

ПЕРМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Материалы VIII молодежной
школы-конференции



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Материалы VIII молодежной школы-конференции



Пермь 2021

УДК 54
ББК 24
С568

Современные аспекты химии [Электронный ресурс] : материалы VIII молодежной школы-конференции / отв. за вып. Д. И. Антонов, Л. О. Шавлидзе ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2021. – 8,39 Мб ; 171 с. – Режим доступа: www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/sovr_aspekty_himii-2021.pdf. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3674-7

В сборнике представлены материалы молодежной школы-конференции, проводившейся с 13 по 15 мая 2021 года. Тематика сборника охватывает широкий спектр актуальных исследований в области аналитической, неорганической, органической химии, химической технологии и фармацевтической химии.

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

УДК 54
ББК 24

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

ISBN 978-5-7944-3674-7

© ПГНИУ, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Секция АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ N-(2-ЭТИЛГЕКСАНОИЛ)-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II), Co(II), Ni(II) <i>Армянинова Е.Д., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.</i>	6
РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА АНТИПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА В ЭКСТРАКЦИИ МАКРОКОЛИЧЕСТВ САМАРИЯ (III) <i>Беляева П.С., Дегтев М.И., Кнутов Д.С., Мельников П.В.</i>	10
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ОЧАНКИ ЛЕКАРСТВЕННОЙ (EURHRASIA OFFICINALIS), КУЛЬТИВИРУЕМОЙ НА ТЕРРИТОРИИ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Близняк О.В., Бостанова Э.А., Уранова В.В.</i>	14
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) С ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНО-АЦЕТОНОВОМ РАСТВОРЕ <i>Булатова А.Г., Аликина Е.Н.</i>	18
ОЦЕНКА ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРИН, ЕГО ПРОИЗВОДНОЕ, ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ НА ПРИМЕРЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ (II), ЦИНКА (II) И МЕДИ (I, II) <i>Галиева Л.А., Дегтев М.И.</i>	21
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАЗИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ²⁶ <i>Галкин Д.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г.</i>	26
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАГЕНТА «ФМ-1» <i>Гиниятуллина Е.А., Юминова А.А., Чеканова Л.Г.</i>	31
ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ НАХОДОК <i>Иванов П. А., Мокрушин И. Г., Красновских М. П., Саранулов А.Н., Смертин А.Р.</i>	35
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕАГЕНТА «ФМ-1» НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ Y(III) <i>Кариева Л.М., Юминова А.А., Чеканова Л.Г.</i>	39
ЭКСТРАКЦИЯ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АНТИПИРИНА <i>Контиев А.Д., Юминова А.А., Максимов А.С.</i>	43
ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ (VII) В СИСТЕМЕ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ <i>Кузалбаева В.П., Юминова А.А., Максимов А.С.</i>	46
ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ САМАРИЯ (III) АНИОНОГЕННЫМ ПАВ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ <i>Наговицын Р.Р., Денисова С.А., Заболотных С.А.</i>	50
ПРЕПАРАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1,2-ДИНЕОПЕНТАНОИЛГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II) И Co(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ <i>Салтыкова М.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г., Павлов П.Т.</i>	55
ЭКСТРАКЦИЯ СУЛЬФАТА МАГНИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – БЕНЗОЙНАЯ (САЛИЦИЛОВАЯ) КИСЛОТА – СУЛЬФАТ МАГНИЯ – СЕРНАЯ (ХЛОРОВОДОРОДНАЯ) КИСЛОТА – ВОДА <i>Сахарова М.В., Аликина Е.Н.</i>	59

ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ Sc(III) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД НАТРИЯ – ВОДА <i>Стариченко И.А., Дёгтев М.И., Мельников П.В.</i>	63
ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ГЕКСИЛДИАНТИПИРИЛМЕТАН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – СОЛЯНАЯ КИСЛОТА <i>Шеметюк М.А., Дегтев М.И., Кнутов Д.С.</i>	67

Секция ФИЗИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВЛИЯНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКА КРЕМНЕОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ НА СОДЕРЖАНИЕ В СОСТАВЕ ГИБРИДНОГО ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА ИОДИДА СЕРЕБРА <i>Аверкина А.С., Вальцифер В.А.</i>	72
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ <i>Боровкова Ж.А., Шавкунов С.П., Чернов Д.В.</i>	75
ВЛИЯНИЕ АЦЕТАТ-ИОНОВ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО ОБРАЗЦА В ВОДНЫХ СРЕДАХ <i>Возмищева К.Д., Шавкунов С.П., Чернов Д.В.</i>	79
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ТИПА «ЯДРО – ЗАЩИТНАЯ ОБОЛОЧКА» <i>Воронина Н.С., Нечаев А.И., Стрельников В.Н.</i>	84
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ СОЛИНГ <i>Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б.</i>	87
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА <i>Корнилицина Е.В., Лебедева Е.А., Астафьева С.А.</i>	90
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ C₂H₄(NH₂)₂-COCL₂-H₂O ПРИ 25°C <i>Котегова Д.М., Байбародских Д.В.</i>	94
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ <i>Кузнецова А.О., Шавкунов С.П., Чернов Д.В.</i>	97
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЗОЛОЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ <i>Лисина С.С., Ходырева Ю.Ю., Петухов И.В.</i>	101
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ БОРИРОВАНИЯ СТАЛИ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМОГО ПОКРЫТИЯ <i>Метляков А.Д., Браун С.М.</i>	105
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ <i>Мясников Д.А., Ракитянская И.Л., Потураев П.С.</i>	110
ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ДИФФУЗИОННЫМ И ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДАМИ <i>Надольский Д.С., Докучаев А.Г., Медведева Н.А.</i>	113
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА AZ31 В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ <i>Норова А.А., Потураев П.С., Медведева Н.А.</i>	117

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РКУП И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА AZ31	
<i>Потураев П.С., Норова А.А., Мясников Д.А., Медведева Н.А.</i>	120
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА НА ПРОЦЕСС ТЕРМОЛИЗА ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ	
<i>Савастьянова М.А., Ухин К.О., Вальцифер В.А.</i>	125
Секция ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С ХАЛКОНАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОГО ИЛИ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ИЛИ <i>o</i>-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНА	
<i>Байбародских Д.В., Никифорова Е.А., Зверев Д.П., Кусакина Е.В., Махмудов Р.Р., Кириллов Н.Ф.</i>	129
ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ПОЛЫНИ ОБЫКНОВЕННОЙ (<i>ARTEMISIA VULGARIS</i>)	
<i>Близняк О.В., Магомедова З.Р., Кравченко В.А., Гагуева З.А., Уранова В.В.</i>	134
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТОВ С ЦИНКОМ И 4-АРИЛМЕТИЛИДЕН-5-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-2,4-ДИГИДРО-3Н-ПИРАЗОЛ-3-ОНАМИ	
<i>Вербицкая Т.Д., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф.</i>	138
РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛИСТЬЯХ <i>CIRSIIUM HETEROPHYLLUM</i>	
<i>Воронина Е.В., Касьянов З.В., Ельчищева Ю.Б., Дмитриев М.В.</i>	141
ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКОСШИТОГО АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА	
<i>Двойников Д.С., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.</i>	147
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРИМЕНЕНИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<i>Дьяченко Г.В., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.</i>	150
НОВЫЕ ХРОМОФОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ 2-ХЛОРИМИДАЗО[1,2-<i>A</i>]ПИРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
<i>Ермолов Д. А., Чухланцева А.Н., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г.</i>	154
ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОБРАЗЦОВ ЭВКАЛИПТА ЛИСТЬЕВ МАСЛА ЭФИРНОГО, РЕАЛИЗУЕМЫХ ЧЕРЕЗ АПТЕЧНУЮ СЕТЬ	
<i>Касьянов З.В., Люст Е.Н.</i>	158
НОВЫЕ ХИНОФТАЛОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 2,4-ДИМЕТИЛХИНОЛИНА И 2,3-ДИМЕТИЛХИНОКСАЛИНА, СОДЕРЖАЩИЕ π-СОПРЯЖЕННЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	
<i>Ожгихина А.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г.</i>	161
ПОЛУЧЕНИЕ ТРИС(ПЕРФТОРЭТИЛ)ТРИФТОРФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ <i>p</i>-ЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	
<i>Пермяков П.А., Красновских М. П., Мокрушин И.Г., Пинегина О.А.</i>	165
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРРОЛО[2,1-<i>c</i>][1,4]ОКСАЗИН-1,6,7-ТРИОНОВ С ТИОБЕНЗАМИДОМ	
<i>Санникова А.С., Третьяков Н.А., Масливец А.Н.</i>	168

Секция АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭКСПЕРТИЗЫ

УДК 547-386 + 54-412.2

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ N-(2-ЭТИЛГЕКСАНОИЛ)-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II), Co(II), Ni(II)

Армянинова Е.Д., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучены реакции комплексообразования N-(2-этилгексаноил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (ЭСГ) с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II) в аммиачных средах. Доказана природа образующихся комплексных соединений ионов цветных металлов с реагентом. Найдены оптимальные условия комплексообразования ионов металлов с реагентом. Методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования определены молярные соотношения [Me(II)]:[ЭСГ].

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

STUDY OF COMPLEX FORMATION REACTIONS N-(2-ETHYLHEXANOYL)-N'-(2-NAPHTHYLSULFONYL)HYDRAZINE WITH Cu(II), Co(II), Ni(II) IONS

Ekaterina D. Armianinova, Yuliya B. Elchishcheva, Peter T. Pavlov

¹Perm State University, Perm, Russia

The complexation reactions of N-(2-ethylhexanoyl)-N'-(2-naphthylsulfonyl)hydrazine (ESH) with Cu (II), Co (II), Ni (II) ions in ammonia media have been studied. The nature of the resulting complex compounds of non-ferrous metal ions with the reagent has been proven. The optimal conditions for the complexation of metal ions with the reagent have been found. The molar ratios [Me (II)]: [ESG] were determined by saturation, equilibrium shift and conductometric titration.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; complexation; non-ferrous metals; organic ligands.

При поиске эффективных реагентов для концентрирования металлоионов большой интерес представляют собой хелатообразующие лиганды, способные образовывать малорастворимые комплексы [1]. Ацилсульфонилгидразины (АСГ) проявили себя как перспективные реагенты в процессах флотации [2, 3].

Для улучшения таких аналитических характеристик, как степень извлечения ионов металлов, чувствительность определения, интервал pH комплексообразования, а также увеличение гидрофобизации реагентов-собираателей авторами работ были исследованы N-(ацил, арил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразины общей формулой RC(O)NHNHSO₂C₁₀H₇, где R = C₅H₁₁; C₁₂H₂₅; C₁₄H₂₉; и C₆H₅(OH). На практике реагенты проявили хорошие

поверхностно-активные свойства, а также зарекомендовали себя как эффективные флотационные реагенты [4].

Поэтому для дополнения нафтильного ряда АСГ новым по структуре реагентом целью настоящей работы было изучить закономерности комплексообразования N-(2-этилгексаноил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (ЭСГ) с ионами цветных металлов.

Реакции комплексообразования ионов металлов с ЭСГ в аммиачной среде происходят с образованием малорастворимых осадков комплексов: в случае Cu(II) – изумрудно-зеленого цвета, Co(II) – розово-фиолетового цвета, Ni(II) – бледно-зеленого цвета. Природу образующихся комплексных соединений ионов металлов с реагентом доказывали экстракцией комплекса в органическую фазу (толуол). Далее проводили реэкстракцию 1 моль/л раствором H₂SO₄. Содержание ионов металлов в органической и водной фазах определяли комплексонометрическим титрованием [5]. Степень извлечения (выше 90%) подтверждает образование комплексных соединений ЭСГ с ионами металлов.

Комплексообразование ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с реагентом в аммиачных средах в зависимости от pH среды изучали методом осаждения при соотношении [Me(II)]:[ЭСГ]=1:2. Концентрации ионов металлов после осаждения в фильтрате определяли атомно-эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой. Ионы Cu(II) извлекаются в достаточно широком интервале pH 4–12; Co(II) – 8–12; Ni(II) – 9–11 (рисунок 1). В случае извлечения ионов Co(II) и Ni(II) степень осаждения при pH > 11 понижается, так как в этом случае проявляется сильное влияние ионов NH₄⁺ и как следствие образование аммиачных комплексов.

Экспериментально было доказано время формирования осадков комплексных соединений, которое составило 5-10 минут.

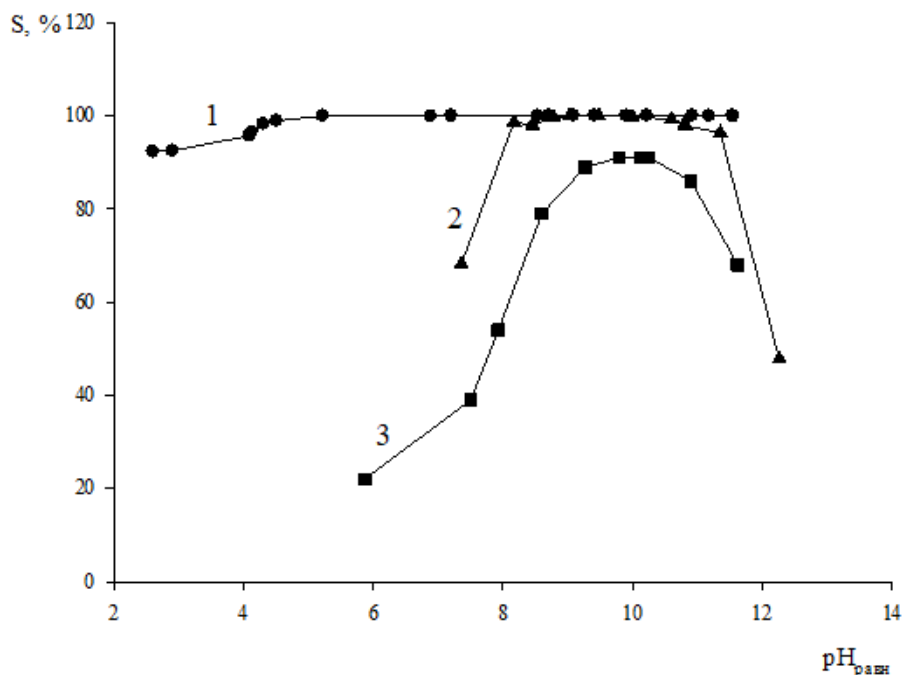


Рис. 1. Влияние pH_{равн} раствора на степень осаждения (S, %) ионов металлов ЭСГ
1-C_{Cu(II)} - 57,9 мг/л; 2-C_{Co(II)} - 71,29 мг/л; 3-C_{Ni(II)} - 66,04 мг/л.

Молярные соотношения [Me(II)]:[ЭСГ] определяли методом насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» (рисунок 2). Для подтверждения результатов исследования обрабатывали кривую насыщения по методу сдвига равновесий (рисунок 3). А также проводили кондуктометрическое титрование при различных соотношениях [C₂H₅OH]:[H₂O]

(рисунок 3, 4). Исследования показали, что в растворах комплексных соединений наблюдаются соотношения $[M(II)]:[ЭСГ] = 1:1$ и $1:2$.

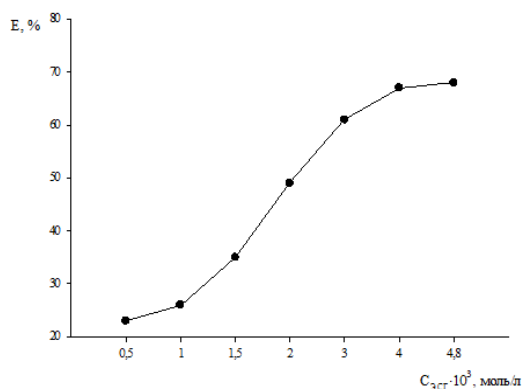


Рис. 2. Влияние концентрации ЭСГ на степень извлечения $Ni(II)$ (E, %); $C_{исх}(Ni(II)) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда; $pH=10,6$.

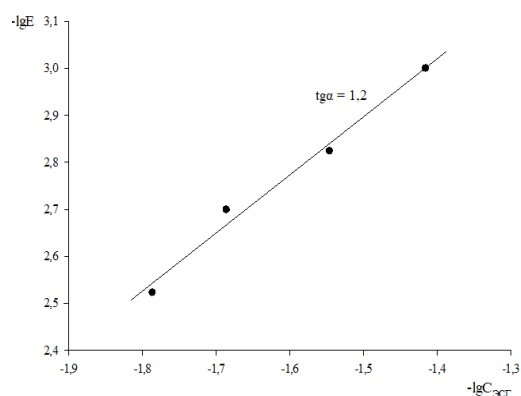


Рис. 3. Обработка кривой насыщения по методу сдвига равновесий; $C_{Ni(II)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; аммиачная среда; $pH=10,6$.

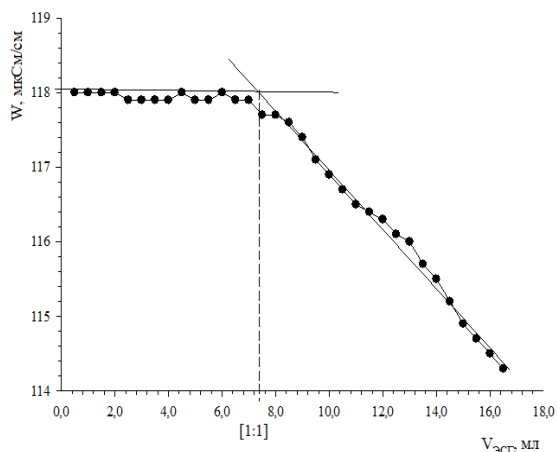


Рис. 4. Кондуктометрическое титрование аммиачных комплексов $Co(II)$ раствором ЭСГ; $C_{исх}(Co(II)) = C_{ЭСГ} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{Co(II)} = 5$ мл; $V_o = 60$ мл ($EtOH:H_2O = 2:1$).

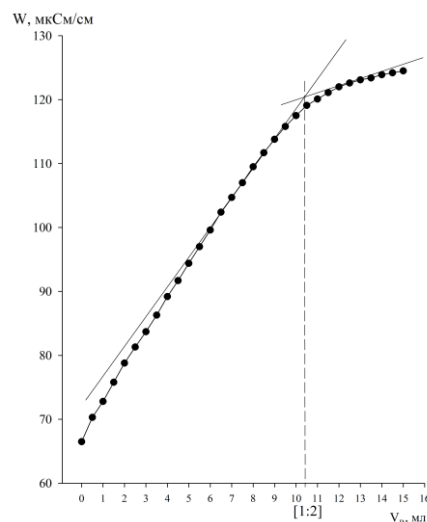


Рис. 5. Кондуктометрическое титрование аммиачных комплексов $Cu(II)$ раствором ЭСГ; $C_{исх}(Cu(II)) = C_{ЭСГ} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{Cu(II)} = 5$ мл; $V_o = 60$ мл ($EtOH:H_2O = 2:1$).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34–41.
2. Чеканова Л.Г. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуол-сульфонил)гидразинами / Л.Г. Чеканова, А.В. Радусhev, О.А. Воронкова., Е.В. Байгачева, Ю.В. Алехина // Химическая технология. 2011. № 12. С. 754–759.

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. Ельчищева Ю.Б., Шалагинова П.А., Максимов А.С. Физико-химические и комплексообразующие свойства N-тридеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина // Вода: химия и экология. 2019. №7-9. С. 116–122.
5. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. 360 с.

Об авторах

About the authors

Армянинова Екатерина Денисовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, chemistbazalt@gmail.com

Ekaterina Denisovna Armianinova
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
chemistbazalt@gmail.com

Ельчищева Юлия Борисовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

Yulia Borisovna Elchischeva
PhD in Chemistry, Associate professor, 614068,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, analitik1973@mail.ru

Павлов Петр Тимофеевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, pavlovpt@mail.ru

Pyotr Timofeevich Pavlov
PhD in Chemistry, Associate professor, 614068,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, pavlovpt@mail.ru

РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА АНТИПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА В ЭКСТРАКЦИИ МАКРОКОЛИЧЕСТВ САМАРИЯ (III)

Беляева П.С., Дегтев М.И., Кнутов Д.С., Мельников П.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована экстракция нитрата самария (III) в расслаивающейся системе антипирин – бензойная кислота – азотная кислота – нитрат-натрия - вода. Найдены оптимальные условия извлечения макроколичеств самария (III) в расслаивающейся системе. Установлено, что максимальная степень извлечения катионов самария (III) 65% достигается при концентрации ионов водорода равной 0,015 моль/л, и при этом необходимо в расслаивающуюся систему вводить неорганический высаливатель нитрат натрия в концентрации 2 моль/л. В то же время если нейтрализовать исходную концентрацию ионов водорода до pH=3-4 раствором 0,1 моль/л NaOH и добавить 1 мл уротропинового буферного раствора с pH=5, то степень извлечения самария становится количественной.

Ключевые слова: антипирин, бензойная кислота, нитрат самария (III), расслаивающесся система, неорганический высаливатель, нитрат натрия, экстракция.

EXFOLIATING SYSTEM ASPIRIN-BENZOIC ACID-WATER IN THE EXTRACTION OF SAMARIA OIL (III)

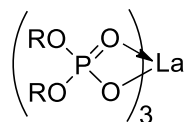
Polina S. Belyaeva, Mikhail I. Degtev, Dmitriy S. Knutov, Pavel V. Melnikov
Perm State University, Perm, Russia

The extraction of samarium (III) nitrate in a delaminating system of antipyrine – benzoic acid – nitric acid - water was investigated. Optimal conditions for the extraction of macro-quantities of samarium (III) in a delaminating system are found. It is established that the maximum degree of extraction of samarium (III) cations of 65% is achieved at a concentration of hydrogen ions equal to 0.015 mol/l, and it is necessary to introduce an inorganic salting agent sodium nitrate at a concentration of 2 mol/l into the delaminating system. At the same time, if the initial concentration of hydrogen ions is neutralized to pH=3-4 with a solution of 0.1 mol/l NaOH and 1 ml of urotropin buffer solution with pH=5 is added, the degree of samarium recovery becomes quantitative.

Key words: antipyrine, benzoic acid, samarium (III) nitrate, delaminating system, inorganic salting agent, sodium nitrate, extraction.

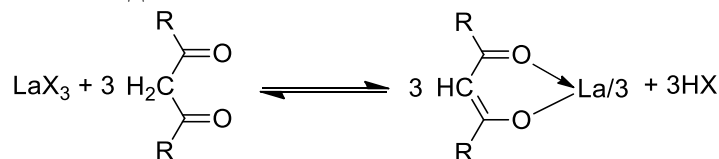
Представленная работа является продолжением исследования по экстракции макроколичеств ионов металлов в расслаивающейся системе антипирин (АП) – бензойная кислота (БК) – HNO₃ – H₂O. В качестве объекта исследований был выбран самарий (III) – редкоземельный элемент, входящий в цериевую подгруппу. Самарий, как и другие 3-х зарядные катионы этой подгруппы, не образуют металлкомплексных анионов [1,3]. Экстракция самария, как правило, осуществляется β-дикетонами, кислыми эфирами алкилфосфорных кислот, трибутилфосфатом и его аналогами [1-3]. В качестве примера можно ацетилацетон, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), трибутилфосфат (ТБФ).

Строение диалкилфосфатов РЗЭ, в том числе самария, представлено в виде [2,3]:



Растворимость таких диалкилфосфатов в воде уменьшается с повышением атомного номера РЗЭ и увеличением длины углеводородной цепи в радикале кислоты. Устойчивость комплексов увеличивается от La к Lu. Растворимость дибутилфосфатов РЗЭ в органических растворителях ниже, чем в воде, и различна в разных растворителях. Если в неводный растворитель ввести дибутилфосфорную кислоту, то растворимость дибутилфосфатов РЗЭ повышается, что объясняется образованием соединений $\text{Me}(\text{HA}_2)_3(\text{Me}-\text{PЗЭ})$.

РЗЭ экстрагируются диалкилфосфорными кислотами с высоким коэффициентным распределением. Экстракция РЗЭ нейтральными эфирами фосфорсодержащих кислот также применяется достаточно широко, например экстрагентом - ТБФ $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, образующий с РЗЭ сольваты $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ при экстракции из растворов $\text{HNO}_3 < 7$ моль/л. И, наконец, β -дикетоны образуют с РЗЭ соединения по схеме:



Для экстракционного разделения РЗЭ представляют комплексные соединения с теноилтрифторацетоном (НТТА). При экстракции НТТА в органический растворитель переходят сольватированные комплексы $\text{Ln}(\text{ТТА})_3\text{S}_x$, где S- молекула нейтрального фосфорорганического соединения. Экстракционная способность таких соединений резко повышается. Это связано с образованием прочных смешанных комплексов [3]. И, все-таки, одним из реагентов, широко применяемым для разделения РЗЭ в промышленных масштабах, является ТБФ $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ [3].

В данной работе исследована возможность извлечения макроколичеств самария (III) из водных расслаивающихся систем антипирин (АП) – бензойная кислота (БК) – HNO_3 – неорганический высаливатель. АП- слабое основание [4] и является нейтральным реагентом, образующим комплексы внедрения при $\text{C}(\text{H})^+ \leq 0,01$ моль/л. БК- слабая кислота с константой ионизации $6,2 \cdot 10^{-5}$ ($\text{pK}_a=4,21$) [5] и невысокой растворимостью в воде 0,21 г в 100 весовых частях [6]. Ранее было показано [7], что водные растворы, содержащие АП и БК при определенной их концентрации и соотношении, образуют расслаивание и небольшая по объему 1,0-1,15 мл органическая фаза (ОФ) извлекает макроколичества железа (III) и висмута(III). Фазаобразователем является нейтральная соль бензоат антипириния $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{HO})\text{АП}$.

В работе использовали следующие концентрации основных компонентов, моль/л: АП=0,15-0,2; БК=0,3; $\text{HNO}_3 = 0,001-0,1$; $\text{NaNO}_3=1,0-2,0$; $V_{\text{вф}}= 10\text{мл}$; соотношение АП:БК= 0,3:0,3 или 0,4:0,3 моль/л. Расслаивание наблюдалось при нагревании градуированных пробирок, содержащих АП, БК, HNO_3 , NaNO_3 и воду при температуре 80-85 °С и периодическом встряхивании не менее 5 раз по 1 мин в течение 15 мин. Концентрация самария (III) изменялась в интервале от 0,01 до 0,12 моль/л. Как следует из рис.1, степень извлечения Sm (III) не превышает 17,5 % в условиях $\text{C}(\text{HNO}_3)$, равной 0,01 моль/л.

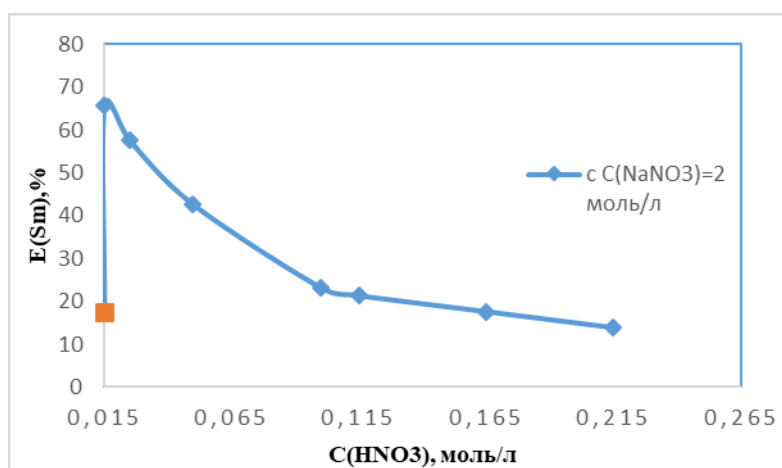


Рис. 1. Влияние концентрации HNO_3 на $E(Sm)$, % без высаливателя (точка на оси ординат -17,5%) и в присутствии $NaNO_3$ -2,0 моль/л (кривая).

Если в расслаивающуюся систему ввести высаливатель $NaNO_3$ в концентрации 2,0 моль/л, то экстракция самария повышается до 65 % при $pH=2,0$. В дальнейшем при нейтрализации 0,1 моль/л HNO_3 , на которой был приготовлен раствор $Sm(III)$ 0,1 моль/л раствором $NaOH$, то $E(Sm)$, % повышается до 98,6% при этом $pH=4,0$ и наконец при $pH=5,0$ извлечение становится количественным рис.2.

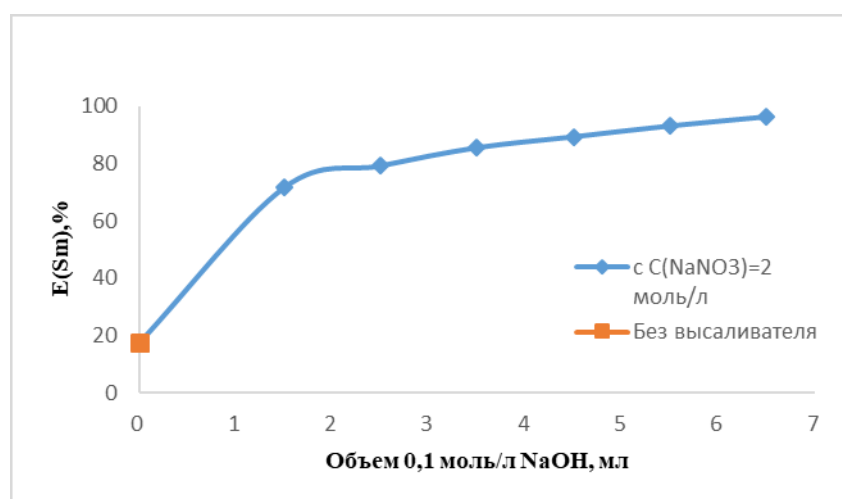


Рис. 2. Влияние введённого объема $NaOH$ на $E(Sm)$, % без высаливателя (точка на оси ординат -17,5%) и в присутствии $NaNO_3$ -2,0 моль/л (кривая).

Резкое уменьшение степени извлечения $Sm(III)$ с повышением концентрации HNO_3 , а также количественная экстракция нитрата самария (III) в условиях $pH=4-5,5$ косвенно свидетельствуют об извлечении комплексов внедрения. Необходимо отметить высокую степень извлечения самария (98 %) в присутствии уротропинового буферного раствора (1,0 мл) с $pH=5,0-5,5$.

В зависимости от концентрации высаливателей, обеспечивающих полное извлечение $Sm(III)$, последние можно расположить в ряд $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O > NaNO_3 > KNO_3 > NH_4NO_3$.

Есть аналогия в экстракции РЗЭ фосфорорганическими реагентами например, ТБФ, и антипирином. В обоих случаях связь указанных реагентов с ионами $Sm(III)$ осуществляется через кислород фосфорильной группы $\equiv P=O$ или кислород карбонильной группы $=C=O$ антипирина. И в том и другом случае возможна сольватация нейтральным органическим реагентом [1].

Анализ органической фазы, содержащий 0,03 моль/л самария в расслаивающейся системе показал следующее соотношение компонентов АП: $Sm^{3+} : BK : NO_3^- = 4 : 1 : 1 : 3$. То

есть, извлекается комплекс $[Sm(NO_3)_3(AP)_3] \cdot AP \cdot HOOC C_6H_5$. (АП определяли по методу Я. Перельмана [8], Sm^{3+} – комплексонометрически [5], БК – потенциометрическим титрованием 0,1 моль/л NaOH в спиртовом растворе, NO_3^- – по методу Деварда [9]).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90275).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Шахно И.В., Швецова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2-я, перераб. и доп. под ред. К А Большакова (учебное пособие для вузов) М.: Высшая школа, 1976. 360 с.
2. Николаев А.В., Рябинин А.И. // Доклады Академии наук СССР. - 1967. - Т.175, N 3. - С.610-612
3. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. «Наукова думка». Киев. 1966.С.35.
4. Диантипиринметан и его гомологи как аналитические реагенты// Ученые записки Перм. Ун-та №324. г.Пермь. 1974.280с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии М: Химия. 1967. 390с.
6. Справочник химика. Т.2-ой 1951. Госхимиздат. Л-М: С.492.
7. Алексеева А.А., Бородулина Н.Д., Дегтев М.И. // Вестник Пермского ун-та. Химия. 2017. Т.7, вып.1.С.28.
8. Перельман Я.М. Анализ лекарственных форм практическое руководство. 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: МЕДГИЗ, 1961. 616с.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод// М.:Химия. 1984.448с.

Об авторах

About the authors

Беляева Полина Сергеевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, pachina.polina@yandex.ru

Polina Sergeevna Belyaeva
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
pachina.polina@yandex.ru

Дегтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, anchem@psu.ru

Mikhail Ivanovich Degtev
doctor of chemical sciences, professor, 614068,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, anchem@psu.ru

Кнутов Дмитрий Сергеевич
ассистент, аспирант, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, knutovds@psu.ru

Dmitriy Sergeevich Knutov
assistant, postgraduate student, 614068, Perm
State University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
knutovds@psu.ru

Мельников Павел Викторович
старший преподаватель, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, anchem@psu.ru

Pavel Viktorovich Melnikov
senior lecturer, 614068, Perm State University,
15, Bukireva, Perm, Russia, anchem@psu.ru

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ОЧАНКИ ЛЕКАРСТВЕННОЙ
(EUPHRASIA OFFICINALIS), КУЛЬТИВИРУЕМОЙ
НА ТЕРРИТОРИИ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ**

Близняк О.В., Бостанова Э.А., Уранова В.В.

ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России, г. Астрахань, Россия

В работе представлены данные по определению содержания экстрактивных веществ в растительном сырье очанки лекарственной (*Euphrasia officinalis*). Гравиметрическим методом определено процентное содержание влаги согласно ОФС.1.5.3.0007.15, которое составило 5,5%. Определение экстрактивных веществ в изучаемом сырье было определено согласно ОФС.1.5.3.0006.15 методом однократной экстракции.

Ключевые слова: очанка лекарственная, экстракция, сырьё, вещество, эффект.

