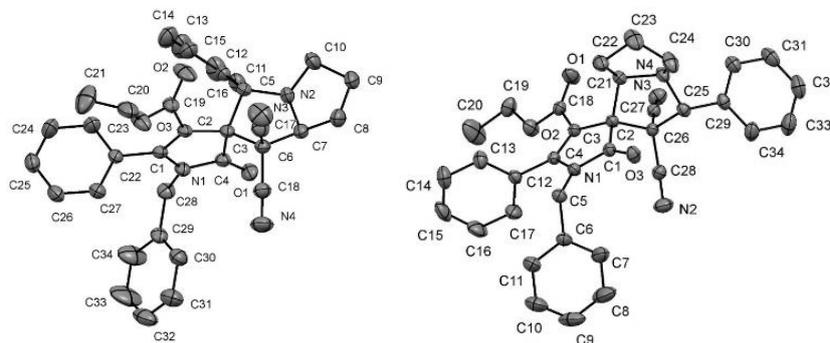


Рис 1. Молекулярная структура соединений **1a** и **2a**.

Описанные реакции представляют собой удобные методы синтеза, позволяющие в одну стадию синтезировать труднодоступные замещенные спиропирролпирролизины и спиропирролидины, структурные фрагменты которых встречаются в целом ряде синтетических и природных биологически активных соединений [7,8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00290).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Huisgen R. 1,3-dipolar cycloadditions. Past and future // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1963. – Т. 2. – №. 10. – С. 565-598.
- Hashimoto T., Maruoka K. Recent advances of catalytic asymmetric 1,3-dipolar cycloadditions // *Chemical reviews*. – 2015. – Т. 115. – №. 11. – С. 5366-5412.
- Cardoso A. L. Intermolecular cycloaddition of nonstabilized azomethine ylides generated from 1, 3-thiazolidine-4-carboxylic acids: synthesis of 5, 7a-dihydro-1H, 3H-pyrrolo [1,2-c] thiazoles/ Cardoso, A. L., Kaczor, A., Silva, A. M., Fausto, R., e Melo, T. M. P., Gonsalves, A. M. D. A. R. // *Tetrahedron*. – 2006. – Т. 62. – №. 42. – С. 9861-9871.
- Orsini F. 1,3 Dipolar cycloadditions of azomethine ylides with aromatic aldehydes. syntheses of 1-oxapyrrolizidines and 1,3-oxazolidines / Orsini, F.; Pelizzoni, F.; Forte, M.; Destro, R.; Gariboldi, P. // *Tetrahedron*. – 1988. – Т. 44. – №. 2. – С. 519-541.
- Alimohammadi K. An experimental and theoretical investigation of the regio- and stereoselectivity of the polar [3+2] cycloaddition of azomethine ylides to nitrostyrenes / Sarrafi, Y., Tajbakhsh, M., Yeganegi, S., Hamzehloueian, M. // *Tetrahedron*. – 2011. – Т. 67. – №. 8. – С. 1589-1597.
- Brunn E., Huisgen R. Cycloadditions of aziridines to azo compounds // *Tetrahedron Letters*. – 1971. – Т. 12. – №. 6. – С. 473-476.
- Dandia, A. Facile stereoselective synthesis of spiro [indole-oxiranes] by combination of phase transfer catalyst and ultrasound irradiation and their bioassay / Dandia A., Singh R., Bhaskaran S. // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2011. – Т. 18. – №. 5. – С. 1113-1117.
- Schönberg, A. Epoxyde durch einwirkung von diaryldiazomethanen auf ketone / Schönberg A., Junghans K. // *Chemische Berichte*. – 1963. – Т. 96. – №. 12. – С. 3328-3337.

Об авторах

Игошева Татьяна Александровна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, igoscheva.tat@yandex.ru

Мороз Анна Андреевна
инженер, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, anna.moroz@mail.ru

Дмитриев Максим Викторович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
maxperm@yandex.ru

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

About the authors

Tatyana Alexandrovna Igosheva
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
igoscheva.tat@yandex.ru

Anna Andreevna Moroz
engineer, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, anna.moroz@mail.ru

Maksim Viktorovich Dmitriev
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, maxperm@yandex.ru

Andrey Nikolaevich Maslivets
doctor of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
koh2@psu.ru

СИНТЕЗ СПИРО[ТИАЗОЛ-5,2'-ПИРРОЛОВ] ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗИНТРИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ ИЗАТИНА

Лукманова Д.Н., Дмитриев М.В., Машевская И.В., Масливец А.Н. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описывается реакция взаимодействия пирролобензоксазинтрионов с тиосемикарбазами изатина и 5-бромизатина с образованием гетероциклических спиросоединений.

Ключевые слова: пирролобензоксазинтрионы, тиосемикарбазон изатина, тиазол-5,2'-пирролы, гетероциклизация.

SYNTHESIS OF SPIRO[PYRROLLE-2,5'-THIAZOLES] BY HETEROCYCLIZATION OF PYRROLOBENZOXAZINETRIONES WITH ISATIN THIOSEMICARBAZONES

Dzhamilia N. Lukmanova, Maksim V. Dmitriev, Irina V. Mashevskaya, Andrey N. Maslivets
Perm State University, Perm, Russia

The reaction of the interaction of pyrrolobenzoxazintrions with isatin and 5-bromisatin thiosemicarbazones with the formation of heterocyclic spiro compounds is described.

Key words: pyrrolobenzoxazintriones, thiosemicarbazone isatin, thiazole-5,2'-pyrroles, heterocyclization.

Тиосемикарбазиды и соединения, полученные на их основе, вызывают интерес как многофункциональные реагенты, в ряду которых обнаружено значительное количество соединений, проявляющих антиноцицептивную, противомикробную, антигипоксическую и противовоспалительную активности [1-4]. На основе взаимодействия тиосемикарбазидов и их производных с гетарено[е]пиррол-2,3-диолами, как с полиэлектрофильными субстратами, могут быть получены фармакологически перспективные производные пирролов, пиразолов, тиазолов, тиadiaзолов, триазолов и других азот- и серасодержащих гетероциклов [5,6].

В продолжение исследования взаимодействия гетарено[е]пиррол-2,3-диононов с тиосемикарбазами ароматических и гетероароматических альдегидов и их биологической активности, были изучены реакции присоединения к 3-ароилпирроло[1,2-с][4,1]бензоксазин-1,2,4-трионам тиосемикарбазона изатина. Ряд полученных соединений был дополнен спиропродуктами, выделенными в реакциях с тиосемикарбазоном 5-бромизатина.

При взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-с][4,1]бензоксазин-1,2,4-трионов 1 а-е с тиосемикарбазами изатина и 5-бромизатина были получены спиросоединения (E)-9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-(((Z)-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразоно)-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-диононы 2 а-j (схема 1).

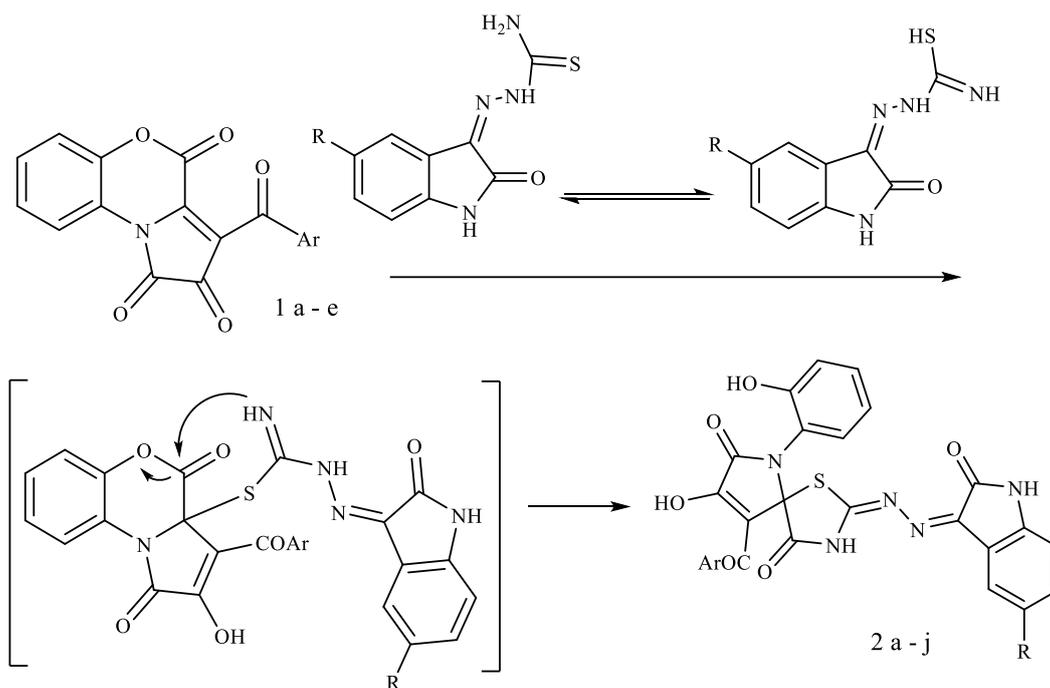


Схема 1.

1: Ar = Ph (a), C₆H₄Me-4 (b), C₆H₄Cl-4 (c), C₆H₄Br-4 (d), C₆H₄NO₂-4 (e);

2: Ar = Ph, R = H (a), Ar = C₆H₄Me-4, R = H (b), Ar = C₆H₄Cl-4, R = H (c), Ar = C₆H₄Br-4, R = H (d), Ar = C₆H₄NO₂-4, R = H (e); Ar = Ph, R = Br (f), Ar = C₆H₄Me-4, R = Br (g), Ar = C₆H₄Cl-4, R = Br (h), Ar = C₆H₄Br-4, R = Br (i), Ar = C₆H₄NO₂-4, R = Br (j).

Структура полученных соединений подтверждена данными ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и данными РСА для соединения 2 b (рисунок 1).

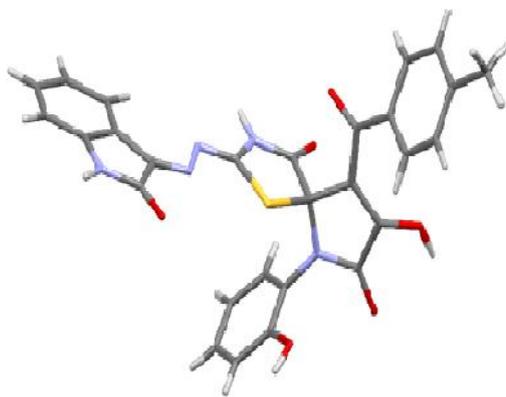


Рис. 1. Структура соединения 2 b

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/174.5 и в рамках программы развития научной школы Пермского края «Биологически активные гетероциклы (кафедра органической химии ПГНИУ)»

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. E. J. Blanz, F. A. French. The Carcinostatic Activity of 5-Hydroxy-2-formylpyridine Thiosemicarbazone // *Cancer Res.* 1968. Vol. 28. P. 2419 – 2422.
2. Y. Wang, M. C. Liu, T. S. Lin, et al. Synthesis and antitumor activity of 3- and 5-hydroxy-4-methylpyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazones // *J. Med. Chem.* 1992. Vol. 35. P. 3667 – 3671.
3. D. Sriram, P. Yogeewari, R. Thirumurugan, et al. Discovery of New Antitubercular Oxazolyl Thiosemicarbazones // *J. Med. Chem.* 2006. Vol. 49, iss. 12. P. 3448 – 3450.
4. M. C. Pirrung, S. V. Pansare, K. D. Sharma, et al. Combinatorial Optimization of Isatin- β -Thiosemicarbazones as Anti-poxvirus Agents // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 48, iss. 8. P. 3045 – 3050.
5. Лукманова Д.Н., Приходько Я.И., Дмитриев М.В., Машевская И.В., Масливец А.Н. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] путем гетероциклизации пирролобензоксазинтрионов под действием тиосемикарбазона ароматических альдегидов // *ЖОрХ.* 2019. Т.55, № 1. С. 149-156.
6. Лукманова Д.Н., Баландина С.Ю., Махмудов Р.Р., Машевская И.В. Антиноцицептивная и противомикробная активность продуктов взаимодействия пирролобензоксазинтрионов с тиосемикарбазонами ароматических и гетероароматических альдегидов // *Химико-фармацевтический журнал.* 2020. Т. 54, №3. С. 27-31.

Об авторах

About the authors

Лукманова Джамия Наильевна
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, lukmanova.96@mail.ru

Lukmanova Dzhamilya Nailevna
graduate student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia
lukmanova.96@mail.ru

Дмитриев Максим Викторович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
maxperm@yandex.ru

Maksim Viktorovich Dmitriev
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, maxperm@yandex.ru

Машевская Ирина Владимировна
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mashevskaya-irina@mail.ru

Mashevskaya Irina Vladimirovna
doctor of chemical sciences, Professor,
614990, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia mashevskaya-irina@mail.ru

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

Andrey Nikolaevich Maslivets
doctor of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
koh2@psu.ru

УДК 547.48 + 547.83

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 7,7-ДИМЕТИЛ-2-(2,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Лыцова Е. А.¹, Горохов В. Ю.², Шуруп С. Н.¹©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика

Д. Н. Прянишникова, Пермь, Россия

В работе предложено получение ранее не описанной 7,7-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты посредством конденсации эквимольных количеств 2,4-диметоксибензоилпировиноградной кислоты и 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енона. Взаимодействием 7,7-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты с некоторыми арилгидразинами синтезированы 2-замещенные 8,8-диметил-5-(2,4-диметоксифенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-оны.

Ключевые слова: ароилпировиноградные кислоты, 2,4-диметоксибензоилпировиноградная кислота, 2-арил-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновые кислоты, 7,7-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновая кислота, 2-замещенные 8,8-диметил-5-(2,4-диметоксифенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-оны

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 7,7-DIMETHYL-2-(2,4-DIMETHOXYPHENYL)-5-OXO-5,6,7,8-TETRAHYDROQUINOLINE-4-CARBOXYLIC ACID

Ekaterina A. Lystsova¹, Valeriy Yu. Gorokhov², Sergey N. Shurov¹

¹Perm State University, Perm, Russia;

²Perm State Agro-Techonological University, Perm, Russia

In this work, we have proposed the preparation of the previously undescribed 7,7-dimethyl-2-(2,4-dimethoxyphenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-4-carboxylic acid by condensation of equimolar amounts of 2,4-dimethoxybenzoylpyruvic acid acids and 3-amino-5,5-

dimethylcyclohex-2-enone. The interaction of 7,7-dimethyl-2-(2,4-dimethoxyphenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-4-carboxylic acid with certain arylhydrazinamic syntheses of 2-substituted 8,8-dimethyl-5-(2,4-Dimethoxyphenyl)-3,7,8,9-tetrahydro-2H-pyrido[4,3,2-*de*]cinnolin-3-ones.

Key words: aroylpyruvic acids, 2,4-dimethoxybenzoylpyruvic acid, 2-aryl-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-4-carboxylic acids, 7,7-dimethyl-2-(2,4-dimethoxyphenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-4-carboxylic acid, 2-substituted 8,8-dimethyl-5-(2,4-dimethoxyphenyl)-3,7,8,9-tetrahydro-2H-pyrido[4,3,2-*de*]cinnolin-3-ones.