**DETERMINATION OF THE CONTENT OF EXTRACTIVE SUBSTANCES IN
VEGETABLE RAW MATERIALS OF THE MEDICINAL SEAL (EUPHRASIA
OFFICINALIS) CULTIVATED IN THE TERRITORY OF ASTRAKHAN REGION**

Bliznyak O.V., Bostanova E.A., Uranova V.V.

FSBEI HE Astrakhan SMU MOH Russia, Astrakhan, Russia

The paper presents data on the determination of the content of extractives in plant raw materials of eyebright (*Euphrasia officinalis*). The percentage of moisture was determined by the gravimetric method according to General Pharmacopoeia Monograph 1.5.3.0007.15, which was 5.5%. The determination of extractives in the studied raw materials was determined according to General Pharmacopoeia Monograph 1.5.3.0006.15 by the method of single extraction.

Key words: eyebright, extraction, raw material, substance, effect.

Терапевтическая ценность многих лекарственных препаратов основана на использовании в их производстве различного лекарственного сырья. Перспектива использования растительного сырья объясняется богатым опытом народной медицины, который позволяет добиться желаемого терапевтического эффекта при лечении заболеваний различной этиологии. Однако использование сырья может быть затруднено в связи с широким полиморфизмом растительного мира. Полиморфизм обусловлен наличием разнообразного видового состава и изменчивостью морфологических и биохимических параметров сырья, связанных с различиями в географических и климатических условиях их произрастания [1].

Разнообразие видов рода Очанка обусловлено активным развитием процессов гибридизации, которые приводят к возникновению различных промежуточных форм. Многообразие видов, приводящее к развитию полиморфизма, требует разработки новых научно – методологических подходов к определению фармакологического действия и проведению стандартизации данного лекарственного сырья. С этой точки зрения несомненный интерес представляют растения рода *Euphrasia*. Одним из перспективных для изучения является растительное сырье очанки лекарственной (*Euphrasia officinalis*) [2].

Очанка лекарственная содержит в своём составе ряд активных веществ, обуславливающих терапевтическое действие данного лекарственного сырья. Растение

содержит танины, эфирное масло, иридоиды (эуфрозид, аубозид и др.), лигнаны, ароматические кислоты, флавоноиды и смолы. Благодаря наличию танинов она оказывает вяжущее действие. Кроме того, содержащиеся в ней иридоиды придают ей противовоспалительные свойства. И, наконец, это растение даёт легкий тонизирующий эффект [3].

Растения рода Очанка, благодаря совокупности активных соединений, входящих в её состав, обладают различным терапевтическим эффектом, а в частности: используются при лечении заболеваний глаз, желудочно – кишечного тракта и верхних дыхательных путей. Кроме того, глазные примочки на основе лекарственного сырья используют при блефарите (воспалении век), кератите (воспалении роговицы), ячменях, простом, остром инфекционном и хроническом конъюнктивите, усталости глаз, слезотечении. При лечении заболеваний верхних дыхательных путей Очанку используют в качестве отвара или настоя в сочетании с подорожником, васильком и ромашкой. Надземную часть очанки лекарственной применяют в качестве официального сырья в странах Западной Европы (в Англии, Польше и Германии) за счет противовоспалительного эффекта. В этих странах данное растительное сырьё входит в состав британского травяного табака – смеси, которую раскуривают больные бронхитом [4].

При приготовлении различных лекарственных форм на основе изучаемого растительного сырья используют наземные части растения, которые собирают непосредственно в момент их цветения (июль – сентябрь). Полиморфизм рода Очанка позволяет использовать в медицинской практике различные её виды, при этом важно понимать, что все они обладают одинаковыми терапевтическими свойствами, не подразумевающими побочных эффектов от применения [5].

Несмотря на изученный состав данного лекарственного сырья и его терапевтических эффектов, до настоящего времени ни один вид не имеет официального статуса на территории РФ. Именно поэтому очанку лекарственную не используют для производства лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов. Все вышеупомянутые аспекты позволяют определить необходимость и востребованность данного исследования.

Материалом для исследования служили надземные части растения, собранные в Астраханской области (сбор лето – осень 2020 г.). Важно отметить, что род Очанка представлен однолетними травянистыми растениями, произрастающими на лесных лугах, склонах, полянах. Очанка лекарственная представляет собой растение с высотой 10 – 15 см, у которого слабоопушенный стебель. Листья у очанки зубчатокрайние и жёсткие, у основания супротивные, выше очередные. Цветки мелкие, пазушные, белый венчик с продольными жилками и бледно – жёлтым двугубым зевом. Числовые показатели качества растительного сырья определяли в аналитических пробах, изготовленных в лабораторных условиях, в пяти повторениях. Образцы хранили в сухом, чистом, хорошо вентилируемом помещении, без прямого попадания солнечных лучей. Для всех образцов определяли показатель влажности сырья, который учитывали в расчете содержания экстрактивных. Показатель влажности сырья определили согласно ОФС.1.5.3.0007.15 [3] гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле (1):

$$W = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m} \quad (1)$$

где m – масса до высушивания, г; m_1 – масса после высушивания, г.

Результаты определения влажности растительного сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Определение влажности очанки лекарственной

$\sum m_{\text{бюкса}}$	$\sum m_{\text{навески}}$	$\sum m$	Результаты высушивания сырья					$\sum W, \%$
			1	2	3	4	5	
18,9669	1,0025	19,9694	19,8792	19,8789	19,8742	19,8736	19,8735	9,6±0,1

В таблице 1 представлены средние значения пяти параллельных опытов.

Для определения содержания экстрактивных веществ был выбран метод однократной экстракции, реализованный согласно ОФС.1.5.3.0006.15 [3] гравиметрическим методом.

Содержание экстрактивных веществ в абсолютно сухом лекарственном растительном сырье в процентах вычисляли по формуле (2):

$$X = \frac{m \cdot 100 \cdot 100 \cdot V}{a \cdot (100 - W) \cdot 15} \quad (2)$$

где m – масса сухого остатка, г; a – навеска растительного сырья, г; V – объем экстрагента, используемый при однократной обработке растительного сырья, мл; W – влажность растительного сырья, %.

Для экстрагирования была взята навеска $m = 1,0014$ г в 50 мл H_2O . Для выпаривания использовали 15 мл экстрагента в фарфоровой чаше.

Результаты определения содержания экстрактивных веществ в сухом лекарственном сырье представлены в таблице 2. В таблице 2 представлены средние значения пяти параллельных опытов.

Таблица 2

Результаты определения экстрактивных веществ в очанке лекарственной

$\sum m_{\text{ч}}$	$\sum a$	$\sum m_{\text{ч. после навески}}$	$\sum m_{\text{сух. остатка}}$	X, %
56,8570	1,0014	56,9754	0,1184	43,6±0,1

В результате проведенных расчетов пяти параллельных измерений среднее содержание экстрактивных веществ в растительном сырье очанки лекарственной равно 43,6%. Данный показатель характеризует содержание в исследуемом сырье биологически активных веществ, извлеченных экстрагентом.

Важно понимать, что количество экстрактивных биологически активных веществ в сырье зависит от нескольких факторов: района произрастания лекарственного сырья, соблюдения правил и сроков заготовки, выбора экстрагирующего вещества. Кроме этого, к основным технологическим показателям, от которых зависит содержание экстрактивных веществ, относятся: температурный режим, оптимальный экстрагент, степень измельченности. Эффективный температурный режим для определения очанки выбран экспериментально и составляет 60°C. Степень измельченности является важным фактором, влияющим на полноту извлечения экстрактивных веществ, в данном исследовании составляет 0,5 – 1 мм.

В современном мире проведение данного исследования является актуальной темой развития фармацевтической промышленности. Определение биологически активных веществ в неофициальном сырье позволяет исследовать новые фитопрепараты с целью улучшения терапевтического эффекта при лечении различных заболеваний. Разработка новых фитопрепаратов проводится в виде биологически активных добавок, необходимых для комплексного лечения заболеваний. Из-за высокой схожести химического строения активных веществ и биохимических процессов в организме человека, данные лекарственные вещества оказывают многостороннее, мягкое, регулирующее и безопасное при длительном применении действие. Расширение сырьевой базы за счет использования неофициального сырья, приведёт к повышению требований к анализу и стандартизации, используемого растительного сырья.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Бомбела Т.В., Кроткова О.А., Петриченко В.М. и др. Фармакогностическое изучение *Euphrasia tatarica* Fisch. Ex Spreng. (Scrophulariaceae) // Медицинский альманах. – 2012. – Т. 21. – С.230-233.
2. Бомбела, Т. В. Микроскопическое исследование травы очанки лекарственной / Т. В. Бомбела, О. А. Кроткова, В. М. Петриченко // Фармация, 2011. – №4. – С. 21 – 23.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. – XIII изд. – Т.1. – Москва, 2015. – 1470 с.
4. Исякаева Р.Р., Мажитова М.В., Голубкина Е.В., Сухенко Л.Т., Хазова Н.А. Изучение условий экстракции растения рода Солерос (*Salicornia*)// Актуальные проблемы науки, производства и химического образования: сборник материалов IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. 21–24 ноября 2018 г. / сост. С. Б. Носачев; под ред. Э. Ф. Матвеевой. – Астрахань: Астраханский государственный университет, Издательский дом «Астраханский университет», 2019., - С 19-21.
5. Уранова В.В., Мажитова М.В., Уранов И.О. Изучение особенностей технологии водных извлечений на основе тысячелистника // В книге: Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения. Материалы V Международной молодежной научно-практической школы-конференции. Башкирский государственный университет; отв. ред. О. С. Куковинец. 2018. С. 278-281.

Об авторах

About the authors

Близняк Ольга Владимировна
студент, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ
Минздрава России, 414000, Астраханская
область, г. Астрахань ул. Бакинская 121,
olhabliznyak@yandex.ru

Bliznyak Olga Vladimirovna
student, FSBEI HE Astrakhan SMU MOH
Russia, 414000, Astrakhan region, Astrakhan st.
Bakinskaya 121, olhabliznyak@yandex.ru

Бостанова Эльза Ансаровна
студент, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ
Минздрава России, 414000, Астраханская
область, г. Астрахань ул. Бакинская 121,
elzabostanova2808@gmail.com

Bostanova Elza Ansarovna
student, FSBEI HE Astrakhan SMU MOH
Russia, 414000, Astrakhan region, Astrakhan st.
Bakinskaya 121,
elzabostanova2808@gmail.com

Уранова Валерия Валерьевна
ассистент кафедры химии
фармацевтического факультета, ФГБОУ ВО
Астраханский ГМУ Минздрава России,
414000, Астраханская область, г. Астрахань
ул. Бакинская 121, fibi_cool@list.ru

Uranova Valeria Valerievna
Assistant of the Department of Chemistry,
Faculty of Pharmacy, FSBEI HE Astrakhan
SMU MOH Russia, 414000, Astrakhan region,
Astrakhan Bakinskaya 121, fibi_cool@list.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) С ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНО-АЦЕТОНОВОМ РАСТВОРЕ

Булатова А.Г., Аликина Е.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Рассматривается комплексообразование ионов кобальта (II) с дифенилгуанидином и бензойной кислотой в водно-ацетоновом растворе. Обнаружены оптимальные условия комплексообразования. Методом Асмуса определены отношения компонентов в образующемся комплексном соединении. По методу Бабко рассчитана константа устойчивости комплекса.

Ключевые слова: дифенилгуанидин, бензойная кислота, комплексообразование, кобальт

STUDY OF THE COMPLEX FORMATION OF COBALT (II) IONS WITH DIPHENYLGUANIDINE AND BENZOIC ACID IN AQUEOUS-ACETONE SOLUTION

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

The complexation of cobalt (II) ions with diphenylguanidine and benzoic acid in an aqueous-acetone solution is considered. The complexation optimal conditions have been found. The ratios of the components in the complex compound were determined by Asmus's method. The complex stability constant was calculated by Babko's method.

Key words: diphenylguanidine, benzoic acid, complexation, cobalt

Комплексные соединения кобальта – классический объект изучения в координационной химии. Во многих системах ионы кобальта образуют разнолигандные комплексы с органическими соединениями [1].

Спектральные методы доказывают протоноакцепторную способность группы C=N и потенциальную способность аминогрупп к отщеплению протонов. Таким образом, дифенилгуанидин (ДФГ) является бифункциональным соединением, способным вступать в межмолекулярные взаимодействия по электронодонорному или электроноакцепторному механизмам в зависимости от условий реакции [2].

Нами было исследована комплексообразование ионов кобальта с дифенилгуанидином и бензойной кислотой (БК) в водно-ацетоновом растворе. Ацетон брали в качестве растворителя, так как дифенилгуанидин ограниченно растворяется в воде (0,086 г/100 г воды).

Определено оптимальное значение pH, при котором происходит комплексообразование ионов кобальта, оно оказалось равным 8,5. При этом максимальное светопоглощение находится при длине волны 594 нм (образуется комплексное соединение фиолетового цвета). Образующееся комплексное соединение достаточно устойчиво во времени: в течение часа оптическая плотность изменилась на 5 – 7 %.

Установлено влияние концентраций ДФГ и БК на комплексообразование. Как видно из рис. 1, с ростом концентрации ДФГ оптическая плотность увеличивается, максимальное значение наблюдается при $C_{ДФГ} = 0,05$ моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации

оптическая плотность остается постоянной. Почти аналогичная зависимость наблюдается и для БК (рис. 2.). Максимальное комплексообразование наблюдается при $C_{БК} = 0,04$ моль/л.

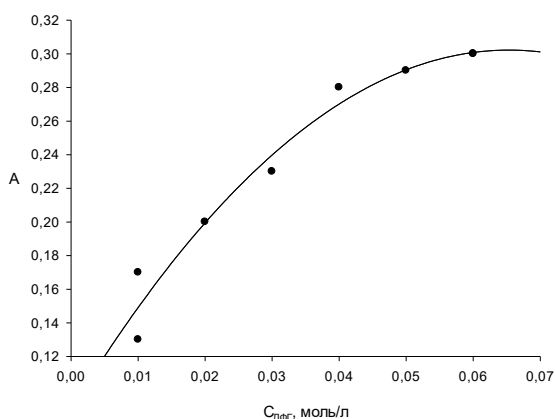


Рис. 1. Зависимость комплексообразования от концентрации ДФГ; *Unico 1201*; $C_{Co^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л; $C_{БК} = 0,05$ моль/л; $pH 8,5$; $\lambda = 594$ нм; $l = 1$ см

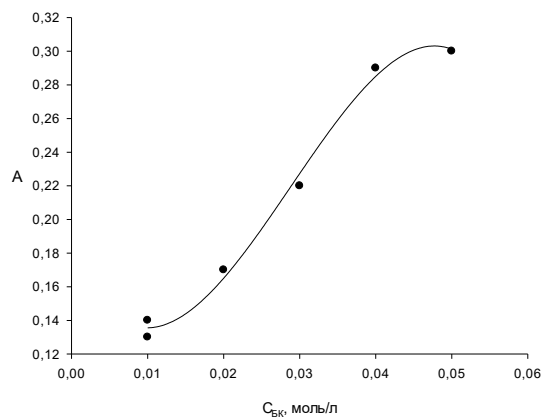


Рис. 2. Зависимость комплексообразования от концентрации БК; *Unico 1201*; $C_{Co^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л; $C_{ДФГ} = 0,05$ моль/л; $pH 8,5$; $\lambda = 594$ нм; $l = 1$ см

В оптимальных условиях был построен градуировочный график (рис. 3) для определения кобальта. Линейность графика наблюдается в интервале концентраций 0,5 – 5,0 мг Со/25 мл ($\epsilon = 3,0 \cdot 10^3$).

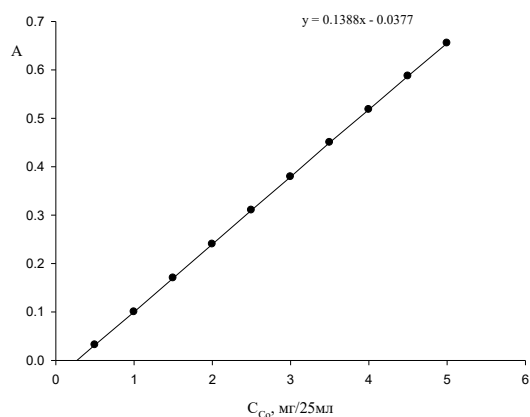


Рис. 3. Градуировочный график для определения кобальта с ДФГ и БК; *Unico 1201*; $C_{ДФГ} = 0,05$ моль/л; $C_{БК} = 0,04$ моль/л; $pH 8,5$; $\lambda_{max} = 594$ нм; $l = 1$ см

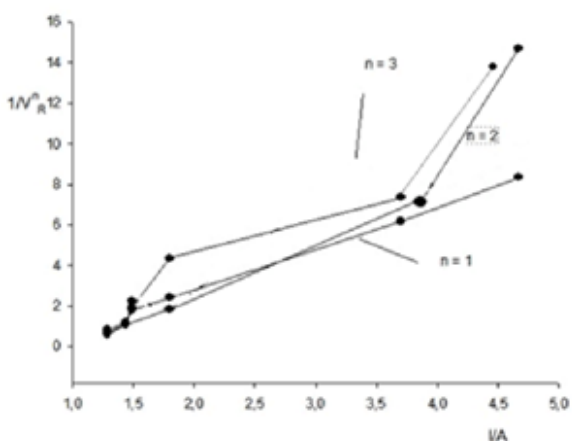


Рис. 4. Графическое определение стехиометрического коэффициента n ($Co:nДФГ$) по методу Асмуса; *Unico 1201*; $C_{Co^{2+}} = 2,5$ мг/мл; $C_{БК} = 0,04$ моль/л; $pH 8,5$; $\lambda_{max} = 594$ нм, $l = 1$ см

Соотношение Со:ДФГ:БК в образующемся комплексе определяли методом Асмуса. На рис. 4 показано определение отношения Со:ДФГ. Видно, что стехиометрические отношения компонентов Со:ДФГ и Со:БК в изучаемом комплексе составляют 1:1 ($n = 1$). Таким образом, в водно-ацетоновом растворе образуется тройной комплекс состава 1:1:1.

По методу Бабко рассчитали константу устойчивости образующегося комплексного соединения кобальта с ДФГ и БК. Суть метода Бабко [3] заключается в следующем: при разбавлении раствора комплексного соединения растворителем степень диссоциации комплексного соединения увеличивается и определяется выражением:

$$\alpha = \frac{\Delta}{\sqrt{p-1}}, \quad (1)$$

где α – степень диссоциации комплекса;
 p – разбавление;
 Δ – отклонение от основного закона светопоглощения за счет диссоциации комплекса

$$\Delta = \frac{A - p \cdot A_p}{A}, \quad (2)$$

где A – оптическая плотность исходного раствора;
 A_p – оптическая плотность разбавленного в p раз раствора.

Для мооядерного монолигандного комплекса константа устойчивости (β) будет выражаться следующим образом:

$$\beta = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C}. \quad (3)$$

Для тройного комплекса Со – ДФГ – БК она оказалась равна $4,0 \cdot 10^{11}$, что свидетельствует о его высокой устойчивости.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Залов А.З. Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) с 2-гидрокси-5-йодтиофенолом и дифенилгуанидином // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. N 8. С.21-26.
2. Медяник Р.Л., Леонтьева Е.В. Дифенилгуанидин – перспективный реагент для извлечения золота, серебра при переработке технологических отходов // Национальная ассоциация ученых/ 2015. Вып. 13. С.117-118.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 3-е изд., исп. и дополн. М.: Химия, 1972. 408 с.

Об авторах

Булатова Айгуль Галимовна
студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева 15, aygul.bulatova.98@inbox.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева 15, alikina-en@yandex.ru

About the authors

Aigul Galimovna Bulatova
student, 614068, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, aygul.bulatova.98@inbox.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate professor, 614068, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, alikina-en@yandex.ru

ОЦЕНКА ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРИН, ЕГО ПРОИЗВОДНОЕ, ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ НА ПРИМЕРЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ (II), ЦИНКА (II) И МЕДИ (I, II)

Галиева Л.А., Дегтев М.И.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Определены условия расслаивания водных систем, содержащих антипирин (АП) и его производное пропилдиантипирилметан (ПДАМ), сульфосалициловую (ССК) и бензойную (БК) кислоты, HCl и комплексообразующую соль NaCl.

Система с ПДАМ не требует высоких концентраций реагентов и расслаивание происходит при 85°C. Степень извлечения Cd (100%), Zn (86,0 %) и Cu (I) (100%) достигается в системе с ПДАМ и с АП. Механизм экстракции ионов Me одинаков – извлекаются металлохлоридные комплексные анионы (ионные ассоциаты).

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; антипирин; пропилдиантипирилметан; сульфосалициловая, бензойная кислоты.

EVALUATION OF AQUEOUS DELAMINATING SYSTEMS CONTAINING ANTIPYRINE, ITS DERIVATIVE, AND ORGANIC ACIDS ON THE EXAMPLE OF EXTRACTION OF CADMIUM (II), ZINC (II), AND COPPER (I, II) IONS

Liliya A. Galieva, Mikhail I. Degtev

Perm State National Research University, Perm, Russia

The conditions for the delamination of aqueous systems containing antipyrine (AP) and its derivative propyldiantipyrylmethane (PDAM), sulfosalicylic (SSK) and benzoic (BK) acids, HCl, and the complexing salt NaCl were determined.

The system with PDAM does not require high concentrations of reagents. Delamination takes place at 85°C. The level of extraction of Cd (100%), Zn (86.0%) and Cu (I) (100%) is achieved in the system with PDAM. The mechanism of extraction of Me ions is the same - metal chloride complex anions (ionic associates) are extracted.

Key words: delaminating systems; antipyrine; propyldiantipyrylmethane; sulfosalicylic, benzoic acid.

Одним из наиболее распространённых методов концентрирования является метод экстракции. Данный метод стал использоваться из-за простоты выполнения, а также экстракция является относительно недорогим методом в сравнении с другими. В экстракции часто используют ядовитые и легковоспламеняющиеся растворители из-за чего экстракцию относят к вредному и опасному методу для атмосферы и людей. На сегодняшний день в качестве жидкого компонента в расслаивающихся системах стали применять воду. Система, в которой в качестве жидкого компонента выступает вода, является безвредной для человека, а также результативной.

Чтобы узнать на сколько процентов смогут извлекаться цинк, кадмий и медь в водных расслаивающихся системах, проведена серия опытов. В расслаивающихся системах находились антипирин (АП) и его производное-пропилдиантипирилметан (ПДАМ), органические кислоты и HCl различных концентраций.

Экстракцию осуществляли в градуированных пробирках на 20 мл. Все реагенты: антипирин, пропилдиантипирилметан, сульфосалициловую и бензойную кислоты брали в виде сухих навесок на аналитических весах из подсчёта 0,1-0,125 моль/л в 20 мл. В системе АП-ССК- H₂O концентрации в растворе составляли 0,6 и 0,3 моль/л. Концентрации ионов Me, которые использовались в системах, были всегда одинаковы 0,01 моль/л. Все компоненты системы помещались в пробирки, в объеме водной фазы (ВФ)=10 мл, затем добавляли хлороводородную кислоту с заранее рассчитанными концентрациями и добавляли дистиллированную воду до метки. Помещали систему, содержащую БК в водяную баню и нагревали 15 минут при t=80-85°C, затем взбалтывали пробирки 5 раз по одной минуте. Для получения одновалентной меди, перед началом экстракции, Cu(II) восстанавливали аскорбиновой кислотой. Затем систему охлаждали и отстаивали 1 час. При этом видели расслаивание на органическую фазу (ОФ) 1,4-1,6 мл и рафинат. В системе, содержащую сульфосалициловую кислоту, нагревание не требовалось.

Комплексонометрически определяли распределение ионов металлов в фазах.

Оказалось, что максимальная степень извлечения Cd(II) в системе АП-ССК-HCl-H₂O не превысила 14,0 % при этом концентрация хлороводородной кислоты была равна 0,1 моль/л. В системе наблюдалась гомогенизация, если концентрацию HCl увеличивали больше, чем 0,4 моль/л. Добавление в систему NaCl в качестве комплексообразователя вызвало повышение степени извлечения до 82,0 % при C(NaCl)= 2,0 моль/л.

В системе АП-БК-HCl-H₂O ионы кадмия извлекались на 26,0 % при концентрации хлороводородной кислоты, равной 0,2 моль/л. В данной системе также наблюдалась гомогенизация системы, при концентрации HCl > 0,45 моль/л. В присутствии комплексообразователя NaCl извлечение ионов кадмия увеличивается, так при концентрации хлорида натрия 2,0 моль/л извлечение составило 93,1 % (рис.1). Как видно из рисунка, при концентрации хлороводородной кислоты больше 0,35 моль/л, извлечение ионов кадмия уменьшается. Это связано с тем, что АП переходит в нерастворимую двухкислотную соль АП*2 HCl, что и дает резкое уменьшение E(Cd), %.

При возрастании температуры в системе образуется вязкая бесцветная ОФ, при этом водная фаза прозрачная. Когда система начинает охлаждаться, раствор становится мутным, что можно объяснить выделением осадка бензойной кислоты вследствие плохой её растворимости 0,27 г в 100 мл воды [2]. В отличие от АП пропилдиантипирилметан количественно извлекает ионы кадмия в промежутке концентраций HCl, равном 1,0-2,0 моль/л. Дальнейшее повышение C (HCl) приводит к уменьшению степени извлечения Cd (II) вследствие перехода ПДАМ в двухкислотную соль ПДАМ·2HCl, которая выделяется в осадок. Несмотря на высокую концентрацию HCl (4,0 моль/л), гомогенизация в системе ПДАМ-БК- HCl- H₂O не наблюдается. Не требуется и введение NaCl, который может выполнять роль, с одной стороны – комплексообразователя (поставляет хлорид-ионы для образования [CdCl₄²⁻]), а с другой – высаливателя, так как полное извлечение Cd (II) происходит из растворов HCl (1-2 моль/л).

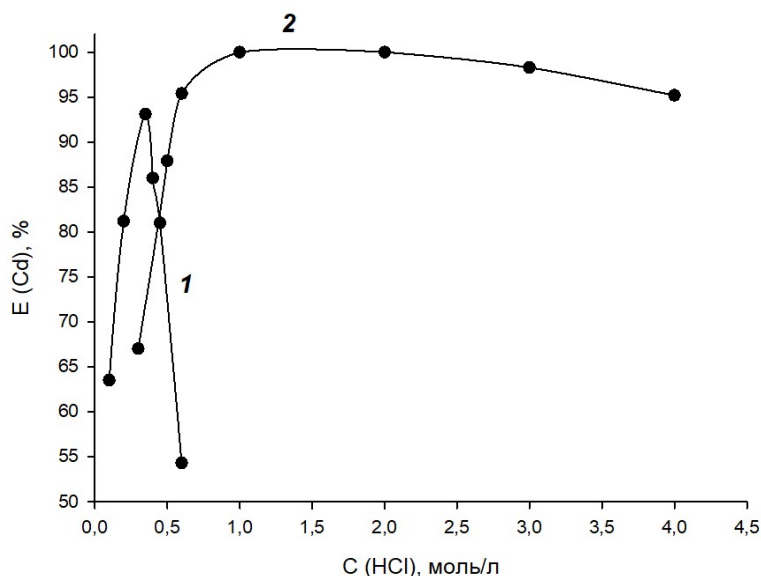


Рис. 1. Зависимость $E(\text{Cd})$, % в системах АП-БК-НCl-Н₂O (1) и ПДАМ-БК-НCl-Н₂O (2) от концентрации НCl, моль/л: ($C_{\text{АП}}=0,6$; $C_{\text{БК}}=0,3$; $C_{\text{Ме}}=0,01$; $C_{\text{NaCl}}=2,0$; $C_{\text{ПДАМ}}=0,125$; $C_{\text{БК}}=0,1$; $C_{\text{Ме}}=0,01$), $V_{\text{общ}}=20,0$ мл.

В системе АП-ССК-НCl-Н₂O извлечение ионов Zn(II) не превысило 9,3 % при концентрации НCl равной 0,25 моль/л, можно заметить, что при такой же концентрации хлороводородной кислоты, степень извлечения у кадмия была значительно выше. Такое различие связано с константами устойчивости комплексных анионов Cd и Zn [2]. Добавление в систему NaCl в качестве комплексообразователя увеличивает извлечение до 76,5% (рис.2) при концентрации хлорида натрия 2,0 моль/л. Степень извлечения ионов кадмия выше, чем у ионов цинка, что полностью соответствует константам устойчивости образующихся хлоридных комплексных анионов $pK [\text{CdCl}_4]^{2-}=2,9$; $pK [\text{ZnCl}_4]^{2-} = -1,0$ [2].

Как и в случае с Cd (II) ионы Zn (II) извлекаются лучше в системе с ПДАМ. Максимальное извлечение (86,0%) достигается при $C(\text{HCl})=2,0$ моль/л. Увеличение $C(\text{HCl}) > 2,0$ моль/л понижает извлечение цинка и при 4,0 моль/л НCl $E(\text{Zn})$, % составляет 75,0 % (рис.2). Причина та же, что и в системе с кадмием.

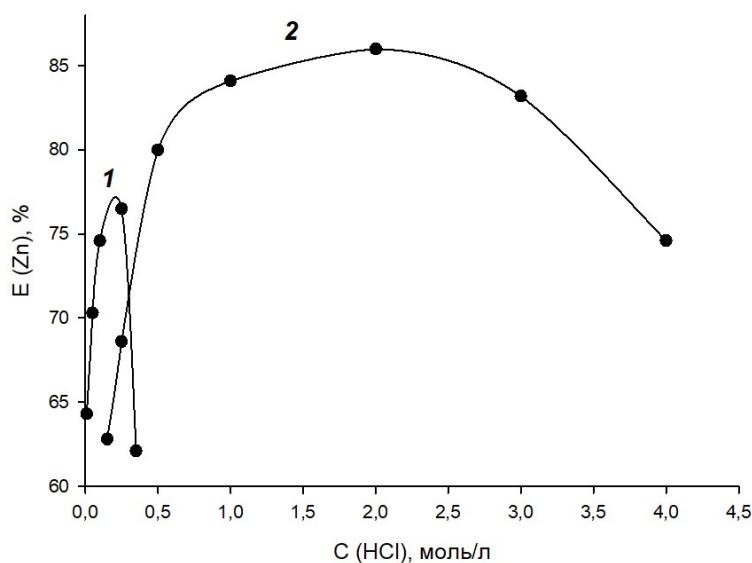


Рис.2. Зависимость $E(\text{Zn})$, % в системах АП – ССК – НCl - Н₂O (1) и ПДАМ-БК- НCl - Н₂O (2) от концентрации НCl, моль/л: ($C_{\text{АП}}=0,6$; $C_{\text{ССК}}=0,3$; $C_{\text{Ме}}=0,01$; $C_{\text{NaCl}}=2,0$; $C_{\text{ПДАМ}}=0,125$; $C_{\text{БК}}=0,1$; $C_{\text{Ме}}=0,01$), $V_{\text{общ}}=20,0$ мл.

Хлоридные анионные комплексы меди (II) неустойчивы [2], в связи с этим извлечение Cu(II) маленькое. Также, надо заметить, что извлечение ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) растворами, содержащими антипирин, в присутствии ССК незначительно. При концентрации хлороводородной кислоты 0,05 моль/л E(Cu) составило 18,0%, при том что концентрации АП (0,6 моль/л) и ССК (0,3 моль/л) достаточно высокие.

При температуре 80-85°C ОФ становится вязкой и окрашенной в бледно-оранжевый цвет. При остывании, ВФ становится мутной, причиной может быть выделение комплекса в осадок, также при стоянии через 2 часа ОФ застывает.

Количественное извлечение ионов меди (I) наблюдается в системе АП-ССК-НСl-H₂O (рис.3) из растворов 0,05 моль/л НСl. На рисунке видно снижение извлечения меди, при увеличении концентрации НСl, это происходит из-за возможного окисления Cu(I) в Cu(II). Дихлорокупрат (I) более устойчивый комплексный ион ($pK[CuCl_2]^- = 5,53$) [2], повышенная степень извлечения была предсказуема в сравнении с Cu(II).

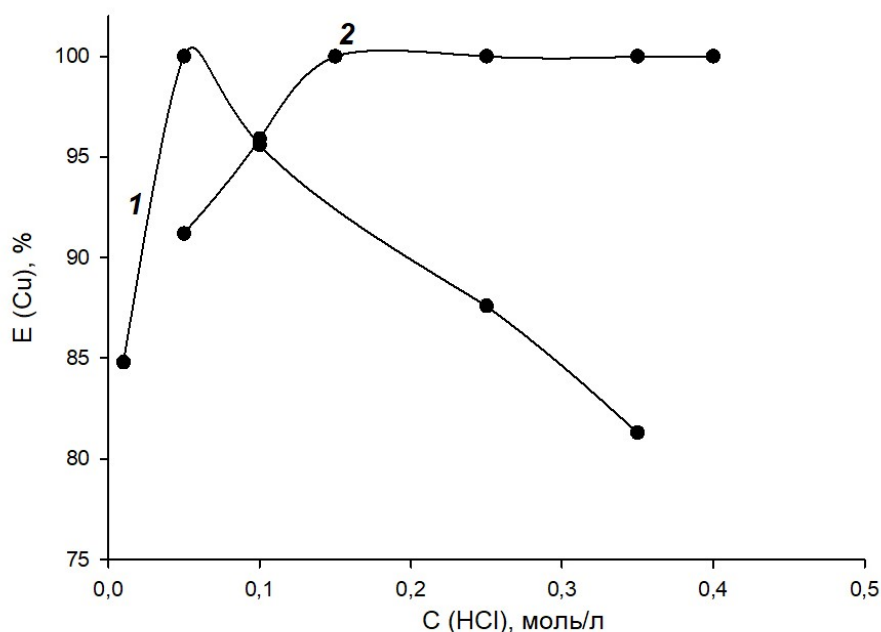


Рис. 3. Зависимость E (Cu(I)), % в системах АП – ССК – НСl - Н₂O (1) и ПДАМ-БК-НСl - Н₂O (2) от концентрации НСl, моль/л: ($C_{АП}=0,6$; $C_{ССК}=0,3$; $C_{Me}=0,01$; $C_{NaCl}=2,0$; $C_{ПДАМ}=0,125$; $C_{БК}=0,1$; $C_{Me}=0,01$), $V_{общ}=20,0$ мл.