2-Замещенные 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновые кислоты (АХКК) могут быть получены при взаимодействии ароилпировиноградных кислот с 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ноном [1-3]. АХКК представляют собой 1,4-бизэлектрофильные реагенты, способные участвовать в синтезе гетероциклов, содержащих несколько гетероатомов.

Так, АХКК участвуют в реакциях с гидразином и его монозамещенными производными с образованием 2-замещенных 5-арил-8,8-диметил-3,7,8,9-тетрагидро-2H-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов [4-7], с гидросиламином – с образованием 5-арил-8,8-диметил-3,7,8,9-тетрагидро[1,2]оксаино[5,4,3-*de*]хинолин-3-онов [8-9]. Кроме того, соединения с хинолиновой структурой проявляют широкий спектр биологической активности, а некоторые являются лекарственными средствами (энтеросептол, плазмохин, 5-НОК, хлорохин, плаквенил, ципрофлоксацин и др.).

С целью расширения ряда АХКК был осуществлен синтез 7,7-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты **2**. Для этого конденсацией Кляйзена 2,4-диметоксифенилкетона с диэтилоксалатом при участии метилата натрия была получена ранее неопиcанная в литературе 2,4-диметоксибензоилпировиноградная кислота **1** (схема 1). Методика аналогична [10].

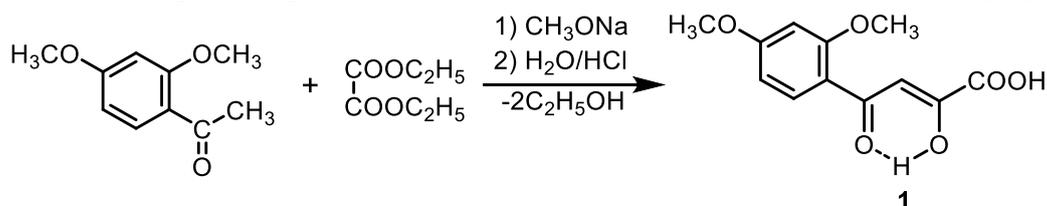


Схема 1.

2,4-Диметоксибензоилпировиноградная кислота **1** – желто-зеленое кристаллическое вещество. По данным ЯМР ¹H спектроскопии в растворенном виде существует в енольной форме.

Кипячением смеси кислоты **1** и 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енона (соотношение 1 : 1) в среде ацетонитрила была получена 7,7-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновая кислота **2** (схема 2).

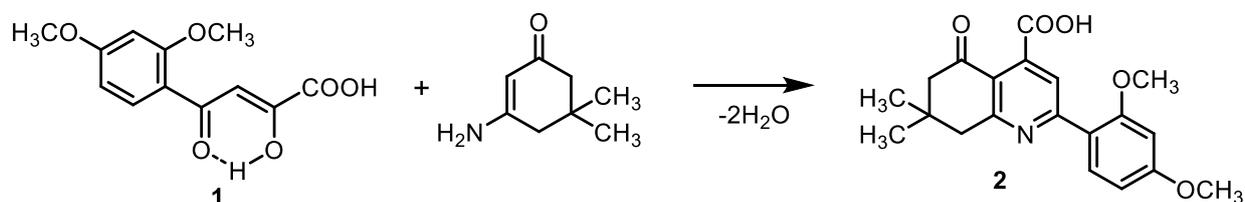
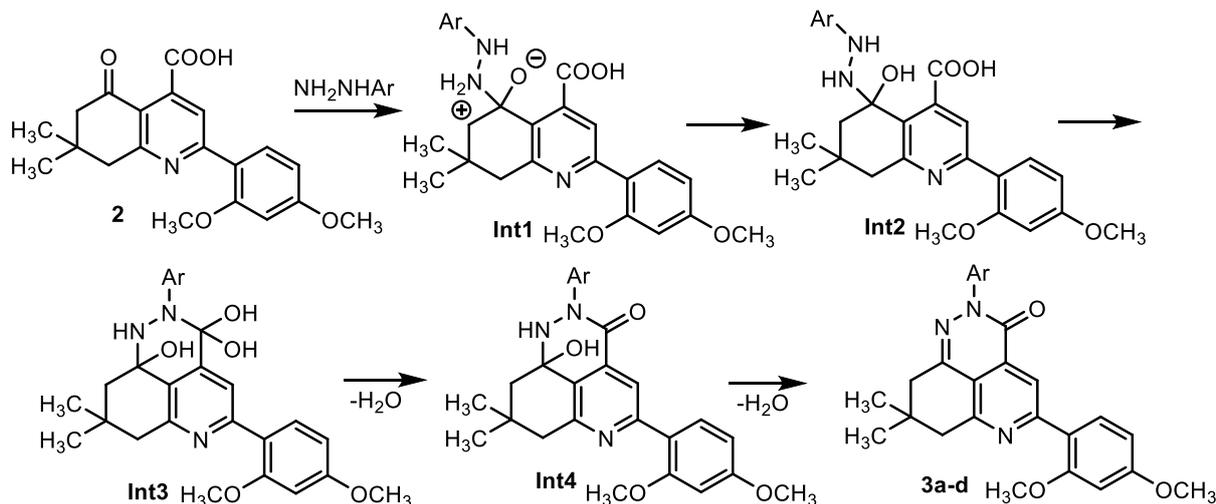


Схема 2.

Полученная кислота **2** – высокоплавкое кристаллическое вещество желтого цвета, растворимое в этаноле при нагревании, ДМФА и ДМСО.

Как 1,4-бизэлектрофильный реагент, 7,7-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновая кислота **2** может взаимодействовать с *N*-замещенными гидразинами. Реакция эквимольных количеств исходной кислоты **2** и арилгидразинов в этаноле при кипячении в течение 1.5 ч привела к образованию 2-арил-8,8-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов **3a-d** (схема 3).



Ar = 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (a), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (b), 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (c), 4- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4$ (d)

Схема 3.

Природа заместителей в арильном фрагменте молекул гидразинов не оказывает влияния на характер взаимодействия. Наиболее вероятным представляется путь протекания реакции через образование цвиттер-иона **Int1**, превращающегося в гидроксисоединение **Int2**. Атака группой N^2H атома углерода группы COOH в интермедиате **Int2** приводит к образованию тригидроксисоединения **Int3**, дегидратация которого ведет к образованию конечного продукта **3a-d**.

2-Арил-8,8-диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-оны – окрашенные соединения с высокими температурами плавления, хорошо растворимые в ДМФА и ДМСО при нагревании, плохо растворимые в обычных органических растворителях. Строение соединений **3a-d** подтверждено спектральными методами.

Экспериментальная часть

2,4-Диметоксибензоилпировиноградная кислота 1: к раствору метилата натрия (получают из 65 мл метанола и 4.6 г металлического натрия) при перемешивании добавляют смесь диэтилоксалата (0,1 моль) и 2,4-диметоксифенилкетона (0,1 моль). Реакционную массу оставляют на 12 ч. Затем добавляют 100 мл воды ($\sim 90^\circ\text{C}$) и растирают комки, подкисляют соляной кислотой до $\text{pH}=5$. Образовавшийся осадок отфильтровывают, высушивают, перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 47.6 %. Т. пл. $130\text{-}133^\circ\text{C}$ с разложением. ИК спектр, (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1707 ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$), 1613 ($\text{C}^4=\text{O}$). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (ДМСО-*d*₆): 3.86 (3H, с, 2- OCH_3), 3.92 (3H, с, 4- OCH_3), 6.62-6.68 (3H, м, C3,5,6 2,4-(CH_3O)₂ C_6H_3), 7.19 (1H, с, C^3H (енольная форма)), 7.86 (1H, с, C^2OH). Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м.д. (ДМСО-*d*₆): 55.44 (2- OCH_3), 55.80 (4- OCH_3), 98.69 (C^3 2,4-(CH_3O)₂ C_6H_3), 101.90 (C^3H),

106.45 (C⁵ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 116.47 (C¹ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 131.82 (C⁶ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 161.65 (C² 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 165.26 (COOH), 169.67 (C₄ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 188.40 (C²OH), 191.23 (C⁴=O).

7,7-Диметил-2-(2,4-диметоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновая кислота 2: эквимолярную смесь кислоты **1** (0.004 моль) и 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енона (0.004 моль) в ацетонитриле кипятят продолжительностью 1.5 ч. Реакционную массу охлаждают при 0°C. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 70 %. Т. пл. 244-245 °С. Желтое кристаллическое вещество. ИК спектр, (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1578 (C=N + C=C), 1686 (C⁵=O), 1720 (O=C-OH), 3559 (OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (ДМСО-*d*₆): 1.06 (6H, с, 2CH₃), 2.57 (2H, с, C⁸H₂), 3.05 (2H, с, C⁶H₂), 3.84 (3H, с, 2-OCH₃), 3.88 (3H, с, 4-OCH₃), 6.68-6.71 (2H, м, C^{3,5}H 2,4-(CH₃O)₂Ph), 7.75 (1H, с, C³H), 7.94 (1H, д, *J* = 8, C⁶H 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д. (ДМСО-*d*₆): 27.36 (2CH₃), 32.34 (C⁷), 46.10 (C⁶), 51.38 (C⁸), 55.38 (2-OCH₃), 55.76 (4-OCH₃), 98.69 (C³ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 106.17 (C⁵ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 118.95 (C^{4a}), 119.35 (C¹ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 119.92 (C³), 132.15 (C⁶ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 142.28 (C⁴), 158.44 (C² 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 158.88 (C²), 162.16 (C⁴ 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃), 162.30 (C^{8a}), 169.43 (COOH), 196.12 (C⁵).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Шуров С. Н., Руденко Д. А., Шуров А. С., Щуров Ю. А., Винокурова О. В., Колобова М. П., Шурова Л. А. Синтез и противомикробная активность 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновых кислот // *Инновационный потенциал естественных наук. Труды междунар. науч. конф.* Пермь: Перм. гос. ун-т. 2006. Т. 1. С. 236-240.
2. Руденко Д. А., Шуров С. Н., Кодесс М. И., Ежикова М. А., Васянин А. Н. Синтез 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновых кислот // *Журнал органической химии.* 2012. Т. 48. Вып. 6. С. 803-807.
3. Руденко Д. А., Шуров С. Н., Карманов В. И., Вахрин М. И., Павлов П. Т. Синтез и свойства 7,7-диметил-5-оксо-2-(2,4,5-триметилфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновой кислоты // *Вестник Пермского университета. Химия.* 2011. Вып. 4 (4). С. 25-31.
4. Шуров С. Н., Руденко Д. А., Карманов В. И., Наймушина Я. А. Взаимодействие 2-арил-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновых кислот с гидразинами. Синтез 5-арил-8,8-диметил-8,9-дигидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]цинно-лин-3(7*H*)-онов // *Сб. тез. докл. III Международной конференции «Химия гетероциклических соединений», посвященной 95-летию со дня рождения профессора А. Н. Коста.* Москва. 2010. С. 175.
5. Руденко Д. А., Шуров С. Н., Вахрин М. И., Карманов В. И., Щуров Ю. А. Взаимодействие 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновых кислот с гидразином. Синтез 5-замещённых 8,8-диметил-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов // *Химия гетероциклических соединений.* 2012. N 10. С. 1634-1639.
6. Руденко Д. А., Карманов В. И., Павлов П. Т., Вахрин М. И., Шуров С. Н., Баженова Л. Н. Взаимодействие 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновых кислот с пентафторфенилгидразином. Синтез 5-замещённых 8,8-диметил-2-

пентафторфенил-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов // Fluorine notes: сетевой журнал. 2012. N 2 (81). URL: http://notes.fluorine1.ru/public/2012/2_2012/letters/rusindex.html (дата обращения: 05.06.2020)

7. Руденко Д. А., Шуров С. Н., Вахрин М. И., Павлов П. Т., Карманов В. И. Синтез 5-арил-8,8-диметил-2-тозил-3,7,8,9-тетрагидро-2*H*-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов // Вестник Пермского университета. Химия. 2012. Вып. 4 (8). С. 76-80.
8. Руденко Д. А., Слепухин П. А., Карманов В. И., Шуров С. Н. Взаимодействие 2-арил-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновых кислот с гидроксиламином. Синтез и строение 5-арил-8,8-диметил-8,9-дигидро[1,2]оксаино[5,4,3-*de*]хинолин-3(7*H*)-онов // Сб. тез. докл. Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования», посвященной Международному году химии. М.: РУДН. 2011. С. 123.
9. Руденко Д. А., Слепухин П. А., Карманов В. И., Шуров С. Н., Вахрин М. И., Щуров Ю. А. Синтез 5-замещённых 8,8-диметил-8,9-дигидро-3*H*,7*H*-[1,2]оксаино[5,4,3-*de*]хинолин-3-онов // Химия гетероциклических соединений. 2012. N 10. С. 1652-1656.
10. Андрейчиков Ю. С. Методы синтеза биологически активных гетероциклических соединений. Пермь: изд-во Пермского гос. Ун-та. 1989. 9 с.

Об авторах

About the authors

Лысцова Екатерина Александровна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, liscova_ea@mail.ru

Ekaterina Aleksandrovna Lystsova
undergraduate student, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
liscova_ea@mail.ru

Горохов Валерий Юрьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный аграрно-
технологический университет имени
академика
Д. Н. Прянишникова, 614000, ул.
Петропавловская, 23,
gorokhov_v.yu@mail.ru

Valery Yuryevich Gorokhov
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614000, Perm State Agro-
Technological University, 23,
Petrovavlovskaya, Perm, Russia,
gorokhov_v.yu@mail.ru

Шуров Сергей Николаевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
seshurov@yandex.ru

Sergey Nikolaevich Shurov
doctor of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
seshurov@yandex.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗЕПИТРИОНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Масливец А.А., Мулюкова А.Б., Масливец А.Н.[©]

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Нами были синтезированы 3-ароилпирроло[1,2-*a*][4,1]бензоксазепин-1,2,4-трионы (новые представители гетарено[*e*]пирролдионов) и изучены их реакции с бинуклеофильными реагентами: карбоциклическими енаминами, *o*-аминотиофенолом, *o*-фенилендиамином, тиогликолевой кислотой. Описаны различные схемы взаимодействия изучаемых молекул с нуклеофилами, представляющие интерес для синтеза широкого спектра труднодоступных гетероциклических структур.

Ключевые слова: гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионы, пирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,2,4(6*H*)-трионы, 3-гидрокси-1*H*-пиррол-2(5*H*)-ононовый, карбоциклические енамины, *o*-аминотиофенол.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF PYRROLOBENZOXAZEPINETRIONES UNDER THE ACTION OF NUCLEOPHILES

Maslivets A. A., Mulyukova A. B., Maslivets A. N.