Из рисунка 3 следует, что система ПДАМ-БК-НСl-H₂O более эффективна при экстракции ионов меди (I). Количественное извлечение катиона сохраняется до 1,0 моль/л НСl. И, только, при $C(НСl)>1,0$ моль/л степень извлечения начинает монотонно понижаться. Эта система наиболее эффективна по сравнению с АП и ССК и по причине расходов основных компонентов, обеспечивающих расслаивание в водных системах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Петров Б.И., Калиткин А.В., Наземцев К.А. Экстракция без органического растворителя вода-антипирин-сульфосалициловая кислота/ Б.И. Петров, А.В. Калиткин, К.А. Наземцев//Химия. -2013. -№3-с.2 – 42.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. -с.480

Об авторах

Галиева Лилия Азатовна
студент, ФГАОУ ВО «Пермский
государственный национальный
исследовательский университет», 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15
лаборант химического анализа, ИЛ ПСП
Полазненского НГП, ООО «ЛУКОЙЛ-
ПРЕМЬ», galieva-liliya97@mail.ru

Дегтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии
ФГАОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский
университет», 614068, г. Пермь, ул.
Букирева, 15, anchem@psu.ru

About the authors

Galieva Lilia Azatovna
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
galieva-liliya97@mail.ru

Mikhail Ivanovich Degtev,
Doctor of Chemistry, Professor, Head of the
Department of Analytical Chemistry and
Expertise, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
e-mail: anchem@psu.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАЗИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Галкин Д.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

В настоящей работе исследованы физико-химические свойства гидразида 2-этилгексановой кислоты (Г-2ЭГК): растворимость в воде, этиловом спирте, 0,1 М растворах КОН и HCl; протолитические равновесия, поверхностная активность, гидролитическая устойчивость в щелочных и кислых средах.

Ключевые слова: физико-химические свойства; гидразиды карбоновых кислот; поверхностная активность.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HYDRAZIDE 2-ETHYLHEXANOIC ACID

Denis S. Galkin¹, 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

In the present work, the physicochemical properties of 2-ethylhexanoic acid hydrazide (G-2EHC) such as the solubility in water, ethanol, 0.1 M KOH and HCl solutions, acid-base equilibria, surface activity, hydrolytic stability in alkaline and acidic solutions have been investigated.

Keywords: physical and chemical properties; carboxylic acid hydrazides; surface activity.

Гидразиды карбоновых кислот (ГКК), благодаря своим в ряде случаев уникальным свойствам, сегодня используются в различных отраслях науки, технике и в медицине (противотуберкулезный препарат – гидразид изоникотиновой кислоты [1]). Особенности комплексообразования гидразидов обуславливают возможность использования их в различных процессах концентрирования и разделения элементов. Гидразиды 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].

Ранее были изучены физико-химические свойства, закономерности комплексообразования гидразидов карбоновых кислот нормального строения ($R-C(O)NHNH_2$, где $R = C_5H_{11} - C_{15}H_{31}$) с ионами цветных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)) [6, 7]. Полученные результаты послужили обоснованием целесообразности продолжения исследования производных гидразидов.

Цель данной работы – изучение физико-химических свойств гидразида 2-этилгексановой кислоты (Г-2ЭГК) с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов, в частности, флотации.

Растворимость реагента в воде определяли гравиметрическим, в 0,1 М растворах КОН и HCl – спектрофотометрическим методами. В этиловом спирте количество растворенного Г-2ЭГК устанавливали изотермическим методом сечений профессора Р.В. Мерцлина [8] (рисунок 1). Результаты исследования растворимости Г-2ЭГК (таблица 1) показали, что реагент можно использовать в качестве собирателя в процессах флотации.

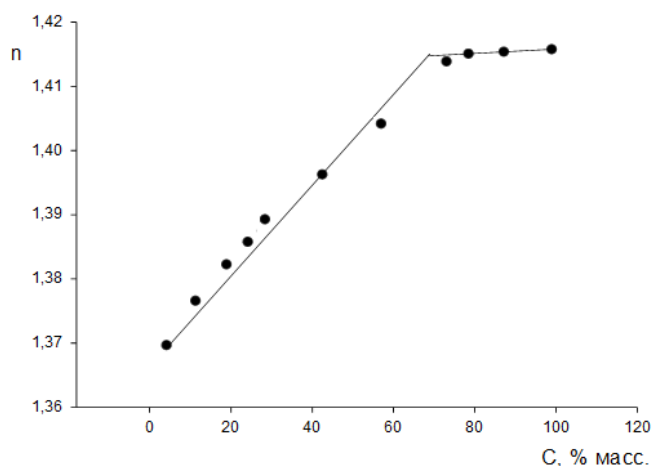


Рис.1. Зависимость показателя преломления от концентрации реагента Г-2ЭГК в этиловом спирте.

Таблица 1

Растворимость гидразида 2-этилгексановой кислоты при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

Растворимость, моль/л (г/л)			
Этанол	0,1 моль/л КОН	0,1 моль/л HCl	Вода
4,98 (785)	$5,99 \cdot 10^{-2}$ (9,46)	$1,53 \cdot 10^{-2}$ (2,40)	$5,70 \cdot 10^{-3}$ (0,900)

Гидразиды карбоновых кислот являются амфолитами [6]. Наблюдаемые смещения спектральных полос в спектрах поглощения растворов реагента при разных значениях pH (рисунок 2) подтверждают наличие в растворах известных протолитических равновесий.

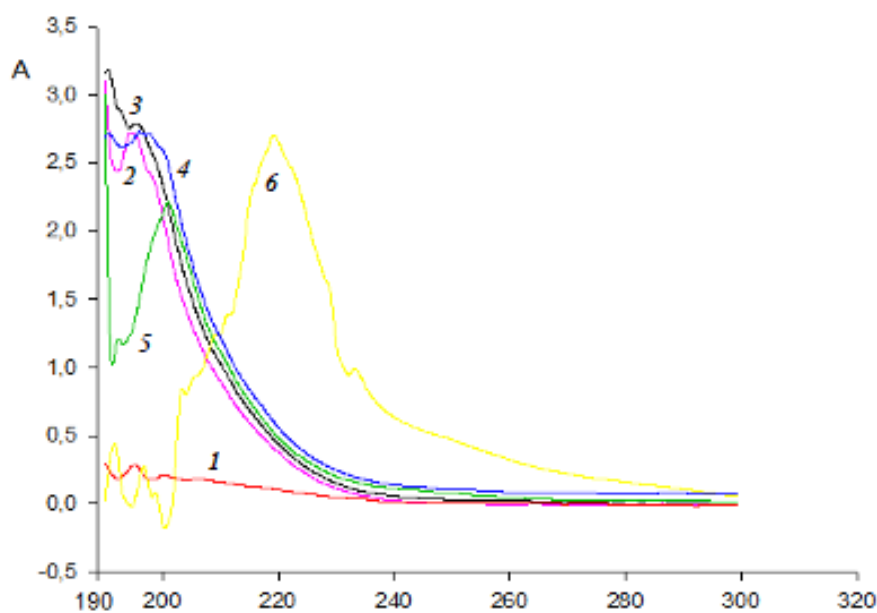


Рис. 2. Спектры поглощения растворов Г-2ЭГК в воде в зависимости от pH;

$C_{Г-2ЭГК} = 5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 – рН 1,25; 2 – рН 3,96; 3 – рН 5,61; 4 – рН 10,00; 5 – рН 10,56; 6 – рН 13,07.

Для определения констант диссоциации, Г-2ЭГК применяли потенциометрический метод [9]. Поскольку исследуемый реагент малорастворим в воде, анализ проводили в водно-этанольных смесях при различных соотношениях $[C_2H_5OH : H_2O]$. Учитывая линейную зависимость рКа от массовой доли спирта в растворе (рисунок 3), полученные значения констант экстраполировали на нулевое содержание C_2H_5OH . После обработки результатов, значения констант кислотной диссоциации гидразида и диссоциации его протонированной формы составили соответственно: $pK_{a1} = 9,13 \pm 0,09$; $pK_{a2} = 3,07 \pm 0,10$. Можно предположить комплексообразование Г-2ЭГК с ионами металлов как в кислой, так и в щелочной средах. Поэтому была изучена гидролитическая устойчивость реагента в 0,1 М растворах HCl и KOH.

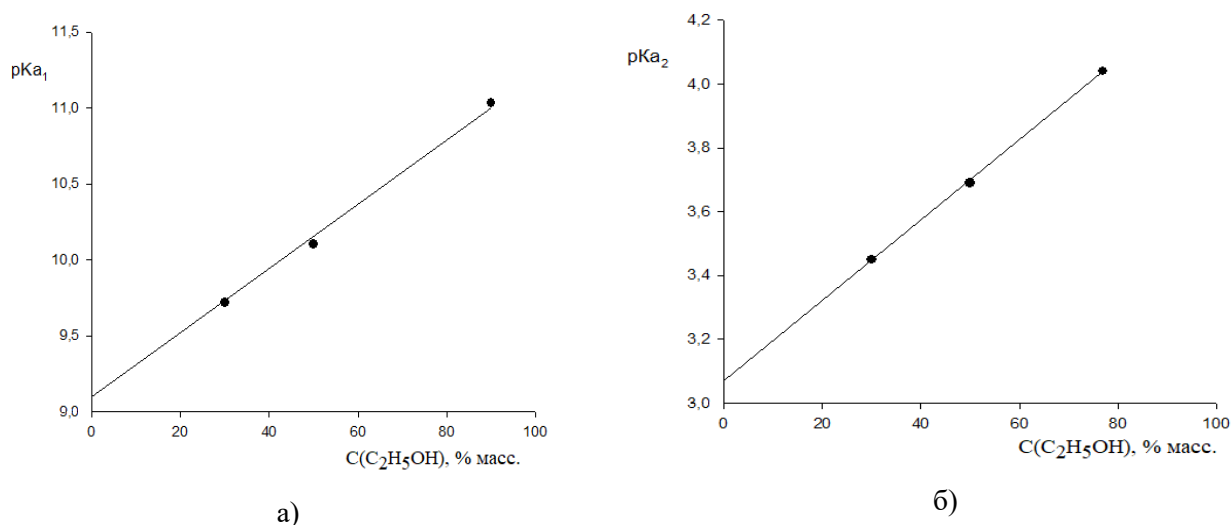


Рис. 3. Потенциометрическое определение pK_{a1} , pK_{a2} Г-2ЭГК в водно-этанольных растворах; а) pK_{a1} ; б) pK_{a2} .

Спектрофотометрическим методом установлено что реагент более устойчив к гидролизу в кислых средах, чем в щелочных (таблица 2).

Таблица 2
Степень гидролиза (α , %) Г-2ЭГК в 0,1 моль/л KOH и HCl от времени выдерживания (τ , мин) растворов ($t = 20 \pm 1^\circ C$)

τ , мин	30	60	120
α , % (KOH) $\lambda = 250$ нм $C_R = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	3,47	8,76	39,27
α , % (HCl) $\lambda = 207$ нм $C_R = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л	3,31	4,12	4,82

Адсорбцию Г-2ЭГК на границе раздела водно-спиртовой раствор – воздух изучали сталагмометрическим методом (рисунок 4). Результаты исследований поверхностно-активных свойств показали, что введение Г-2ЭГК в интервале концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л понижает поверхностное натяжение более, чем в 2 раза. Поэтому можно сделать вывод, что исследуемые растворы реагента обладают поверхностной активностью, которая улучшает гидрофобизацию комплексного соединения реагента с металлами. Поверхностная активность (G) составила $0,028$ Н·м²/моль.

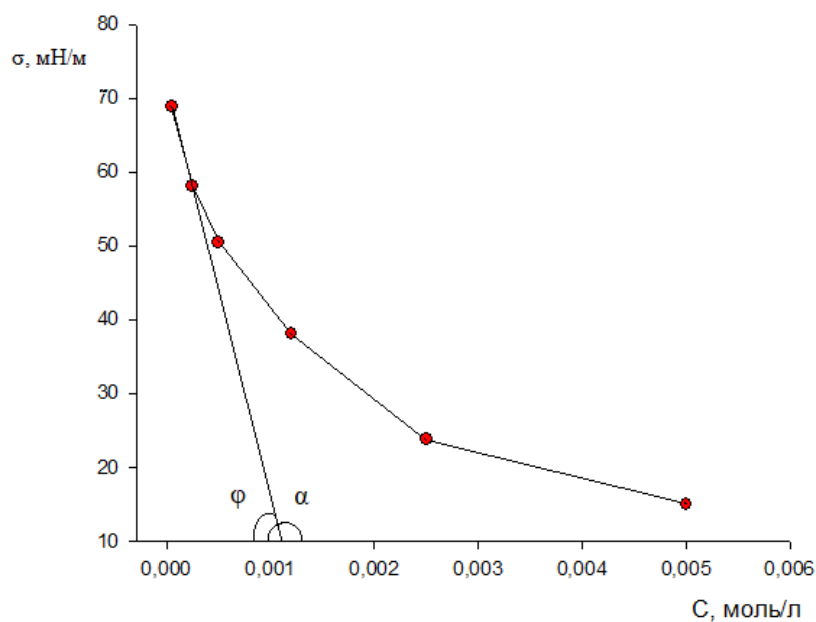


Рис. 4. Изотерма поверхностного натяжения на границе водно-спиртовой раствор Г-2ЭГК – воздух.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках исследований НОЦ (проект «Флотация») с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Изониазид. – Режим доступа: <http://isoniazid.ru/lawvrach.html>. Дата обращения 14.04.2021
2. Зубарева Г.И., Адеев С.М., Радушев А.В., Гусев В.Ю. Очистка сточных вод от ионов металлов флотацией с применением гидразидов алифатических карбоновых кислот // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 1. Вып. 2. С. 271–276.
3. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Ельчищева Ю.Б., Казакова Ю.В. 1,2-Дибензоилгидразин как реагент для осаждения ионов меди(II) из аммиачных растворов // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. № 7. С. 1090–1093.
4. Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С., Кичигин В.И. Экстракция меди из железосодержащих растворов с гидразидами нафтеновых кислот // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 28–30.
5. Радушев А.В., Тетерина Н.Н., Адеев С.М., Гусев В.Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели хлорида калия из калийных руд // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 1. С. 3–8.
6. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю. Гидразиды и 1,2- диацилгидразины. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 142 с
7. Edward J.T., Hutchison H.F., Meacock S.C. The hydrolysis of acetamide and acethydrazide in hydrochloric acid of various concentrations // J. Chem. Soc. 1955. pp. 2520-2521
8. Никурашина, Н. И. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н. И. Никурашина, Р. В. Мерцлин. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. – 122 с.
9. Инцеди, И. Применение комплексов в аналитической химии / И. Инцеди. – М.: Мир, 1976. – 376 с.

Об авторах

Галкин Денис Сергеевич
бакалавр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, galkinkosta99@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна
Кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068,
г. Пермь, ул. Букирева, 15,
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

About the authors

Galkin Denis Sergeevich
Bachelor, Perm State National Research
University, 614068, Perm, ul. Bukireva, 15,
galkinkosta99@mail.ru

Elchishcheva Yuliya Borisovna
PhD in Chemistry, Associate professor, 614068,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, analitik1973@mail.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna
PhD in Chemistry, Assistant Professor, Institute
of Technical Chemistry of the Ural Branch of
RAS, 614013, 3, Koroleva, Perm, Russia,
larchek.07@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАГЕНТА «ФМ-1»*Гиниятуллина Е.А.¹, Юминова А.А.¹, Чеканова Л.Г.²*¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия²Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

В статье представлены результаты исследования физико-химических свойств реагента «ФМ-1», содержащего аминометиленфосфоновые кислоты в виде натриевых солей. Стагмометрическим методом изучено поверхностное натяжение растворов реагента на границе раствор-воздух. На основании полученных данных можно утверждать, что «ФМ-1» проявляет поверхностную активность в водных растворах. Поверхностная активность (G) реагента составила - 0,031 Н·м²/моль, а критическая концентрация мицеллообразования - 1·10⁻³ моль/л. Исследование кинетики пенообразования показало, что реагент образует умеренно устойчивые пены. Спектрофотометрическим методом установлено, что реагент наиболее устойчив в нейтральной среде.

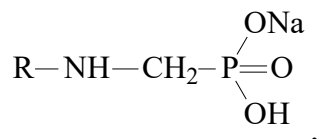
Ключевые слова: аминометиленфосфоновые кислоты, физико-химические свойства, редкоземельные металлы.

PHISICO-CHEMICAL PROPERTIES OF REAGENT THE «FM-1»*Giniyatullina E.A.¹, Yuminova A.A.¹, Chekanova L.G.²*¹Perm State University, Perm, Russia²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

The article presents the results of a study of the physicochemical properties of the reagent "FM-1" containing aminomethylene phosphonic acids in the form of sodium salts. The surface tension of the reagent solution was studied by the stalagmometric method at the solution-air interface. Based on the data obtained, it can be concluded that "FM-1" exhibits surface activity in aqueous solutions. According to calculations, the surface activity (G) of the reagent is 0.031 N·m²/mol, and the critical ability of micelle formation is 1·10⁻³ mol/l. The study of the kinetics of foam formation showed that the reagent forms moderately stable foams. Resistance to hydrolysis was studied by spectrophotometric method. It was found that the reagent is most stable in neutral media.

Key words: aminomethylene phosphonic acids, phisico-chemical properties, rare earth metals.

Известно, что трехвалентные лантаноиды образуют большое число комплексных соединений с органическими лигандами, чаще с фосфор- и/или азотсодержащими лигандами. Поэтому представляло интерес изучить физико-химические свойства реагента «ФМ-1», содержащего аминометиленфосфоновые кислоты в виде натриевых солей. Структура исследуемого реагента:



где R-нормальный (линейный) углеводородный радикал C₁₀-C₁₄ [ТУ 2483-001-79102376-2005 с изм. №1 ОКП 24 8371].

Как показывает практика, физико-химические свойства используемых реагентов оказывают существенное влияние на эффективность флотационного процесса [1]. Среди основных параметров, влияющих на процесс флотации, можно выделить поверхностное натяжение (σ , мН/м), на которое в значительной степени влияет концентрация поверхностно-активного вещества. Для того чтобы определить является ли реагент поверхностно-активным веществом (ПАВ), представляло интерес изучить его способность понижать σ в результате адсорбции на границе раздела фаз. Для определения адсорбции «ФМ-1» использовали метод счета капель с использованием сталагмометра. Согласно справочным материалам, поверхностное натяжение дистиллированной воды (фоновый раствор) равно 72,75 мН/м при $t=20^\circ\text{C}$. По сравнению с фоновым раствором введение «ФМ-1» с концентрациями от $5,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л значительно влияет на значения σ . С увеличением концентрации вещества σ понижается на границе раздела фаз, поэтому «ФМ-1» можно отнести к ПАВ (табл.1) [2, 3].

Таблица 1

Поверхностное натяжение водных растворов «ФМ-1» различной концентрации

$C_{\text{ФМ-1}}$, моль/л	σ , мН/м
$1,0 \cdot 10^{-2}$	29,10
$5,0 \cdot 10^{-3}$	30,56
$4,0 \cdot 10^{-3}$	32,16
$3,0 \cdot 10^{-3}$	33,21
$2,0 \cdot 10^{-3}$	37,26
$1,0 \cdot 10^{-3}$	46,30
$2,0 \cdot 10^{-4}$	71,06
$1,0 \cdot 10^{-4}$	72,75
$5,0 \cdot 10^{-5}$	72,75
$1,0 \cdot 10^{-5}$	71,06

Согласно результатам таблицы 1, была построена изотерма поверхностного натяжения в координатах $\sigma = f(C)$ (рис.1).

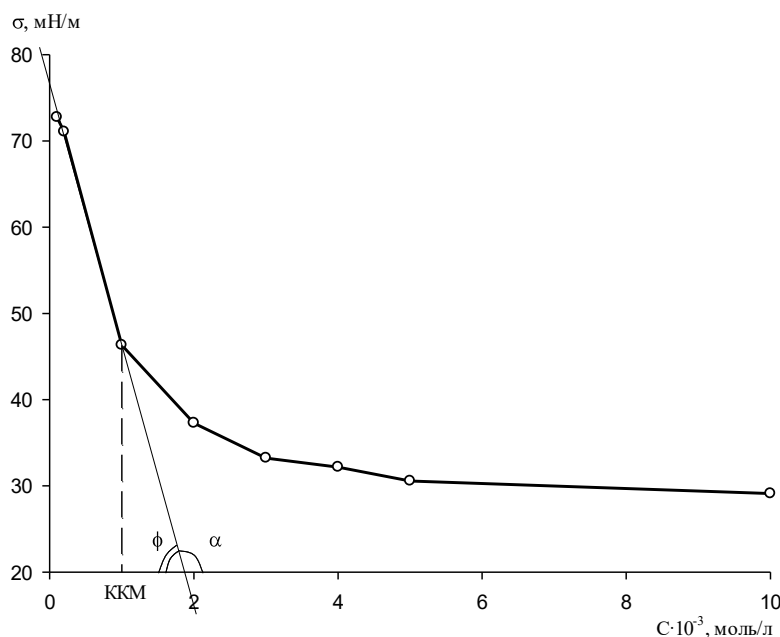


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения «ФМ-1» на границе раствор-воздух.

По формуле (1) вычислили поверхностную активность реагента (G), которая составила $0,031 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, а по рис.1 определили критическую концентрацию

мицеллообразования (ККМ) – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Из полученных данных можно сделать вывод, что «ФМ-1» проявляет поверхностную активность в водных растворах.

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \varphi, \text{ при } c \rightarrow 0 \quad (1)$$

Стабильность пены играет важную роль в определении эффективности процесса флотации. Устойчивость пены определяется прочностью пленки, которая формируется адсорбцией поверхностно-активного вещества на межфазной границе. Малоустойчивые и слишком устойчивые пены не являются эффективными для флотационного процесса. Поэтому актуально было изучить пенообразующие свойства (способность к пенообразованию и стабильность пены) растворов реагента «ФМ-1» методом встряхивания [5, 6]. По полученным данным была построена зависимость пенообразующей способности реагента разной концентрации (рис.2).

Стабильность пен увеличивается с повышением концентрации пенообразователя. Полученные результаты исследований показали, что «ФМ-1» образует достаточно устойчивые пены.

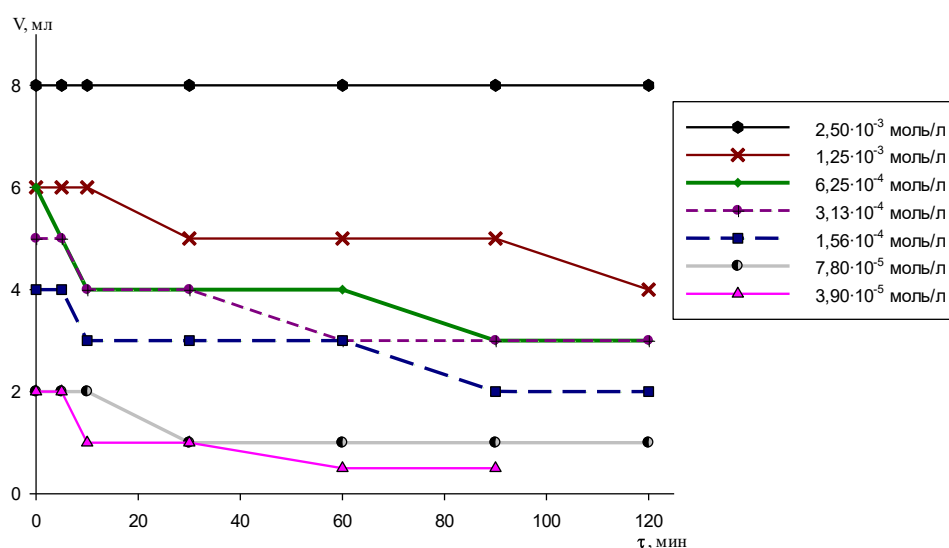


Рис. 2. Пенообразующая способность реагента разной концентрации

По данным рис. 2 можно заметить, что лучшую пенообразующую способность и устойчивость пены проявляет раствор реагента с наибольшей концентрацией.

Определение степени гидролиза реагента в водных растворах при различных значениях рН изучали спектрофотометрическим методом. Оптическую плотность растворов измеряли на фоне холостого опыта при λ_{\max} [7, 8]. Зависимость α , % реагента от времени представлена в табл. 2.

Таблица 2

Степень гидролиза (α , %) водного раствора «ФМ-1» от времени при разной кислотности ($C_{\text{ФМ-1}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t = 20 \pm 0,5$ °С)

рН	Степень гидролиза (%) от времени, мин					
	15	30	45	60	90	120
4,00	18,3	31,3	32,1	36,2	37,3	41,0
6,00	1,16	1,28	1,37	1,38	1,42	1,48
7,10	7,8	10,4	10,9	11,2	11,9	11,8

Из данных табл. 2 видно, что реагент наиболее устойчив в нейтральной среде, в кислой – степень гидролиза значительно повышается.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов. М.: Недра, 1980. 471 с.
2. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. - М.: Высшая школа, 1973. – 208 с
3. Коллоидная химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ / Пермь. ун-т; сост. М. Г. Щербань. – Пермь, 2006. – 72 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1989. - 463с.
5. Щукин Е.Д. Коллоидная химия. М.: Высшая школа. – 2004. – 445 с.
6. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – Спб.: Профессия, 2004. 240 с.
7. Фролова У.К., Кумок В.Н., Серебренников В.В. Гидролиз редкоземельных элементов и иттрия в водных растворах // Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1966, № 2, с. 176-179.
8. Радушев А.В., Колташев Д.В., Насртдинова Т.Ю., Щербань М.Г., Чеканова Л.Г., Плотникова М.Д. Физические и химические свойства N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов // Журнал прикладной химии. 2010. – Т. 83. – Вып.8. – С. 1369 – 1373.

Об авторах

About the authors

Гиниятуллина Елизавета Альбертовна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, 1.7582@yandex.ru

Giniyatullina Elizaveta Albertovna
student, Perm State University, 614068, 15,
Bukireva, Perm, Russia, 1.7582@yandex.ru

Юминова Александра Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, aleks3004@list.ru

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna
PhD, associate professor, 614068, 15, Bukireva,
Perm, Russia, aleks3004@list.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

Chekanova Larisa Gennad'evna
PhD in Chemistry, 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

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ НАХОДОК

Иванов П. А.¹, Мокрушин И. Г.¹, Красновских М. П.¹, Сарапулов А.Н.², Смертин А.Р.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Российская Федерация

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

Предложен модифицированный способ подготовки древесины, в том числе древесных археологических находок для дальнейших экспериментов и идентификации породной принадлежности. Исследованы образцы древесных элементов погребальных конструкций могильников после пиролиза с помощью сканирующего электронного микроскопа. Определены породы древесины, из которой изготовлены конструкции.

Ключевые слова: синхронный термический анализ, древесина, пиролиз, сканирующая электронная микроскопия, уголь, карбонизированная древесина, деревянные погребальные элементы.

RESEARCH AND IDENTIFICATION OF WOOD ARCHAEOLOGICAL FINDS

Ivanov P.A.¹, Mokrushin I.G.¹, Krasnovskih M.P.¹, Sarapulov A.N.², Smertin A.R.²

¹Perm State University, Perm, Russian Federation

²Perm State Humanitarian Pedagogical University, Perm, Russia

A modified method for preparing wood, including wood archaeological finds, for further experiments and identification of species is proposed. Specimens of wood elements of burial structures of graves after pyrolysis were studied using a scanning electron microscope. The species of wood have been determined.

Keywords: synchronous thermal analysis, wood, pyrolysis, scanning electron microscopy, charcoal, carbonized wood, wooden funeral structures.

В последние десятилетия традиционные для археологии возможности и методы изучения находок существенно расширились за счет привлечения естественнонаучных методов, позволяющих получить и задействовать инструментальные возможности. Применение разнообразных инструментальных методов физико-химического анализа раскрывает широчайшие горизонты в познании исторической материи и в совместных исследованиях химиков и археологов.

Находки деревянных предметов такой же важный и ценный исторический источник, как каменные артефакты, гончарные изделия, предметы из металла, кости, ткани и т.п. Однако при этом, они требуют особых условий исследования. В силу своего органического происхождения, деревянные изделия быстро разрушаются. Наиболее сложными в плане изучения являются крупногабаритные деревянные предметы – настилы, пол, деревянные жилищные конструкции, погребальные сооружения и др. [1]. Однако, зачастую остатки деревянных предметов, найденные при проведении раскопов, имеют малые размеры и (или) представляют высокую историческую ценность, таким образом становятся предпочтительными методы анализа, позволяющие проводить исследования небольших образцов.

Важным элементом является анатомическое изучение древесины. Например, в сочетании с исследованием анатомического строения древесины можно определять, как производились некоторые детали. В исследовательской практике анатомическое изучение древесины проводится в основном с целью определения породы (ксилотомия) и датирования объектов (дендрохронология) [2,3]. Для описания и осмысления материалов важно определение породы древесины, из которой они изготовлены. Необходима разработка новых методов исследования археологических материалов из древесины, позволяющих с высокой степенью достоверности определять анатомическую принадлежность той или иной древесной находки. Например, авторами [4] отработана методика идентификации породы древесины в археологических материалах с помощью ИК-спектроскопии. Хорошие результаты показало определение по фрагментам обугленной древесины с помощью цифрового стереоскопического микроскопа ботанической принадлежности в соответствии с конкретными анатомическими узорами [5]. С помощью, разработанной в Лаборатории термических методов анализа ПГНИУ методики, включающей карбонизацию древесных остатков в приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 в атмосфере аргона и дальнейшем анализе коксовых остатков на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, определены породы деревьев, применявшихся у жителей Рождественского Городища Пермского края, дана археологическая интерпретация и оценка полученных результатов. Примененный способ анализа археологических остатков угля с целью определения пород древесины показал хорошие результаты при апробации [6, 7]. В результате проведенного исследования обнаружено, что строение поверхности коксового остатка точно повторяет анатомию биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. Получены эталонные микрофотографии различных пород древесины, характерных для территории Прикамья, сформирована начальная база данных для идентификации.

Материалом в данном исследовании послужила серия из древесных элементов погребальных конструкций ряда могильников: Антыбарский (XII-XIV вв.), Степаново Плотбище (к. IX- н. XI вв.), Редикорский (IX-XI вв.), Запосельский (VIII – 1 пол. XI вв.), Митинский (к. IV-VI вв.), Плотниковский (XII-XV вв.) и Баяновский (IX-XI вв.).

Методика подготовки и карбонизации древесных находок в настоящее время модифицирована. Для пиролиза образцы готовятся соответствующим образом: древесные находки изучаются под оптическим микроскопом с увлечением 10-50 крат, проводится определение направления древесных волокон, из каждой древесной находки с помощью скальпеля или разломом подготавливается по 3 образца для карбонизации, каждый из которых в дальнейшем будет рассматриваться в тангенциальном (TLS), радиальном (RLS) или поперечном разрезе. Подготовленные образцы помещаются в керамические лодочки. Далее лодочки с образцами располагаются в кварцевой трубке лабораторной трубчатой печи, которая представлена на рисунке 1, карбонизация происходит в непрерывном токе аргона. Карбонизированные образцы древесных находок в дальнейшем готовят для съемки на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, где объект изучается с увеличением 100; 300; 700; 1500 крат, при необходимости проводится качественное и количественное определение состава исследуемой поверхности. С помощью имеющейся базы идентифицируется порода подготовленного образца.

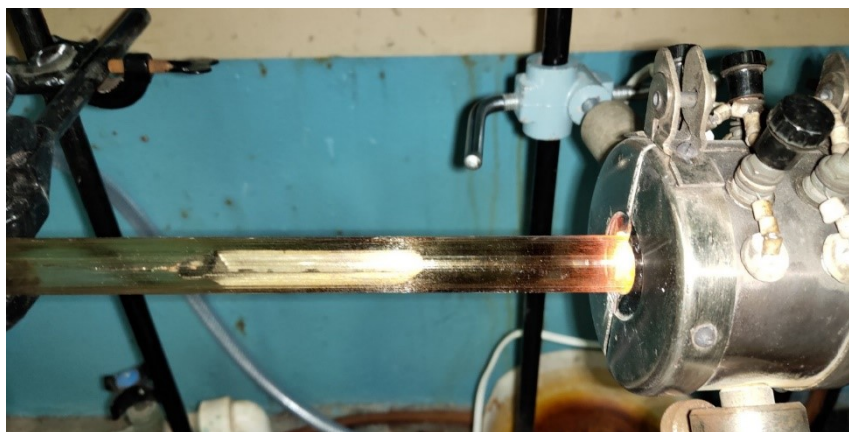
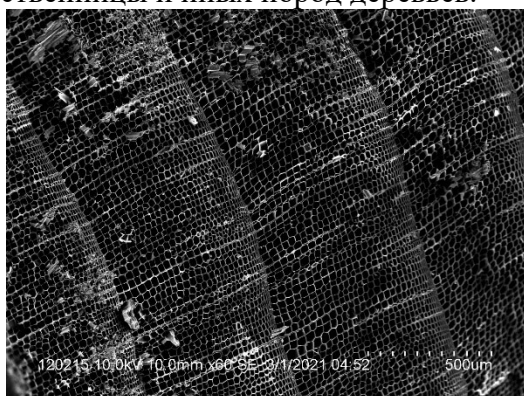


Рис. 1. Установка для карбонизации образцов древесины

Ксилотомический анализ пиролизированных образцов показал, что большинство элементов конструкции выполнены из кедра. Тем не менее, встречаются находки из сосны, лиственницы и иных пород деревьев.



a



b

*Рис. 2. Микрофотографии обработанных находок с могильников:
a–Заповедельского, b–Баяновского*

В ходе реализации данного исследования проведено совершенствование методов анализа археологической древесины. Результаты убедительно показывают не только эффективность методов, но и необходимость сборов археологической древесины, вне зависимости от степени ее сохранности. Несомненным фактом является то, что подходы инструментального физико-химического анализа могут быть полезными, а часто и незаменимыми для решения многих задач археологии, расширяют представления о природе и хозяйственной деятельности жителей прошлого, уточняют имеющиеся предположения историков-археологов или конкретно устанавливают природу археологического материала. Результативность совместных работ, будет возрастать по мере расширения методов и числа изученных археологических объектов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Денисов, Е. П. Древесина в заполнении могильных ям могильника Ксиров // Российская археология. - 2015. - № 1. - С. 157-160.
2. Быков, Н. И. Анатомический анализ древесины изделий из памятников гунно-сарматской эпохи Алтая / Н. И. Быков, И. Ю. Слюсаренко, А. А. Тишкин // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. – 2008. – Т. 14. – С. 139-144.