Perm State University, 614990, Bukireva str. 15, Perm, Russia,

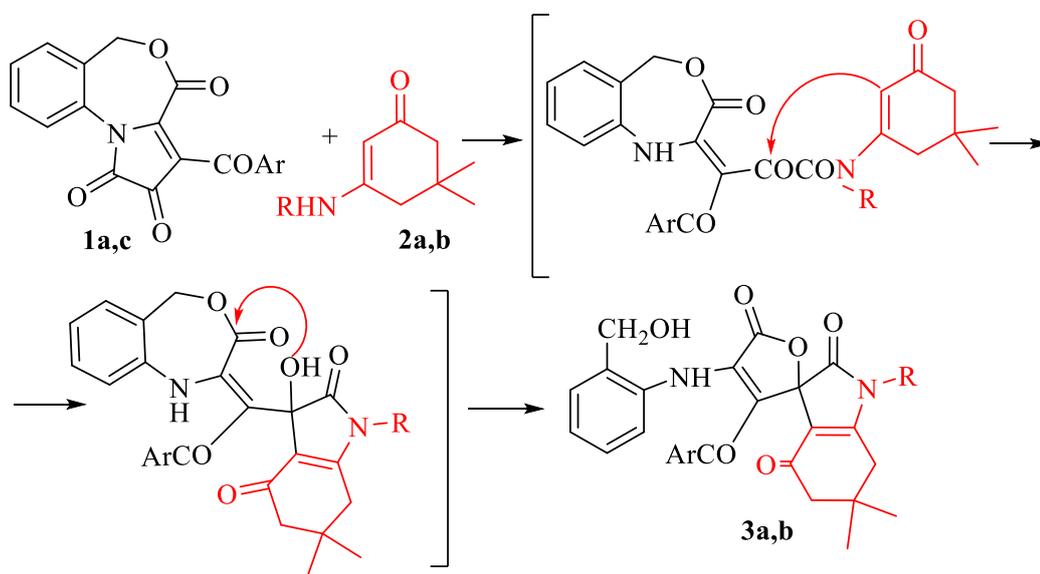
We have synthesized new class of hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones, 3-arylpyrrolo[1,2-*c*][4,1]benzoxazepine-1,2,4-triones, and studied their reactions with nucleophiles: 3-arylamino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones, *o*-aminothiophenol, *o*-phenylenediamine and thioglycolic acid. Molecules of pyrrolobenzoxazepinetriones interact with different nucleophiles through various ways.

Key words: hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones, 3-arylpyrrolo[1,2-*c*][4,1]benzoxazepine-1,2,4-triones, carbocyclic enamines, *o*-aminothiophenol, 3-hydroxy-1*H*-pyrrole-2(5*H*)-one.

Гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионы (1*H*-пиррол-2,3-дионы, аннелированные по стороне [*e*] гетерофрагментом) являются легкодоступными, высокоактивными полиэлектрофильными субстратами, на основе которых синтезирован широкий спектр гетероциклических соединений. Нами синтезированы новые представители данного класса, а именно 3-ароилпирроло[1,2-*a*][4,1]бензоксазепин-1,2,4-трионы и изучены их реакции с бинуклеофильными реагентами: карбоциклическими енаминами, *o*-аминотиофенолом, *o*-фенилендиамином, тиогликолевой кислотой.

В реакциях данных молекул реализуется несколько направлений взаимодействия, благодаря высокой реакционной способности 1*H*-пиррол-2,3-дионов и наличию в данных молекулах нескольких реакционных центров.

Один из главных электрофильных центров изучаемых пирролдионов **1** - лактамная карбонильная группа в положении *1*, по которой может происходить первоначальная атака нуклеофилов. При взаимодействии изучаемых пирролдионов **1** и 3-ариламино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами **2** получены соединения **3** [1]. Взаимодействие начинается с первоначального присоединения группы NH енаминов **2** к атому С в положении *1* соединений **1** с раскрытием пирролдионного цикла по связи C^1-N^{II} . Далее происходит замыкание пирролонового цикла и замыкание фуранонового цикла вследствие каскадной рециклизации.

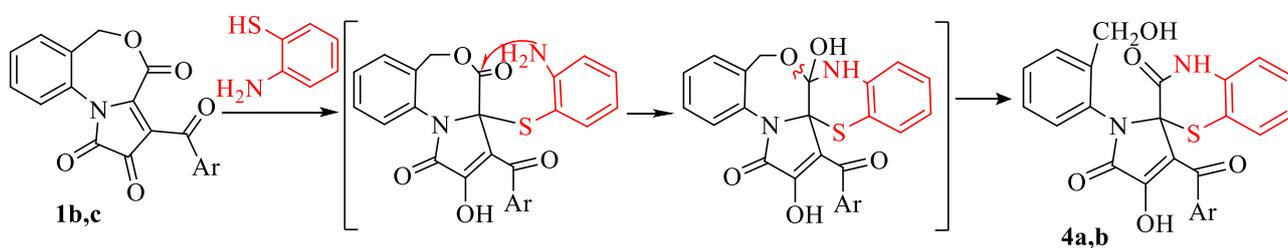


3a Ar = Ph, R = 4-BrC₆H₄ 61%

3b Ar = 4-ClC₆H₄, R = Bn 66%

Один из часто реализуемых путей взаимодействия изучаемых пирролдионов **1** с бинуклеофильными реагентами осуществляется через первоначальное присоединение нуклеофильными группами к атомам C^{3a} и C^4 соединений **1**.

По данному пути происходит образование соединений **4** [2]. После атаки меркаптогруппой и аминогруппой *o*-аминотиофенола атомов C^{3a} и C^4 соединений **1** происходит раскрытие оксазепинового цикла по связи C^4-O^5 .

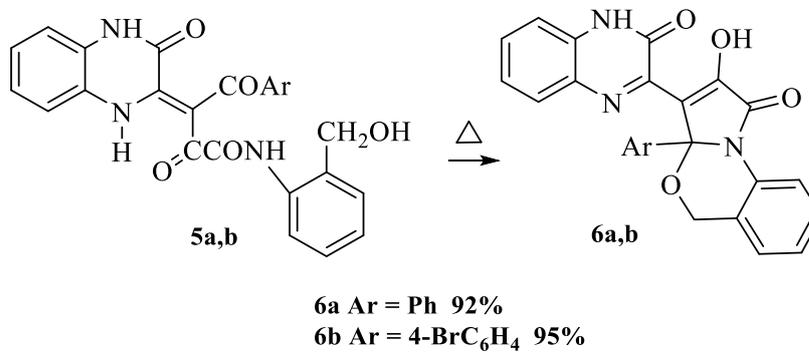
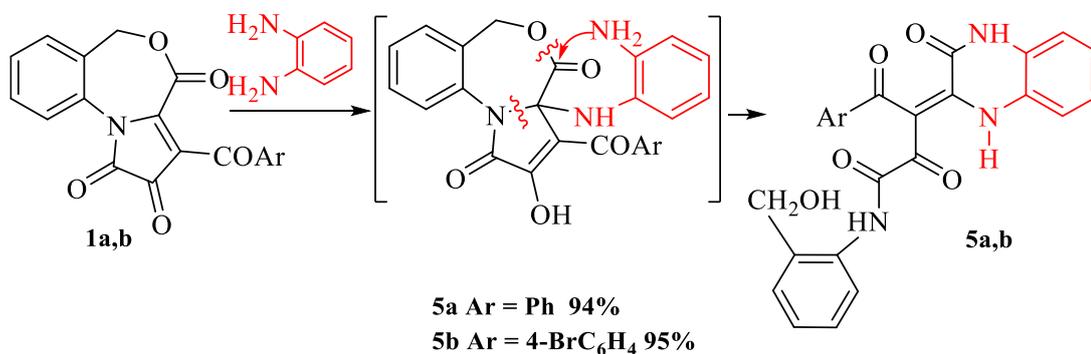


4a Ar = 4-BrC₆H₄ 97%

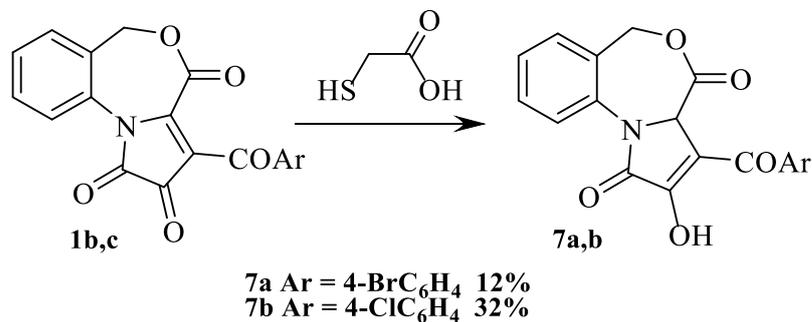
4b Ar = 4-ClC₆H₄ 96%

Аналогичная схема взаимодействия наблюдается в реакции соединений **1** с *o*-фенилендиамином [3]. Соединения **5** образуются вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами *o*-фенилендиамина атомов C^{3a} и C^4 соединений **1** и последующего раскрытия оксазепинового цикла по связям C^4-O^5 . В отличие от ранее описанной реакции, данное

взаимодействие не останавливается на образовании спиро-продукта, а сопровождается разрывом связи $C^{3a}-N^{11}$. При дальнейшем выдерживании соединений **5** при 200°C происходит двойная внутримолекулярная циклизация, приводящая к образованию соединений **6** [4].



Неожиданный и малоизученный путь взаимодействия с нуклеофильным реагентом наблюдался в реакции пирролобензоксазепинтрионов с тиогликолевой кислотой. В реакциях соединений **1** с тиогликолевой кислотой вместо ожидаемых продуктов присоединения выделены 3-ароил-2-гидрокси-пирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепин-1,4(3*a*H,6*H*)-дионы **7** – продукты восстановления связи $C^4=C^5$ 1*H*-пиррол-2,3-дионового цикла, существующие в енольной форме [5].



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (тема № FSNF-2020-0008) и Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Maslivets A. A. and Maslivets A. N. // Russian Journal of Org. Chem.. 2015. Vol. 51. P. 1194.
2. Maslivets A.A., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. // Russian Journal of Org. Chem., 2018. 54. P. 1558.
3. Maslivets A.A., Maslivets A.N. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2016. 52. P. 914.
4. Maslivets A.A., Dmitriev M.V., Tarasova O.P., Maslivets A.N. // Russian J. of Org. Chem.. 2017. 53. P. 793.
5. Maslivets A. A. and Maslivets A. N. // Russian Journal of Org. Chem.. 2019. Vol. 55. P. 1621.

Об авторах

Масливец Анна Андреевна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, Пермь, ул. Букирева,
15; e-mail: annamaslivets@mail.ru

Мулюкова Алина Борисовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, Пермь, ул. Букирева,
15; e-mail: koh2@mail.ru

Масливец Андрей Николаевич
доктор химических наук, профессор
кафедры органической химии, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990,
Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail:
koh2@mail.ru

About the authors

Anna Andreevna Maslivets
master, 614990, Perm State University,15,
Bukireva str., Perm, Russia, e-mail:
annamaslivets@mail.ru

Alina Borisovna Mulyukova
student, 614990, Perm State University,15,
Bukireva str., Perm, Russia, e-mail:
koh2@psu.ru

Andrey Nikolaevich Maslivets
professor of organic department, 614990, Perm
State University,15, Bukireva str., Perm,
Russia, e-mail: koh2@psu.ru

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ PUSH-PULL ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХИНОЛИНОВЫЙ И ХИНОКСАЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ, И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Ожгихина А.В.¹, Шкляева Е.В.¹, Абашев Г.Г.^{1,2}©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

²«Институт технической химии УрО РАН», Пермь, Россия

Конденсацией диметилзамещенных хинолина и хиноксалина с 2-тиофенкарбальдегидом и 1-метил-1Н-пиррол-2-карбальдегидом, взятых в соотношении 1:1, получены несимметричные 4-метил-2-(2-гетарилвинил)хинолины и 3-метил-2-(2-гетарилвинил)хиноксалины. Взаимодействием исходных соединений с метил иодидом получены соответствующие четвертичные соли. Дальнейшей конденсацией этих солей с 2-тиофенкарбальдегидом и 1-нафталинкарбальдегидом синтезированы π -сопряженные четвертичные соли. Описанные в работе реакции позволяют получать соединения с расширенной π -сопряженной системой, в том числе органические четвертичные соли, обладающие выраженными оптическими и электрохимическими свойствами.

Ключевые слова: π -сопряженные системы, 2,4-диметилхинолин, 2,3-диметилхиноксалин, хромофоры, четвертичные соли.

SYNTHESIS OF ASYMMETRIC PUSH-PULL CHROMOPHORES CONTAINING A QUINOLINE AND QUINOXALINE MOIETIES, AND THEIR QUATERNARY SALTS

Anastasiya V. Ozhgikhina¹, Elena V. Shklyayeva¹, Georgii G. Abashev^{1,2}

¹Perm State University, Perm, Russia

²«Institute of Technical Chemistry», Perm, Russia

Asymmetric 4-methyl-2-(2-hetarylvinyl)quinolines and 3-methyl-2-(2-hetarylvinyl)quinoxalines are obtained by condensation of dimethyl-substituted quinoline and quinoxaline with 2-thiophenecarbaldehyde and 4-methyl-1H-pyrrol-2-carbaldehyde at the ratio 1:1. The corresponding quaternary salts are obtained by interaction of starting compounds with methyl iodide. π -conjugated quaternary salts are synthesized by further condensation of these salts with 2-thiophenecarbaldehyde and 1-naphtalenecarbaldehyde. The reactions described in the work allow us to obtain compounds with extended π -conjugated system, including organic quaternary salts, which have pronounced optical and electrochemical properties.

Key words: π -conjugated systems, 2,4-dimethylquinoline, 2,3-dimethylquinoxaline, chromophores, quaternary salts.

Известно, что производные бензазинов и бензодиазинов – хинолина и хиноксалина – зарекомендовали себя в качестве красителей, электролюминесцентных материалов, органических полупроводников и лигандов в координационной химии [1-2]. Наиболее удобный метод получения таких π -сопряженных производных состоит в конденсации 2- или 4-метилазинов и 2-метилдиазинов с альдегидами в условиях кислотного катализа [3-4].

Органические четвертичные соли, в том числе соли бензазинов и бензодиазинов, с расширенной π -сопряженной системой способны образовывать соединения, обладающие светоизлучением, высокой термостойкостью и другими свойствами, сопоставимыми со свойствами, проявляемыми аморфными полимерными материалами. Например, такие соединения часто используются в качестве сопряженных полиэлектролитов для оптоэлектронных устройств био- и хемосенсорных материалов [5-6].

Нами изучено взаимодействие 2,4-диметилхинолина **1** и 2,3-диметилхиноксалина **2** с метилиодидом и гетероциклическими альдегидами, а также дальнейшее получение их π -сопряженных четвертичных солей. Конденсацией 2,4-диметилхинолина **1** с 2-тиофенкарбальдегидом и N-метилпиррол-2-карбальдегидом в среде уксусного ангидрида синтезированы несимметричные 4-метил-2-(2-гетарилэтенил)хинолины **3-4** (Схема 1). Эти соединения представляют собой кристаллические вещества желтого и темно-красного цвета, растворимые в обычных органических растворителях. Ранее нами было получено соединение **6**, представляющее собой желтые игольчатые кристаллы. Кроме того, взаимодействием 2,4-диметилхинолина **1** с метил иодидом в толуоле получена четвертичная соль – 1,2,4-триметилхинолиния иодид **5**, представляющая собой кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета. Выполнена дальнейшая конденсация соединения **5** с 2-тиофенкарбальдегидом и 1-нафталинкарбальдегидом в среде бензола в присутствии смеси пиперидин/уксусная кислота (1:2) с получением π -сопряженных четвертичных солей **7-8**. Данные соли получены также взаимодействием соответствующих несимметричных хромофоров **4** и **6** с метил иодидом в толуоле. Соединения **7** и **8** – желто-красное и желтое кристаллические вещества, соответственно.