3. Гаркуша Ю.Н. Развитие дендрохронологических исследований археологических и архитектурных объектов в Западной Сибири // Баландинские чтения. 2019. С 217-227.
4. Пожидаев В.М., Ретивов В.М., Панарина Е.И. [и др.]. Разработка метода идентификации породы древесины в археологических материалах методом ик-спектроскопии // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 12. – С. 911-921. – DOI 10.1134/S0044450219120107.
5. Семеняк Н.С., Гольева А.А., Сыроватко А.С., Трошина А.А. Определение пород дерева по углям для целей палеоэкологических реконструкций (по материалам археологических памятников второй пол. I тыс. Н. Э. На Средней Оке) // Проблемы региональной экологии. 2018. №4. С. 88-92.
6. Двойников Д.В., Иванов П.А., Каменщиков О.Ю., Мокрушин И.Г., Красновских М.П. Подготовка и исследование коксовых остатков пиролиза древесины // Современные аспекты химии: Материалы VII молодежной школы-конференции, Пермь, 09 июня 2020 года / Ответственные за выпуск Д.И. Антонов, Л.О. Шавлидзе. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2020. – С. 20-25.
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

About the authors

Иванов Петр Алексеевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, zukk33@gmail.com

Petr Alekseevich Ivanov
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, zukk33@gmail.com

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

Ivan Gennad'evich Mokrushin
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, krasnovskih@yandex.ru

Сарапулов Алексей Николаевич
кандидат исторических наук, доцент,
Пермский государственный гуманитарно-
педагогический университет, 614068. г.
Пермь, ул. Сибирская, 24, ans05@mail.ru

Aleksey Nikolaevich Sarapulov
candidate of historical sciences, associate
professor, 614068, Perm State Humanitarian
Pedagogical University, Sibirskaya, 24, Perm
Russia, ans05@mail.ru

Смертин Андрей Романович
студент, Пермский государственный
гуманитарно-педагогический университет,
614068. г. Пермь, ул. Сибирская, 24,
scrume.tv@mail.ru

Andrey Romanovich Smertin
student, 614068, Perm State Humanitarian
Pedagogical University, Sibirskaya, 24, Perm
Russia, scrume.tv@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕАГЕНТА «ФМ-1» НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ Y(III)

Кариева Л.М.¹, Юминова А.А.¹, Чеканова Л.Г.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

Изучен процесс комплексообразования реагента ФМ-1, содержащего аминотилеиенфосфоновые кислоты в виде натриевых солей, с ионами иттрия (III). Изучены условия комплексообразования (рН среды, количество реагента); определены молярные соотношения [Y(III)]:[R] в составе комплексного соединения; исследован химический состав комплексов.

Ключевые слова: аминотилеиенфосфоновые кислоты, редкоземельные металлы, ионы иттрия (III).

INVESTIGATION OF COMPLEXATION PROCESSES OF THE REAGENT FM-1 ON THE EXAMPLE OF YTTRIUM(III) IONS

Karieva L.M.¹, Yuminova A.A.¹, Chekanova L.G.²

¹Perm State University, Perm, Russia

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

The process of complexation of the reagent FM-1, which contains aminomethylene phosphonic acids in the form of sodium salts, with yttrium ions has been studied. The conditions of complexation (pH of medium, amount of the reagent) is found; the molar ratios in the composition of the complex compound have been determined; the chemical composition of the complexes has been investigated.

Key words: aminomethylene phosphonic acids, rare-earth metals, yttrium ions (III).

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Особый интерес представляют комплексные соединения РЗЭ с органическими лигандами, которые используются в радиоэлектронике, в создании квантовых генераторов, в качестве люминофоров, в аналитической химии. Кроме того, синтез и исследование таких комплексных соединений представляет определенный теоретический интерес в связи с изучением их строения и координационных свойств. РЗЭ образуют комплексные соединения с органическими лигандами, в особенности, содержащими атомы азота и фосфора.

Реагент «ФМ-1», используемый в качестве реагента-флокулянта при нефтедобыче содержит аминотилеиенфосфоновые кислоты, что дает основания для исследования возможности его применения для извлечения редкоземельных металлов.

Соединения «ФМ-1» с ионами Y (III) нерастворимы в воде и большинстве часто используемых растворителей, поэтому для их изучения применяли метод осаждения. На основании остаточных концентраций в растворе после осаждения была построена зависимость степени осаждения (S, %) ионов Y (III) с реагентом от равновесного значения рН раствора (рис. 1).

Степень осаждения (S, %) рассчитывали по формуле:

$$S, \% = \frac{(C_o - C_i)}{C_o} \cdot 100 \%$$

где C_o – начальная концентрация металла в водной фазе, мг/л;
 C_i – концентрация металла в водной фазе после осаждения, мг/л.

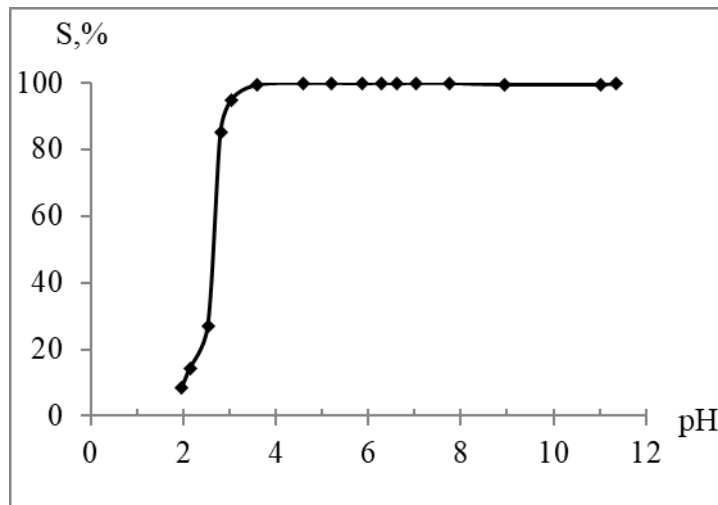


Рис. 1. Зависимость степени осаждения ($S, \%$) иона $Y(III)$ с R (реагентом ФМ-1) от pH раствора ($C_{o(Y)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Y]:[R] = 1:3$).

Более 99 % $Y(III)$ осаждается при $pH_{равн.}$ от 3,5 до 11,0. Так как при значении pH 6,95 иттрий начинает осаждаться в виде гидроксида из нитратных сред, определение влияния количества реагента на степень его осаждения ($E, \%$) проводили в диапазоне $pH = 4,77-6,15$. Показано, что для количественного связывания ионов Y^{3+} ($E = 99,8 \%$) достаточно соотношения концентраций $[Y]:[R] = [1]:[1]$ (рис. 2).

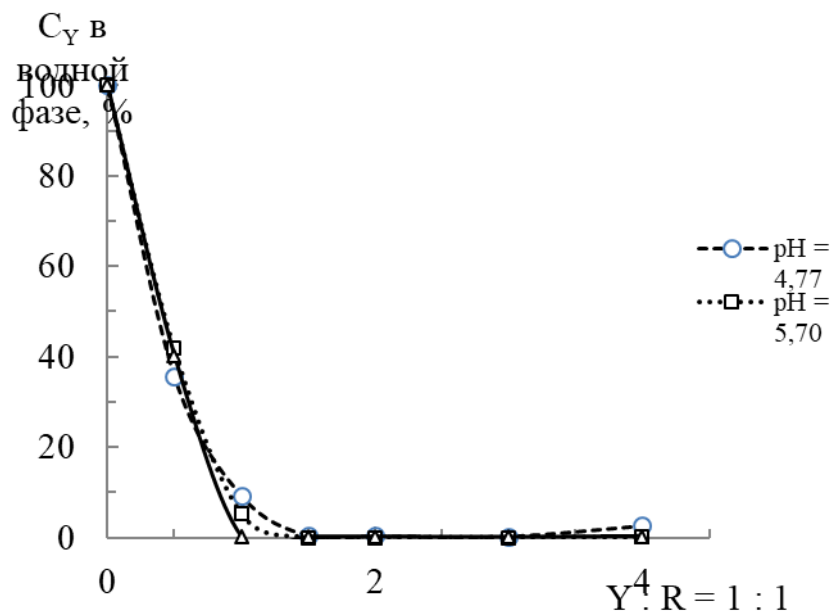


Рис. 2. Зависимость содержания ионов иттрия в растворе от количества добавленного реагента R ($C_R = C_{Y(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{буфера} = 5,0$ мл; $V_{общ} = 25$ мл).

Прямым и обратным кондуктометрическим титрованием определены молярные соотношения $[Y]:[R]$. Установлено существование в растворах комплексных соединений при

соотношениях $[Y(III)]:[R] = 1:1$ и $1:2$. На рисунках 3 и 4 приведены результаты измерения электропроводности.

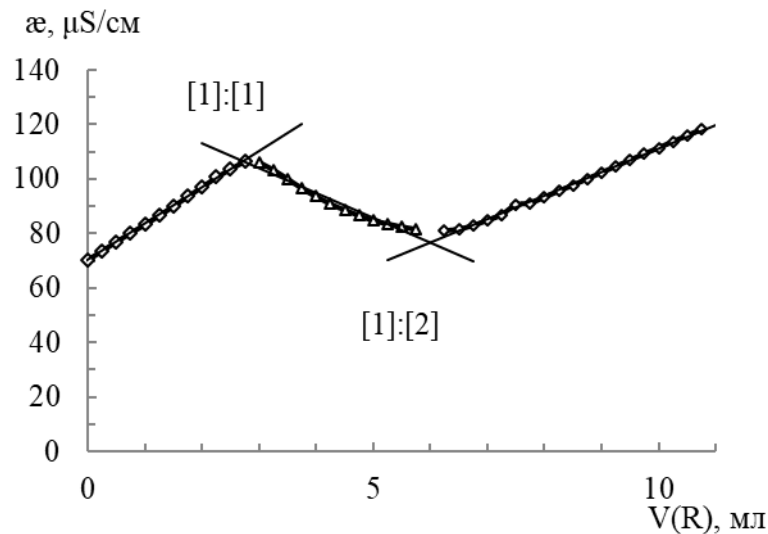


Рис. 3. Зависимость электропроводности раствора $Y(NO_3)_3$ от количества R ($C_{исх(R)} = C_{исх(Y(III))} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{Y(III)} = 2,5$ мл; $V_{общ} = 60,0$ мл; $[EtOH]:[H_2O] = 1:1$).

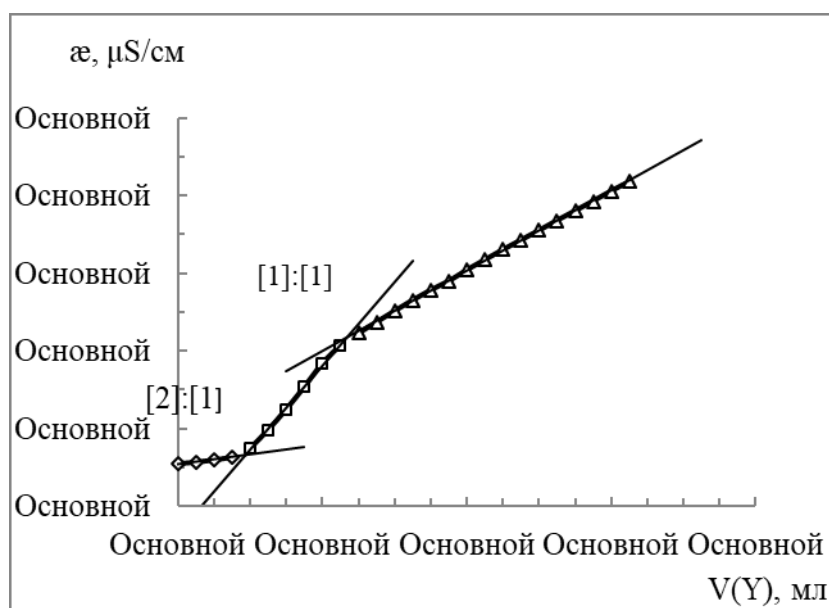


Рис. 4. Зависимость электропроводности раствора R от количества Y^{3+} ($C_{исх(R)} = C_{исх(Y(III))} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_R = 2,5$ мл; $V_{общ} = 60,0$ мл; $[EtOH]:[H_2O] = 1:1$).

Нерастворимые соединения иттрия с рассматриваемыми лигандами промывали, сушили и озоляли в химическом стакане при нагревании в концентрированной азотной кислоте. Разложение навески проводили до ее полного растворения. В полученных после озоления растворах определяли содержание фосфора, иттрия и натрия на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500. Этим же способом отслеживали остаточное содержание названных элементов в фильтрате. Ионы натрия в пробах после разложения не обнаружены, то есть, они не входят в состав комплексного соединения. При двукратном избытке реагента в растворе выделенный комплекс также отвечает соотношению $[Y(III)]:[R] = 1:1$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Лобачева О.Л., Джевага Н.В Редкоземельные металлы: прошлое и настоящее. Материалы I международной научно-практической конференции «Высокие интеллектуальные технологии в науке и образовании», Санкт-Петербург, 2017. с.18-20
2. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия, с 382.
3. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Герольд Шварценбах, Герман Флашка; перевод с нем. Ю.И. Вайнштейн. М.: Химия, 1970. 360 с.
4. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Пер. с чешского Ю. И. Вайнштейн; Под ред. проф. д-ра хим. наук Ю. Ю. Лурье. - Москва : Изд-во иностр. лит., 1955. - 188 с.

Об авторах

Кarieva Leysan Midkhatovna
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, l.karieva@yandex.ru

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, aleks3004@list.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna
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

About the authors

Karieva Leysan Midkhatovna
student, Perm State University, 614068, 15,
Bukireva, Perm, Russia, l.karieva@yandex.ru

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna
PhD, Associate professor, 614068, 15, Bukireva,
Perm, Russia, aleks3004@list.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna
PhD, 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

ЭКСТРАКЦИЯ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АНТИПИРИНА

Контнев А.Д., Юминова А.А., Максимов А.С.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Исследована экстракция микроколичеств вольфрамат-ионов (WO_4^{2-}) в расслаивающихся водных системах антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) и АП – Na_2SO_4 . Изучено влияние pH среды и добавок неорганической кислоты и щелочи на процесс экстракции. Приведены сведения по влиянию неорганических высаливателей на степень извлечения элемента (E_w , %). В качестве реагента для разработки экстракционно-фотометрического определения вольфрама изучен салицилфлуорон.

Ключевые слова: экстракция, расслаивающиеся системы, вольфрам.

EXTRACTION OF TUNGSTATE-IONS IN THE STRATIFIED SYSTEMS BASED ON ANTIPYRINE

Anton D. Kontiev, Aleksandra A. Yuminova, Andrey S. Maksimov

Perm State University, Perm, Russia

Extraction of microamounts of tungstate ions (WO_4^{2-}) in the stratified aqueous systems antipyrine (AP) - sulfosalicylic acid (SSA) and AP – Na_2SO_4 is investigated. The effects of pH and additives of an inorganic acid and alkali on the process of extraction are examined. Effect of inorganic salting out agents on degree of extraction (E_w , %) is given. Salicylfluorone is studied as a reagent for extraction-photometric determination of tungsten.

Key words: extraction, stratified systems, tungsten

В настоящее время при определении вольфрама часто прибегают к токсичным и пожароопасным растворителям и реагентам. В связи с этим возникает необходимость разработки новых способов извлечения и определения. Одним из них может стать использование экстракционных систем на основе антипирина, расслаивающихся за счет протолитического взаимодействия [1]. Компоненты таких систем являются твердыми и нелетучими веществами, что делает систему безопасной. Извлечение ионов металлов в водной расслаивающейся системе АП – ССК происходит в органическую фазу, образованную сульфосалицилатом диантипирина.

В работе использовались 2,0 моль/л растворы АП (3,0 мл) и ССК (1,5 мл) и 10^{-4} моль/л раствор вольфрамата натрия. Экстракцию проводили в делительных воронках, общий объем системы равен 10 мл. Установление концентрации вольфрама в органической фазе и остаточной концентрации в водной фазе проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП. Установлено, что в органическую фазу системы извлекается не более 70 % вольфрамат-ионов. При внесении в систему гидроксида натрия E_w снижается до 63 % (при $C_{NaOH} = 1$ моль/л). С дальнейшим увеличением концентрации щелочи происходит гомогенизация системы вследствие взаимодействия гидроксида натрия с ССК. Введение в систему соляной кислоты, напротив, приводит к возрастанию E_w до 77 % (при $C_{HCl} = 0,5$ моль/л). Однако дальнейшее повышение концентрации кислоты ухудшает экстракцию из-за

взаимодействия HCl с органическим основанием. Оптимальное значение pH для проведения экстракции составляет 1,38 единиц. При значениях pH ниже, чем 1,09 или выше, чем 1,85 происходит гомогенизация. С целью количественного извлечения WO_4^{2-} в систему вводили ряд неорганических солей: NaCl, Na_2SO_4 , $NaNO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$ (с соблюдением оптимальной кислотности). Данные по влиянию высаливателей на степень извлечения микроколичеств вольфрамат-ионов и на объём органической фазы приведены в таблице 1.

Таблица 1

*Влияние концентрации высаливателей на степень извлечения WO_4^{2-}
($C_{АП} = 0,60$ моль/л; $C_{ССК} = 0,30$ моль/л; $C_{HCl} = 0,5$ моль/л)*

Na ₂ SO ₄					
$C_{выс.}$, моль/л	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
E, %	87,99	93,83	96,00	96,93	97,45
$V_{ОФ}$, мл	1,60	1,75	1,90	2,00	2,00
(NH ₄) ₂ SO ₄					
$C_{выс.}$, моль/л	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
E, %	81,35	90,21	92,64	95,78	96,63
$V_{ОФ}$, мл	1,20	1,40	1,40	1,60	1,75
NaCl					
$C_{выс.}$, моль/л	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
E, %	85,68	92,58	94,71	96,18	97,02
$V_{ОФ}$, мл	1,00	1,40	1,50	1,60	1,70
NaNO ₃					
$C_{выс.}$, моль/л	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
E, %	78,54	82,21	81,16	86,85	86,31
$V_{ОФ}$, мл	0,90	1,00	1,30	1,60	1,60

Максимальная степень извлечения и наибольший объём фазы наблюдается в присутствии 1,0 моль/л Na_2SO_4 ; 2,0 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ и 2,5 моль/л NaCl.

Экстракция металлов в системе АП (0,6 моль/л) – Na_2SO_4 (1 моль/л) происходит в верхнюю фазу, образованную гидратированной формой антипирина [2]. Установлено, что в органическую фазу системы от исходных 10^{-4} моль/л извлекается не более 52% WO_4^{2-} , что значительно меньше количеств, экстрагируемых системой АП – ССК – H_2O . Объём самой органической фазы не превышает 1 мл. Однако экстракционную ёмкость системы можно увеличить введением фазообразователей и созданием оптимального значения pH.

После установления оптимальных условий для количественного извлечения вольфрамат-ионов в системе АП – ССК – H_2O приступили к разработке спектрофотометрического определения. Производные флуорона являются чувствительными реагентами на вольфрам [3]. Салицилфлуорон образует с вольфрамом ярко-красный комплекс, высокая контрастность которого относительно самого реагента сохраняется в рассматриваемой системе, благодаря чему возможна разработка экстракционно-фотометрического определения.

Комплексное соединение образуется в кислых средах. Максимальное поглощение наблюдается при длине волны 509 нм. Насыщенная красная окраска развивается в течение 10 минут и остается устойчивой длительное время (60 мин.). Соотношение WO_4^{2-} и салицилфлуорона устанавливалось методами насыщения и изомолярных серий и составляет 1:1. Константа диссоциации комплекса, рассчитанная по методу Бабко, равна $6,26 \cdot 10^{11}$.

В выбранных условиях был построен градуировочный график (рис. 1). По графику были установлены пределы выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера: $C_W = 0,0459 - 0,5508$ мг/25 мл. При повышении концентрации вольфрама наблюдаются отклонения от закона БЛБ. Помимо этого, был рассчитан кажущийся коэффициент светопоглощения: $\varepsilon = 3 \cdot 10^4$.

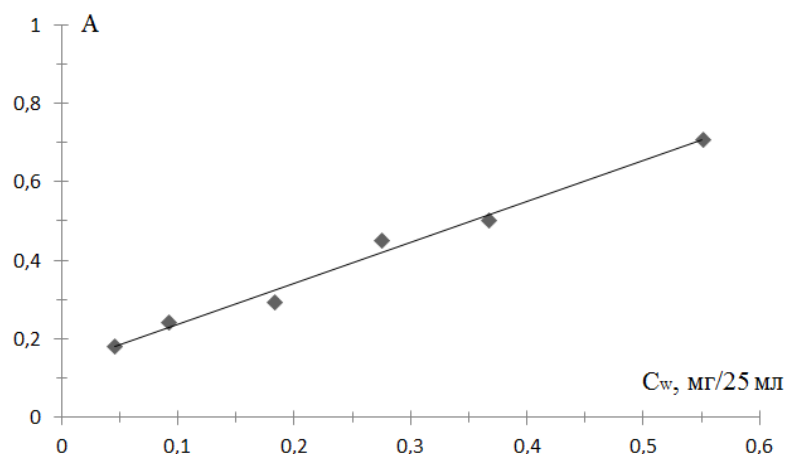


Рис. 1. Градуировочный график для определения вольфрама с салицилфлуороном; $C_{АП} = 0,60$ моль/л; $C_{ССК} = 0,30$ моль/л; $C_{НСІ} = 0,5$ моль/л, $C_R = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 509$ нм; $l = 0,3$ см; $pH = 2,77$

В ходе проделанной работы можно отметить перспективность применения водной системы АП – ССК для количественного извлечения и последующего спектрофотометрического определения вольфрамат-ионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Дегтев, М. И. Способ селективного отделения скандия (III) от иттрия и ряда редкоземельных элементов для его последующего определения / М. И. Дегтев, А. А. Юминова, А. С. Максимов, А. П. Медведев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – № 11 (84). – С. 24
2. Юминова А.А., Дёгтев М.И., Максимов А.С., Харина В.А. Распределение катионов металлов в водной расслаивающейся системе антипирин, сульфат натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 309–315.
3. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А., Аналитическая химия вольфрама – М.: Наука, 1976. – С. 133–135.

Об авторах

Контиев Антон Дмитриевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, kontiev.anton@yandex.ru

Юминова Александра Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, aleks3004@list.ru

Максимов Андрей Сергеевич
зав. лабораторией, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
htb03starosta@gmail.com

About the authors

Anton Dmitrievich Kontiev
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
kontiev.anton@yandex.ru

Aleksandra Aleksandrovna Yuminova
PhD, associate professor, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
aleks3004@list.ru

Andrey Sergeevich Maksimov
head of laboratory, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
htb03starosta@gmail.com

ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ (VII) В СИСТЕМЕ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Кузалбаева В.П., Юминова А.А., Максимов А.С.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Описывается экстракция макроколичеств перренат-ионов (ReO_4^-) в водной расслаивающейся системе, образованной антипирином (АП) и сульфосалициловой кислотой (ССК). Исследовано влияние кислотности среды, введения неорганических солей-высаливателей на распределение ReO_4^- между водной и органической фазами.

Ключевые слова: расслаивающаяся система, экстракция, антипирин, сульфосалициловая кислота, перренат-ионы, неорганические высаливатели.

EXTRACTION OF RHENIUM (VII) MACROAMOUNTS IN SYSTEMS WITHOUT ORGANIC SOLVENT

Viktoriya P. Kuzalbaeva, Aleksandra A. Yuminova, Andrey S. Maksimov

Perm State University, Perm, Russia

Extraction of macroamounts of perrhenate ions (ReO_4^-) in the water stratified system formed by antipyrin (AP) and sulfosalicylic acid (CCA) is described. Influence of acidity of medium, introduction of inorganic salts-salifiers on distribution of ReO_4^- between aqueous and organic phases was investigated.

Key words: stratified system, extraction, antipyrine, perrhenate ions, inorganic salting-out agents.

Для определения общих закономерностей извлечения рения (VII) в расслаивающихся системах без органического растворителя рассмотрена водная система, образованная антипирином (АП) и сульфосалициловой кислотой (ССК). Большой значимостью данной исследуемой системы является время расслаивания и способность полученной органической фазы растворяться в воде [1]. Необходимо также отметить, что расслаивание анализируемой системы возможно не только в присутствии неорганической кислоты, но также и неорганического основания [2-5].

Распределение макроколичеств перренат-ионов (ReO_4^-) в расслаивающейся водной системе АП – ССК – H_2O проводили в делительных воронках на 25 мл с притертыми пробками. Объём водной фазы был постоянным – 10,0 мл. В воронку вводили раствор соли ReO_4^- , концентрация которой была постоянной и равной 0,01 моль/л, 3,00 мл раствора антипирина (2,0 моль/л), 1,50 мл раствора сульфосалициловой кислоты (2,0 моль/л) и соответствующий объём дистиллированной воды. Делительные воронки встряхивали на шейкере LOIP LS-220 в течение 5 мин. и оставляли до полного расслоения и просветления фаз на 60 мин. Кроме того при изучении влияния кислотности на распределение перренат-ионов между фазами дополнительно вводили в воронки неорганическую кислоту (азотную кислоту) или щелочь (гидроксид калия) для создания определенного значения рН среды, а также вносили ряд неорганических высаливателей. Содержание ионов рения (VII) контролировали в водной и органической фазах.

На рис. 1 представлены результаты экстракции макроколичеств (0,01 моль/л) ионов рения (VII) в органическую фазу в исследуемой системе, содержащей АП и ССК.

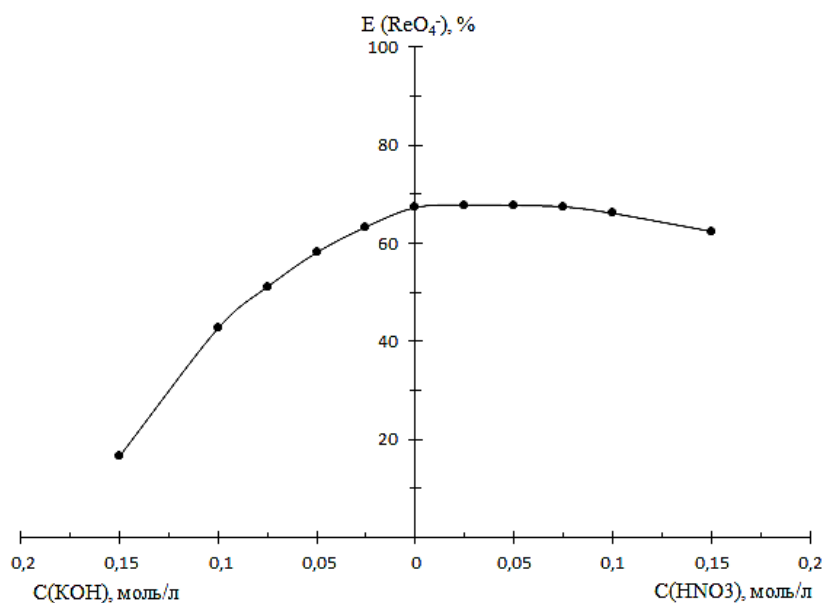


Рис. 1. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов рения (VII) от кислотности среды в системе АП – ССК – H₂O ($C_{АП} = 0,6$ моль/л; $C_{ССК} = 0,3$ моль/л; $C_{KOH} = 1$ моль/л; $C_{HNO_3} = 1$ моль/л)

Как видно из рис. 1, степень извлечения перренат-ионов без добавления неорганической кислоты, неорганической щелочи и высаливателей составляет 67,3 %. Выяснилось также, что ионы рения (VII) извлекаются в исследуемой системе не более чем на 67,8 % и достигается такая степень извлечения при содержании HNO₃ 0,025 моль/л. При дальнейшем повышении концентрации азотной кислоты снижается извлечение перренат-ионов, но стоит отметить, что при достижении содержания HNO₃ 0,15 моль/л степень извлечения (ReO₄⁻) достигает 62,4 %. Введение гидроксид-ионов в исследуемую расслаивающуюся систему оказывает наибольшее влияние на экстракцию перренат-ионов и при концентрации щелочи (KOH) равной 0,15 моль/л, его извлечение не превышает даже 16%.

Проанализировав влияние значений pH_{равн} на коэффициент распределения перренат-ионов, то можно отметить, что максимальное извлечение ReO₄⁻ наблюдается в интервале pH = 1,71-1,75 (Рис. 2).

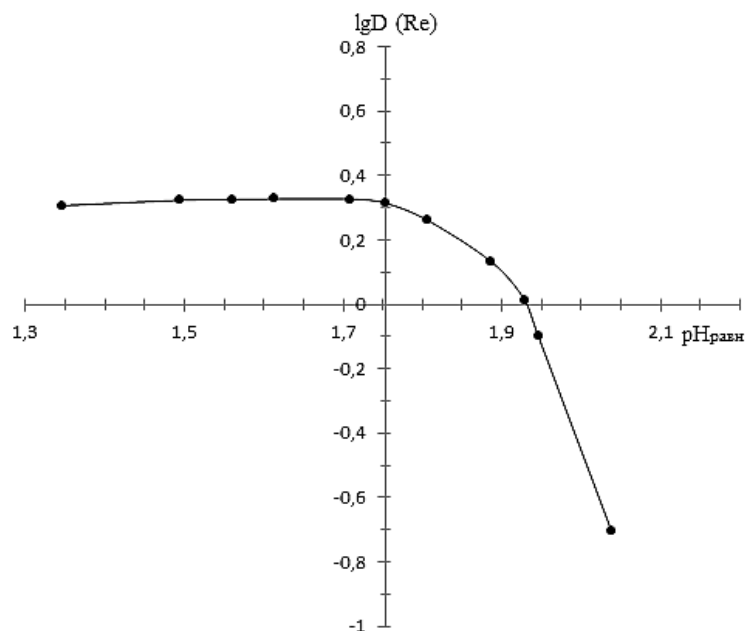


Рис. 2. Зависимость логарифма степени извлечения ионов рения (VII) из 0,01 моль/л раствора от $pH_{равн}$ в системе АП – ССК – H_2O (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30; $V_{общ.} = 10,0$ мл)

Для того, чтобы увеличить степень извлечения перренат-ионов исследовано влияние ряда неорганических солей-высаливателей (NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4) на процесс распределения ReO_4^- между водной и органической фазами. Полученные результаты представлены на рис. 3.

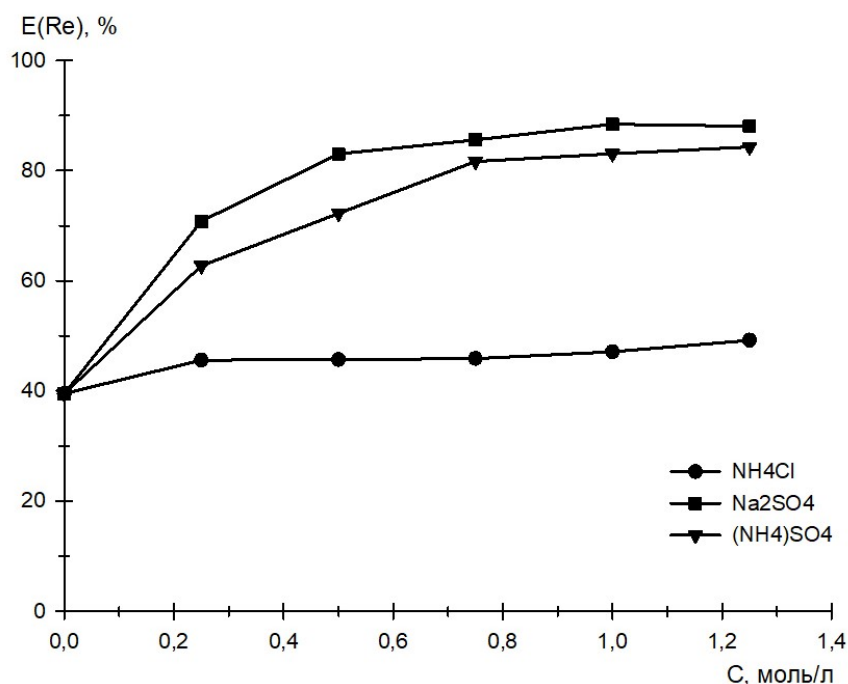


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов рения (VII) от концентрации высаливателей ($C_{АП} = 0,6$ моль/л; $C_{ССК} = 0,3$ моль/л)

Как видно из рис. 3, максимальную степень извлечения рения (VII) обеспечивают 1,00 моль/л Na_2SO_4 (88,4 %) и 1,25 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ (84,3 %). Необходимо отметить также, что введение высаливателей в исследуемую расслаивающуюся систему, содержащую АП и ССК, увеличивает объем органической фазы практически вдвое ($V_{ОФ} = 2,1$ мл). По высаливающей

способности, повышающей степень извлечения перренат-ионов, неорганические высаливатели размещены в следующей последовательности: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl}$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86, № 8. С. 1174–1183.
2. Дегтев М. И., Юминова А.А., Максимов А. С. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя // Вода: химия и экология. 2015. № 10(88). С. 75–81.
3. Дегтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н., Копылова М.Д. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. № 1(13). С. 28–39.
4. Дегтев М. И., Юминова А.А., Копылова М.Д. Распределение ионов железа (III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высаливателя // Приволжский научный вестник. 2013. № 11(27). С. 32–36.
5. Дегтев М. И., Юминова А.А., Аминджанов А. А., Максимов А. С. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов // Доклады АН Республики Таджикистан/2014. Т. 57, № 4. С. 315–320.

Об авторах

About the authors

Кузалбаева Виктория Павловна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, vkuzalbaeva@yandex.ru

Viktoriya Pavlovna Kuzalbaeva
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
vkuzalbaeva@yandex.ru

Юминова Александра Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, aleks3004@list.ru

Aleksandra Aleksandrovna Yuminova
PhD, associate professor, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
aleks3004@list.ru

Максимов Андрей Сергеевич
зав. лабораторией, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
htb03starosta@gmail.com

Andrey Sergeevich Maksimov
head of laboratory, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
htb03starosta@gmail.com

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ САМАРИЯ (III) АНИОНОГЕННЫМ ПАВ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Наговицын Р.Р.¹, Денисова С.А.¹, Заболотных С.А.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

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

Рассмотрена возможность выделения ионов самария (III) из водных растворов методами осаждения и ионной флотации с алкилбензолсульфокислотой – анионогенным поверхностно-активным веществом. Исследовано влияние некоторых параметров (соотношения ионов самария и реагента-осадителя, времени взаимодействия компонентов раствора, кислотности среды, времени флотации, расхода воздуха) на извлечение иона металла из водных растворов различной концентрации. Максимальная степень извлечения ионов самария при установленных оптимальных условиях составила 86,84 %.

Ключевые слова: самарий, алкилбензолсульфокислота, осаждение, ионная флотация

FLOTATION REMOVING OF SAMARIUM (III) IONS WITH ANIONOGENIC SURFACTANT ALKYL BENZOLSULPHOIC ACID

Roman R. Nagovitsyn¹, Svetlana A. Denisova¹, Svetlana A. Zabolotnykh²

¹Perm State National Research University, Perm, Russia

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

The possibility of samarium (III) ions removing from aqueous solutions by precipitation and ion flotation with alkylbenzenesulfonic acid, an anionic surfactant, is considered. The influence of some parameters (the ratio of samarium ions and the precipitant reagent, the interaction time of the solution components, the medium acidity, the flotation time, the air flow rate) on the recovery of the metal ion from aqueous solutions of various concentrations was investigated. The maximum degree of samarium ions extraction under the established optimal conditions was 86,84%.

Key words: samarium, alkylbenzenesulfonic acid, precipitation, ion flotation

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) активно используются в различных отраслях промышленности. Например, лантан, церий и иттрий применяют при производстве стекла, керамики и катализаторов; самарий используется для создания магнитов и лазеров; гольмий и эрбий применяются в ядерной промышленности [1]. Введение редкоземельных металлов в состав выпускаемых продуктов совершенно меняет их свойства.

Анализ основных видов российского минерального сырья, которое используется или может рассматриваться в качестве источника для производства РЗЭ, проведенный специалистами ВИМСа, редмета и ИХТРЕМСа показал, что для развития отечественной редкоземельной промышленности более целесообразно не освоение новых месторождений, а попутное извлечение РЗЭ из уже перерабатываемых руд [2]. В связи с этим становится актуальной проблема поиска новых методов извлечения РЗЭ из перерабатываемого сырья. Для производства концентратов, содержащих 60–70 % смешанных РЗЭ, для их разделения и очистки от примесей применяют осадительные методы, селективное окисление или восстановление, ионообменную сорбцию и жидкостную экстракцию. Одним из наиболее перспективных методов для извлечения и разделения ионов редкоземельных металлов

является ионная флотация. Достоинствами ее являются эффективность при относительно низких концентрациях извлекаемого металла, высокая скорость процесса, экологическая безопасность. Ионная флотация является полупромышленным методом выделения редких металлов из относительно бедных растворов (10–100 мг/л РЗЭ) с целью извлечения основного металла и элементов-спутников, которые присутствуют в руде в небольших количествах

В основе ионной флотации лежит притяжению извлекаемого иона противоположно заряженными ионами собирателя, которые закрепляются на поверхности барботируемых через объем раствора, пузырьков воздуха или газа. Для извлечения катионов применяют анионные, для анионов – катионные собиратели. Взаимодействие между полярной группой собирателя и ионом осуществляется за счет электростатических сил притяжения или координационных связей. Если концентрирование сублата на поверхности пузырьков происходит в результате адсорбции, то осуществляется адсорбционный механизм флотации, если сублат образует осадок и его частицы прилипают к всплывающим пузырькам – агдезионный. По кинетическим возможностям для промышленного использования агдезионный механизм ионной флотации является более перспективным, т.к. извлечение на уровне 90-99 % может быть достигнуто за несколько минут, а адсорбционная ионная флотация при определенных условиях может протекать с образованием самостоятельной поверхностной фазы, существующей только на границе газ – жидкость. В качестве реагентов-собирателей хорошо зарекомендовали себя поверхностно-активные вещества (ПАВ), образующие осадки с выделяемыми ионами [3].

Поскольку лантаноиды в растворах находятся преимущественно в катионной форме, то в качестве реагента для флотации выбирают анионные ПАВ, способные образовывать малорастворимые комплексы с металлом и являющиеся стабилизаторами гетерогенной системы для удаления образующегося продукта из раствора.

С целью расширения перечня реагентов, применяемых в ионной флотации редкоземельных элементов предложено использовать анионогенное поверхностно-активное вещество – алкилбензолсульфокислоту (АБСК, ТУ 2481-026-05766480-2006, общая формула $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$, М.м. = 320,9 г/моль, содержание основного вещества 96%). Установлена способность АБСК образовывать с ионами лантанидов (La, Sm, Tb) белые аморфные осадки, малорастворимые в воде, растворимые в 1 моль/л серной кислоте и этиловом спирте. Равновесное значение pH растворов после осаждения в зависимости от концентрации вводимого раствора АБСК находится в интервале от 1,5 до 5,0, что значительно отличается от условий осаждения РЗЭ с додецилсульфатом натрия [4–6].

На примере ионов самария рассмотрена возможность его осаждения с АБСК из модельных растворов нитрата самария. В химический стакан на 50 мл вносили 2 мл раствора самария (III), рассчитанные количества раствора АБСК, 10 мл воды и выдерживали определенное время при постоянном перемешивании. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием. Степень осаждения самария рассчитывали по остаточному содержанию иона металла в фильтрате. Определение проводили с красителем Арсеназо III на спектрофотометре ЮНИКО 1201 при $\lambda = 655$ нм в кюветах на 1 см. В таблицах 1 и 2 представлены результаты по изучению осаждения Sm(III) в зависимости от соотношения Sm : АБСК и времени взаимодействия компонентов.

Таблица 1

Зависимость степени осаждения (S , %) ионов $Sm(III)$ при различных мольных соотношениях $Sm : ABCK$ ($\tau = 3$ мин)

$Sm : ABCK$	Концентрация растворов $Sm(NO_3)_3$, моль/л					
	$8,75 \cdot 10^{-4}$		$8,75 \cdot 10^{-3}$		$8,75 \cdot 10^{-2}$	
	$pH_{равн}$	S , %	$pH_{равн}$	S , %	$pH_{равн}$	S , %
1:1	5,41	32,42	4,05	43,14	2,89	62,32
1:2	5,10	45,14	2,97	75,82	2,17	80,31
1:3	4,60	52,67	2,85	88,18	2,11	88,90
1:4	эмульсия		эмульсия		эмульсия	

Таблица 2

Зависимость степени осаждения (S , %) ионов $Sm(III)$ от времени перемешивания ($Sm : ABCK = 1:3$, $C_{Sm} = 8,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

τ , МИН	$pH_{равн}$	S , %
1	3,23	87,14
2	3,24	87,95
3	2,85	88,18
5	2,82	88,20

Установлено, что максимальная степень осаждения ионов самария достигается при трехкратном избытке АБСК, большее содержание реагента приводит к образованию стойких эмульсий. Для полного осаждения достаточно 3 мин перемешивания.

Согласно проведенным исследованиям, можно предположить, что образующийся осадок представляет собой простую соль катиона самария и трех анионов алкилбензолсульфокислоты, $Sm(C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_3$. Осадок выделен препаративно, его состав подтвержден методами термогравиметрии и элементного анализа (таблица 3). Мольное соотношение Sm и АБСК в осадке составило 1:2,86, определение АБСК проводили спектрофотометрическим методом [7].

Таблица 3

Элементный состав осадка самария(III) с АБСК

Элемент	Sm	C	H	S
Расчетное значение*	13,55	57,19	7,91	8,65
Экспериментальное значение	13,12** 15,58***	55,84****	8,09****	8,71****

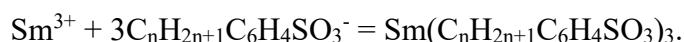
*М.м. алкилбензолсульфонат-иона считали равной 319,9 г/ моль.

**Результаты химического анализа

***Результаты термогравиметрического анализа.

****Результаты элементного анализа.

Таким образом, реакцию осаждения ионов самария (III) с АБСК можно представить уравнением:



Испытания по ионной флотации проводили на механической флотомашине ФМЛ 0,3, объем камеры 300 мл. Во флотационную ячейку вносили 200 мл 0,001 моль/л раствора $Sm(III)$, вводили рассчитанное количество 0,1 моль/л раствора АБСК, выдерживали в течение 3 мин для созревания осадка, включали воздух и собирали пену, содержащую сублат. По окончании флотации в камерном продукте определяли $pH_{равн}$ на иономере Мультитест-101 и остаточное содержание иона самария (фотометрически).

Рассмотрено влияние соотношения компонентов (таблица 4), времени флотации (таблица 5) и расхода воздуха (40 и 60 мл/мин) на степень извлечения самария.

Таблица 4

Зависимость степени извлечения (R, %) ионов Sm(III) от количества АБСК
($C_{Sm} = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\tau_{фл} = 5$ мин)

С АБСК, моль/л	Sm : АБСК	pH _{равн}	R, %
$7 \cdot 10^{-4}$	1:1	3,57	68,25
$1,4 \cdot 10^{-3}$	1:2	3,03	77,06
$2,1 \cdot 10^{-3}$	1:3	2,91	85,84
$2,8 \cdot 10^{-3}$	1:4	мутный раствор	

Как видно из таблицы 4, при увеличении количества АБСК при флотации до трехкратного мольного избытка по отношению к самарию так же, как и при осаждении, наблюдается рост степени его извлечения. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к обильному пенообразованию, что плохо сказывается на качестве флотации. В связи с этим для дальнейших исследований соотношение Sm : АБСК поддерживали равным 1:3.

Таблица 5

Зависимость степени извлечения (R, %) ионов Sm(III) от времени флотирования
(Sm : АБСК = 1:3, $C_{Sm} = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

τ , мин	pH _{равн}	R, %
3	2,90	84,44
5	2,91	85,84
7	2,99	85,95
10	3,04	86,84

Влияние расхода воздуха на степень извлечения ионов Sm^{3+} незначительное.

По результатам исследований установлены оптимальные условия для ионной флотации самария с алкилбензолсульфоокислотой: $\tau_{фл} = 10$ мин, Sm : АБСК = 1:3, $v = 60$ мл/мин. Максимальное извлечение ионов самария при выбранных условиях составило 86,84%.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № АААА-А18-118032790022-7).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V Method for Removing Valuable Components from Technogenic Solutions by the Example of Rare Earth Elements // Journal of Physics: Conference Series. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Krasnoyarsk, Russian Federation, 2020. С. 42016.
2. Вершкова Ю.А. Извлечение редкоземельных элементов методом ионной флотации при азотнокислой переработке апатита. Автореферат дис. на соиск. уч. ст. к.т.н. 2000 г. Апатиты. 28 с.
3. Лобачева О.Л., Берлинский И.В., Мкртчян А.А., Мисник А.В. Ионная флотация Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. Т. 46. № 4. Часть 6. Апрель, с. 149–152.
4. Лобачева О.Л., Чиркст Д.Э., Берлинский И.В., Федорова Т.С. Способ извлечения ионов самария и европия ионной флотацией с применением додецилсульфата натрия. RU, 2011. Пат. 2,426,599 С2.

5. Берлинский И.В., Лобачева О.Л., Луцкий Д.С. Определение термодинамических характеристик ионной флотации Ce(III), Eu(III), Sm(III) из водных растворов // Естественные и технические науки. 2018. Т. 118. № 4. С. 14–18.
6. Карпова А.Ю., Лобачева О.Л. Ионная флотация самария (3+) // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. 2018. Т. 22. С. 62–65.
7. Заболотных С.А., Денисова С.А. Определение алкилбензолсульфокислоты в водных растворах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 17–29.

Об авторах

About the authors

Наговицын Роман Романович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, romchas586@gmail.com

Nagovitsyn Roman Romanovich
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
romchas586@gmail.com

Денисова Светлана Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
sw.denisova@yandex.ru

Svetlana Aleksandrovna Denisova
PhD, associate professor, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
sw.denisova@yandex.ru

Заболотных Светлана Александровна
кандидат химических наук, научный
сотрудник, «Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии
наук», 614013, г. Пермь, ул. Академика
Королева, 3, zabolotsveta@mail.ru

Svetlana Aleksandrovna Zabolotnykh
PhD, research assistant, 614013, “Institute of
Technical Chemistry of the Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences”, 3, Koroleva,
Perm, Russia, zabolotsveta@mail.ru

ПРЕПАРАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1,2-ДИНЕОПЕНТАНОИЛГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II) И Co(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ

Салтыкова М.С.¹, Ельчищева Ю.Б.¹, Чеканова Л.Г.², Павлов П.Т.¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии, Пермь, Россия

Препаративно выделены комплексы 1,2-динеопентаноилгидразина (ДНГ) с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачной среде. На основании данных ИК-спектроскопии, элементного, химического и термического анализов предложены структурные формулы выделенных комплексов состава CuL и CoL₂(NH₃)(H₂O). Рассчитаны значения ПР осадков и K_{равн} реакций комплексообразования.

Ключевые слова: диацилгидразины; цветные металлы; комплексообразование

PREPARATIVE ISOLATION OF 1,2-DINEOPENTANOYLHYDRAZINE COMPLEX COMPOUNDS WITH Cu(II) AND Co(II) IONS IN AN AMMONIA SOLUTIONS

Marina S. Saltykova¹, Yulia B. Elchischeva¹, Larisa G. Chekanova², Pyotr T. Pavlov¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

1,2-Dineopentanoylhydrazine (DNH) complexes with Cu(II) and Co(II) ions in an ammonia solutions were preparatively isolated. Based on the data of IR spectra, elemental, chemical, and thermal analyses, the structural formulas of the isolated complexes of the composition CuL and CoL₂(NH₃)(H₂O) have been suggested. The values of the solubility product of sediments and their equilibrium constants of complexation have been estimated.

Key words: diacylhydrazines; non-ferrous metals; complexation

Ранее были исследованы равновесия в растворах 1,2-динеопентаноилгидразина (ДНГ) с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачных средах, а также определены молярные соотношения [M(II)]:[ДНГ] [1]. Для обоснования структуры исследуемых комплексных соединений представляло интерес их препаративное выделение.

Комплексы выделяли из аммиачных растворов в условиях максимальной степени осаждения металлов, установленных ранее (pH~10,0; [M(II)]:[ДНГ] = 1:2) [2]. Комплексное соединение с ионами Cu(II) представляет собой кристаллический осадок красно-коричневого цвета, с ионами Co(II) – кристаллический осадок сине-зеленого цвета. Выделенные комплексы нерастворимы в воде и обычных органических растворителях. Для определения строения препаративно выделенных соединений были проанализированы ИК-спектры лиганда и комплексов (таблица 1), а также выполнен их элементный анализ (таблица 2).

В ИК-спектрах комплекса Cu(II) – ДНГ отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям N–H и C=O связей. Появление полос поглощения C=N и C–O связей свидетельствует о том, что в комплексообразовании с ионами Cu(II) участвует енольная форма ДНГ с образованием ковалентных связей O–Cu. В ИК-спектрах комплекса Co(II) – ДНГ остается одна полоса поглощения колебаний N–H связей и одна полоса C=O связи,

которая смещается в низкочастотную область. Это позволяет нам сделать предположение о координации карбонильной группы к иону Co(II).

Таблица 1

Частоты валентных колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах
1,2-динеопентаноилгидразина и его комплексов с Cu(II) и Co(II)
в аммиачной среде (суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
ДНГ	–	–	1660 1680	3121 3277
[Cu(II)]:[ДНГ] = 1:1	1559 1602	1218	–	–
[Co(II)]:[ДНГ] = 1:2	–	–	1629	3267

Элементный анализ комплексов показал, что практические результаты наиболее близки к теоретическим расчетам для комплексов состава CuL и $\text{CoL}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (табл. 2).

Таблица 2

Элементный анализ комплексов CuL и $\text{CoL}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$
(T – термический анализ, X – химический анализ)

Соединение	Практические, %				Теоретические, %			
	C	N	H	M	C	N	H	M
CuL	43,48	10,96	7,92	22,72 (T) 24,33 (X)	45,88	10,70	6,93	24,27
$\text{CoL}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$	50,98	13,99	7,32	11,84 (X)	48,77	14,22	8,80	11,97

Содержание Cu(II) по данным термического анализа составило 22,72 %, что близко к ее теоретическому содержанию (24,27 %). Содержание ионов Cu(II) и Co(II) определяли также комплексонометрическим титрованием [3] после растворения навески комплекса в концентрированной серной кислоте. В ходе исследования были получены следующие результаты: содержание Cu(II) в комплексе составило 24,33 % (что хорошо согласуется с результатами термического анализа), Co(II) – 11,84 %.

На основании данных ИК-спектроскопии, элементного, химического и термического анализов можно предположить следующие структурные формулы выделенных комплексов ДНГ с ионами Cu(II) и Co(II) (рисунок 1, 2).

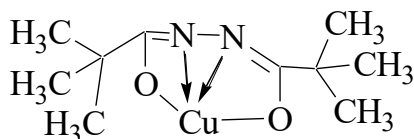


Рис.1. Предполагаемая структура комплекса CuL

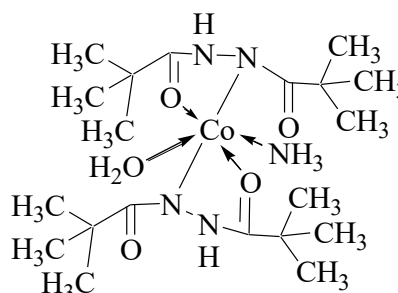


Рис.2. Предполагаемая структура комплекса $\text{CoL}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$

Для оценки потенциальной возможности использования реагента в процессах ионной флотации необходимо знать растворимость образующегося комплекса. С этой целью было рассчитано значение ПР осадков комплексов ДНГ с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачной среде.

Выражение для расчета ПР имеет вид:

$$PP_{CuL} = [Cu^{2+}][L^{2-}]; PP_{Co(NH_3)_2L_2} = [Co^{2+}][NH_3][HL^-]^2$$

Расчет ПР комплексов выполнен аналогично описанному в работе [4], но без учета ионных состояний металла над осадком. Равновесные концентрации ионной формы лигандов рассчитывали по формулам [4]:

$$[L^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \left(C_{H_2L} - C_{Cu(II)} \cdot \frac{S_i}{100} \right)}{[H^+]^2};$$

$$[HL^-] = \frac{K_{a_1} \cdot \left(C_{H_2L} - 2 \cdot C_{Co(II)} \cdot \frac{S_i}{100} \right)}{[H^+]}$$

где K_{a_1} и K_{a_2} – константы диссоциации лиганда H_2L по I и II ступени; $C_{M(II)}$ и C_{H_2L} – концентрации ионов металлов и добавленного лиганда, соответственно, моль/л; S_i – степень осаждения ионов металлов в точке наблюдения на кривой осаждения, %; $[H^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

Значение ПР комплексов с ДНГ рассчитывали по уравнениям [4]:

$$PP_{CuL} = \left(\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \left(C_{H_2L} - C_{Cu(II)} \cdot \frac{S_i}{100} \right)}{[H^+]^2} \right) \cdot [Cu^{2+}]_{равн}^{ос},$$

$$PP_{Co(NH_3)_2L_2} = \left(\frac{K_{a_1} \cdot \left(C_{H_2L} - 2 \cdot C_{Co(II)} \cdot \frac{S_i}{100} \right)}{[H^+]} \right)^2 \cdot [Co^{2+}]_{равн}^{ос} \cdot [NH_3]$$

где $[Cu^{2+}]_{равн}^{ос}$ и $[Co^{2+}]_{равн}^{ос}$ – равновесная концентрация ионов Cu(II) и Co(II) над осадком, найденная атомно-эмиссионным анализом.

Значения $K_{равн}$ реакции комплексообразования рассчитывали по формуле [5]:

$$K_{равн CuL} = \frac{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}}{PP_{CuL}}; K_{равн CoL_2(NH_3)(H_2O)} = \frac{K_{[Co(NH_3)_4]^{2+}}}{PP_{Co(NH_3)_2L_2}}$$

Таблица 3

Значение ПР комплексов и $K_{равн}$ реакции комплексообразования ДНГ с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачных средах

Соединение	pH _{равн}	S, %	$[M(II)]_{равн}^{ос}$, моль/л	$[L^{2-}]/[HL^-]$, моль/л	ПР	$K_{равн}$
CuL	9,48	99,98	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$4,37 \cdot 10^{-9}$	$8,73 \cdot 10^{-16}$	$1,07 \cdot 10^3$
CoL ₂ (NH ₃)(H ₂ O)	10,08	99,87	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-14}$	$1,29 \cdot 10^{-21}$	$6,59 \cdot 10^{15}$

($C_{M(II)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{H_2L} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{13}$; $K_{[Co(NH_3)_4]^{2+}} = 8,51 \cdot 10^6$) [6]

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-69-46066).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Салтыкова М.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г., и др. Комплексообразующие свойства диацетилгидразинов неопентановой кислоты с ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II) в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 159-168.

2. Ельчищева Ю.Б., Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Карманов В.И. Комплексообразование несимметричных 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. №9. С. 1576–1579.
3. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. 360 с.
4. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Шабалина Л.С. Комплексообразование ионов тетраамин меди (II) с 1,2-диацилгидразинами // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 3. С. 477.
5. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии. Ч. I. Св.: УПИ, 1958. 170 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979. 480 с.

Об авторах

About the authors

Салтыкова Марина Сергеевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, marinasaltykova97@icloud.com

Marina Sergeevna Saltykova
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
marinasaltykova97@icloud.com

Ельчищева Юлия Борисовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

Yulia Borisovna Elchischeva
PhD in Chemistry, Associate professor, 614068,
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
PhD in Chemistry, 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

Павлов Петр Тимофеевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, pavlovpt@mail.ru

Pyotr Timofeevich Pavlov
PhD in Chemistry, Associate professor, 614068,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, pavlovpt@mail.ru

ЭКСТРАКЦИЯ СУЛЬФАТА МАГНИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – БЕНЗОЙНАЯ (САЛИЦИЛОВАЯ) КИСЛОТА – СУЛЬФАТ МАГНИЯ – СЕРНАЯ (ХЛОРОВОДОРОДНАЯ) КИСЛОТА – ВОДА

Сахарова М.В., Аликина Е.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

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

Ключевые слова: экстракция, высаливатель, расслаивающиеся системы, диантипирилметан, магний

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

Maria V. Sakharova, Ekaterina N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

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

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

Предлагаемый подход – использование расслаивающихся систем без органического растворителя. Сохраняя все преимущества экстракционного метода, он значительно повышает безопасность работы за счет устранения органических растворителей. Это делает особенно удобным сочетание нетрадиционного способа извлечения ионов металлов с разнообразными инструментальными методами окончания анализа [1].

Данная экстракционная система дает возможность создавать высокую концентрацию реагента в органической фазе, которая в несколько раз превышает предельную растворимость реагента в органическом растворителе. Следовательно, создаются условия для извлечения малоустойчивых комплексов. Процессы расслаивания и экстракции происходят при нагревании, что существенно сказывается на увеличении скорости экстракции ионов металлов.

По результатам исследований можно выделить ряд преимуществ этих систем перед обычной экстракцией в органический растворитель:

- реагенты практически полностью остаются в нижней органической фазе;
- достигается высокая скорость образования микрофазы без применения органических растворителей;

- концентрирование определяемых элементов происходит в фазе меньшего объема по сравнению с классической жидкостной экстракцией.

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 [2, 3]. Интересно было изучить, извлекается ли сам высаливатель в органическую фазу. Отметим, что в качестве неорганических высаливателей применяют обычно такие соли (хлориды, нитраты и сульфаты щелочных и щлочноземельных металлов), которые хорошо растворяются в воде и не растворяются в экстрактах.

Целью настоящей работы являлось исследование экстракции неорганического высаливателя – сульфата магния в расслаивающихся системах *диантипирилметан (ДАМ) – бензойная (салициловая) кислота – сульфат магния – серная кислота – вода* при изменении концентраций неорганического высаливателя.

Системы *ДАМ – бензойная кислота (БК) – сульфат магния – серная кислота – вода* и *ДАМ – салициловая кислота (СК) – сульфат магния – серная (хлороводородная) кислота – вода* относится к системам, расслаивающимся без органического растворителя. Вследствие протекания протолитической реакции происходит образование сольвата сложного состава. 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 экстрагируемых ионов металлов.

Нами установлено, что максимальное извлечение магния в органическую фазу с СК достигается при концентрации 1 моль/л $MgSO_4$ в системе (рис. 1). Вероятно, сначала введение сульфата магния снижает содержание воды в органической фазе, вследствие чего снижается и экстракция магния. А затем начинается монотонное увеличение количества извлекающегося магния.

При замене СК на БК максимальное извлечение магния наблюдается в условиях 0,75 моль/л $MgSO_4$. Из графика следует, что с увеличением концентрации высаливателя содержание воды в ОФ уменьшается, а реагента, соответственно, растет [4].

Максимальное извлечение сульфат-ионов с СК достигается при 0,5 моль/л $MgSO_4$. При повышении концентрации $MgSO_4$ в расслаивающейся системе с СК распределение сульфат-ионов заметно снижается (рис. 2). Это связано с уменьшением количества воды в органической фазе, в которую может извлекаться сульфат магния.

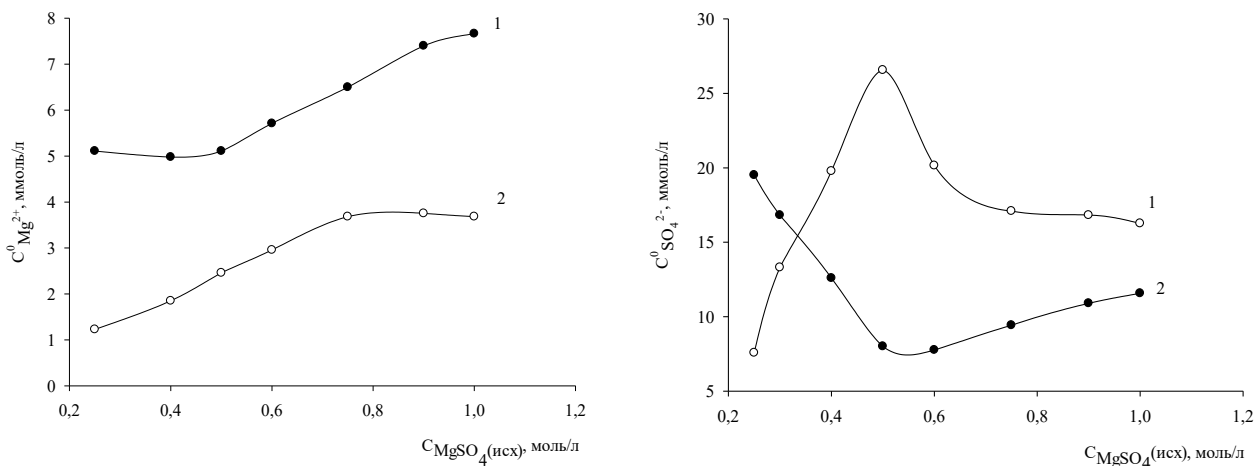


Рис. 1. Зависимость экстракции ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} в расслаивающихся системах ДАМ – БК (СК) – HCl – $MgSO_4$ – вода; $C_{ДАМ} = C_{БК} = C_{СК} = 0,1$ моль/л; $C_{HCl} = 0,25$ моль/л; $V_o = 20$ мл; 1 – СК, 2 – БК

Максимальное извлечение сульфат-ионов с БК достигается при начальной концентрации 0,25 моль/л $MgSO_4$. При дальнейшем увеличении исходной концентрации $MgSO_4$ происходит снижение экстрагируемости сульфат-ионов. А затем начинается монотонное увеличение количества извлекаемого сульфата. Сульфат магния распределяется в органическую фазу за счет того, что в ней содержится достаточное количество воды.

Концентрации сульфата магния выше 1 моль/л не исследовали, так как при этом наблюдается выделение твердой фазы в экстракционной системе.

При замене хлороводородной кислоты на серную общие закономерности экстракции ионов магния и сульфат-ионов меняются незначительно (рис. 2).

Из графика видно, что максимальное извлечение магния в органическую фазу с СК достигается при концентрации 0,75 моль/л $MgSO_4$ в системе. При дальнейшем увеличении исходной концентрации $MgSO_4$ происходит резкое снижение экстрагируемости ионов магния. Это также связано с уменьшением количества воды в органической фазе, в которую может извлекаться магний.

Максимальное извлечение магния в органическую фазу с БК достигается при концентрации 1 моль/л $MgSO_4$ в системе, т.е. при увеличении концентрации $MgSO_4$ начинается монотонное увеличение количества извлекаемого магния.

Отметим, что при замене СК на БК наблюдается монотонное повышение экстрагируемости ионов магния в органическую фазу с ростом исходной концентрации сульфата магния в расслаивающейся системе.

Аналогично исследовали экстракцию сульфат-ионов в расслаивающихся системах *диантипирилметан – бензойная (салициловая) кислота – сульфат магния – серная кислота – вода*.

Максимальное извлечение сульфат-ионов с СК и БК достигается одинаково при 0,75 моль/л $MgSO_4$ (рис. 2). При дальнейшем увеличении исходной концентрации $MgSO_4$ в расслаивающейся системе исчезает область двухфазного жидкого равновесия, наблюдается образование осадков.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в расслаивающихся системах с СК и БК сульфат магния является эффективным высаливателем.

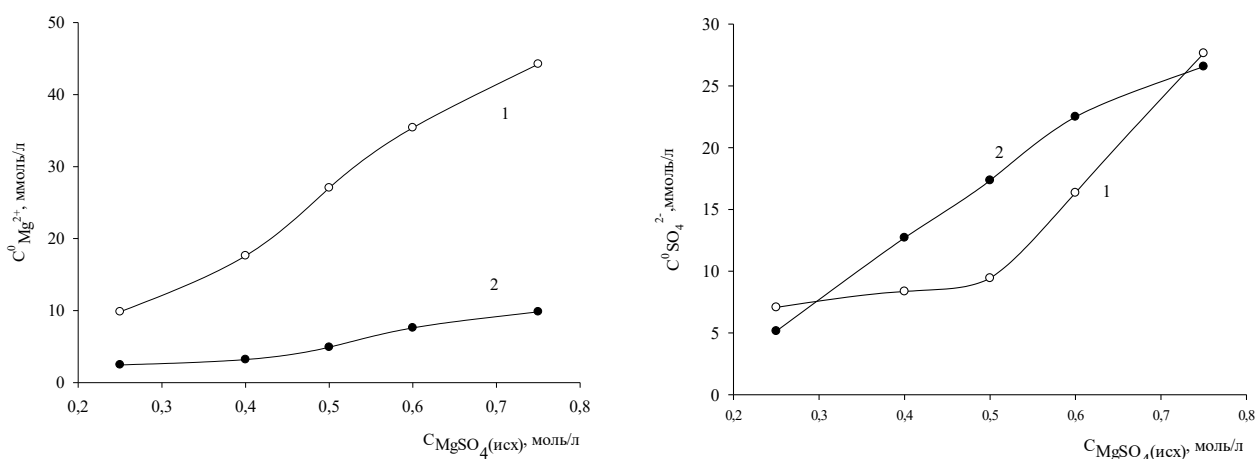


Рис. 2. Зависимость экстракции ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} в расслаивающихся системах ДАМ – БК (СК) – H_2SO_4 – $MgSO_4$ – вода; $C_{ДАМ} = C_{БК} = C_{СК} = 0,1$ моль/л; $C_{H_2SO_4} = 0,25$ моль/л; $V_o = 20$ мл; 1 – СК, 2 – БК

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

8. Русакова А.В., Дегтев М.И. Об экстракции хлоридных комплексов металлов в расслаивающихся системах без органического растворителя, содержащих диантипирилалкан и салициловую кислоту // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2012. N 1 (5). С. 111-119.
9. 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.
10. 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 университета. Серия: Химия. 2016. N 1 (21). С. 78-100.
11. Юминова А.А. и др. Распределение катионов металлов в водной расслаивающейся системе антипирин, сульфат натрия. Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2018. N 3. С. 309-315.

Об авторах

About the authors

Сахарова Мария Витальевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, sakharova1997@list.ru

Maria Vitalievna Sakharova
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, sakharova1997@list.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева 15, alikina-en@yandex.ru

Ekaterina Nikolaevna Alikina
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, alikina-en@yandex.ru

ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ Sc(III) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД НАТРИЯ – ВОДА

Стариченко И.А., Дёгтев М.И., Мельников П.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет. Россия,
Пермь

Определены оптимальные условия расслаивания водной системы, содержащий антипирин, бензойную кислоту, хлороводородную кислоту, неорганические высаливатели и дистиллированную воду, которые при нагревании до 85°C образуют две фазы. Одна из них органическая фаза содержит соль бензоата антипириния, которая и является фазообразователем. Найдены условия количественного или максимального извлечения макроколичеств скандия (III). Показано, что концентрация HCl в интервале 0,01-0,20 моль/л способствует расслаиванию системы, а выше 0,4 моль/л приводит к гомогенизации. Неорганические высаливатели наоборот обеспечивают расслаивание системы даже в присутствии HCl до 0,5 моль/л, при этом значительно повышают степень извлечения ионов скандия (III). Определена экстракционная ёмкость системы при экстракции Sc (III), сняты спектры поглощения экстрагируемого комплекса и исходных веществ, проведен химический анализ экстракта, насыщенного ионами скандия, на все компоненты. Полученные данные позволили предположить состав и механизм извлекаемого комплекса.