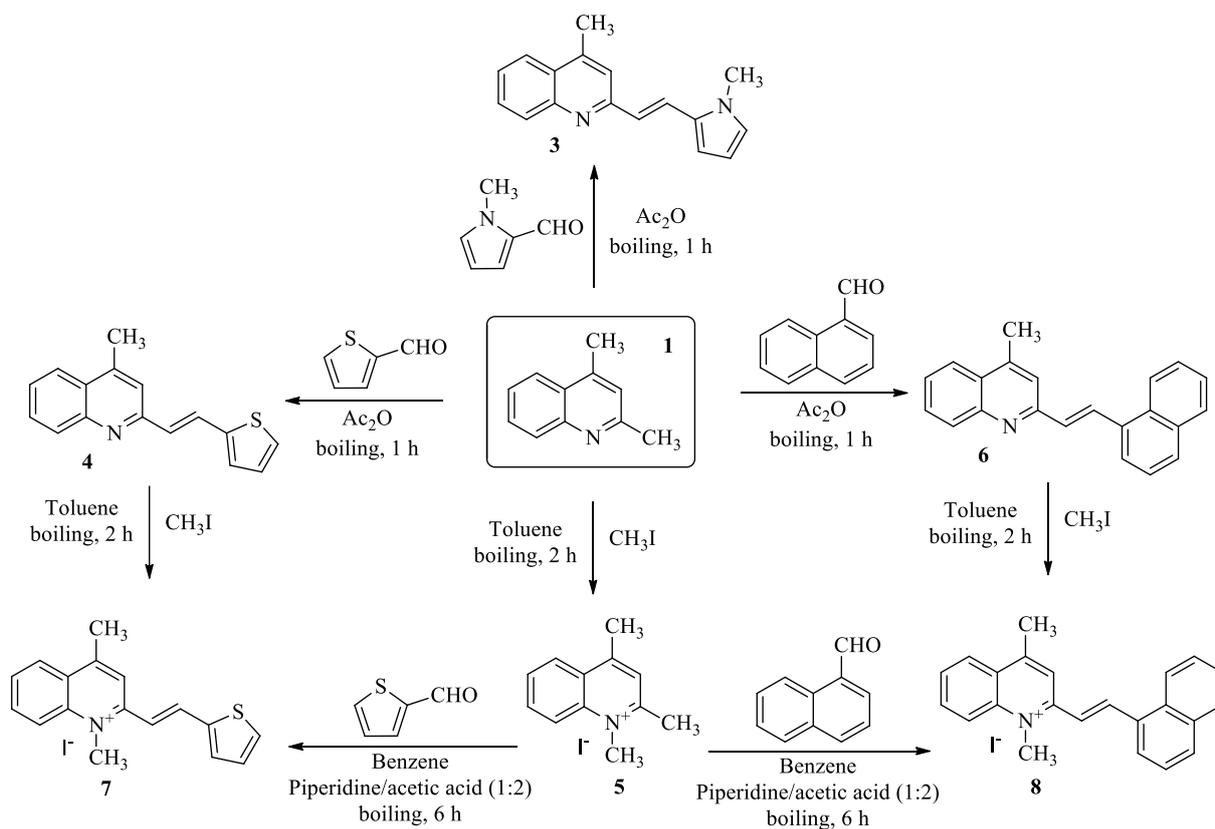


Схема 1.

Аналогичные превращения выполнены с 2,3-диметилхиноксалином **2** (Схема 2). В результате получены кристаллические несимметричные 3-метил-2-(2-гетарилвинил)хиноксалины **9** и **11**, имеющие желтый и коричнево-оранжевый цвет, кристаллическая четвертичная соль красно-розового цвета 1,2,3-триметилхиноксалиния иодид **10** и соответствующая ей π -сопряженная соль **12** красного цвета.

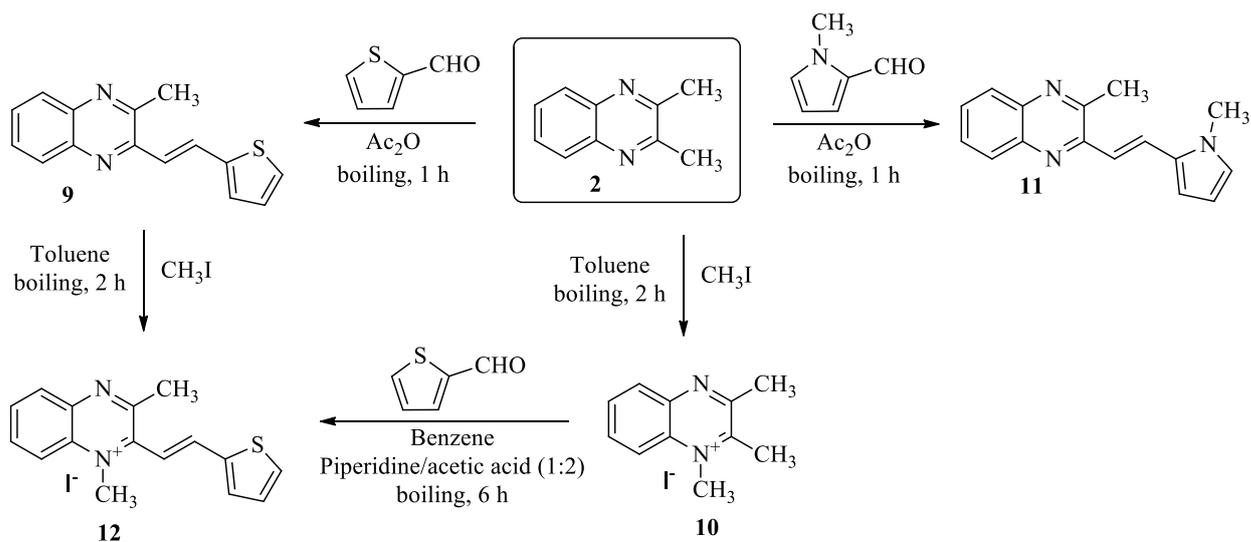


Схема 2.

Структура полученных соединений подтверждена методом ПМР спектроскопии и данными элементного анализа.

В дальнейшем планируется снятие УФ-спектров поглощения в хлороформе для всех синтезированных соединений. На основании полученных данных будут изучены спектральные характеристики, среди которых молярный коэффициент поглощения и оптическая ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}); методом циклической вольтамперометрии будет изучено электрохимическое поведение всех синтезированных соединений.

Описанные в работе реакции позволяют получать соединения с расширенной π -сопряженной системой, в том числе органические четвертичные соли, обладающие выраженными оптическими и электрохимическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проект № 19-43-590014 урал_a).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. H. El Ouazzani, S. Dabos-Seignon, D. Gindre, K. Iliopoulos, M. Todorova, R. Bakalska, P. Penchev, S. Sotirov, Ts. Kolev, V. Serbezov, A. Arbaoui, M. Bakasse, B. Sahraoui. Novel Styrylquinolinium Dye Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition for Nonlinear Optical Applications // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 7144–7152.
2. S. Achelle, C. Baudequin, N. Plé. Luminescent materials incorporating pyrazine or quinoxaline moieties // Dyes and Pigments. 2013. Vol. 98, iss. 3. P. 575-600.
3. Носова Э. В., Achelle S., Липунова Г. Н., Чарушин В. Н., Чупахин О. Н. Функционализированные бензазины как люминесцентные материалы и компоненты для оптоэлектроники // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 1128-1178.
4. L. Li, P. Wang, Y. Zhang, Y. Wu, Z. Chen, C. He. Synthesis, one and two-photon optical properties of two asymmetrical and symmetrical carbazole derivatives containing quinoline ring // J. Mol. Struc. 2013. Vol. 1051. P. 23-29.
5. P. Vitale, F. D'Anna, F. Ferrante, C. Rizzoa, R. Noto. π -Conjugated diimidazolium salts: rigid structure to obtain organized materials // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, P. 26903-26917.
6. D. Xie, A. Parthasarathy, K. S. Schanze. Aggregation-Induced Amplified Quenching in Conjugated Polyelectrolytes with Interrupted Conjugation // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 11732–11736.

Об авторах

Ожгихина Анастасия Владимировна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, ozhghinanasty@gmail.com

About the authors

Ozhgikhina Anastasiya Vladimirovna
master, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
ozhghinanasty@gmail.com

Шкляева Елена Викторовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
EV_Shklayeva@mail.ru

Elena Viktorovna Shklyayeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
EV_Shklayeva@mail.ru

Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, Институт
технической химии УрО РАН, 614013, г.
Пермь, ул. Академика Королева, 3а,
gabashev@psu.ru

Georgii Georgievich Abashev
doctor of chemical sciences, professor
associate professor, 614990, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
Institute of Technical Chemistry, Russian
Academy of Sciences, Ural Branch, 3a,
Academician Korolev, 614013, Perm, Russia
gabashev@psu.ru

УДК 547.7

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИС(ПЕРФТОРЭТИЛ)ТРИФТОРФОСФАТОВ

Пермяков П.А., Красновских М. П., Мокрушин И.Г. ©

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описываются реакции получения ионных солей и жидкостей, содержащих фрагменты имидазолия, хинолия, тетрафенилфосфония взаимодействием соответствующей соли с трис(перфторэтил)трифторфосфатом калия. Показана возможность получения спектрально чистых соединений и их применимость в органическом синтезе.

Ключевые слова: трис(перфторэтил)трифторфосфаты, ионные жидкости

PREPARATION OF TRIS(PERFLUORETHYL)TRIFLUOROPHOSPHATES

Pavel A. Permyakov, Marina P. Krasnovskikh, Ivan G. Mokrushin

Perm State University, Perm, Russia

The reactions of the preparation of ionic salts and liquids containing imidazolium, quinolinium, and tetraphenylphosphonium fragments by the reaction of the corresponding salt with tris (perfluoroethyl) potassium trifluorophosphate are described. The feasibility of obtaining spectrally pure compounds and their applicability in organic synthesis is shown.

Keywords: tris(perfluoroethyl)trifluorophosphates, ionic liquids

Ионные жидкости на основе производных перфторалкилфосфоранов находят множество областей применения в качестве растворителей, катализаторов, теплоносителей, экстрагентов, электролитов, сенсоров, жидких кристаллов и т.д. вследствие негорючести, малого (близкого к нулю) давления паров, термической устойчивости, нетоксичности. Поиск новых ионных жидкостей, в том числе пригодных для экстракции и с собственными комплексообразующими группами является актуальной задачей в терминах разработки подходов к «зеленой» химии.

Схема получения искомым соединений состоит из синтеза необходимого катиона и последующего анионного обмена, в процессе которого получают нужный продукт. Эквимольное количество реагентов растворяли в воде или ДМФА, после чего растворы смешивали и тщательно перемешивали. Раствор промывали водой, растворитель испаряли, получая спектрально чистые ионные жидкости и соли.

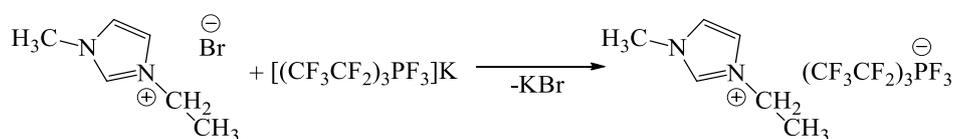


Схема 1. Синтез 3-этил-1-метил-1H-имидазол-3-трифтортрис(перфторэтил)фосфата (V).

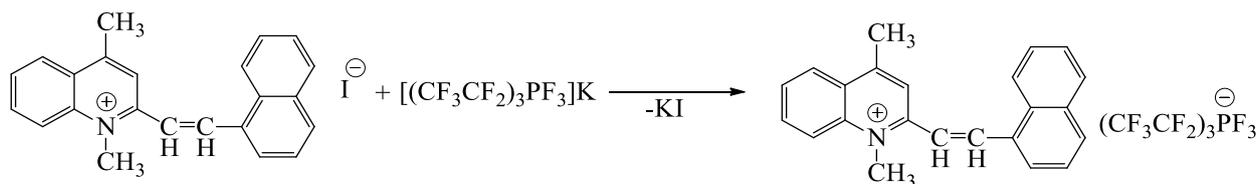


Схема 2. Синтез 1,4-диметил-2-(2-(нафталин-1-ил)винил)хинолин-1-трифтортрис(перфторэтил)фосфата (V).

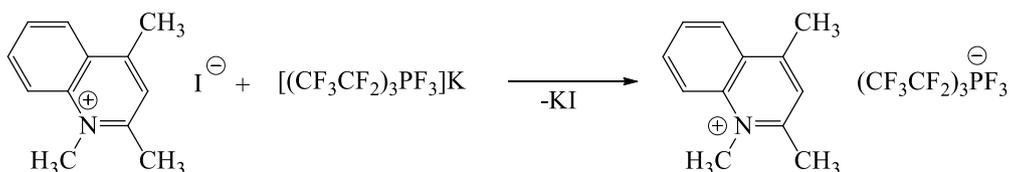


Схема 3. Синтез 1,2,4-триметилхинолин-1-ий трифтортрис(перфторэтил)фосфата (V).

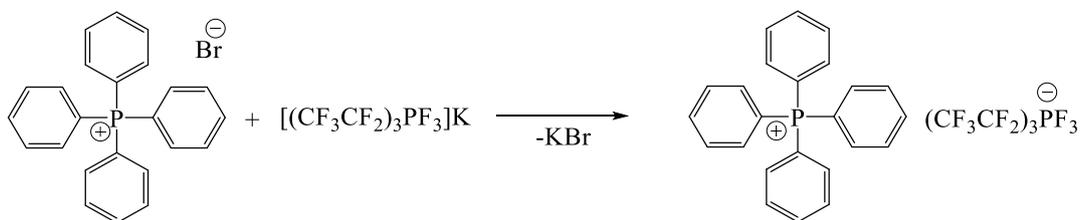


Схема 4. Синтез тетрафенилфосфоний трифтортрис(перфторэтил)фосфата (V).

Полученные таким образом ионные жидкости и соли могут обладать различными свойствами, которые позволяют использовать данные соединения в различных сферах, указанных на рисунке 1. Для синтезированных солей установлены границы термической

устойчивости, спектральные характеристики. Проверяется возможность их использования в органическом синтезе в качестве реакционной среды.



Рисунок 1. Сферы применения ионных жидкостей

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ignat'ev N. V. Baderb J., Koppec K., Hoge B., Willnerd H. Recent progress in perfluoroalkyl-phosphorus chemistry // J. Fluor. Chem. 2015. Vol. 171. pp. 36–45.
2. Ignat'ev N. V., U. Welz- Biermann H.W. New perspective ionic liqwid // Russ. J. Gen. Chem. 2004. pp. 36–39.
3. Бурмистр М. В., Свердловская О. С., Бурмистр О. М., Феденко О. А. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей. // Вестник Удмуртского университета. 2012. Вып. 1. С. 55–68.
4. Kasthuraiah Maddali, Vineet Kumar, Christophe Marchand, Yves Pommier, Sanjay V. Malhotra. Biological evaluation of imidazolium- and ammonium-based salts as HIV-1 integrase inhibitors // Medchemcomm. 2011. Vol. 2. № 2. pp. 143–150.

Об авторах

Пермяков Павел Александрович
бакалавр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, PermykovPavel@yandex.ru

About the authors

Permyakov Pavel Alexandrovich
bachelor, Perm State National Research
University, Perm, 614990, Bukireva, 15,
PermykovPavel@yandex.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
krasnovskih@yandex.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

Mokrushin Ivan Gennadevic
candidate of Chemical Sciences, Associate
Professor, Perm State National Research
University, Perm, 614990, ul. Bukireva, 15,
mig@psu.ru

УДК 546.47 + 615.212 + 547.816 + 547.574.3 + 547.592.12 + 547.514.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТОВ И ЦИНКА С АРИЛМЕТИЛИДЕНГИДРАЗИДАМИ 2-ОКСОХРОМЕН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рудин А.А.¹, Никифорова Е.А.¹, Махмудов Р.Р.^{1,2}, Байбародских Д.В.¹, Кириллов Н.Ф.¹©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²ФГУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления
рисками здоровью населения», Пермь, Россия

Взаимодействием реактива Реформатского, образованного из метил 1-бромциклоаоканкарбоксилатов и цинка, с арилметилиденгидразидами 2-оксохромен-3-карбонových кислот получены соответствующие продукты присоединения. Изучена анальгетическая активность ряда синтезированных соединений и установлено, что они проявляют активность, превышающую таковую для анальгина.

Ключевые слова: алициклические реактивы Реформатского, анальгетическая активность, 2-оксохроман, 2-оксохромен-3-карбогидразид, гидразон.

INTERACTION OF METHYL 1-BROMCYCLOALKANCARBOXYLATE AND ZINC WITH ARYLMETHYLIDENEHYDRAZIDES OF 2-OXOCHROMENE-3-CARBOXYLIC ACIDS AND ANALGESIC ACTIVITY OF SYNTHESIZED COMPOUNDS

*Aleksey A. Rudin¹, Elena A. Nikiforova¹, Ramiz R. Makhmudov^{1,2}, Daniil V. Baibarodskikh¹,
Nikolay F. Kirillov¹*

¹Perm State University, Perm, Russia

²FBSI «Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management
Technologies», Perm, Russia

Interaction of Reformatsky reagent, derived from methyl 1-bromocycloalkancarboxylates and zinc, with arylmethylidenehydrazides of 2-oxochromene-3-carboxylic acids, leads to substituted N-arylmethylidene-4-methoxycarbonylcycloalkyl-2-oxochromancarbohydrazides. The analgesic activity of the synthesized compounds was studied. It can be seen that the tested compounds possessed analgesic activity that greater than that of the standard drug metamizole sodium.

Key words: alicyclic Reformatsky reagents, analgesic activity, 2-oxochromane, 2-oxochromene-3-carbohydrazide, hydrazone.

Согласно результатам выполненных ранее исследований, бромциклоалканоляты (реактивы Реформатского), присоединяясь к двойным связям C=N иминов, образуют β-лактамы (азетидин-2-оны) [1]. Алициклические реактивы Реформатского взаимодействуют с различными производными 2-оксохромена (кумарина) (эфирами и амидами кумарин-3-карбоновых кислот с 3-ароил-2H-хромен-2-онами, 3-(3-арилпропеноил)-2H-хромен-2-онами) давая продукты присоединения по двойной углерод-углеродной связи гетероциклического фрагмента, причем в случае амидов и первичных амидов продукты присоединения способны к внутримолекулярной циклизации в ходе реакции с образованием спирохроменопиридинтрионов. Исследована антиноцицептивная активность некоторых полученных продуктов, и установлено, что они обладают этой активностью и являются малотоксичными [2-12].

Как показали наши исследования, при взаимодействии реактивов Реформатского (**1a,б**), полученных из метил 1-бромциклопентан- и 1-бромциклогексанкарбоксилатов и цинка, в N'-(арилметилен)-2-оксо-2H-хромен-3-карбогидразидами (**2**) и N'-(арилметилен)-6-бром-2-оксо-2H-хромен-3-карбогидразидами (**3**) происходит взаимодействие с двойной углерод-углеродной связью гетероцикла и после разложения реакционной массы были выделены продукты (**4, 5**) [13].

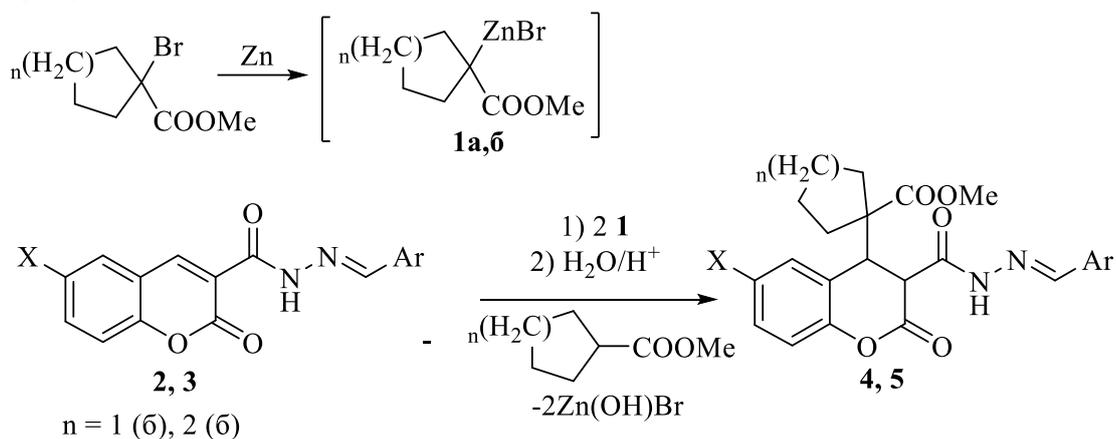


Схема 7. Взаимодействие арилметиленгидразилов 2-оксохромен-3-карбоновых кислот с алициклическими реактивами Реформатского

Строение соединений (**4, 5**) подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Была исследована антиноцицептивная (анальгетическая) активность некоторых из полученных соединений (**4, 5**) и установлено, что они проявляют активность, превышающую таковую для эталонного препарата – метамизола натрия.

Таблица 3

Анальгеническая активность синтезированных соединений («горячая пластинка»)

X	n	Ar	Время оборонительного рефлекса через 2,0 ч, с
H	1	Ph	21,83±0,66
H	1	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	21,00±1,08
H	1	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	19,40±0,48
H	1	4-ClC ₆ H ₄	20,08±0,95
H	1	3-BrC ₆ H ₄	19,60±0,64
H	2	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	20,60±1,11
H	2	4-FC ₆ H ₄	19,83±0,92
H	2	3-BrC ₆ H ₄	20,67±0,61
Br	1	4-FC ₆ H ₄	19,92±0,66
Br	2	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	21,58±0,56
Контроль, 2% крахм. слизь			10,10±0,19
Метамизол натрия			16,33±3,02

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ocampo R., Dolbier Jr. W.R. The Reformatsky reaction in organic synthesis. Recent advances// Tetrahedron. 2004. 60. P. 9325-9374.
2. Щепин В. В., Кириллов Н. Ф., Вахрин М. И., Баянова О. Б., Шуров С. Н., Силайчев П. С. Взаимодействие реактива Реформатского, образованного из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка, с N-ариламидами 2-оксохромен- и 6-бром-2-оксохромен-3-карбоновых кислот // ЖОХ. 2006. Т. 76, Вып. 7. С. 1194-1197.
3. Щепин В. В., Кириллов Н. Ф., Вахрин М. И., Баянова О. Б., Шуров С. Н. Взаимодействие реактива Реформатского, полученного из метилового эфира 1-бромциклопентанкарбоновой кислоты и цинка, с N-ариламидами 2-оксохромен- и 6-бром-2-оксохромен-3-карбоновых кислот // ЖОрХ. 2007. Т. 43, Вып. 10. С. 1549-1551.
4. Никифорова Е.А., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф., Вахрин М.И. Взаимодействие алициклических реактивов Реформатского с замещенными 3-бензоилхромен-2-онами // Вестник Пермского университета. Химия. 2012, № 4. С. 73–75.
5. Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Никифорова Е.А., Марданова Л.Г. Синтез и антиноцицептивная активность производных 4-(1-метоксикарбонилциклогексил)- и 6-бром-4-(1-метоксикарбонилциклогексил)-2-оксохромен-3-карбоновых кислот // ХФЖ. 2015. Т. 49, № 8. С. 13–15.
6. Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А., Байбародских Д.В. Взаимодействие метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов с цинком и циклогексиламидами 2-оксохромен- и 6-бром-2-оксохромен-3-карбоновых кислот // ЖОрХ. 2015. Т. 51, Вып. 4. С. 535-538.
7. Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А. Взаимодействие 2-оксохромен-3-карбоновой кислоты и амидов 2-оксохромен-3-карбоновых кислот с алициклическими реактивами

- Реформатского // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2016, № 4 (24). С. 72-82.
8. Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А., Дмитриев М.В. Строение этил Е-6-бром-4[1-(метоксикарбонил)циклобутил]-2-оксохромен-3-карбоксилата // Ж. Структ. Химии. 2015. Т. 56, № 7. С. 1474-1476.
 9. Кириллов Н.Ф., Никифорова Е.А., Дмитриев М.В., Байбародских Д.В. Строение 3-метил-2,3,4,4а,5,10b-гексагидро-1H-спиро[хромено[3,4-с]пиридин-1,1'-циклогексан]-2,4,5-триона // Ж. Структ. Химии. 2016. Т. 57, № 6. С. 1305-1307.
 10. Деменев А.В., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф., Байбародских Д.В. Взаимодействие 1-бромциклопентанкарбоксилата с цинком и 3-(3-арилпропеноил)-2H-хромен-2-онами // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016». Санкт-Петербург (пос. Репино), 2016. С. 91-92.
 11. Деменев А.В., Никифорова Е.А., Шуров С.Н., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов с цинком и 3-(3-арилпропеноил)-2H-хромен-2-онами // Современные аспекты химии Материалы IV молодежной школы-конференции. 2017. С. 102.
 12. Деменев А.В., Тетерина А.А., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие 3-(3-арилпропеноил)-2H-хромен-2-онов с реактивом Реформатского, образованным из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка // Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017. 2017. С. 77-78.
 13. А.А. Рудин, Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова Взаимодействие N'-(арилметилен)-2-оксо-2H-хромен-3-карбогидразидов с карбоциклическими реактивами Реформатского // Материалы V Молодежной школы-конференции "Современные аспекты химии". 2018. С. 175-176.

Об авторах

About the authors

Рудин Алексей Александрович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, aleks-zor@yandex.ru

Rudin Aleksey Aleksandrovich
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, aleks-zor@yandex.ru

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

Nikiforova Elena Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, vikro@ya.ru

Махмудов Рамиз Рагибович
кандидат фармацевтических наук, доцент,
заведующий Научно-исследовательской
лабораторией биологически активных
соединений Пермский государственный
национальный исследовательский

Makhmudov Ramiz Ragibovich
candidate of pharmacology, associate
professor, the head of the Research Laboratory
of Biologically Active Compounds of PSU
614097, Perm State University, 15, Bukireva
St., Perm, Russia, bav@psu.ru

университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, bav@psu.ru
старший научный сотрудник лаборатории исследования метаболизма и фармакокинетики ФГУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82, bav@fcrisk.ru

Senior Research Fellow of Metabolism and Pharmacokinetics Research Laboratory FBSI «Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies», 614045, 82, Monastyrskaja St., Perm, Russia, bav@fcrisk.ru

Байбародских Даниил Владимирович аспирант, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, daniil.bay@gmail.com

Baibarodskikh Daniil Vladimirovich graduate student, 614990, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, daniil.bay@gmail.com

Кириллов Николай Федорович кандидат химических наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, kirillov@psu.ru

Kirillov Nikolay Fedorovich candidate of chemical sciences, professor associate professor, 614990, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, kirillov@psu.ru

УДК 547.745 + 547.816.8

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ ПИРРОЛДИОНОВ, МАЛОНОНИТРИЛА И АЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНОЛОВ

Сабитов А.А., Дмитриев М.В., Белозерова А.И., Сальникова Т.В., Масливец А.Н.[©]

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Трехкомпонентная реакция замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, малонитрила и ациклических енолов (ацетилацетона, алкил ацетоацетатов или этил бензоилацетата) приводит к образованию замещенных этил 9-амино-1-оксо-3-фенил-10-циано-8-окса-2-азаспиро[4.5]дека-3,6,9-триен-4-карбоксилатов, представляющих интерес для медицинской химии.

Ключевые слова: 1*H*-пиррол-2,3-дионы, 2-амино-4*H*-пиран-3-карбонитрилы, 1,3-дикарбонильные соединения, енолы, трехкомпонентные реакции.

THREE-COMPONENT REACTION OF PYRROLDIONES, MALONONITRILE, AND ACYCLIC ENOLS

Andrey A. Sabitov, Maksim V. Dmitriev, Anna I. Belozerova, Tatyana V. Salnikova, Andrey N. Maslivets
Perm State University, Perm, Russia

The three-component reaction of substituted 1*H*-pyrrole-2,3-diones, malononitrile and acyclic enols (acetylacetone, alkyl acetoacetates or ethyl benzoylacetate) leads to the formation of ethyl 9-amino-10-cyano-1-oxo-3-phenyl-8-oxa-2-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-triene-4-carboxylates which are of interest for medicinal chemistry.

Keywords: 1*H*-pyrrole-2,3-diones, 2-amino-4*H*-pyran-3-carbonitriles, 1,3-dicarbonyl compounds, enols, three-component reactions.

Синтез малодоступных гетероциклических систем, включающих в свой состав 2-амино-4*H*-пиран-3-карбонитриловый фрагмент, представляет интерес, так как этот фрагмент является основой соединений, проявляющих цитотоксическую [1], противомикробную [2-4] и противогрибковую [4] активность.

В прошлых работах нами были предложены методы получения 2-амино-5,6,7,8-тетрагидро-4*H*-хромен-3-карбонитриловых и 2-амино-4*H*,5*H*-пирано[3,2-с]хромен-3-карбонитриловых фрагментов трехкомпонентной реакцией 1*H*-пиррол-2,3-дионов с малононитрилом и шестичленными карбо- и гетероциклическими енолами соответственно [5,6]. Аналогично были предложены методы получения 2-амино-4,5,6,7-тетрагидроциклопента[*b*]пиран-3-карбонитриловых, 2-амино-4,5-дигидроиндено[1,2-*b*]пиран-3-карбонитриловых и 2-амино-5,7-дигидро-4*H*-фуоро[3,4-*b*]пиран-3-карбонитриловых фрагментов реакцией 1*H*-пиррол-2,3-дионов с малононитрилом и пятичленными карбо- и гетероциклическими енолами [7,8]. Сведений о трехкомпонентных реакциях 1*H*-пиррол-2,3-дионов с малононитрилом и ациклическими енолами не найдено.