Ключевые слова: расслаивающаяся система, антипирин, бензойная кислота, хлороводородная кислота, неорганические высаливатели, экстракция, скандий (III).

EXTRACTION OF MACROQUANTITIES OF Sc (III) IONS IN THE LAYERING SYSTEM ANTIPYRINE – BENZOIC ACID – SODIUM CHLORIDE – WATER

Irina A. Starichenko, Michael I. Degtev, Pavel V. Melnikov

Perm State University, Perm, Russia

The optimal conditions for the separation of an aqueous system containing antipyrine, benzoic acid, hydrochloric acid, inorganic salting-out agents, and distilled water, which form two phases when heated to 85 °C, have been determined. One of them, the organic phase, contains the antipyrinium benzoate salt, which is the phase former. The conditions for the quantitative or maximum extraction of macroquantities of scandium (III) have been found. It is shown that the concentration of HCl in the range 0,01-0,20 mol / L promotes the separation of the system, and above 0,4 mol / L leads to homogenization. Inorganic salting-out agents, on the contrary, provide separation of the system even in the presence of HCl up to 0,5 mol / L, while significantly increasing the degree of extraction of scandium (III) ions. The extraction capacity of the system during the Sc (III) extraction was determined, the light absorption spectra of the extracted complex and the initial substances were recorded, and the chemical analysis of the extract saturated with scandium ions for all components was carried out. The data obtained allowed us to suggest the composition and mechanism of the extractable complex.

Key words: delaminating system, antipyrine, benzoic acid, hydrochloric acid, inorganic salting agents, extraction, scandium (III).

Исследования по экстракции микроколичеств ионов металлов в расслаивающейся системе антипирин (АП) – бензойная кислота (БК) – неорганический высаливатель – вода,

проведенные в работах [1,2] показали, что из широкого круга катионов металлов количественно извлекаются железо (III), индий (III), висмут (III) и торий (IV).

В связи с этим, представляло интерес изучить возможность экстрагировать из указанной системы макроколичества ионов скандия (III), которые по многим химическим свойствам и в частности по комплексообразованию близки к ионам железа (III). В системе АП–БК–HCl–H₂O исследовано расслаивание водной фазы (10 мл) при отношениях АП:БК, равных, моль/л: [АП]:[БК] = 0,30:0,30; 0,25:0,30; 0,20:0,30 и 0,15:0,30, а также 0,30:0,25; 0,30:0,20; 0,30:0,15. При этом уменьшение концентрации АП при постоянной С (БК)=0,30 моль/л объем ОФ уменьшается. Так, при С(АП)=0,20 моль/л объем ОФ не превышает 0,8 мл, а дальнейшее уменьшение С(АП) до 0,15 моль/л приводит к выделению осадков БК. Такая же, но более резкая зависимость наблюдается и при уменьшении С(БК) при постоянной С(АП)=0,3 моль/л. Если концентрацию БК уменьшать до 0,25; 0,20 и 0,15 моль/л объем ОФ уменьшается соответственно до 0,6; 0,5; 0,4 мл.

При этом необходимо нагревание системы АП–БК–HCl–H₂O в градуированных пробирках на водяной бане при 80-85° и периодическом перемешивании не менее 5 раз по 1 мин. В результате расслаивания образуется водная фаза (рафинат) и органическая фаза (ОФ) с максимальным объемом 1,1 мл, который наблюдается при отношении АП:БК, равной моль/л: 0,30:0,30.

Введение HCl до концентрации 0,4 моль/л увеличивает объем ОФ до 1,2 мл. То же самое наблюдается в присутствии NaCl или KCl, если их концентрация в водной фазе не менее 1 моль/л.

Добавление в систему NH₄Cl оптимальное расслаивание (ОФ=1,2 мл) достигается при С(NH₄Cl)=2,0 моль/л. В указанных оптимальных условиях (моль/л: АП(БК)=0,30; NaCl=1,0; рН=2,13; V_{вф}=10 мл) изучена экстракция ионов скандия (III) при его концентрациях в водной фазе от 0,01 до 0,15 моль/л. Как следует из рис.1, максимальное извлечение 0,01 моль/л скандия не превышает 78% при этом рН равновесное не превышает 2,3 единицы. Если в систему вводить HCl, то извлечение Sc(III) уменьшается и при С(HCl)=0,1 моль/л, E(Sc),%= 68%.

NaNO ₃ , М	E, %, ОФ	KNO ₃ , М	E, %, ОФ	NH ₄ NO ₃ , М
0	87,5	0	87,5	0
0,25	90	0,25	88,5	0,25
0,5	96	0,5	92	0,5
0,75	100	0,75	98,75	0,75
1	100	1	100	1

Рис. 1. Влияние концентрации HCl (1) и высаливателя (2) на E(Sc), % (моль/л: АП=0,3; БК=0,3; С(NaCl)=1,0; V_{вф}=10 мл).

В то же время введение в систему высаливателя NaCl в концентрации 1,0 моль/л обеспечивает количественное извлечение скандия в интервале 0,010–0,035 моль/л HCl. При С(HCl)=0,1 моль/л извлечение элемента близка к 90,8%. Резкое уменьшение степени извлечения скандия с увеличением концентрации HCl косвенно свидетельствует об

экстракции комплекса внедрения Sc с АП или смешанного комплекса в составе которого могут быть Sc^{3+} , АП, БК, H_2O и хлорид-ионы. Поскольку раствор хлорида скандия приготовлен на 0,1 моль/л HCl, то введение NaOH (0,1 моль/л) в количестве 0,5 мл для частичной нейтрализации кислотности водной фазы повышает E(Sc) до 83%. Такой факт также убеждает в экстракции смешанного комплекса. Поскольку фазообразователем (т.е. ОФ) является соль бензоата антипирина, то предложенный комплекс может не только растворяться, но и сольватироваться солью АП·НБК. В пользу сказанного свидетельствует изотерма экстракции скандия $C_{Sc}(ОФ) - C_{Sc}(ВФ)$ (рис.2).

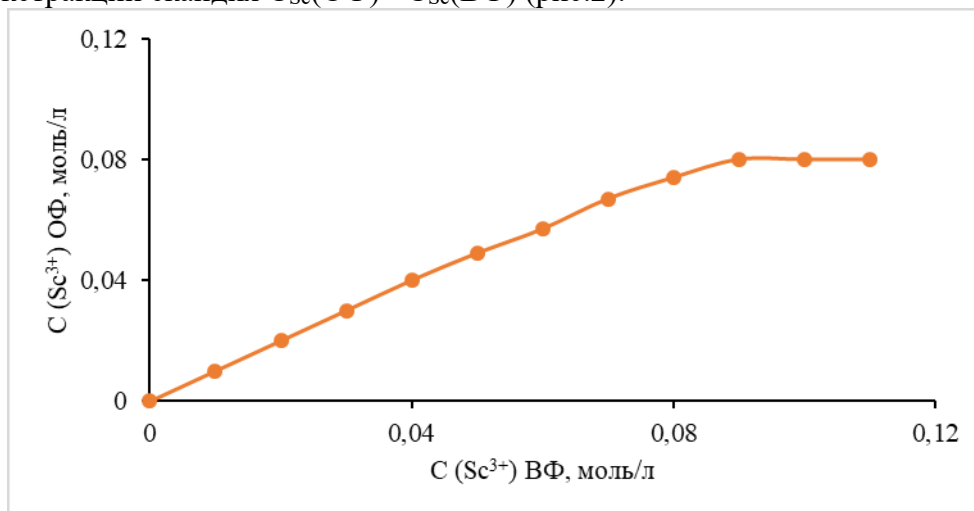


Рис. 2. Изотерма экстракции Sc^{3+} в расслаивающейся системе АП–БК–NaCl– H_2O (моль/л: АП-0,3; БК-0,3; pH-2,3; NaCl-2,0; $V_{вф}=10$ мл).

Данные рисунка свидетельствуют о высокой экстракционной емкости системы, что может быть использовано в практических, если не в технологических целях. С другой стороны, изотерма экстракции Sc(III) представляет собой метод насыщения, что позволяет установить соотношения Sc:АП и Sc:БК. Химический анализ экстракта, насыщенного ионами Sc(III) (изотерма экстракции), на все компоненты (Sc^{3+} , БК, АП, Cl⁻, H_2O) показал следующие соотношения: Sc:АП:БК:Cl⁻: H_2O =1:3:следы :3:следы. То есть в ОФ извлекается комплекс состава $[Sc^{3+}(АП)_3Cl_3^-]$, в котором координационное число скандия 6: 3 связидонорно-акцепторные через кислород АП, и 3 связиионные, обеспечивающие хлорид-ионами. Вода в составе комплекса отсутствует. Следует отметить, что при таком насыщении ОФ превращается в густую массу белого цвета, а при стоянии более 1,5 час переходит в твердую массу. В то же время при $C(Sc^{3+})$ в ОФ, равной 0,08 моль/л, последняя остается в жидкой форме, что можно предположить об извлечении комплекса $[Sc(АП)_3Cl_3]_n(АП·Н)БК$, сольватированного солью бензоата антипирина. Приведенные данные согласуются с работами А. Юминовой [3], Н. Порошиной [4] и И. Калмыковой [5].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Алексеева А. А., Дёгтев М. И. Об извлечении макроколичеств железа (III) в новой расслаивающейся системе антипирин – бензойная кислота – сульфат натрия – вода // Наука и глобальные вызовы XXI века. Современные аспекты химии. Материалы IV молодежной школы – конференции г. Пермь: Перм. ун-т. 2017. С. 60 – 61.
2. Алексеева А. А., Бородулина Н. Д., Дёгтев М. И. Об экстракции макроколичеств железа (III) в расслаивающихся системах антипирин – бензойная (салициловая) кислота // Вестник Пермского ун-та. Серия: Химия. г. Пермь: 2017. Т. 7, вып. 1, с. 28 – 38.

3. Порошина Н. В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода – производное антипирина – бензойная кислота // Автореферат канд. диссертации. Пермь: ин-т технической химии УрО РАН. 2006. 20 с.
4. Дегтев М. И., Юминова А. А., Аликина Е. Н. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов индия (III), // Вода: Химия и экология. 2014. №1 (66). С. 86-91.
5. Калмыкова И. С. Скандий // Ученые зап. № 324 «Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты». Пермь. Перм. гос. ун-т, 1974. С. 97-106.
6. Акимов В.К., Бусев А.И., Зайцев Б.Е., Живописцев В.П. О строении соединений антипирина и некоторых его производных с металлами // Журнал общей химии. 1967. Т.37, №3. С. 658.

Об авторах

Стариченко Ирина Алексеевна,
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, nad.stari4encko@yandex.ru

Дегтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой Аналитической химии
и экспертизы, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, anchem@psu.ru

Мельников Павел Викторович
ведущий инженер кафедры Аналитической
химии и экспертизы, старший преподаватель
кафедры Аналитической химии и
экспертизы, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, melnikovpv@psu.ru

About the authors

Starichenko Irina Alekseevna
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia
nad.stari4encko@yandex.ru

Mikhail Ivanovich Degtev
doctor of chemical Sciences, professor,
department of Analytical Chemistry and
Expertise, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, anchem@psu.ru

Melnikov Pavel Viktorovich
leading Engineer, department of Analytical
Chemistry and Expertise, senior lecturer,
department of Analytical Chemistry and
Expertise, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, melnikovpv@psu.ru

ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ГЕКСИЛДИАНТИПИРИЛМЕТАН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – СОЛЯНАЯ КИСЛОТА

Шеметюк М.А., Дегтев М.И., Кнутов Д.С.

ФГАОУ ВО Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, Пермь. E-mail: shemetyukm@mail.ru

В работе исследовано расслаивание водной системы, содержащей гексилдиантипирилметан (ГДАМ), сульфосалициловую кислоту (ССК), хлороводородную кислоту, неорганический высаливатель и воду. При нагревании указанных компонентов (моль/л: ГДАМ = 0,15; ССК = 0,1; HCl = 0,5 – 2,0; NaCl = 0,25 – 1,0) в градуированных пробирках на 20 мл при температуре 363 К наблюдается расслаивание системы. Нижняя органическая фаза (ОФ) количественно извлекается из водной фазы 0,01 моль/л растворов галлия (III), цинка и кадмия в концентрации 0,01 моль/л каждого.

Ключевые слова: расслаивающаяся система, гексилдиантипирилметан, сульфосалициловая кислота, хлорид натрия, хлороводородная кислота, экстракция, органическая фаза

EXTRACTION OF MACRO QUANTITIES OF METAL IONS IN A WATER LAYERING SYSTEM HEXYLDIANTIPYRYLMETHANE - SULFOSALICYLIC ACID – HYDROCHLORIC ACID

Mikhail A. Shemetyuk, Mikhail I. Degtev, Knutov D. Sergeevich.

Perm State National Research University, Russia, Perm

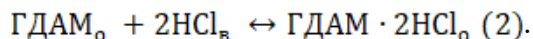
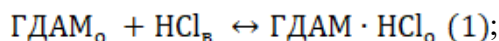
The study investigated the stratification of an aqueous system containing hexyldiantipyrylmethane (HDAM), sulfosalicylic acid (SSA), hydrochloric acid, an inorganic salting-out agent, and water. When these components are heated (mol/L: HDAM = 0.15; ССК = 0.1; HCl = 0.5 - 2.0; NaCl = 0.25 - 1.0) in graduated 20 ml tubes at a temperature of 363 K delamination of the system is observed. The lower organic phase (OP) is quantitatively extracted from the aqueous phase by 0,01 mol/L solutions of gallium (III), zinc and cadmium at a concentration of 0.01 mol/L each.

Key words: layering system, hexyldiantipyrylmethane, sulfosalicylic acid, sodium chloride, hydrochloric acid, extraction, organic phase

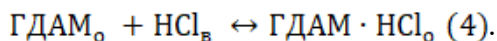
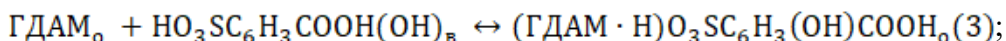
Определены условия расслаивания и экстракции макроколичеств ионов металлов из водной системы, содержащей гексилдиантипирилметан, сульфосалициловую кислоту и HCl. Показано, что при нагревании водной смеси в градуированных пробирках до 85-90°C образуются две фазы. Одна из них (органическая фаза) содержит соль сульфосалицилатагексилдиантипирилметана, которая и является фазообразователем. Найденны условия, количественного извлечения макроколичеств галлия (III), индия (III), кадмия (II) и цинка (II).

Ранее [1,2] было показано, что хлороформный или дихлорэтановый раствор 0,1-0,125 моль/л ГДАМ извлекает из хлороводородной кислоты макроколичества Fe (III), Ga (III), In (III), Tl (III), Zr (IV), Sn (II, IV), Cr (VI), Mo (VI), W (VI), Pt (IV), Pd (II), Mn (II), Co (II).

Установлены составы комплексов и механизм их экстракции. В основном экстрагируются металлхлоридные комплексные анионы, которые представляют внутреннюю сферу комплекса, а внешняя – протонированная форма ГДАМ ·Н₂О. При этом ГДАМ в зависимости от концентрации НСl образует одно- и двухкислотную соли по реакциям:



В данном сообщении приведены сведения о водной расслаивающейся системе, содержащей ГДАМ, ССК и НСl. Показано, что область расслаивания возникает при отношении концентрации реагентов ГДАМ:ССК = (0,1-0,15):(0,1-0,15) в объеме водной фазы (ВФ) 10мл. Расслаивание водной системы в присутствии ГДАМ осуществляли при нагревании на водяной бане до 85°С. Нагревание проводили 30 мин, перемешивая содержимое градуированных пробирок на 20мл по 1мин не менее 5 раз. Объем органической фазы составлял 1,6-2,0мл, который также зависит от концентрации НСl и неорганического высаливателя. Анализ ОФ показал наличие двух солей [3]:



Реакция образования соли сульфосалицилата гексилдиантипиприлметания представлена на рис. 1. Соль сульфосалицилата ГДАМ является фазообразователем ОФ. Однокислотная хлоридная соль ГДАМ ·НСl фазы не образует, но она растворяется в ОФ, увеличивая её объем на 0,15 - 0.2 мл. необходимо отметить, что при нагревании до 85-90°С ОФ находится внизу ВФ, а при охлаждении пробирок до комнатной температуры она переходит в твердую фазу. После отстаивания ВФ отделяли от ОФ, растворяя последнюю в изопропиловом спирте или СНCl₃. Далее проводили количественное определение Cd²⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺ в обеих фазах комплексометрически [4]. Как следует из рис. 2, степень извлечения галлия (III) в расслаивающейся системе ГДАМ – ССК – НСl – Н₂О составляет 71,6% при концентрации НСl равной 0,5моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации НСl более, чем на 0,5моль/л способствует повышению степени извлечения галлия и в интервале 2,0 – 3,0моль/л НСl извлечение галлия становится количественным (рис. 2).

Известно, что определяющей формой экстракции является протонированная форма реагента (ГДАМ·Н)Сl [1, 2]. Для извлечения комплексов внедрения необходима молекулярная форма свободного основания [2]. Для определения формы реагента, участвующего в процессе экстракции в водных расслаивающихся системах с участием ГДАМ исследовано распределение ГДАМ в присутствии ССК.

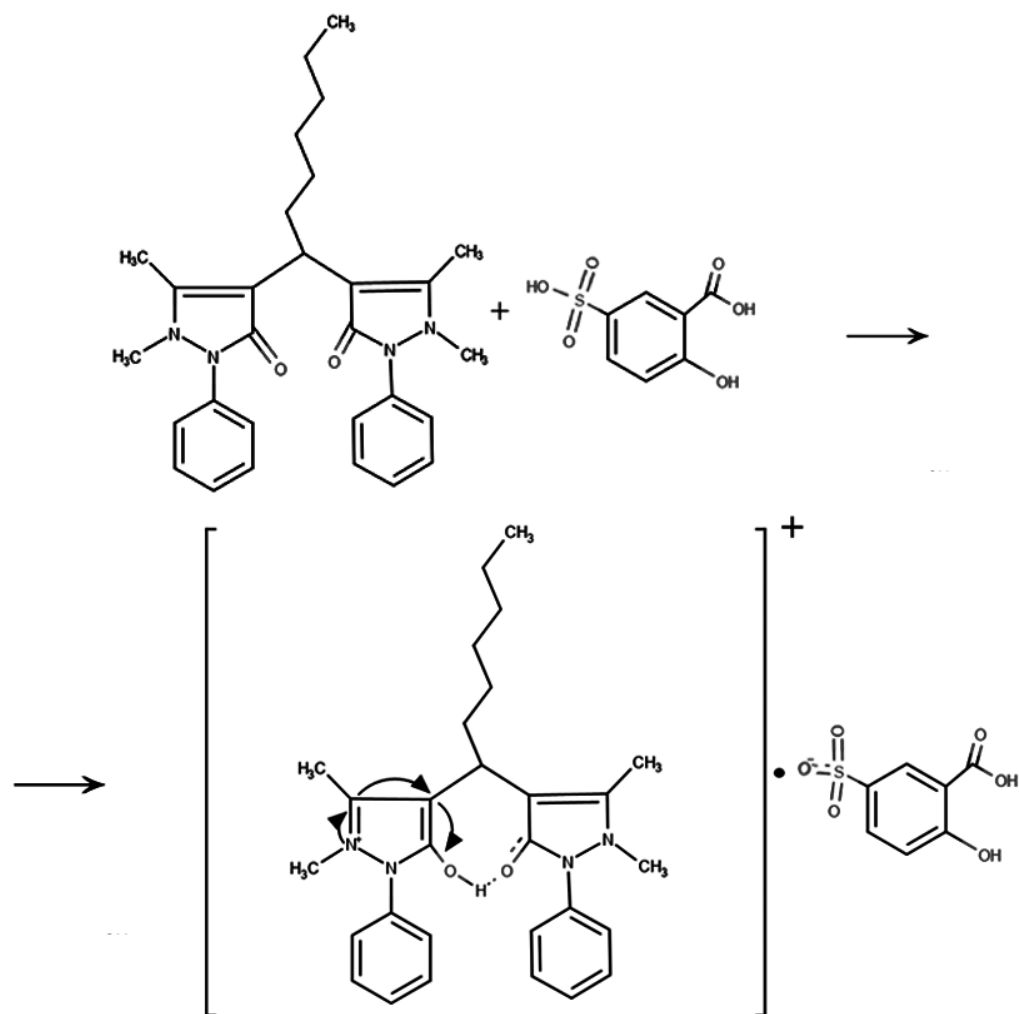


Рис. 1. Реакция образования соль сульфосалицилата гексилдиантипирилметания.

Результаты, приведенные ниже были получены при различных концентрациях ССК, постоянной концентрации ГДАМ (0,15моль/л) и 0,5моль/л HCl. Невысокая концентрация последней взята для уменьшения возможности перехода реагента в двухкислотную соль (ГДАМ ·2HCl). При соотношениях ГДАМ:ССК = 1:1 и 1:2 были получены следующие данные (моль/л): $C(H^+) = 0,134$; $C(Cl^-) = 0,062$ и $0,065$; $C(ССК) = 0,074$ и $0,026$. Из приведенных данных следует, что с увеличением $C(ССК)$ повышается общая кислотность ОФ по сравнению с расчетным значением $C_{общ.}(H^+)$, для $C(ГДАМ)$, равной 0,125моль/л. По-видимому, в ходе формирования ОФ возможен переход в нее свободной ССК за счет простого физического распределения. В то же время сильная сульфосалициловая кислота, хорошо растворимая в воде, подавляет экстракцию 0,5моль/л HCl, вследствие чего ОФ преимущественно содержит соль ГДАМ с сульфосалициловой кислотой. Однако с увеличением концентрации HCl более, чем на 0,5моль/л такого преимущества у ССК не будет. При этом механизм образования комплексов внедрения при $pH \geq 2$ будет меняться при $C(HCl) > 0,5моль/л$ на механизм экстракции металлхлоридных комплексных анионов (ГДАМ ·Н)[Meⁿ⁺X_m] [2].

На рис.2 приведены сведения об экстракции 0,01моль/л ионов Cd, Zn, Ga, In. Количественная экстракция кадмия и цинка достигается в условиях 0,75моль/л HCl.

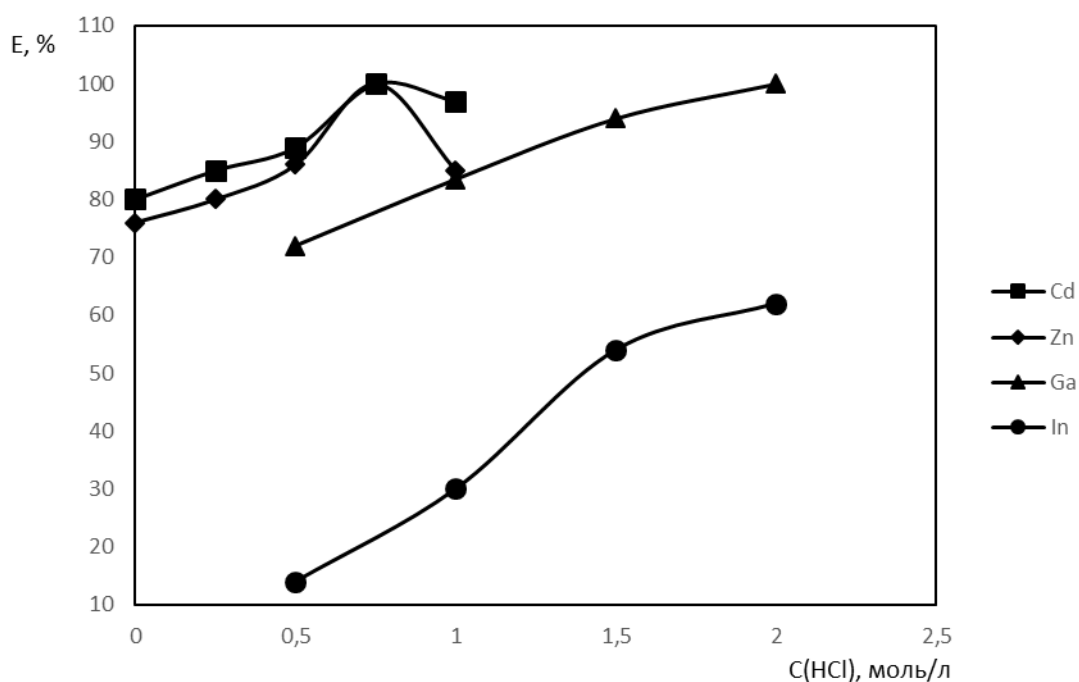


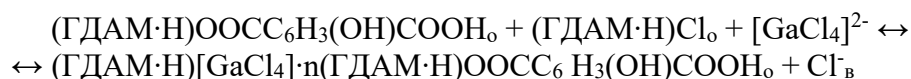
Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов Cd (II), Zn (II), Ga (III), In (III) от концентрации раствора HCl в расслаивающейся системе ГДАМ – ССК – HCl – вода ($V_{\text{общ}} = 10\text{мл}$).

В отличие от кадмия и цинка экстракция галлия (III) растет с увеличением концентрации HCl. Так, в условиях 1 моль/л HCl степень извлечения галлия составляет 83,5%, а при $C(\text{HCl}) = 2,0\text{моль/л}$ галлий полностью переходит в ОФ. В дальнейшем была исследована экстракция Ga(III) при $C(\text{HCl})$, равной 1,0 моль/л в присутствии добавок NaCl в интервале концентраций 0,25 – 1,0 моль/л оказалось, что введение NaCl в концентрации 0,75 – 1,0 моль/л стало достаточным для количественного извлечения ионов галлия (III).

В данном случае хлорид натрия выступал в качестве поставщика хлорид-ионов для образования комплексного аниона $[\text{GaCl}_4]^-$ ($pK_{[\text{GaCl}_4]} = -6,8$).

Также было исследовано извлечение Ga(III) в условиях 0,5 моль/л HCl при введении NaCl в концентрациях 0,25 – 1,0 моль/л. Оказалось, что при $C(\text{NaCl}) = 1,0\text{моль/л}$ экстракция галлия была количественной. Таким образом, неорганическая соль NaCl выполняла роль комплексообразующего реагента.

Процессы, протекающие в расслаивающейся системе, с участием GaCl_3 , ГДАМ, ССК, HCl можно представить в виде:



Таким образом, ССК не входит во внутреннюю сферу комплекса, а выступает в качестве сольватирующего агента по отношению к извлекающимся комплексам. В таком случае, если в указанной системе при оптимальной концентрации HCl насыщать ионами металла основные компоненты ГДАМ и ССК, то, согласно методу насыщения, будут образовываться комплексы $(\text{ГДАМ}\cdot\text{H})_2^+[\text{MeCl}_4]^{2-}$ или $(\text{ГДАМ}\cdot\text{H})^+[\text{MeCl}_4]^-$, которые будут выделяться в осадок. Сульфосалициловая кислота при этом будет переходить в водную фазу. Таким образом, сульфосалицилат гексилдиантипирилметания обладает не только свойством фазообразователя (ОФ), но и свойствами экстрагента-разбавителя, извлекающего металлкомплексные анионы (ионные ассоциаты).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90275).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Дегтев М.И. Экстракция галогенидных комплексов некоторых элементов диатипилметанами. // Автореферат кандидатской диссертации. Пермь: Пермский университет, 1974. 32с.
2. Петров Б.И., Шестакова Г. Е., Живописцев В. П. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Ученые записки Пермского университета, 1974, №324. 280с.
3. Порошина Н.В. Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода – производное антипирина – бензойная кислота. // Автореферат кандидатской диссертации. Пермь: Институт технической химии УРО РАН, 2006. 20с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье-3 изд. // М.: Химия, 1967. 390с.

Об авторах

Шеметюк Михаил Андреевич,
студент кафедры аналитической химии и
экспертизы, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, shemetyukm@mail.ru

Дегтев Михаил Иванович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии
и экспертизы, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, anchem@psu.ru

Кнутов Дмитрий Сергеевич,
ассистент кафедры аналитической химии и
экспертизы, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, knutovds@yandex.ru

About the authors

Mikhail Andreevich Shemetyuk,
student of the Department of Analytical
Chemistry and Expertise, Perm State National
Research University, 614068, Perm, st.
Bukireva, 15, shemetyukm@mail.ru

Mikhail Ivanovich Degtev,
Doctor of Chemistry, Professor, Head of the
Department of Analytical Chemistry and
Expertise, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
anchem@psu.ru

Knutov Dmitry Sergeevich,
Assistant of the Department of Analytical
Chemistry and Expertise, Perm State National
Research University, 614068, Perm, st.
Bukireva, 15, knutovds@yandex.ru

Секция ФИЗИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.032.7

ВЛИЯНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКА КРЕМНЕОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ НА СОДЕРЖАНИЕ В СОСТАВЕ ГИБРИДНОГО ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА ИОДИДА СЕРЕБРА

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 качественное и количественное состояние иодида серебра. Установлено, что на характеристические особенности активной кристаллической формы иодида серебра оказывает влияние предшественники инертной матрицы диоксида кремния. Показано, что природа поверхностно-активного вещества (мезотемплат), используемого для гидротермального синтеза мезопористого диоксида кремния способствует преимущественному формированию конкретных кристаллических структур иодида серебра.

Ключевые слова: гибридный порошковый материал, гидротермальный синтез, мезотемплат, мезопористая матрица, кристаллический активатор.

EFFECT OF A PRECURSOR OF A SiO_2 -MATRIX ON THE CONTENT OF SILVER IODIDE IN HYBRID POWDERS

Anastasiia S. Averkina, Viktor A. Valtsifer.

«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

Methods for the synthesis of hybrid powders based on silicon dioxide and silver iodide have been developed. Their influence on the qualitative and quantitative state of silver iodide has been studied. It was found that the characteristic features of the active crystalline form of silver iodide are influenced by the inert matrix precursors of silicon dioxide. It has been shown that the nature of the surfactant (mesotemplate) which is used for the hydrothermal synthesis of mesoporous silicon dioxide favors the predominant formation of specific crystalline structures of silver iodide.

Key words: hybrid powders, hydrothermal synthesis, mesotemplate, mesoporous matrix, crystalline activator.

Технология искусственного управления осадками – стратегическая деятельность, направленная на предотвращение неблагоприятных последствий природных явлений, таких как град, засуха, туманы и т.д. Наиболее распространенными реагентами для конденсации атмосферной влаги являются твердофазные порошковые составы, такие как уголь, цемент, чистый иодид меди и иодид серебра [1]. Подобные реагенты проявляют только один

механизм действия: адсорбция (влагопоглощение) или кристаллизация (фазовый переход: жидкая капля – кристалл льда) [2]. В условиях переменчивого климата многофункциональная природа порошкового реагента имеет решающее значение. Таким образом, перспективной задачей является создание гибридных порошковых составов, в которых составные части композитов выполняют разные функции. Поэтому, целью исследования была разработка методов, позволяющих максимально дифференцировать функции отдельных композиционных структурных единиц.

В качестве объектов исследований использован мезопористый диоксид кремния MSM 48, полученный с помощью гидротермального синтеза [3], в которых в качестве мезотемплатов использованы цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и цетилтриметиламмоний гидроксид (ЦТАГ), а также иодид серебра, полученный в ходе реакции нитрата серебра и иодида калия. В ходе процессов синтеза обменная реакция, направленная на получение иодида серебра, осуществляется в гидротермальной среде, т.е. в присутствии ПАВ: ЦТАБ или ЦТАГ.

В ходе исследований установлено, что для формирования кристаллического активатора при гидротермальном синтезе в форме иодида серебра ключевое значение имеет природа мезотемплата, необходимого для формирования биконтинуальной структуры кремнеоксидной матрицы. Экспериментальным путем с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что использование в синтезе ЦТАГ приводит к преимущественному формированию целевой формы кристаллического активатора – иодида серебра. Доказано, что при использовании ЦТАГ исходный нитрат серебра полностью преобразуется в иодид серебра без образования оксидов серебра (рис. 1).

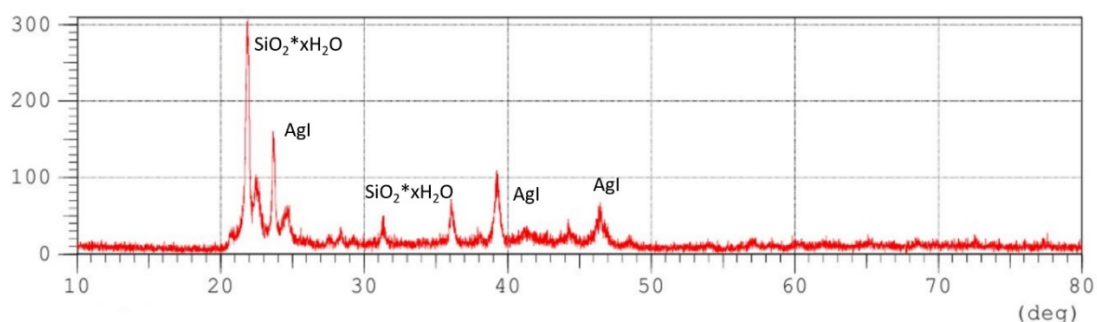


Рис. 1. Рентгенограмма образца гибридного порошкового материала $[SiO_2]:[AgI]=0,08$ при использовании ЦТАГ.

Установлено, что использование мезотемплата – ЦТАГ – практически полностью исключает вероятность формирования γ -формы иодида серебра, что подтверждается результатами ДСК-анализа (рис. 2).