При кипячении 5-фенил-4-этоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **1a-d** с малононитрилом и ациклическими енолами **2a-d** в ацетонитриле в присутствии каталитических количеств триэтиламина в течение 19–20 ч (контроль ВЭЖХ-МС) получены замещенные 9-амино-1-оксо-3-фенил-10-циано-8-окса-2-азаспиро[4.5]дека-3,6,9-триен-4-карбоксилаты **3a-g** (Схема 1). Стоит отметить, что в отличие от аналогичных реакций с циклическими енолами [5-8] реакция с енолами **2a-d** требует более жестких условий: длительного нагревания и использования избытка енола.

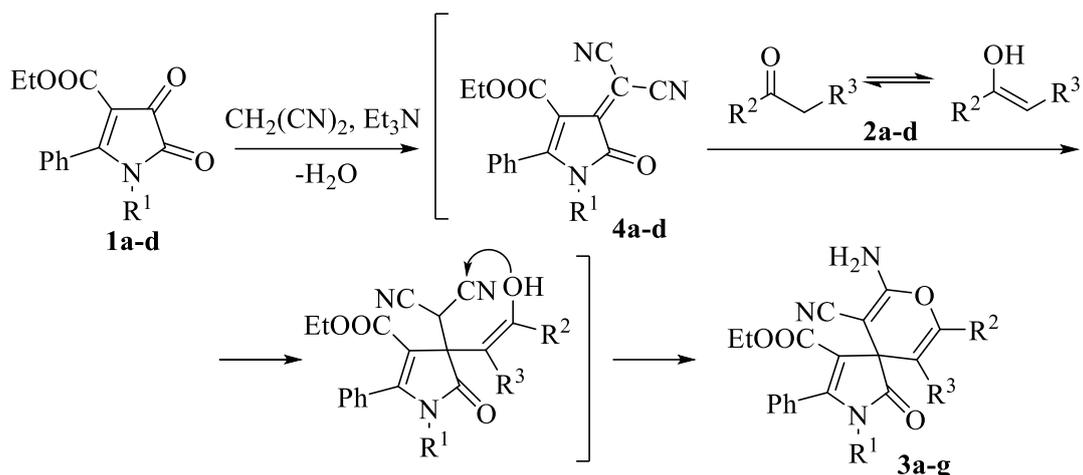


Схема 1. **1, 4:** R¹ = Bn (**a**), C₆H₄Me-4 (**b**), Ph (**c**), Me (**d**); **2:** R² = Me, R³ = COOMe (**a**), COMe (**b**), COOEt (**c**), R² = Ph, R³ = COOEt (**d**); **3:** R¹ = Bn, R² = Me, R³ = COOMe (**a**), COMe (**b**), COOEt (**c**), R¹ = C₆H₄Me-4, R² = Me, R³ = COOEt (**d**), R¹ = Ph, R² = Me, R³ = COOEt (**e**), R¹ = R² = Me, R³ = COOEt (**f**), R¹ = Bn, R² = Ph, R³ = COOEt (**g**).

Соединения **3a–g** – бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, легкорастворимые в диметилсульфоксиде и ацетоне, труднорастворимые в этаноле и толуоле, нерастворимые в алканах и воде. Структура соединений **3** подтверждена РСА на примере соединения **3a**.

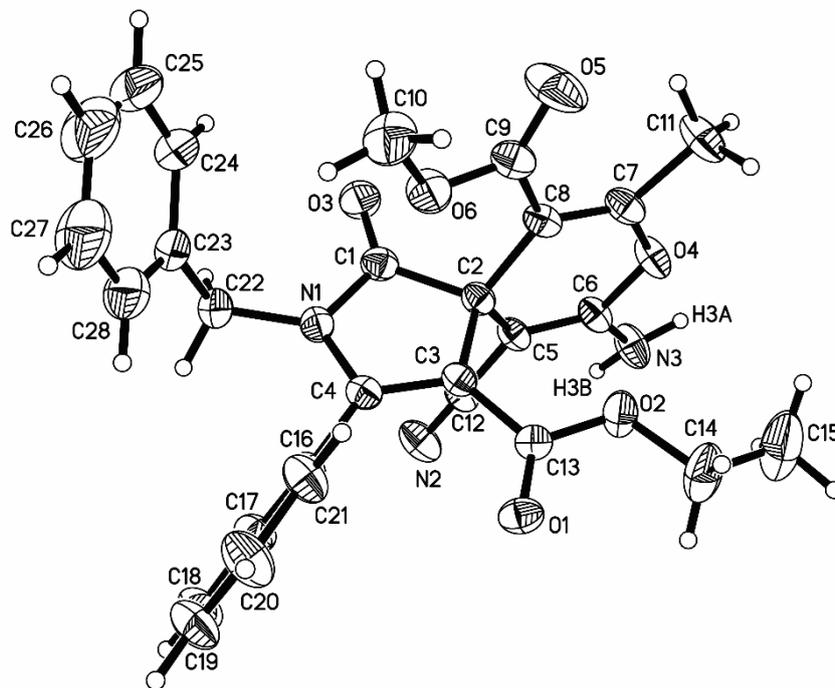


Рис. Общий вид молекулы соединения **3a** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30 % вероятности

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Rahnamay M., Mahdavi M., Shekarchi A.A., Zare P., Feizi M.A.H. Cytotoxic and apoptosis inducing effect of some pyrano [3, 2-c] pyridine derivatives against MCF-7 Breast Cancer Cells // *Acta Biochim. Pol.* 2018. Vol. 65, iss. 3. P. 397-402.
2. Baitha A. Gopinathan A., Krishnan K., Dabholkar V.V. Synthesis of 2-amino-4-(2-ethoxybenzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-4*H*-pyran-3-Carbonitrile Derivatives and Their Biological Evaluation // *J. Heterocyclic Chem.* 2018. Vol. 55, iss. 5. P. 1189-1192.
3. Sayed G.H., Azab M.E., Anwer K.E. Conventional and Microwave-Assisted Synthesis and Biological Activity Study of Novel Heterocycles Containing Pyran Moiety // *J. Heterocyclic Chem.* 2019. Vol. 56, iss. 8. P. 2121-2133.
4. Bhat A.R., Shalla A.H., Dongre R.S. Microwave assisted one-pot catalyst free green synthesis of new methyl-7-amino-4-oxo-5-phenyl-2-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-pyrano[2,3-d]pyrimidine-6-carboxylates as potent in vitro antibacterial and antifungal activity // *J. Adv. Res.* 2015. Vol. 6, iss. 6. P. 941-948.
5. Dmitriev M.V., Silaichev P.S., Aliev Z.G., Maslivets A.N. Three-Component Condensation of 1*H*-Pyrrol-2,3-diones with Acetonitriles and Dimedone. Crystal and Molecular Structure of Substituted Spiro[chromene-4,3'-pyrrole] // *Russ. J. Org. Chem.* 2011. Vol 47, iss. 8. P. 1165-1168.
6. Dmitriev M.V., Silaichev P.S., Maslivets A.N. Three-Component Spiro Heterocyclization of 1*H*-Pyrrole-2,3-diones with Acetonitriles and 4-Hydroxycoumarin. Crystal and Molecular Structure of Ethyl 2-Amino-3-cyano-1'-cyclohexyl-2',5'-dioxo-5'-phenyl-1',2'-dihydro-5*H*-spiro[pyrano[3,2-c]chromene-4,3'-pyrrole]-4'-carboxylate // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 51, iss 1. P. 74-77.
7. Sal'nikova T.V., Dmitriev M.V., Bushmeleva E.V., Silaichev P.S., Maslivets A.N. Three-Component Spiro Heterocyclization of Pyrrolediones with Malononitrile and Cyclic Enols // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 54, iss. P. 564-567.
8. Sal'nikova T.V., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. Synthesis of Spiro[furo[3,4-b]pyran-4,3'-pyrroles] by Reaction of Pyrrolediones with Malononitrile and Tetrionic Acid // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol 53, iss. 1. P. 128-129.

Об авторах

About the authors

Сабитов Андрей Александрович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, sabitovandrei@gmail.com

Andrey Alexandrovich Sabitov
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
sabitovandrei@gmail.com

Дмитриев Максим Викторович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, maxperm@yandex.ru

Maksim Viktorovich Dmitriev
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, maxperm@yandex.ru

Белозерова Анна Ивановна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, annabelozerova97@yandex.ru

Anna Ivanovna Belozerova
student, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
annabelozerova97@yandex.ru

Сальникова Татьяна Владиславовна
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, salnickovatania@yandex.ru

Tatiana Vladislavovna Salnikova
PhD student, 6614990, Perm State University,
15, Bukireva, Perm, Russia,
salnickovatania@yandex.ru

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

Andrey Nikolaevich Maslivets
doctor of chemical sciences, professor, 614990,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, koh2@psu.ru

УДК 547.745 + 547.86

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРРОЛОХИНОКСАЛИНТРИОНОВ С ГИДРАЗОНОМ ИЗАТИНА

Топанов П.А.^{1,2}, Машевская И.В.¹, Масливец А.Н.¹©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

²Институт технической химии УрО РАН – филиал ФГБУН «Пермского ФИЦ УрО
РАН», Пермь, Россия

В результате взаимодействия гидразона изатина и пирролохиноксалинтрионов образуются продукты присоединения NH₂-группы гидразона изатина к атому углерода пирролохиноксалинтриона в положении 3а. Данная реакция позволяет получать системы с несколькими фармакофорными фрагментами, представляющими интерес с точки зрения противотуберкулезной и противомикробной активностей.

Ключевые слова: пирролохиноксалинтрионы, гидразон изатина, гетарено[е]пиррол-2,3-дионы.

INTERACTION OF PYRROLOQUINOXALINTRIONS WITH HYDRAZONE ISATINE

Pavel A. Topanov^{1,2}, Irina V. Mashevskaya¹, Andrey N. Maslivets¹

¹Perm State University, Perm, Russia

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

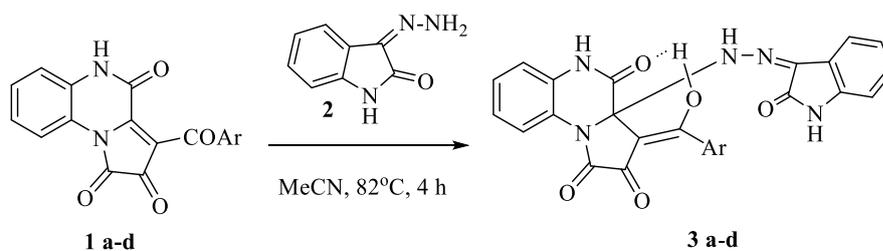
As a result of the interaction of isatin hydrazone and pyrroloquinoxalintrione, the products of addition of the NH₂ group of isatin hydrazone to the carbon atom of pyrroloquinoxalintrione at position 3a are formed. This reaction makes it possible to obtain systems with several pharmacophore fragments of interest in terms of anti-tuberculosis and antimicrobial activities.

Key words: pyrroloquinoxalintrions, hydrazone isatine, hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones.

Реакции аннелированных гетероциклами пиррол-2,3-дионов проходят в мягких условиях и в качестве продуктов дают различные спиро-, бис- и мостиковые гетероциклические системы различных типов [1-3]. Однако взаимодействие гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с гидразонами кетонов малоизученно.

Литературные данные свидетельствуют о том, что соединения, содержащих фрагмент гидразона изатина, обладают противотуберкулезным действием [4], поэтому исследование взаимодействия 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов с гидразоном изатина представляло несомненный интерес.

Реакцией 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов **1a-d** с гидразоном изатина **2** в соотношении 1:1 в абсолютном ацетонитриле при кипячении в течение 4 часов были получены (Е)-3-(гидрокси(бензил)метилден)-3а-(2-((*Z*)-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинил)-3,3а-дигидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионы **3a-d** с выходами от 60 до 74% (схема 1).



Ar = Ph(a), 4-MeC₆H₄(b), 4-ClC₆H₄(c), 4-BrC₆H₄(d)

Схема 1.

В настоящий момент проводится исследование соединений этого ряда на противотуберкулезную активность.

Исследование выполнено при поддержке правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/174.5 и программы развития научной школы Пермского края «Биологически активные гетероциклы (кафедра органической химии ПГНИУ)».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Машевская И.В., Масливец А.Н. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные стороной [a] с различными гетероциклами и их бензо[b]аналоги изатины: синтез, химические свойства, практическое применение. Пермь: ПГСХА, 2003. 8,8 п.л.
2. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы. Пермь: Пермский госуниверситет, 2005. 7,44 п.л.
3. Масливец А.Н., Машевская И.В., Алиев З.Г., Силайчев П.С. Исследование диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа. Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2012. 187 с.
4. Jiang, D., Wang, G.-Q., Liu, X., Zhang, Z., Feng, L.-S., and Liu, M.-L. Isatin Derivatives with Potential Antitubercular Activities // J. Heterocyclic Chem. 2018. Vol. 55. P. 1263– 1279.

Об авторах

Топанов Павел Андреевич
аспирант, Институт технической химии УрО
РАН – филиал ФГБУН «Пермского ФИЦ
УрО РАН», 614013, г. Пермь, ул. Академика
Королёва, 3, ассистент, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
topanovpa@yandex.ru

Машевская Ирина Владимировна
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
mashevskaya-irina@mail.ru

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

About the authors

Pavel Andreevich Topanov
post-graduate student, 614013, Institute of
Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS,
3, academica Koroleva, Perm, Russia,
topanovpa@yandex.ru

Irina Vladimirovna Mashevskaya
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, mashevskaya-irina@mail.ru

Andrey Nikolaevich Maslivets
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, koh2@psu.ru

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОКСИНДОЛА К ПИРРОЛОХИНОКСАЛИНТРИОНАМ

Топанов П.А.^{1,2}, Машевская И.В.¹, Дмитриев М.В.¹, Масливец А.Н.¹©

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии УрО РАН – филиал ФГБУН «Пермского ФИЦ УрО РАН»,
Пермь, Россия

Описывается реакция присоединения группы C^3H енольной формы 2-оксиндола к атому углерода в положении 3а. N-замещенных пирролохиноксалинтрионов. Данная реакция протекает в мягких условиях, не требует катализаторов и добавок, позволяет получить гетероциклическую систему с несколькими фармакофорными фрагментами, которые проявляют различные виды биологической активности.

Ключевые слова: поликарбонильные соединения, 1*H*-пиррол-2,3-дионы, пирролохиноксалинтрионы, гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионы, 2-оксиндол.

NUCLEOPHILIC ADDITION OF OXINDOLE TO PYRROLOQUINOXALINETRIONES

Pavel A. Topanov^{1,2}, Irina V. Mashevskaya¹, Maksim V. Dmitriev¹ Andrey N. Maslivets¹

¹Perm State University, Perm, Russia

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

The reaction of pyrroloquinoxalintrions with 2-oxindole to give products of addition of the C^3H group of the enol form of 2-oxindole to the 3a carbon atom of pyrroloquinoxalinetriene is described. This reaction proceeds under mild conditions, does not require catalysts or additives and allow us to obtain systems with several pharmacophore fragments, which exhibit various types of biological activity.

Key words: polycarbonyl compounds, 1*H*-pyrrole-2,3-diones, pyrroloquinoxalinetrienes, hetareno[*e*]pyrrole2,3-diones, oxindole.

Нуклеофильные превращения 1*H*-пиррол-2,3-дионов, в том числе гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов, представляют из себя практически применимый метод построения разнообразных конденсированных спиро-, бис- и мостиковых гетероциклических систем [1–3], которые обладают биологической активностью или иными полезными свойствами.

2-Оксиндол является 1,3-*CH,NH*- и 1,3-*CH,OH*-бинуклеофилом одновременно, поэтому реакции пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов, и иных гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с ним представляют интерес, поскольку ранее не изучались, а их исследование интересно в рамках медицинской химии, поскольку фармакофорный фрагмент оксиндола встречается во многих соединениях, проявляющих биологическую активность, в том числе

противораковую, противомикробную, противовоспалительную, анальгезирующую, антиоксидантную [4].

3-Ароил-5-фенилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионы **1a–d** реагируют с 2-оксиндолом **2** в соотношении 1:1 при кипячении и перемешивании в течение 4 часов в абсолютном ацетонитриле, с образованием (*R**)-3-ароил-2-гидрокси-3*a*-[(*R**)-2-оксоиндолин-3-ил]-5-фенилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,4(3*aH*,5*H*)-дионов **3a–d** (схема 1). Выходы соединений **3a–d** высокие, от 65 до 83%. Структура полученных соединений подтверждена методом РСА на примере соединения **3a**.

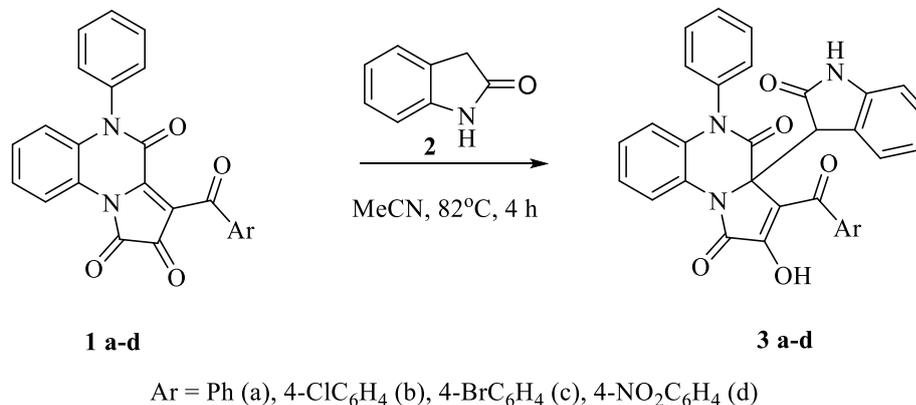


Схема 1.

Исследование выполнено при поддержке правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/174.5 и программы развития научной школы Пермского края «Биологически активные гетероциклы (кафедра органической химии ПГНИУ)».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Машевская И.В., Масливец А.Н. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные стороной [a] с различными гетероциклами и их бензо[b]аналоги изатины: синтез, химические свойства, практическое применение. Пермь: ПГСХА, 2003. 8,8 п.л.
2. Масливец А.Н., Машевская И.В. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы. Пермь: Пермский госуниверситет, 2005. 7,44 п.л.
3. Масливец А.Н., Машевская И.В., Алиев З.Г., Силайчев П.С. Исследование диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа. Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2012. 187 с.
4. Zhou, L.-M., Qu, R.-Y., and Yang G.-F. An overview of spirooxindole as a promising scaffold for novel drug discovery // Expert Opinion on Drug Discovery. 2020. Vol.15, iss.5 P. 603-625.

Об авторах

Топанов Павел Андреевич
аспирант, Институт технической химии УрО
РАН – филиал ФГБУН «Пермского ФИЦ
УрО РАН», 614013, г. Пермь, ул. Академика
Королёва, 3, ассистент, Пермский
государственный национальный

About the authors

Pavel Andreevich Topanov
post-graduate student, 614013, Institute of
Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS,
3, academica Koroleva, Perm, Russia,
topanovpa@yandex.ru

исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
topanovpa@yandex.ru

Машевская Ирина Владимировна
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, [mashevskaya-
irina@mail.ru](mailto:mashevskaya-irina@mail.ru)

Irina Vladimirovna Mashevskaya
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, [mashevskaya-
irina@mail.ru](mailto:mashevskaya-irina@mail.ru)

Дмитриев Максим Викторович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, maxperm@yandex.ru

Maksim Viktorovich Dmitriev
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, maxperm@yandex.ru

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

Andrey Nikolaevich Maslivets
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, koh2@psu.ru

УДК 547.791.8

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2-БИС(1*H*-БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ)ЭТАН-1,2-ДИОЛА И 1,2-БИС(1*H*- БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ)-1,2-ДИХЛОРЕТАНА

Чекулаев М.В., Зарубин Ю.П., Белоусова З.П. ©

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Описываются реакции последовательного превращения бензотриазола в 1,2-бис(1*H*-бензотриазолил)этан-1,2-диол и далее в 1,2-бис(1*H*-бензотриазолил)-1,2-дихлорэтан. Изучаются механизмы реакций с использованием компьютерной программы SCIGRESS Modeling 3.1.4.

Ключевые слова: 1,2-бис(1*H*-бензотриазолил)этан-1,2-диол, 1,2-бис(1*H*-бензотриазолил)-1,2-дихлорэтан, механизмы реакций, компьютерная программа SCIGRESS Modeling 3.1.4.

**STUDY OF THE EDUCATION REACTION MECHANISM
1,2-BIS (1H-BENZOTRIAZOLYL) ETHANE-1,2-DIOL AND 1,2-BIS (1H-
BENZOTRIAZOLYL) -1,2-DICHLOROETHANE**

Mikhail V. Chekulaev, Yury P. Zarubin, Zoya P. Belousova
Samara National Research University, Samara, Russia

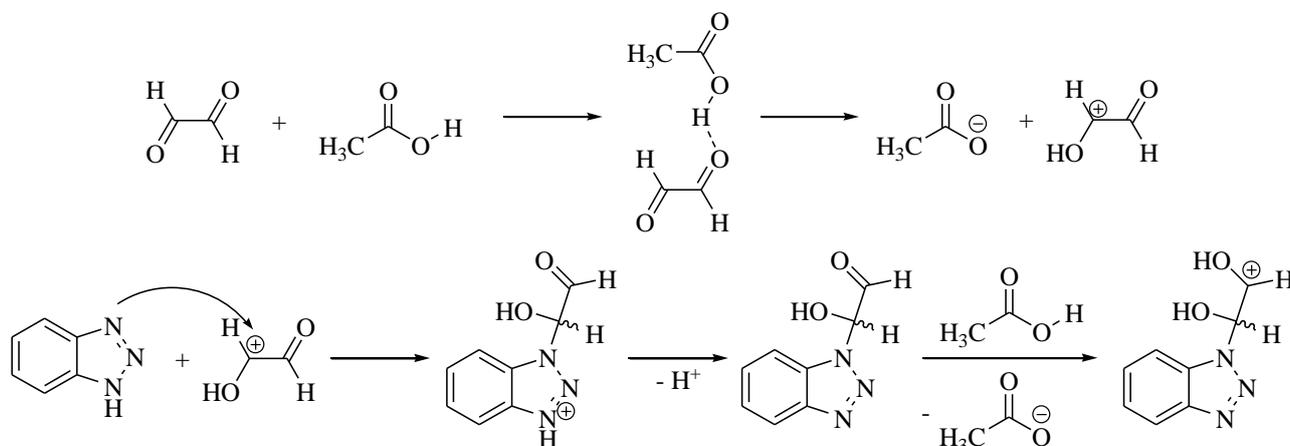
The reactions of successive conversion of benzotriazole to 1,2-bis(1H-benzotriazolyl) ethane-1,2-diol and then to 1,2-bis(1H-benzotriazolyl)-1,2-dichloroethane are described. The reaction mechanisms using computer program SCIGRESS Modeling 3.1.4 are studied.

Key words: 1,2-bis(1H-benzotriazolyl)ethane-1,2-diol, 1,2-bis(1H-benzotriazolyl)-1,2-dichloroethane, reaction mechanisms, SCIGRESS Modeling 3.1.4 computer program.

Многоатомные спирты и их галогенпроизводные, содержащие один или несколько фрагментов гетероциклических соединений, характеризуются высокой реакционной способностью [1–4]. Это дает возможность использовать их в дальнейшем для химической модификации [5]. Одна из проблем, возникающих, при получении производных азотсодержащих гетероциклических соединений, содержащих три и более атомов азота, – принадлежность продукта реакции к определенному изомерному типу [6, 7].

Нами изучено взаимодействие бензотриазола с глиоксалем в присутствии концентрированной уксусной кислоты. Из литературных источников известно об образовании в данном случае 1,2-бис(1H-бензотриазолил)этан-1,2-диола (I) [8]. Однако ранее механизм данной реакции не изучался. Для подтверждения предположения образования I в виде 1H-изомера были использована компьютерная программа SCIGRESS Modeling 3.1.4 [9].

Так как выход 1,2-бис(1H-бензотриазолил)этан-1,2-диола (77,5%) значительно больше суммарного выхода 1,2-бис(2H-бензотриазолил)этан-1,2-диола и 1-(1H-бензотриазолил)-2-(2H-бензотриазолил)этан-1,2-диола, то можно предположить, что электрофильная атака по положению 3 бензотриазола более предпочтительна, чем по положению 2. Для выяснения причины такой стереоселективности реакции было проведено моделирование механизмов осуществлённых химических реакций, представленных на схеме 1.



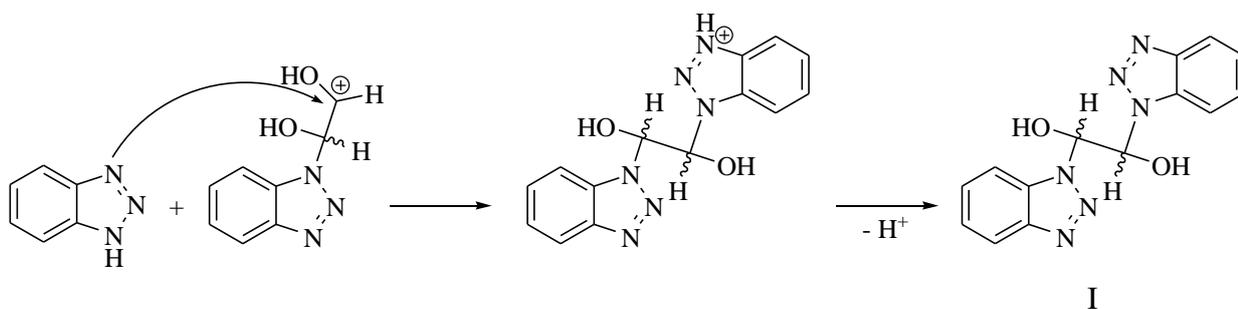


Схема 1.

В молекуле бензотриазола только один атом азота занимает положение 2, а атомы азота в положениях 1 и 3 в ходе таутомерных превращений становятся эквивалентными. Согласно проведенным расчетам в программе SCIGRESS Modeling 3.1.4, электронная плотность более высока на атоме азота в положении 3, чем на атоме азота в положении 2. Это связано с его более эффективным сопряжением с π -электронной системой конденсированного бензольного кольца. По этой причине протонированная молекула глиоксаля будет атаковать именно атом азота по положению 3. Описанный механизм полностью согласуется с условиями проведения реакции и полученным высоким выходом целевого продукта.

На следующем этапе 1,2-бис(1H-бензотриазолил)этан-1,2-диол при взаимодействии с тионилхлоридом был превращен в 1,2-бис(1H-бензотриазолил)-1,2-дихлорэтан (II). Образование 1,2-бис(1H-бензотриазолил)-1,2-дихлорэтана происходит как реакция нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода (схема 2).

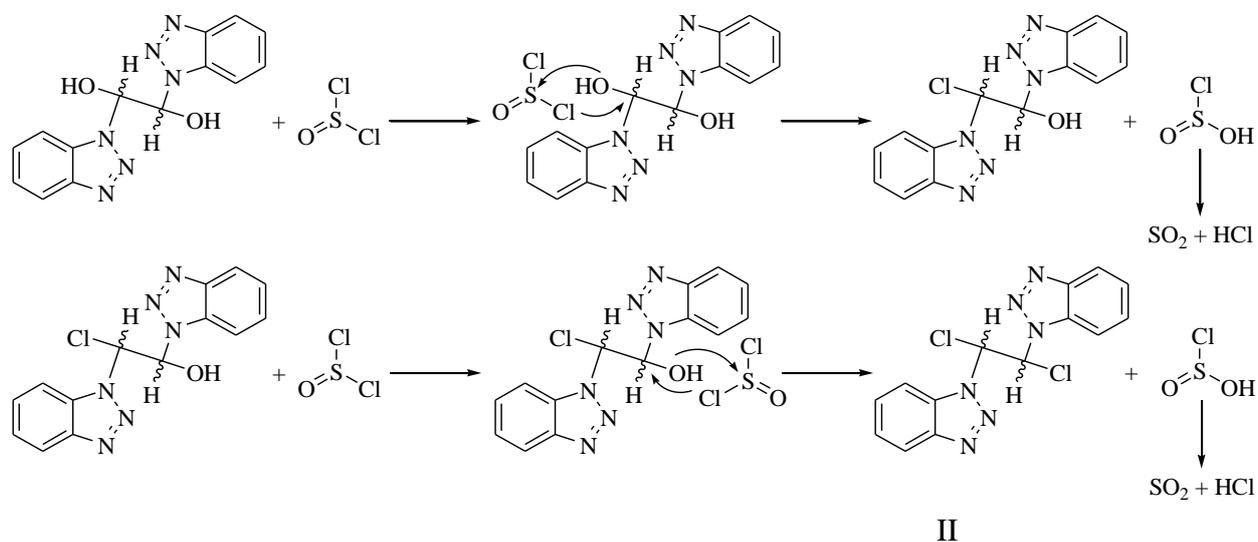


Схема 2.