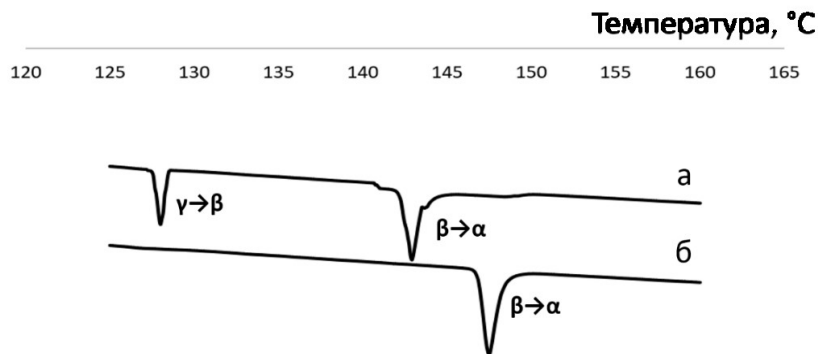


Рис. 2. ДСК-кривая для образца гибридного порошкового материала $[SiO_2]:[AgI]=0,08$ при использовании мезотемплатов: **а** – ЦТАБ, **б** – ЦТАГ.

Таким образом, на основании проведенных исследований доказано, что использование ЦТАГ для получения гибридных порошковых составов $\text{SiO}_2\text{-AgI}$ приводит к образованию целевой кристаллической формы иодида серебра с более выраженными содержаниями стабильных α и β -фаз, в то время как введение ЦТАБ допускает образование γ -фазы [4]. Проведенные эксперименты подтверждают, что использование мезотемплатов различной природы способствует формированию различных функций у кристаллического активатора.

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. Macrolli C., Nagare B., Welti A., Lohmann U. Ice nucleation efficiency of AgI: review and new insights // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2016. P. 1- 37. <https://doi:10.5194/acp-2016-142>.
2. Mishchenko L., Aizenberg J., Hatton B.D. Spatial control of condensation and freezing on superhydrophobic surfaces with hydrophilic patches // Adv. Funct. Mater. 2013. P. 1- 8. <https://doi:10.1002/adfm.201300418>.
3. 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. <https://doi:10.1016/j.micromeso.2011.12.017>.
4. Mroszkowska M., Czeppe T., Nowinski J.L., Garbarczyk J.E., Wasiucioneck M. DSC and XRD Studies on crystallization kinetics in AgI-rich glassy and glass-crystalline ionic conductors of the AgI-Ag₂O-P₂O₅ system // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 202-205. <https://doi:10.1016/j.ssi.2007.12.058>.

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Боровкова Ж.А., Шавкунов С.П., Чернов Д.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Представляются результаты электрохимических исследований Pb – электрода в нейтральной среде в зависимости от температуры

Ключевые слова: электрохимическое исследование, свинец, циклическая вольтамперометрия.

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF AQUEOUS SOLUTIONS ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LEAD ELECTRODES

Zhanna A. Borovkova, Sergey P. Shavkunov, Dmitriy V. Chernov

Perm State University, Perm, Russia

The results of electrochemical studies of the electrode in a neutral medium, depending on the temperature, are presented.

Key words: Electrochemical testing, lead, cyclic voltammetry

В качестве исследуемого образца использовался свинец, вырезанный из защитной оболочки высоковольтного кабеля электрического питания марки FL 5KV 3x1 AWG SS ARMOR фирмы KERITE.

Предварительная обработка поверхности Pb – электрода включала в себя:

- 1) механическая обработка наждачной бумагой с размером зерна 240
- 2) обезжиривание в растворе 5 М KOH (X.Ч.) в растворе в течении 30 секунд
- 3) химическая полировка в смеси уксусной ледяной кислоты (X.Ч.) и перекиси водорода (X.Ч) в соотношении 6:1 по объему.

Кинетика электрохимического поведения свинцовых электродов в зависимости от температуры изучалась методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Исследования проводились в модельном растворе №2 согласно ГОСТу 9.502 – 82 [1]. Устройство ячейки представляло собой 3-электродную систему, где рабочий электрод – Pb образец, электрод сравнения служил хлорсеребряный (4М KCL) марки F0DR-0021 фирмы Pine Research Instrumentation (США), в качестве вспомогательного электрода использовалась платинированная платина.

ЦВА кривые получали в интервале от -0,5 В до 0,5 В относительно потенциала разорванной цепи (ОСР) со скоростью изменения потенциала 5 mV/sec. Таким методом получали 5 циклов ЦВА кривой.

Электрохимическое исследование проводили на AUTOLAB PGSTAT 302N фирмы Metrohm, программное обеспечение NOVA 2.1.4. Температуру устанавливали с помощью термостата LOIP LT-112а, температурный диапазон от комнатной до 90°C.

На рисунке 1 представлены полученные ЦВА кривые для Pb – электрода в модельном растворе №2 в диапазоне температур от 25 до 90

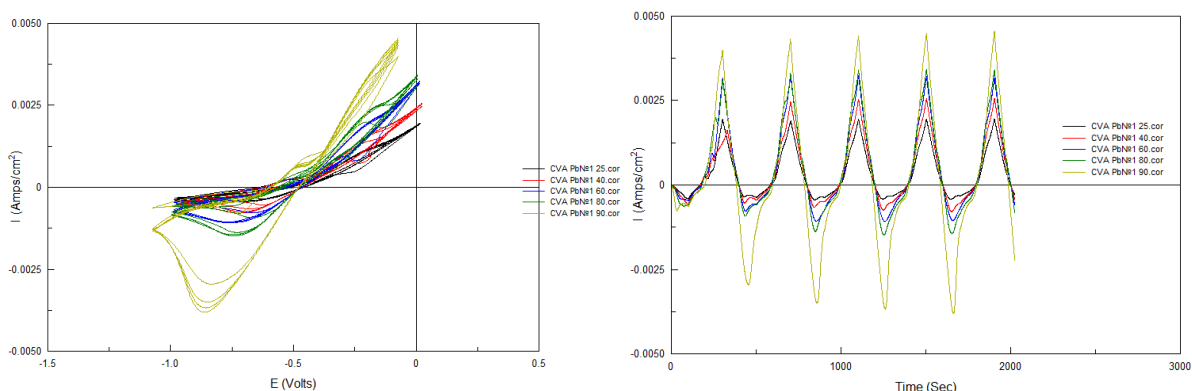


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые для Pb-электрода в модельном растворе №2 в координатах: а) плотность тока от потенциала поляризации, б) плотность тока от времени развертки потенциала

На основании полученных циклических вольтамперных кривых для Pb – электрода, рис 1а, можно утверждать, что с увеличением температуры возрастает плотность тока как в катодной, так и в анодной областях. Таким образом возрастание температуры увеличивает скорости протекания катодных и анодных электрохимических процессов на поверхности Pb-электрода.

Для сравнительной характеристики влияния температуры необходимо провести расчёт электрохимических параметров. Отображение такого объема данных, как на рисунке 1а, не позволяет объективно провести их анализ. Для большей наглядности эти зависимости преобразуем в координатах плотность тока от времени развертки потенциала (рис.1б). Данные, представленные в таком виде, удобны для расчёта поляризационного сопротивления и других электрохимических параметров вблизи области стационарного потенциала, что соответствует теории Штерна – Гири. В таблице 1 представлены результаты расчёта электрохимических параметров при переходе направления плотности тока из катодной области в анодную.

Таблица 1

Электрохимические данные Pb-электрода образца №1 при переходе направления плотности тока из катодной плотности в анодную.

Температура, °С	Номер цикла	-Q, мКл	R, Ом·см ²	$I \cdot 10^5$, А/см ²	E_0 к, В
25	1	33.48	721.2	3.617	-0.641
	2	46.58	606.3	4.302	-0.578
	3	53.64	1071.4	2.435	-0.539
	4	50.31	1063.7	2.453	-0.528
	5	49.99	941.3	2.771	-0.523
40	1	45.37	524.6	4.972	-0.627
	2	59.66	470.2	5.549	-0.575
	3	72.55	535.6	4.871	-0.552
	4	78.02	573.4	4.550	-0.544
	5	81.85	592.4	4.404	-0.537
60	1	45.92	464.8	5.613	-0.612
	2	86.44	389.3	6.701	-0.547
	3	114.63	394.4	6.614	-0.537
	4	11.29	428.2	6.092	-0.532
	5	108.95	448.8	5.813	-0.528
80	1	64.6	298.5	8.740	-0.601

Температура, °С	Номер цикла	-Q, мКл	R, Ом·см ²	I·10 ⁵ , А/см ²	E _{0 к} , В
	2	97.86	286.2	9.114	-0.567
	3	135.16	263.9	9.883	-0.553
	4	148.1	262.6	9.935	-0.545
	5	145.74	264.4	9.867	-0.540
	90	1	78.39	399.5	6.530
	2	280.74	204.9	12.73	-0.595
	3	312.62	193.1	13.51	-0.596
	4	320.51	192.5	13.55	-0.594
	5	326.66	193.6	13.47	-0.592

Исходя из данных таблицы 1 видно, что количество электричества, затраченное на катодный процесс восстановления, с повышением температуры увеличивается. Поляризационное сопротивление снижается, следовательно, образец теряет свои коррозионностойкие способности. При анализе значений E_{0к} можно увидеть, что при увеличении номера цикла величина незначительно сдвигается в анодную область. В тоже время изменение температуры незначительно влияет на рассчитанное значение, следовательно, данная методика подготовки поверхности позволяет получить воспроизводимое состояние Pb – электрода.

В таблице №2 представлены результаты расчёта электрохимических параметров при переходе направления плотности тока из анодной области в катодную.

Таблица 2

Электрохимические данные Pb-электрода образца №1 при переходе направления плотности тока из анодной плотности в катодную.

Температура, С°	Номер цикла	Q, мКл	R, Ом·см ²	I·10 ⁵ , А/см ²	E _{0 а} , В
25	1	169.46	326.55	7.989	-0.458
	2	179.29	362.08	7.205	-0.458
	3	180.63	356.12	7.325	-0.457
	4	180.99	364.47	7.158	-0.456
	5	181.76	371.91	7.014	-0.456
40	1	174.24	263.79	9.889	-0.465
	2	236.35	249.21	10.47	-0.465
	3	244.2	247.7	10.53	-0.465
	4	246.84	251.39	10.38	-0.465
	5	246.73	252.72	10.32	-0.465
60	1	272.24	206.43	12.64	-0.465
	2	302.02	193.79	13.46	-0.467
	3	303.38	194.22	13.43	-0.467
	4	299.94	201.65	12.94	-0.466
	5	295.75	208.91	12.49	-0.466
80	1	295.52	153.66	16.98	-0.473
	2	322.29	154.51	16.88	-0.474
	3	329.79	158.43	16.47	-0.475
	4	329.27	164.13	15.89	-0.475
	5	324.44	169.56	15.39	-0.474
90	1	334.05	110.88	23.53	-0.478
	2	362.64	100.91	25.85	-0.478

Температура, С°	Номер цикла	Q, мКл	R, Ом·см ²	I·10 ⁵ , А/см ²	E _{0a} , В
	3	372.63	96.382	27.07	-0.478
	4	377.78	95.444	27.33	-0.478
	5	382.33	95.512	27.31	-0.479

Общие закономерности изменения электрохимических параметров, таблица 2, соответствуют, данным полученным при переходе направления плотности тока из катодной области в анодную (таблица 1). С повышением температуры количество электричества затрачивается больше, поляризационное сопротивление снижается, а величина E_{0a} практически не изменяется.

Следует отметить, что воспроизводимые значения электрохимических параметров регистрируются, начиная с третьего цикла ЦВА кривой, таблица 1, 2. Сдвиг потенциала E_{0a} в анодную область доказывает переход поверхности Pb – электрода в окисленное состояние [2].

При сравнении электрохимических параметров в катодной и анодной областях можно сделать вывод, что окисленное состояние свинца характеризуется меньшим значением поляризационного сопротивления, и, следовательно, меньшей коррозионной стойкости. Для повышения коррозионной стойкости необходимо исключить нахождение оксидов на поверхности свинцовых электродов, либо же ввести специальные добавки, которые будут препятствовать процессу окисления.

С помощью данной методики исследования можно проанализировать влияния температуры на электрохимические параметра образца, следовательно, данную методику можно использовать в дальнейшем для изучения других свинцовых образцов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- ГОСТ 9.905-82. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – С.12 – 18.
- Y. Yamamoto. A potentiodynamic study of the lead electrode in sulphuric acid solution. / Y. Yamamoto, K. Fumino, T. Ueda, M. Namew // *Electmchimica Acta*. – 1992. – Vol. 37, № 2. – P. 19-203.

Об авторах

Боровкова Жанна Андреевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, zhanna_borovkova00@mail.ru

Шавкунов Сергей Павлович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, shavkunov@psu.ru

Чернов Дмитрий Викторович
старший преподаватель, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, chernov407@yandex.ru

About the authors

Zhanna Andreevna Borovkova
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
zhanna_borovkova00@mail.ru

Sergey Pavlovich Shavkunov
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, shavkunov@psu.ru

Dmitrii Viktorovich Chernov
engineer, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, chernov407@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ АЦЕТАТ-ИОНОВ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО ОБРАЗЦА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Возмищева К.Д., Шавкунов С.П., Чернов Д.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Приводятся данные электрохимических исследований свинцового электрода, используемого в качестве защитной оболочки силового кабеля в нефтяных жидкостях.

Ключевые слова: свинцовый электрод, коррозионные параметры, циклическая вольтамперометрия.

EFFECT OF ACETATE IONS ON THE CORROSION BEHAVIOR OF A LEAD ELECTRODE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Kseniya D. Vozmishcheva, Sergey P. Shavkunov, Dmitrii V. Chernov

Perm State University, Perm, Russia

The data of electrochemical studies for a lead electrode in neutral and weakly acidic solutions are presented. This electrode is used as a protective sheath for power cables in petroleum liquids.

Key words: lead electrode, corrosion parameters, cyclic voltammetry

В качестве исследуемого образца использовался свинцовый электрод марки С2С российского производства. Данный материал применяется как защитная оболочка в конструкции высоковольтных кабелей электрического питания, рис.1



Рис.1. Поперечное сечение кабеля (1-проводник, 2-изоляционный материал, 3-свинцовая оболочка, 4-сепаратор, 5-стальная броня)

На основании последних исследований установлено, что ацетат-ионы могут быть естественным продуктом жизнедеятельности микроорганизмов. В свою очередь появление ацетат-ионов в коррозионной среде значительно снижает коррозионную стойкость свинца. Целью данной работы было оценить влияние ацетат-ионов на электрохимическое поведение Pb-электрода в водных растворах.

Основной этап исследований проводили при циклической поляризации (ЦВА) Pb-электрода в модельном растворе №2, приготовленный в соответствии с ГОСТ 9-502-82 [1-2], со скоростью 5 мВ/с. Поляризацию начинали после установления стационарного потенциала сначала в катодную область на 0.5 В, возвращались к стационарному потенциалу и на 0.5 В сдвигали потенциал в анодную область значений, цикл завершали при стационарном потенциале. В одном эксперименте проводили пять циклов. Эти условия проведения измерений основывались на том, что при контактной разности потенциалов между свинцовой оболочкой и стальной лентой силового кабеля устанавливается ЕДС=0.305 В (поэтому смещение потенциала равно 0.5 В с небольшим запасом), скорость изменения потенциала равно 5 мВ/с обеспечивала равновесные условия процесса в любой момент измерений. Число циклов выбирали для получения воспроизводимых электрохимических свойств поверхности свинцовых электродов. На рис. 2 представлены циклические поляризационные кривые катодной и анодной поляризации Pb-электрода марки С2С в растворе №2 и с добавкой ацетат-ионов ($C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 2.86$ ммоль/л).

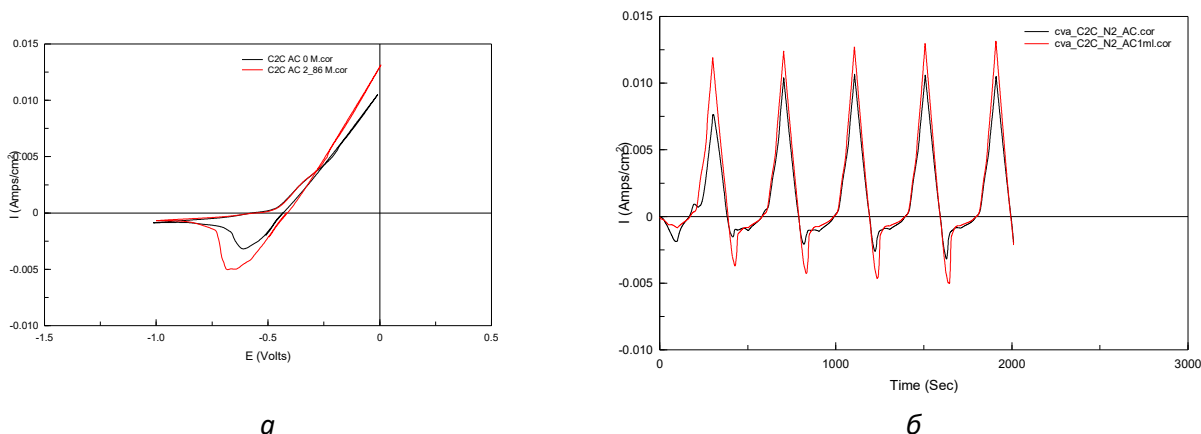
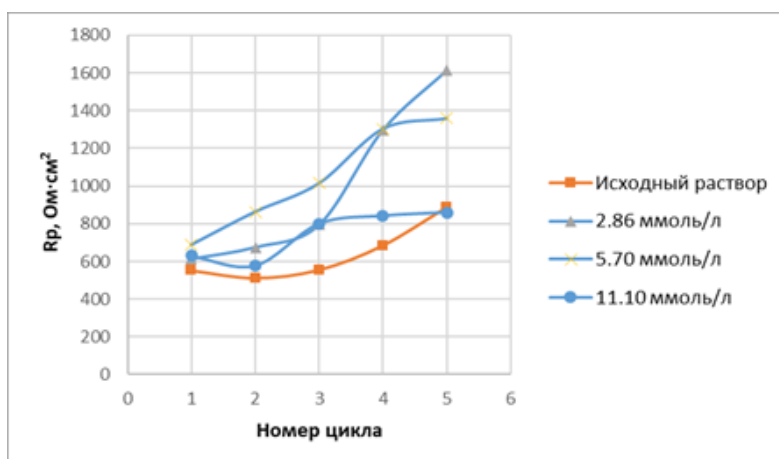


Рис. 2. ЦВА-кривые Pb-электрода в исходном растворе №2 (черный), с добавкой ацетат-ионов (красный) а) в координатах плотность тока-потенциал; б) в координатах плотность тока-время

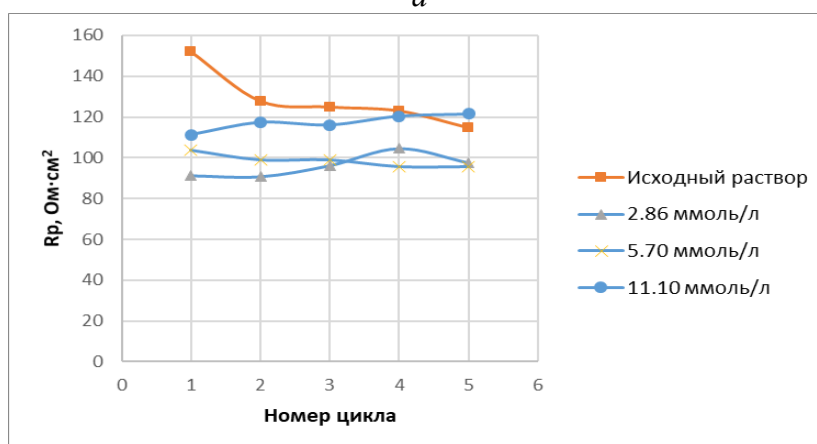
На рис.2.а, видно, что практические отличия в электрохимическом поведении Pb-электрода марки С2С в присутствии ацетат иона отмечаются по данным двух первых циклов измерений в анодной области потенциалов, далее анодное поведение совпадает, и влияние этих ионов не сказывается. На катодных участках ЦВА кривых отличия существенные и по форме кривых, и по величине катодных токов. Здесь следует отметить изменение механизма восстановления соединений свинца и скорость этих реакций выше в присутствии ацетат ионов, чем в чистом растворе №2.

Для количественной оценки влияния ацетат-ионов на электрохимические свойства свинца необходимо провести расчёты электрохимических параметров. По теории Штерна-Гири расчёт поляризационного сопротивления и тока обмена можно провести вблизи области потенциала коррозии. На рис.2.а затруднительно определить эту область из-за большого массива данных. Для удобства проведения расчётов результаты ЦВА измерений можно отразить в координатах плотность тока-время, рис.2.б. Наиболее важным электрохимическим параметров с точки зрения определения коррозионной стойкости является поляризационное сопротивление (R_p). Поскольку в ходе ЦВА измерения потенциал коррозии встречается дважды, при развертке потенциала из катодной области в анодную, то есть в прямом направлении, и в обратном, из анодной области в катодную, R_p также

рассчитывалось дважды. Изменения значений R_p от концентрации CH_3COONa и номера цикла представлено на рис.3 а,б.



а



б

Рис. 3. а) зависимость R_p катодного от номера цикла с разной добавкой ацетат-ионов; б) зависимость R_p анодного от номера цикла с разной добавкой ацетат-ионов

Итак, в катодной области поляризационное сопротивление имеет более высокое значение $1400 - 1600 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, в анодной его значение почти в 7 раз меньше ($R_p=200 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Это происходит в силу объективных причин. При катодной поляризации электрода происходят процессы электрохимического восстановления поверхности до исходного металла. В случае же анодной поляризации увеличение значения плотности тока свидетельствует о растворении металла и его окислении с получением оксида [3], характеризующегося более электропроводящими свойствами, что приводит к снижению сопротивления после анодной поляризации. Добавка ацетат-ионов не оказывает существенного влияния на электрохимические процессы, протекающие на поверхности свинца, но при концентрациях $2.86, 5.70 \text{ ммоль/л}$ зафиксировано увеличение поляризационного сопротивления, что может говорить о формировании дополнительной солевой пленки. В анодных процессах добавка ацетат-ионов не влияет на изменение поляризационного сопротивления.

На следующем этапе было изучено электрохимическое поведение свинцового электрода С2С в растворе №2 с добавкой уксусной кислоты. Результаты представлены на рис. 4.а,б.

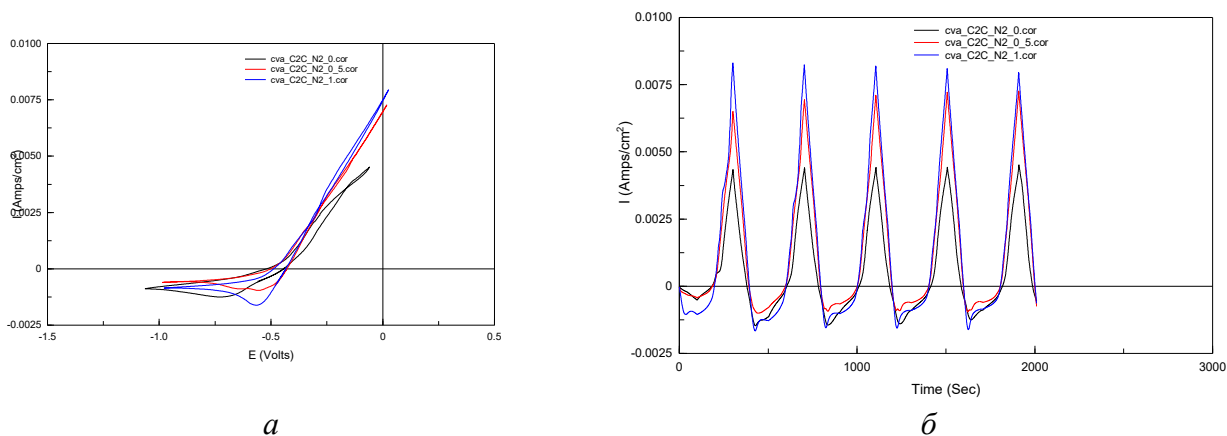
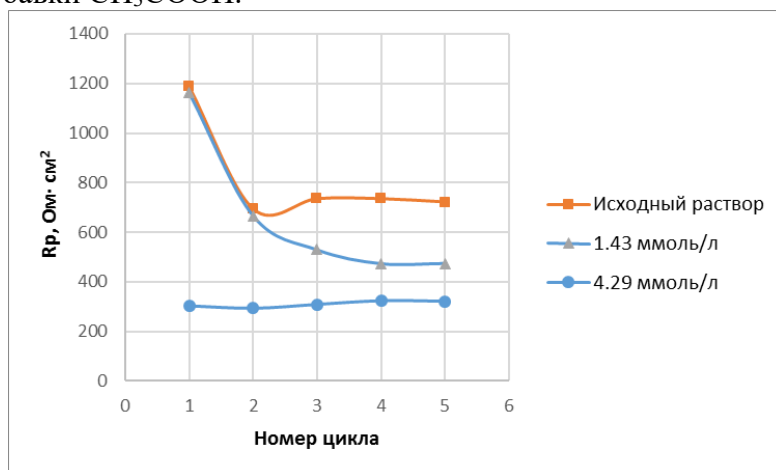
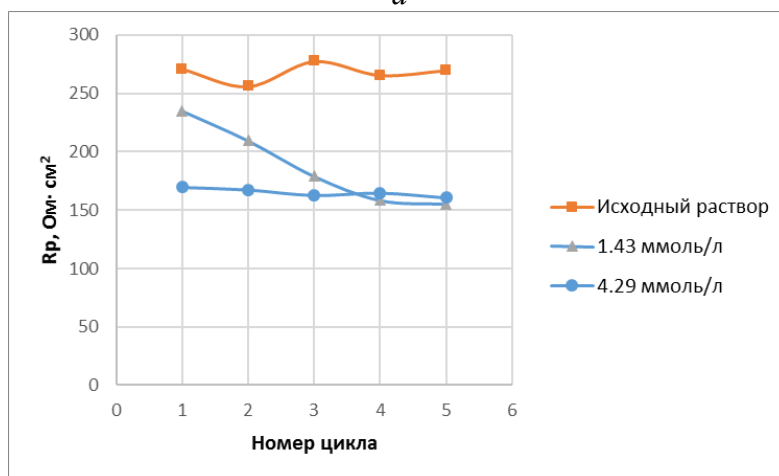


Рис. 4. ЦВА кривые для Pb-электрода марки С2С в исходном растворе №2 (черный), с добавлением уксусной кислоты: красный - $C = 1,43$ ммоль/л и синий - $C = 4,29$ ммоль/л а) в координатах плотность тока-потенциал; б) в координатах плотность тока-время

Общий вид кривой не изменяется, также регистрируются процессы восстановления и анодного окисления, но с увеличением концентрации кислоты эти процессы значительно увеличиваются. Оценить влияние добавки уксусной кислоты можно с помощью расчётов электрохимических параметров по методике, которая была ранее представлена при изучении добавки ацетат-ионов. На рис.5.а,б представлена зависимость поляризационного сопротивления (R_p) и равновесного потенциала (E_0) Pb-электрода в растворе №2 от концентрации добавки CH_3COOH .



а



б

Рис. 5. а) зависимость R_p катодного от номера цикла с разной добавкой уксусной кислоты; б) зависимость R_p анодного от номера цикла с разной добавкой уксусной кислоты

В отличие от добавления ацетат-ионов в виде ацетата натрия добавка уксусной кислоты оказывает существенное влияние на значения поляризационного сопротивления. Установлено, что увеличение добавки концентрированной уксусной кислоты снижает значения поляризационного сопротивления в катодной области от 730 Ом·см² до 320 Ом·см². В анодной же области - от 260 Ом·см² до 160 Ом·см². Таким образом, можно сделать вывод, что кислотность среды является ключевым фактором в коррозионной стойкости свинца в присутствии ацетат-ионов.

Исследовано влияние ацетат-ионов на электрохимическое поведение свинца в модельном растворе №2. Установлено, что добавка ацетат-ионов в виде уксусной кислоты влияет больше на электрохимическую коррозию в отличие от добавки CH₃COONa.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. ГОСТ 9.905-82 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем». Издательство стандартов 1983 г.
2. ОСТ 39-099-79 «Ингибиторы коррозии. Метод оценки защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах».
3. Y. Yamamoto, K. fumino, T. Ueda, M. Namew. A potentiodynamic study of the lead electrode in sulphuric acid solution.// *Electrochimica Acta*, 1992. Vol. 37, No. 2, pp. 19-203.

Об авторах

Возмищева Ксения Дмитриевна
студент бакалавриата, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
vozmishevaksyus@mail.ru

Шавкунов Сергей Павлович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, shavkunov@psu.ru

Чернов Дмитрий Викторович
старший преподаватель, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева,
15, chernov407@yandex.ru

About the authors

Kseniya Dmitrievna Vozmishcheva
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm,
Russia, vozmishevaksyus@mail.ru

Sergey Pavlovich Shavkunov
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, shavkunov@psu.ru

Dmitii Viktorovich Chernov
assistant professor, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, chernov407@yandex.ru

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ 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 («ИТХ УрО РАН»), Пермь, Россия

Методом радикальной полимеризации в обратной эмульсии синтезирован сополимер акриламида (АА) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСК). Дилатометрическим методом изучено влияние температуры, инициатора и суммы мономеров на скорость полимеризации. Определены кинетические параметры: значение энергии активации, порядки реакции по инициатору и мономерам. Установлена характеристическая вязкость полученных сополимеров, по уравнению Марка-Куна-Хаувинка рассчитаны значения средневязкостной молекулярной массы.

Ключевые слова: обратная эмульсионная полимеризация, акрилатные сополимеры, кинетика сополимеризации, снижение гидродинамического сопротивления.

STUDYING THE KINETICS OF THE INVERSE EMULSION COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE AND 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE SULFONIC ACID 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 (ITC UB RAS), Perm, Russia

A copolymer of acrylamide (AA) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) was synthesized by the method of radical polymerization in inverse emulsion. The effect of temperature, initiator and the sum of monomers on the polymerization rate was studied by dilatometric method. The kinetic parameters were determined: the value of the activation energy, the orders of the reaction with respect to the initiator and monomers. The intrinsic viscosity of the obtained copolymers was established; the values of the viscosity average molecular weight were calculated using the Mark-Kuhn-Houwink equation.

Key words: inverse emulsion polymerization, acrylate copolymers, copolymerization kinetics, drag reduction.

Полимерные добавки на основе высокомолекулярного полиакриламида являются основными компонентами противотурбулентных присадок для промывочных жидкостей на водной основе, используемых в процессе бурения нефтегазовых скважин для снижения гидродинамического сопротивления в турбулентном потоке (эффект Томса [1]). Снижение сопротивления может достигать 80% в зависимости от гидродинамических параметров и физико-химических свойств полимеров [2–4]. Однако при прохождении через насосы, дроссели и клапаны постепенно происходит механическая деградация полимеров [5,6]. Повреждения и разрывы длинных полимерных цепей приводят к потере

противотурбулентных свойств. Защитить активный компонент можно путём создания жесткой оболочки, которая обеспечит устойчивость полимера к механической деградации [7].

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. На предыдущем этапе исследований были установлены оптимальные условия и концентрационные параметры получения устойчивых обратных мономерных эмульсий, что позволило перейти к этапу непосредственного синтеза активного полимерного компонента, так называемого ядра, методом обратной эмульсионной сополимеризации.

Для получения водно-мономерной дисперсной фазы использовали акрилатные мономеры АА и АМПСК с массовым соотношением 70:30 (мас%). В качестве дисперсионной среды использовали изооктан. Для эмульгирования выбрана смесь неионогенных поверхностно-активных веществ, с низким и высоким значением ГЛБ [8]: Tween 80/Span 80 = 16:84 мас%, что соответствует 6 единицам общего значения ГЛБ смеси. Стабильные обратные эмульсии получали путем введения водно-мономерной фазы в масляную фазу изооктана при скорости перемешивания до 10 000 об/мин с использованием высокоскоростного гомогенизатора [9]. Полимеризация выполнялась под действием маслорастворимого инициатора азобисизобутиронитрила (АИБН).

Кинетические закономерности обратной эмульсионной сополимеризации АА и АМПСК определялись методом дилатометрии с использованием значений факторов контракции мономеров ($K_{AA} = 0.1383$, $K_{AMPSK} = 0.1325$ для 25°C) с учетом поправки на коэффициент объемного расширения при исследуемых температурах. Скорость полимеризации рассчитывали по тангенсу угла наклона кинетических кривых. Конечные значения конверсии всех образцов были проверены гравиметрическим методом.

Влияние различных параметров, таких как температура, концентрация инициатора, концентрация мономеров на кинетику процесса сополимеризации АА и АМПСК в обратной эмульсии показано в таблице 1.

Таблица 1

Влияние параметров процесса на обратноэмульсионную полимеризацию АА и АМПСК

Варьируемый параметр процесса сополимеризации АА и АМПСК		Средняя скорость полимеризации $k_{\text{пм}} \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	Характеристическая вязкость $[\eta]$, мл·г ⁻¹	Средневязкостная молекулярная масса $M_{\eta} \cdot 10^{-6}$, г·моль ⁻¹	Конверсия X, %
Температура полимеризации $T_{\text{пм}}$, °С	50	-	239.42	1.35	-
	53	21.127	-	-	87.5
	55	25.825	185.39	1.00	90.6
	58	27.609	-	-	79.9
	60	23.301	103.05	0.49	78.0
	63	50.102	-	-	93.0
	65	79.621	17.39	0.06	99.8
Концентрация инициатора $[I]$, ммоль·л ⁻¹	5	15.063	266.74	1.542	70.0
	10	23.307	204.36	1.118	78.0
	15	45.672	133.72	0.671	73.1
Сумма мономеров $[\Sigma M]$, моль·л ⁻¹	2.88	23.307	204.36	1.118	78.0
	4.27	53.165	299.1	1.770	78.6
	5.40	110.214	354.3	2.170	70.6

В результате экспериментальных исследований установлено значение энергии активации сополимеризации АА и АМПСК, которое составляет 89.76 кДж·моль⁻¹. Порядок реакции по инициатору и мономерам равны 0.97 и 2.43 соответственно. Значения

средневязкостной молекулярной массы, определенные по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, для представленных образцов находятся в диапазоне от $0.057 \cdot 10^6$ до $1.542 \cdot 10^6$ г·моль⁻¹. Исследования скорости сополимеризации АА и АМПСК в обратной эмульсии показали высокие значения, возрастающие как с повышением температуры полимеризации, так и с увеличением концентрации мономеров и инициатора.