Реакция протекает практически без побочных процессов, выход целевого продукта на данной стадии составил 89%. Он образуется в виде трех пространственных изомеров – эритро-, treo- и мезо-форм, так как наборы заместителей при каждом из двух асимметрических атомов углерода одинаковы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс для университетов и химических вузов. В 4 томах, т. 1. М.: Лаборатория знаний, 2020. 458 с.
2. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс для университетов и химических вузов. В 4 томах, т. 2. М.: Лаборатория знаний, 2020. 539 с.
3. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс для университетов и химических вузов. В 4 томах, т. 3. М.: Лаборатория знаний, 2020. 550 с.
4. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс для университетов и химических вузов. В 4 томах, т. 4. М.: Лаборатория знаний, 2020. 511 с.
5. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Учебник. М.: Лань, 2018. 848 с.
6. Миронович Л. Гетероциклические соединения с тремя и более гетероатомами, СПб.: Лань, 2017. 208 с.
7. Urbanski M. Substituted benzimidazole-, benzotriazole-, and benzimidazolone-O-glucosides». 2006 // US Pat. 7,094,764.
8. Katritzky A.R., Fan W.-Q. Preparation, Characterization and Reactions of Novel Vicinal Dibenzotriazol-1-yl Derivatives of Benzotriazole and Glyoxal // J. Heterocyclic Chem. 1990. V. 27. P. 1543–1547.
9. SCIGRESS Modeling 3.1.4 for Windows. Fujitsu Software, Inc. 2013. URL: <https://fqs.pl/chemia/produkty/scigress> (дата обращения: 04.06.2020).

Об авторах

About the authors

Чекулаев Михаил Владимирович
студент, Самарский национальный
исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д.
34, checkulaew.m@yandex.ru

Mikhail Vladimirovich Chekulaev
student, 443086, Samara National Research
University, 34, Moskovskoe shosse, Samara,
Samara region, Russia,
checkulaew.m@yandex.ru

Зарубин Юрий Павлович
кандидат химических наук, доцент,
Самарский национальный исследовательский
университет, 443086, г. Самара, ул.
Московское шоссе, д. 34, yupzarubin@mail.ru

Yury Pavlovich Zarubin
candidate of chemical sciences, associate
professor, 443086, Samara National Research
University, 34, Moskovskoe shosse, Samara,
Samara region, Russia, yupzarubin@mail.ru

Белоусова Зоя Петровна
доктор химических наук, профессор,
Самарский национальный исследовательский
университет, 443086, г. Самара, ул.
Московское шоссе, д. 34, zbelousova@mail.ru

Zoya Petrovna Belousova
doctor of chemical sciences, professor, 443086,
Samara National Research University, 34,
Moskovskoe shosse, Samara, Samara region,
Russia, zbelousova@mail.ru

НОВЫЕ 1-ГЕТАРИЛ-2-(4-АМИНОФЕНИЛ)ДИАЗЕНЫ: СИНТЕЗ, ДАЛЬНЕЙШАЯ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

Чикунова И.В.¹, Шкляева Е.В.¹, Абашев Г.Г.^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

²Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

Представлен синтез новых 1-гетарил-2-(4-аминофенил)дiazенов, включающих такие карбо- и гетероциклические циклы как 2,3,5,6-тетрафторанилин, тиофен Гевальда, 2-амино-4,6-дизамещенный пиримидин. Конденсацией полученных 1-гетарил-2-(4-аминофенил)дiazенов с 1,4-ди(2-тиенил)бутандионом-1,4 получена серия 1-гетарил-2-[(4-[(2,5-дителинил)-1*H*-пиррол-1-ил]фенил)дiazенов - хромофоров D-[π]-D' типа.

Ключевые слова: 2,5-ди(тиофен-2-ил)пиррол, тиофен Гевальда, 2,3,5,6-тетрафторанилин, 2-амино-4,6-дизамещенные пиримидин, diaзотирование, азосочетание.

THE NOVEL 1-HETARYL-2-(4-AMINOPHENYL)DIAZENES: SYNTHESIS, FURTHER CHEMICAL MODIFICATION

Irina V. Chikunova¹, Elena V. Shklyayeva¹, Georgii G. Abashev^{1,2}

¹Perm State University, Perm, Russia;

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

Here, we present the synthesis of new 1-hetaryl-2-(4-aminophenyl)diazenes which include such carbo- and heterocycles as 2,3,5,6-tetrafluoroaniline, Gewald thiophene, 2-amino-4,6-disubstituted pyrimidine. Condensation of thus prepared 1-hetaryl-2-(4-aminophenyl)diazenes has given rise to a series of hetaryl-2 -[(4 -[(2,5-dithienyl) -1*H*-pyrrol-1-yl] phenyl)diazenes - chromophores of D-[π]-D' type.

Key words: 2,5-di(thiophen-2-yl)pyrrole, Gewald thiophene, 2-amino-4,6-disubstituted pyrimidine, diazotization, azocoupling.

Известно, что появление в структуре хромофора любого типа (D-A, D-π-A, и др.) такого гетероциклического фрагмента, как N-замещенный 2,5-ди(тиофен-2-ил)пиррол (SNS), придает этому хромофору ряд интересных свойств из-за присущего 2,5-ди(тиофен-2-ил)пирролам низкого потенциала окисления и, как следствие, легкого химического и электрохимического окисления. К преимуществам соединений, включающих электрононасыщенный SNS блок, относятся низкое значение ширины запрещенной зоны, высокая электропроводность, легкая модификация структуры через N-положение пиррола, высокая химическая и термическая стабильность, хорошие пленкообразующие, фотохимические и электрохромные свойства, простой метод синтеза и настройки НОМО и

LUMO энергетических уровней. Электрохимические свойства N-замещенных 2,5-ди(тиофен-2-ил)пирролов освещены достаточно широко, полученные на их основе соединения используются в качестве органических полупроводников, датчиков, светоизлучающих диодов в составе солнечных батарей, органических тонкопленочных (полевых) транзисторов. В то же время эти соединения привлекли большое внимание как объекты, представляющие интерес для разработки электрохромных материалов благодаря их способности быстрого переключения цветов, стабильности многократного переключения, широкому цветовому спектру и способности точно настраивать ширину запрещенной зоны, изменяя химическую структуру [1-4].

С другой стороны, азобензол является сильным хромофорным звеном, перспективным в качестве фрагмента структуры материалов, характер свойств которых разработан на молекулярном уровне (ММ) и используемых для обратимого хранения данных на основе молекулярной переориентации, обладающим высокой оптической силой в области УФ-видимого излучения [5]. Включение азо-линкеров в π -сопряженные системы позволяет улучшить такие свойства хромофора, как нелинейная оптическая активность и подвижность электронов [6]. Включение в π -сопряженную структуру донорно-замещенных производных пиридина, в которых электронодонорная группа связана напрямую или через π -спейсер с центральным пиридиновым ядром, приводит к соединениям, которые как правило, свойственна интенсивная сольватохромная флуоресценция и двухфотонное поглощение [7]. Принимая во внимание вышеупомянутые факты, мы предположили, что синтез SNS-содержащих хромофоров общей структуры SNS-C₆H₄-N=N-Ar, включающих такие ароматические фрагменты, такие как тиофен Гевальда, 2,3,5,6-тетрафторанилин, 2-амино-4,6-дизамещенные пиридины, является интересным и перспективным. В результате нами синтезированы шесть хромофоров 1-гетарил-2-(4-аминофенил)диазены **2a-f** (схема 1). Впоследствии эти соединения преобразованы в 1-гетарил-2-[(4-[(2,5-дителинил)-1H-пиррол-1-ил]фенил)диазены **3a-f**, относящиеся к хромофорам D-[π]-D' типа [8-9].

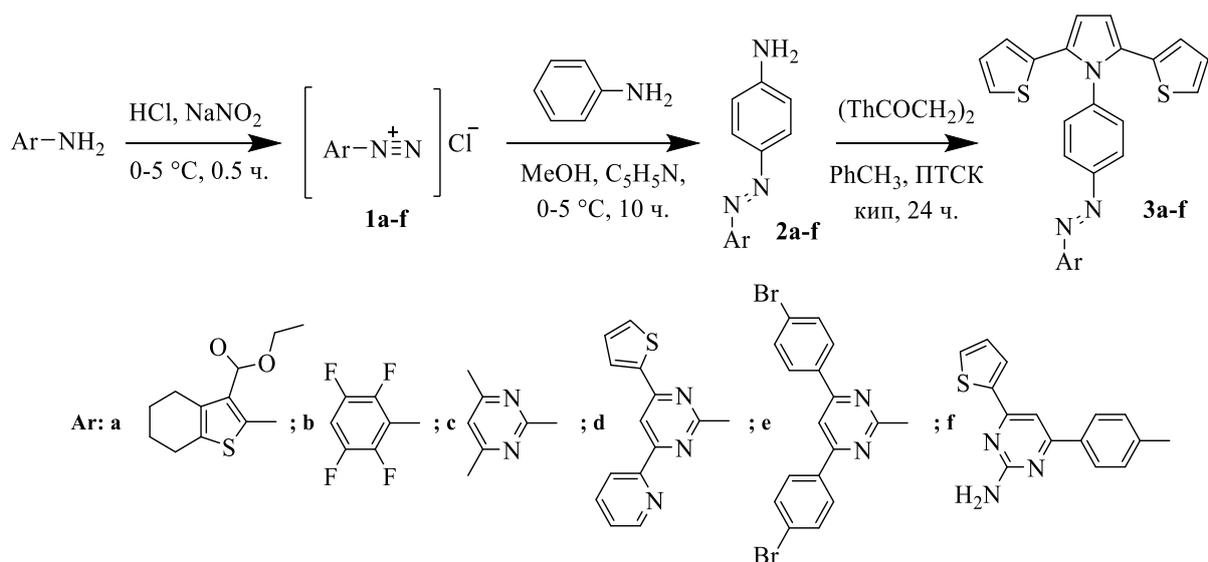


Схема 1.

Целевые продукты 1-гетарил-2-(4-аминофенил)диазены **2a-f** и 1-гетарил-2-[(4-[(2,5-дителинил)-1H-пиррол-1-ил]фенил)диазены **3a-f** очищали колоночной хроматографией, элюент CH₂Cl₂: гексан (1:1), хромофоры представляли медленно кристаллизующиеся массы красного цвета с выходами от 40-60 %.

Для конечных хромофоров **3a-f** и промежуточных соединений **2a-f** начато исследование оптических свойств. Получены УФ-спектры поглощения и флуоресценции соединений **2a** и **3a** (Рис.1); на основе определённых значений красной границы области поглощения (λ_{onset}), определены значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}): $\lambda_{onset} = 508$ (**2a**), 525 нм (**3a**); $E_g^{opt} = 2.44$ (**2a**), 2.36 эВ(**3a**).

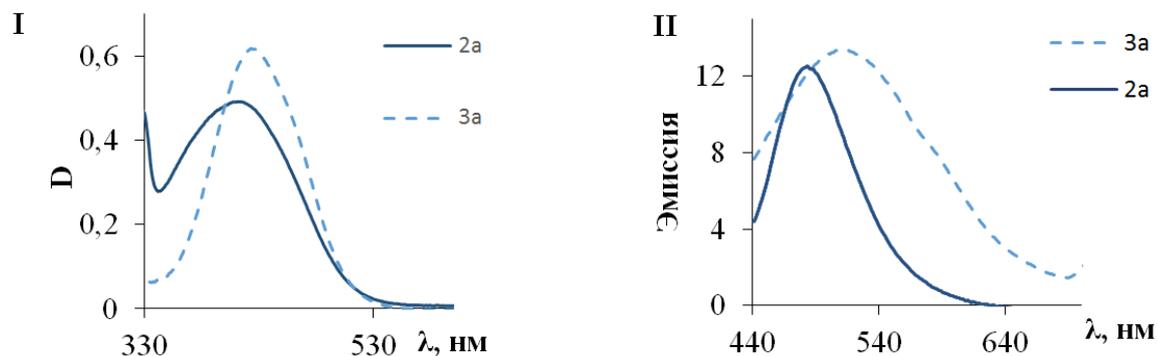


Рис. 1. Спектры поглощения (I) и флуоресценции (II) хромофоров **2a**, **3a**:
 $CHCl_3$, $C = 2 \cdot 10^{-5} M$

Следует отметить, что растворы хромофоров **2a** и **3a** обладают достаточно широким диапазоном поглощения, захватывая видимую область спектра 220-600 нм, кроме того, им присущи высокие значения сдвигов Стокса: 81 (**2a**), 78 нм (**3a**).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проект № 19-43-590014 урал_a)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Абашев Г.Г., Бушуева А.Ю., Шкляева Е.В. N-Замещенные 2,5-ди(2-тиенил)пирролы: применение, получение, свойства и электрохимическая полимеризация // Химия гетероциклических соединений. 2011. N 2. С. 167.
2. Chang K.H., Wang H. P., Wu T.Y., Sun I.W. Optical and electrochromic characterizations of four 2,5-dithienylpyrrole-based conducting polymer films // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 119. P. 225-235.
3. Tamilavan V., LI Y., Song M., Kim C.H., Jin S.H., Hyun M. H. Synthesis and Characterization of Indenofluorene-Based Copolymers Containing 2,5-Bis(2-thienyl)-N-arylpyrrole for Bulk Heterojunction Solar Cells and Polymer Light-Emitting Diodes // Polymer Science, Series A: Polymer Chemistry. 2014. Vol. 48, iss. 14. P. 3169-3177.
4. Tamilavan V., Song M., Jin S.H., Hyun M. H. Synthesis of New Broad Absorption Low Band Gap Random Copolymers for Bulk Heterojunction Solar Cell Applications // Macromolecular Research. 2013. Vol. 21, iss. 4. P. 406-413.
5. Pedersen T.G., Johansen P.M., Pedersen H.C. Characterization of azobenzene chromophores for reversible optical data storage: Molecular quantum calculations // J. of Optics A Pure and Applied Optics. 2000. Vol. 2, iss. 4. P. 272-2788.

6. Burės F. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules // RSC Advances. 2014. Vol. 4. P. 58826-58851.
7. Gunbas G., Toppare L. Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives-highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations // Chemical Communications. 2012. Vol. 48, iss.8. P. 1083-1101.
8. Походьло Н. Т., Шийка О. Я., Обушак Н. Д. 2-амино-3-этоксикарбонитрилтиофены в синтезе изомерных тиенопиридинов // Химия гетероциклических соединений. 2014. N. 12. С. 1900-1907.
9. Varis S., Ak M., Tanyeli C., Akhmedov I.M., Toppare L. Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic device // Solid State Sciences. 2006. Vol. 8, iss. 12. P. 1477-1483.

Об авторах

Чикунова Ирина Вячеславовна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ir_chikunova@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614990, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
EV_Shklayeva@mail.ru

Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614097, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, Институт
технической химии УрО РАН, 614013, г.
Пермь, ул. Академика Королева, 3а,
gabashev@psu.ru

About the authors

Irina Vyacheslavovna Chikunova
master, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, ir_chikunova@mail.ru

Elena Viktorovna Shklyayeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614990, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
EV_Shklayeva@mail.ru

Georgii Georgievich Abashev
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614097, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, Institute of Technical
Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ural
Branch, 3а, Academician Korolev, 614013,
Perm, Russia gabashev@psu.ru

Научное издание

Современные аспекты химии

Материалы VII молодежной школы-конференции

Издается в авторской редакции
Компьютерная верстка: *Л. О. Шавлидзе, Д. И. Антонов*

Объем данных 9,12 Мб
Подписано к использованию 15.09.2020

Размещено в открытом доступе
на сайте www.psu.ru
в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр
Пермского государственного
национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15