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

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

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Toms B. Some Observations on the Flow of Linear Polymer Solutions Through Straight Tubes at Large Reynolds Numbers. 1948.
2. Edomwonyi-Otu L.C., Chinaud M., Angeli P. Effect of drag reducing polymer on horizontal liquid–liquid flows // Exp. Therm. Fluid Sci. Elsevier, 2015. Vol. 64. P. 164–174.
3. Abubakar A. et al. Roles of drag reducing polymers in single- and multi-phase flows // Chemical Engineering Research and Design. Institution of Chemical Engineers, 2014. Vol. 92, № 11. P. 2153–2181.
4. Jouenne S. et al. Degradation (or Lack Thereof) and Drag Reduction of HPAM Solutions During Transport in Turbulent Flow in Pipelines // Oil Gas Facil. 2015. Vol. 4, № 01. P. 80–92.
5. Mansour A.M. et al. In-situ rheology and mechanical degradation of EOR polyacrylamide solutions under moderate shear rates // J. Pet. Sci. Eng. Elsevier, 2014. Vol. 115. P. 57–65.
6. Al Hashmi A.R. et al. Rheology and mechanical degradation of high-molecular-weight partially hydrolyzed polyacrylamide during flow through capillaries // J. Pet. Sci. Eng. Elsevier, 2013. Vol. 105. P. 100–106.
7. Tamsilian Y. et al. Nanostructured Particles for Controlled Polymer Release in Enhanced Oil Recovery // Energy Technol. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. Vol. 4, № 9. P. 1035–1046.
8. Fu Z. et al. Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems // Fuel. 2010. Vol. 89, № 10. P. 2838–2843.
9. Nechaev A.I. et al. Stability of the dispersed system in inverse emulsion polymerization of ionic acrylate monomers // Colloid Polym. Sci. 2021.

Об авторах

Воронина Наталья Сергеевна
аспирант, «ИТХ УрО РАН», 614013, г.
Пермь, ул. Академика Королева, д. 3,
voronina.n@itcras.ru

Нечаев Антон Игоревич
кандидат химических наук, научный
сотрудник, «ИТХ УрО РАН», 614013, г.
Пермь, ул. Академика Королева, д. 3,
nechaev.a@itcras.ru

Стрельников Владимир Николаевич
доктор технических наук, член-
корреспондент РАН, «ИТХ УрО РАН»,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д.
3, svn@itcras.ru

About the authors

Natalia Sergeevna Voronina
postgraduate student, 614013, ITC UB RAS, 3,
Academician Korolev St., Perm, Russia,
voronina.n@itcras.ru

Anton Igorevich Nechaev
candidate of chemical sciences, researcher,
614013, ITC UB RAS, 3, Academician Korolev
St., Perm, Russia, nechaev.a@itcras.ru

Vladimir Nikolaevich Strelnikov
doctor of technical sciences, corresponding
member of RAS, 614013, ITC UB RAS, 3,
Academician Korolev St., Perm, Russia,
svn@itcras.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ СОЛИНГ

Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Методами гравиметрии и постоянноточковых измерений изучен ингибирующий эффект композиций серии Солинг (марка Т, Д, ЛУ, 21) на образцах стали Ст3 в растворах соляной кислоты (5%, 15%) и серной кислоты (5%). Показано, что в кислых растворах ряд марок ингибиторов серии Солинг обладают высоким защитным действием ($Z \geq 95\%$): марка Т и марка Д. Определено влияние ингибиторов на кинетику катодных и анодных процессов.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы кислотной коррозии, защитное действие, соляная кислота

RESEARCH OF PROTECTIVE EFFECT OF LOW-CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIA BY INHIBITORS OF SOLING SERIES

Anna S. Kalinina, Igor S. Polkovnikov, Anatoliy B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

The inhibiting effect of compositions of the Soling series (grade T, D, LU, 21) on samples of steel St3 in solutions of hydrochloric acid (5%, 15%) and sulfuric acid (5%) by the weight-loss and polarization methods were studied. It has been shown that in acidic solutions a number of Soling series inhibitor brands have a high protective effect ($Z \geq 95\%$): grade T and grade D. The influence of the inhibitors on the kinetics of the cathodic and anodic electrochemical processes was determined.

Key words: corrosion, acid corrosion inhibitors, protective action, hydrochloric acid

В современном мире существует проблема потери металла вследствие коррозионных процессов, приводящих к их разрушению. Особенно остро эта проблема встает при разработке нефтяных месторождений. Для промывки и улучшения нефтедобычи скважины промывают растворами, содержащими соляную и серную кислоты. В результате металлические конструкции находятся в длительном контакте с агрессивной средой, что приводит к сильному износу оборудования [1–3].

Одним из эффективных методов является использование ингибиторов [4]. Данный способ не требует специальной подготовки и может быть использован на уже работающих конструкциях.

Целью данной работы является изучение защитного действия ингибиторов серии Солинг различных марок на образцах стали Ст3 в кислых растворах при помощи методов гравиметрии и поляризационных кривых.

Исследования проводили в водных растворах HCl (5% и 15%) и H₂SO₄ (5%) приготовленных на основе дистиллированной воды и кислот HCl, H₂SO₄ марки «х.ч.». Материалом для исследования служили образцы, изготовленные из малоуглеродистой стали Ст3 состава, % (мас.): Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. В качестве ингибиторов использовались композиции Солинг марок: Марка Т (имидазолиновая основа), Марка Д, Марка ЛУ, Марка 21 (основа - четвертичное аммониевое основание).

В ходе гравиметрических измерений были рассчитаны скорость коррозии и защитный эффект ингибиторов в кислых средах (табл.1).

Таблица 1.

*Основные показатели коррозии Ст3 в растворе HCl и H₂SO₄
и в присутствии ингибиторов СОЛИНГ*

Марка	Концентрация, г/л	Скорость коррозии, г/м ² ·час			Степень защиты Z, %		
		5 % HCl	15% HCl	5% H ₂ SO ₄	5 % HCl	15% HCl	5% H ₂ SO ₄
Т	0,1	0,085	0,48	0,76	89	97	85
	0,2	0,132	0,48	0,95	93	97	81
21	0,1	1,13	0,91	2,86	4	87	42
	0,2	0,11	0,77	1,29	91	95	74
Д	0,1	0,14	0,42	9,15	87	91	-84
	0,2	0,15	0,89	2,88	87	94	42
ЛУ	0,1	0,14	0,91	0,78	87	94	84
	0,2	0,15	0,46	0,59	88	97	88

Установлено, что в растворах соляной кислоты композиции серии Солинг проявляют высокое защитное действие ($Z = 87-97\%$). С увеличением концентрации ингибиторов наблюдается увеличение защитного эффекта, происходит замедление скорости коррозии в данной среде. С увеличением содержания кислоты в растворе наблюдается увеличение защитного эффекта. Максимальное снижение скорости коррозии показали образцы, помещенные в раствор, содержащий ингибитор марки Т и ЛУ. Ингибитор марки Т имеет более сложный состав, где в качестве ПАВ используется продукт взаимодействия полибензилхлорида с полиэтиленполиаминами, а также много добавок для разностороннего действия, этим, вероятно, обусловлен высокий защитный эффект.

Поведение ингибиторов в растворе 5 % H₂SO₄ является менее однозначным. С ростом концентрации ингибитора защитный эффект увеличивался, но находился в диапазоне низких значений [3]. Композиция марки Д показала ускоряющий эффект растворения образцов стали. Подобное явление может быть связано со сменой знака заряда поверхности (в растворе HCl – отрицательный, в растворе H₂SO₄ – положительный) в результате чего механизм действия ингибитора мог измениться [4].

Как правило, коррозионные процессы имеют электрохимический характер [5]. Скорость любого электрохимического коррозионного процесса зависит от скорости двух сопряженных реакций, идущих на поверхности металла: анодной, заключающейся в переходе ион-атомов металла из решетки в раствор и сопровождающейся освобождением электронов, и катодной, заключающейся в ассимиляции освобождающихся при анодной реакции электронов каким-нибудь деполаризатором.

Поляризационные кривые Ст3 в кислых растворах имеют однотипный вид. В качестве примера представлены поляризационные кривые в 5% HCl в присутствии добавки ингибитора марки Т (рис.1), основные параметры, полученные из поляризационных кривых, представлены в таблице 2.

Таблица 2

*Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в растворах HCl
при добавлении ингибитора СОЛИНГ марки Т*

Шифр	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор} \cdot 10^{-4}$, А/м ²	$-E_{кор}$, В	$Z_{эл/x}$, %
HCl, 5%	56	97	0,23	0,214	-
Марка Т; 0,1 г/л	57	108	0,04	0,212	84
Марка Т; 0,2 г/л	60	120	0,03	0,215	86

Установлено, что ингибиторы серии Солинг являются ингибиторами смешанного действия: уменьшается скорость протекания как катодной реакции, так и анодной. В то же время на поляризационных кривых наблюдается увеличение Тафелевского наклона (b_k и b_a), что может указывать на смену механизма протекающих реакций при добавлении ингибитора в систему.

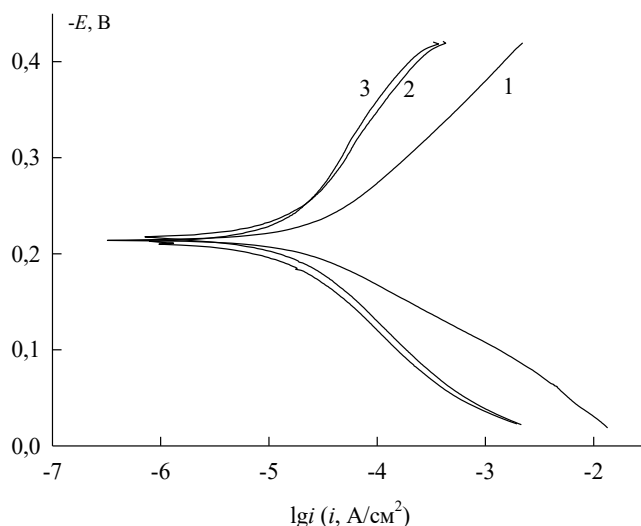


Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3 в растворе 5% HCl при комнатной температуре: 1 – контроль без ингибитора; 2 – с добавлением 0,1 г/л ингибитора марки Т; 3 – с добавлением 0,2 г/л ингибитора марки Т

Композиции Солинг, содержащие в своем составе четвертичные аммониевые основания, являются хорошими ингибиторами ($Z > 90\%$) в агрессивных средах, содержащих соляную кислоту. По механизму действия ингибиторы можно отнести к ингибиторам смешанного действия с торможением катодной и анодной реакции.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. Учеб. пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2001. 187 с.
2. Экилик В.В. Теория коррозии и защита металлов. Мет. пособие. – Ростов-на-Дону, 2004. 59 с.
3. В. И. Вигдорович, К. О. Стрельникова. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Том 13. № 1. С. 24 – 28.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. 144 с.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.

Об авторах

Калинина Анна Сергеевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, anyakalinina@yandex.ru

Полковников Игорь Сергеевич
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, igorsergeevichp@gmail.com

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

About the authors

Anna Sergeevna Kalinina
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
anyakalinina@yandex.ru

Igor Sergeevich Polkovnikov
graduate student, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
igorsergeevichp@gmail.com

Anatoliy Borisovich Shein
doctor of chemical sciences, professor/associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, ashein@psu.ru

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА

Корнилицина Е.В., Лебедева Е.А., Астафьева С.А.

Институт технической химии УрО РАН (филиал Пермского федерального
исследовательского центра УрО РАН), Пермь, Россия

В данной работе описан метод многоступенчатого модифицирования измельченного углеродного волокна частицами магнетита с помощью ультразвуковой обработки и охарактеризован различными методами. Полученный материал может использоваться как наполнитель для полимерного композиционного материала, обеспечивающего не только магнитные, но и необходимые физико-механические свойства.

Ключевые слова: углеродное волокно, магнетит, наполнитель для ПКМ

MODIFICATION OF THE SURFACE OF CARBON FIBERS BY MAGNETITE PARTICLES

Elena V. Kornilitsina, Elena A. Lebedeva, Svetlana A. Astaf'eva

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (a
branch of the Perm Federal Researcher Center of the Ural Branch of the Russian Academy of
Sciences), Perm, Russia

In this paper, a method of multi-stage modification of chopped carbon fiber by magnetite particles using ultrasonic processing is described and characterized by various method. The resulting material can be used as a filler for a polymer composite material that provides not only magnetic, but also the necessary physical and mechanical properties.

Key words: carbon fiber, magnetite, filler for PCM

Полимеры, армированные углеродным волокном (УВ), обладают высокими эксплуатационными характеристиками. Обладая удельным легким весом, превосходной прочностью и жесткостью, углепластики имеют большое значение для авиационной, автомобильной, аэрокосмической и др. областей [1-2]. Более того, применение волокон позволяет одностадийно формовать крупные элементы конструкций, что приводит к уменьшению количества деталей и сокращению затрат на сборку.

В настоящее время основной проблемой пластиков, армированных УВ, является слабое межфазное взаимодействие. Для повышения адгезии УВ с полимерной матрицей разрабатываются различные методики поверхностной модификации волокна (электрохимическое, химическое осаждение, низкотемпературная плазма и т.д.). Покрытия могут представлять собой как органические [3], так и неорганические [4] соединения. Как правило, помимо повышения межфазного взаимодействия, такие покрытия могут выполнять барьерные функции, повышающие окислительную стабильность и прочностные характеристики, а также обеспечивать конструкционные материалы магнитными и электропроводящими свойствами.

В нашей работе УВ подвергалось модификации частицами магнетита для придания магнитных свойств. Магнитные частицы были получены методом химического соосаждения. Был приготовлен раствор солей железа объемом 50 мл: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 2М по FeCl_3 и 1М по FeSO_4 . Затем добавляли 60 мл гидроксида аммония с концентрацией 9,4 моль/л. Для полноты осаждения магнитных частиц необходимо аммиак брать в 20-30% избытке. После перемешивали, полученные 2 слоя, и наблюдали изменение цвета раствора от коричневого до черного. Затем нагревали до кипения и кипятили 3-4 мин. [5]

Далее к полученным частицам добавляли короткоизмельченные углеродные волокна (фракция 3-5 мм) и диспергировали с помощью ультразвука в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем избыток золя отфильтровывали от углеродных волокон и промывали их дистиллированной водой для удаления неосажденного магнетита и сушили при 100°C в течение 15 часов. После процесс модификации повторяли два раза для более плотного и однородного покрытия углеродных волокон слоем частиц магнетита.

Поверхность модифицированных углеродных волокон частицами магнетита изучали с помощью растрового электронного микроскопа. Проанализировав полученные изображения, можно отметить, что исходные волокна имеют фибриллярную структуру и их диаметр составляет 6-9 мкм.

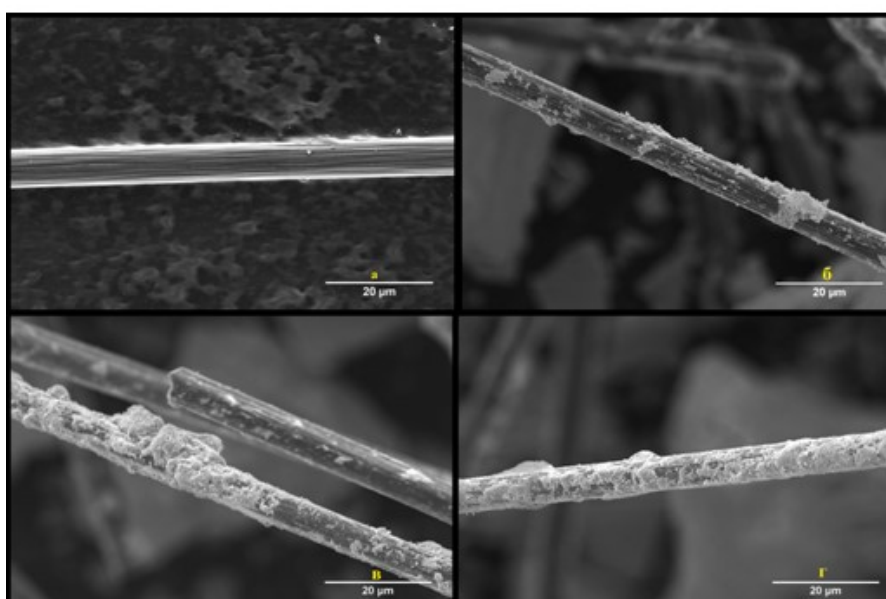


Рис. СЭМ-изображения чистого углеродного волокна (а), модифицированные углеродные волокна: первая стадия (б), вторая стадия (в), третья стадия (г)

Очевидно, что обработка ультразвуком способствует образованию частиц магнетита на поверхности углеродного волокна, как показано на рис.1 (б-г). Заметно, что каждая последующая стадия приводит к увеличению частиц Fe_3O_4 на углеродном волокне. Из рисунка 1г, соответствующего 3 стадии модификации, видно, что большая часть поверхности волокна покрыта магнетитом, с некоторой агрегацией, что, возможно, связано с высокой поверхностной энергией частиц Fe_3O_4 .

Методом ТГА была проведена количественная оценка высаженного магнетита на волокнах. Было отмечено, что максимальная потеря массы начинается примерно с 550°C , что соответствует начальной температуре разрушения углеродного волокна. Оставшаяся масса при температуре около 765°C была частицами железа, так как он не разлагается при таких температурах. Полученный остаток составляет 17, 33 и 47% от общей массы для 1, 2 и 3 стадии соответственно, что подтверждает увеличение количества магнетита с каждой последующей стадией.

Подтверждение химического состава осажденных частиц на поверхности волокна осуществлялось с помощью метода комбинационного рассеяния. Проанализировав полученный спектр, можно отметить наличие главного пика магнетита около 680 см^{-1} и минорный при около 520 см^{-1} . Также очевидны пики частичного окисления магнетита до маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые соответствуют 374 и 501 см^{-1} .

На полученных спектрах также наблюдаются характерные полосы углеродных материалов - полоса D (дефектов) на 1343-1356 см⁻¹ и полоса G (графитовая) на 1586-1594 см⁻¹. Очевидно, что полоса D на спектре модифицированного углеродного волокна смещена. Данное явление можно объяснить наложением с полосой 1393 см⁻¹, который относится к пику второго порядка чистых магнетитоподобных материалов (~1400 см⁻¹), объясняющийся резонансным характером спектра комбинационного рассеяния света при возбуждении зеленым светом.

Для измерения магнитных свойств были получены полимерный композит на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и полученного нами наполнителя. Массовое содержание наполнителя в исследуемом полимере составляло 1, 3 и 6%. Магнитные свойства были измерены при температуре 300 К на магнитометре VSM-9Т. Известно, что углеродное волокно является парамагнитным материалом, и эпоксидная матрица также не является магнитной, следовательно, магнитные свойства материала обусловлены только магнитными частицами. Данное утверждение также подтверждается с помощью петли гистерезиса, на которой видно, что намагниченность насыщения увеличивается с увеличением содержания магнитной фазы. Намагниченность насыщения полученных образцов составила 0,37; 0,83 и 1,72% для 1, 3 и 6 % наполнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проекты № 19-43-590024 р а). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Исследования материалов и вещества" ПФИЦ УрО РАН

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

6. Камалова И.Р., Камалов Р.В., Николаенко Г.Р. Специфические и уникальные свойства углеродных волокон в текстильной промышленности // Вестник Казанского технологического университета. 2013. N 21. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/spetsificheskie-i-unikalnye-svoystva-uglerodnyh-volon-v-tekstilnoy-promyshlennosti> (дата обращения: 28.04.2021).
7. Белова Н.А. Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой ученый. 2015. URL: <http://moluch.ru/archive/104/23577/> (дата обращения: 28.04.2021).
8. Kim H.J., Song J.H. Improvement in the mechanical properties of carbon and aramid composites by fiber surface modification using polydopamine. Composite Part B: Engineering. 2019. Vol. 160, p. 31-36.
9. Lee H.J., Park J.H. Effect of hydrophobic modification on carbon dioxide absorption using porous alumina hollow fiber membrane contactor. Journal of Membrane Science. 2016. Vol. 518, p. 79-87.
10. Kornilitsina E.V., Lebedeva E.A., Astaf'eva S.A., Trukhinov D.K. Modification of carbon fiber by magnetite particles // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. N 1047, 012051.

Об авторах

Корнилицина Елена Витальевна
аспирант, Институт технической химии УрО
РАН (филиал Пермского федерального
исследовательского центра УрО РАН),
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,
kornilicina.lena@mail.ru

About the authors

Elena Vital'evna Kornilitsina
graduate student, 614013, Institute of Technical
Chemistry of the Ural Branch of the Russian
Academy of Sciences (a branch of the Perm
Federal Researcher Center of the Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences, 3,

Akademika Koroleva, Perm, Russia,
kornilicina.lena@mail.ru

Лебедева Елена Анатольевна
кандидат технических наук, научный
сотрудник, Институт технической химии
УрО РАН (филиал Пермского федерального
исследовательского центра УрО РАН),
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,
itch.elena@mail.ru

Elena Anatolievna Lebedeva
candidate of technical sciences, researcher,
614013, Institute of Technical Chemistry of the
Ural Branch of the Russian Academy of
Sciences (a branch of the Perm Federal
Researcher Center of the Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences, 3, Akademika
Koroleva, Perm, Russia, itch.elena@mail.ru

Астафьева Светлана Асылхановна
кандидат технических наук, завлабораторией
структурно-химической модификации
полимеров, Институт технической химии
УрО РАН (филиал Пермского федерального
исследовательского центра УрО РАН),
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,
svetlana-astafeva@yandex.ru

Svetlana Asylkhanovna Astaf'eva
candidate of technical sciences, head of the
laboratory of structural and chemical
modification of polymers, 614013, Institute of
Technical Chemistry of the Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences (a branch of the
Perm Federal Researcher Center of the Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences, 3,
Akademika Koroleva, Perm, Russia,
svetlana-astafeva@yandex.ru

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $C_2H_4(NH_2)_2-COCl_2-H_2O$ ПРИ 25°C

Котегова Д.М., Байбародских Д.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучена трехкомпонентная система $C_2H_4(NH_2)_2-CoCl_2-H_2O$, определены границы раздела фаз.

Ключевые слова: метод сечений, физико-химический анализ, многокомпонентные системы

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $C_2H_4(NH_2)_2-CoCl_2-H_2O$ SYSTEM AT 25°C

Daria M. Kotegova, Daniil V. Baibarodskikh

Perm State University, Perm, Russia

The three-component system $C_2H_4(NH_2)_2-CoCl_2-H_2O$ was studied, the phase boundaries were determined.

Key words: section method, physicochemical analysis, multicomponent systems

Физико-химические методы анализа нашли свое применение в различных сферах науки, техники и жизни общества. Они применяются в технокимическом контроле пищевых производств, в научно-исследовательских и производственных лабораториях. Эти методы отличаются хорошей точностью и высокой скоростью выполнения анализа. Они основаны на использовании физико-химических свойств веществ.

В современном мире химические исследования систем редко обходятся без физико-химических методов, так как высокоточные приборы позволяют достаточно быстро и точно измерить необходимые величины и показатели. Одно из основных направлений физико-химического анализа – изучение многокомпонентных водных систем. Усовершенствование существующих методик анализа и нахождение оптимальных условий получения новых соединений актуальная задача на сегодняшний день, огромные возможности применения подобных систем требуют их полноценного теоретического обоснования, а также установления химизма все проходящих в системе процессов при фазообразовании.

Во время выполнения данной работы исходные смеси компонентов рассчитанного заранее состава готовили взвешиванием в специальных L-образных пробирках на электронных аналитических весах AND GR-200, класс точности: специальный -1. Термостатирование проводили с помощью термостата Julabo, model: F25. Приведение ИСК в состояние равновесия осуществляли с помощью перемешивания навесок в L-образных пробирках, при помощи модифицированного устройства WiseShake SHO-2D. Шейкер снабжен дополнительным откалиброванным термометром, чтобы отслеживать постоянство температуры. Плотность и вязкость измерялись на вискозиметре Anton Paar SVM3000.

Сущность методики состоит в определении при заранее определенной температуре какого-либо физического параметра жидкой фазы смесей – навесок, приготовленных из веществ - компонентов системы. В треугольной системе координат, вершинами которой являются 100% содержание каждого компонента эти смеси должны располагаться в строго определенном порядке. Готовые смеси помещают в водный термостат и при постоянной температуре выдерживают до установления равновесия.

По окончании термостатирования измеряют физическое свойство жидкой фазы в каждой приготовленной смеси, и строят зависимость свойства от состава смеси. Каждому виду равновесия в системе соответствует определенная функциональная кривая, точки пересечения данных кривых – точки фазовых переходов.

По функциональной зависимости «состав – свойство» находят точки фазовых переходов, переносят на сечение, размещенное на диаграмме состояния. Строят изотерму диаграммы растворимости

Исследовали двойную систему $\text{CoCl}_2\text{--H}_2\text{O}$. В сечении набирали исходные смеси компонентов (ИСК), часть которых планировали в гомогенной области системы, а другую часть – в гетерогенной. После установления равновесия определяли показатель преломления жидкой фазы и строили функциональную зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава. Полученные данные хорошо согласуются с литературными.

Растворимость этилендиамина не проверялась, так как этилендиамин неограниченно смешивается с водой.

Определение границ фазовых областей проводили методом сечений. Для определения линии раздела фаз исследовали сечение с постоянным соотношением этилендиамин – вода. Графическое изображение функциональной зависимости физического свойства жидкой фазы от состава раствора для каждого сечения имеет точку перегиба, соответствующую точке на линии раздела фаз/

Система простого эвтонического типа, насыщенная солью меди, на диаграмме видна область кристаллизации этилендиамина и сульфата меди, образующая комплексное соединение $[\text{Co}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$, так же можно увидеть, что поверхность кристаллизации хлорида кобальта больше, чем у этилендиамина. На диаграмме представлены: область ненасыщенных растворов, поля кристаллизации индивидуальных веществ этилендиамина, хлорида кобальта и область их совместной кристаллизации. Область 1 характеризуется выпадением в осадок гексагидрата хлорида кобальта. Область 2 характеризуется образованием большого количества твердого или аморфного комплексного соединения и малой жидкой фазой. Область 3 характеризуется кристаллизацией гексагидрата хлорида кобальта и комплексного соединения $[\text{Co}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$

В ходе исследования системы $\text{CoCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C были выявлены и предложены границы раздела фаз: комплексное соединение $[\text{Co}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ - жидкая фаза, гексагидрат хлорида кобальта - жидкая фаза.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Лодочников В. Простейшие способы изображений многокомпонентных систем / В. Лодочников//Изв. ин-та Физико-химического анализа. -1924, -2. -В.2.-С.255-351.
2. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.; Л.; Изд-во АН СССР, 1947.
3. В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. Основы физико-химического анализа— М.: Наука, 1976. — 504 с.
4. Мазунин С. А. Физико-химический анализ в химии и химической технологии: учеб. пособие / С. А. Мазунин; Перм. гос. Нац. Исслед. Ун-т – Пермь, 2014.
5. С.А. Мазунин, Г.С. Посягин, Основы физико-химического анализа. Часть 1. Пермь 1999.
6. Мерцлин Р. В. О методах нахождения коннод для равновесий с жидкими фазами / Р. В. Мерцлин // Изв. биол. н.-и. ин-та при Пермск. гос. ун-те. — 1937. — Т. 11. — В. 1-2. — С. 1-16.
7. Кистанова Н. С., Мазунин С. А., Фролова С. И. Комбинированный способ изучения растворимости и определения составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонические растворы, в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 11. – С. 2197-2200.

Об авторах

Котегова Дарья Михайловна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, Dasha_DK1@mail.ru

Байбародских Даниил Владимирович
старший преподаватель, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
daniil.bay@gmail.com

About the authors

Daria Michailovna Kotegova
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, Dasha_DK1@mail.ru

Daniil Vladimirovich Baibarodskikh
senior lecturer, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, daniil.bay@gmail.com

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Кузнецова А.О., Шавкунов С.П., Чернов Д.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Приводятся результаты электрохимических исследований свинца, используемого в качестве экрана высоковольтных силовых кабелей, в нейтральных средах.

Ключевые слова: свинцовые электроды, параметры коррозии, циклическая вольтамперометрия.

COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF CORROSION BEHAVIOUR OF LEAD ELECTRODES IN NEUTRAL SOLUTION

Anna O. Kuznetsova, Sergey P. Shavkunov, Dmitry V. Chernov.
Perm State University, Perm, Russia

Data of electrochemical studies for lead electrodes in neutral media solution are presented. The lead is used as a screen of high-voltage power cables.

Key words: lead electrodes, corrosion parameters, cyclic voltammetry

В работе в качестве исследуемых образцов использовались Pb – электроды, вырезанные из экрана силовых кабелей марок Kerite, Prysmian и Baker Hughes, далее 1,2 и 3 соответственно. Предварительная обработка поверхности включала в себя:

1. Механическая обработка наждачной бумагой с размером зерна 240;
2. Химическая полировка поверхности в смеси CH_3COOH (лед) и H_2O_2 , взятых в соотношении 5:1 по объему. Для приготовления правильной смеси использовались реактивы марки Х.Ч. продолжительность процесса полировки 30 секунд;
3. Перед погружением образца в раствор, поверхность споласкивалась дистиллированной водой и высушивалась фильтровальной бумагой.

Кинетика электрохимического поведения Pb – электрода изучалась методом циклической вольтамперометрии (CVA). Исследования проводились в модельном растворе №2 технические показатели которого, следующие плотность раствора $1,002\text{г/см}^3$, электрическая проводимость, $4,87 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ $\text{pH}=6,85$, согласно ГОСТ 9-502-82 [1].

Устройство ячейки представляла собой трех-электродную систему, где рабочий электрод – свинцовый образец, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (4М KCl) марки F0DR-0021 фирмы Pine Research Instrumentation (США), в качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая сетка.

Скорость изменения потенциала для CVA измерений составляла 5 мВ/с. Направление развертки потенциала сначала имело катодное направление до значения -500 мВ от потенциала разорванной цепи (ОСР), который устанавливался в течение 20 минут после погружения Pb – электрода в раствор, затем менялась на анодное. Максимальное значение анодного потенциала, относительно ОСР составляло +500 мВ. При достижении заданного

максимального анодного потенциала поляризации, направление развертки переключалась на обратное, пока не доходило до стартового значения. В таком режиме получали 5 циклов.

Экспериментальные данные, полученные с использованием прибора AUTOLAB PGSTAT302N (Нидерланды) и программного обеспечения NOVA 2.1.4.

В ходе работы были получены CVA кривые для электродов марок Kerite, Prysmian и Baker Hughes в модельном растворе №2., далее в тексте условное обозначение электродов соответствует №1,2 и 3. В качестве контрольного образца выступал Pb-электрод российского производства марки C2C. Результаты CVA измерений для этих четырех электродов в растворе №2 представлены на рис. 1.

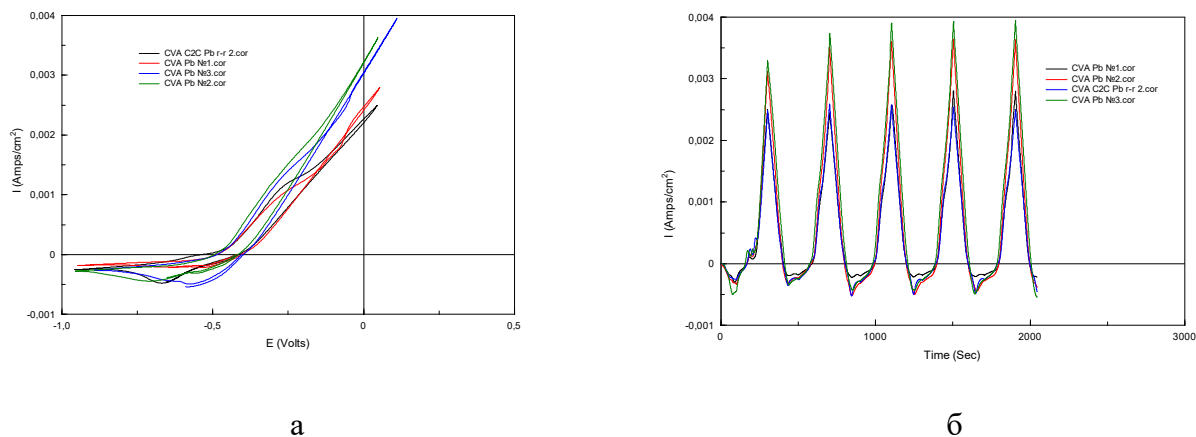


Рис. 1. CVA кривые для электродов C2C, 1, 2 и 3 в модельном растворе №2.

а) в координатах плотность тока – потенциал,

б) в координатах плотность тока – время.

На рис. 1.а, нетрудно видеть, что для всех исследуемых образцов наблюдаются электрохимическое поведение, которое имеет одинаковую последовательность электрохимических стадий, протекающих на границе раздела электрод-электролит. В катодной области регистрируется максимум значения плотности тока при потенциале -660 мВ, что соответствует процессу восстановления до металлического свинца. В анодной области потенциалов возрастание плотности тока связано с процессом растворения металла и переходом в окисленное состояние. Наиболее вероятным продуктом окисления является оксид вида PbO [2].

Для сравнения образцов разных производителей, удобно использовать численные значения электрохимических параметров. Для удобства расчетов CVA кривые представляются в координатах плотность тока – время, рис. 1.б. В таком виде удается разделить области вблизи потенциала коррозии, где регистрируется переход плотности тока из катодной области в анодную, что соответствует прямому направлению развертки потенциала поляризации, и обратному направлению, т.е. переход плотности тока из анодной в катодную. Таким образом, рассматривая области вблизи потенциала коррозии можно рассчитать электрохимические параметры по теории Штерна-Гири. Наиболее важным параметром, для определения коррозионной стойкости Pb-электродов, является поляризационное сопротивление (R_p). Зависимость рассчитанных значений R_p для Pb-электродов от номера цикла и направления изменения потенциала поляризации представлены на рис. 2.

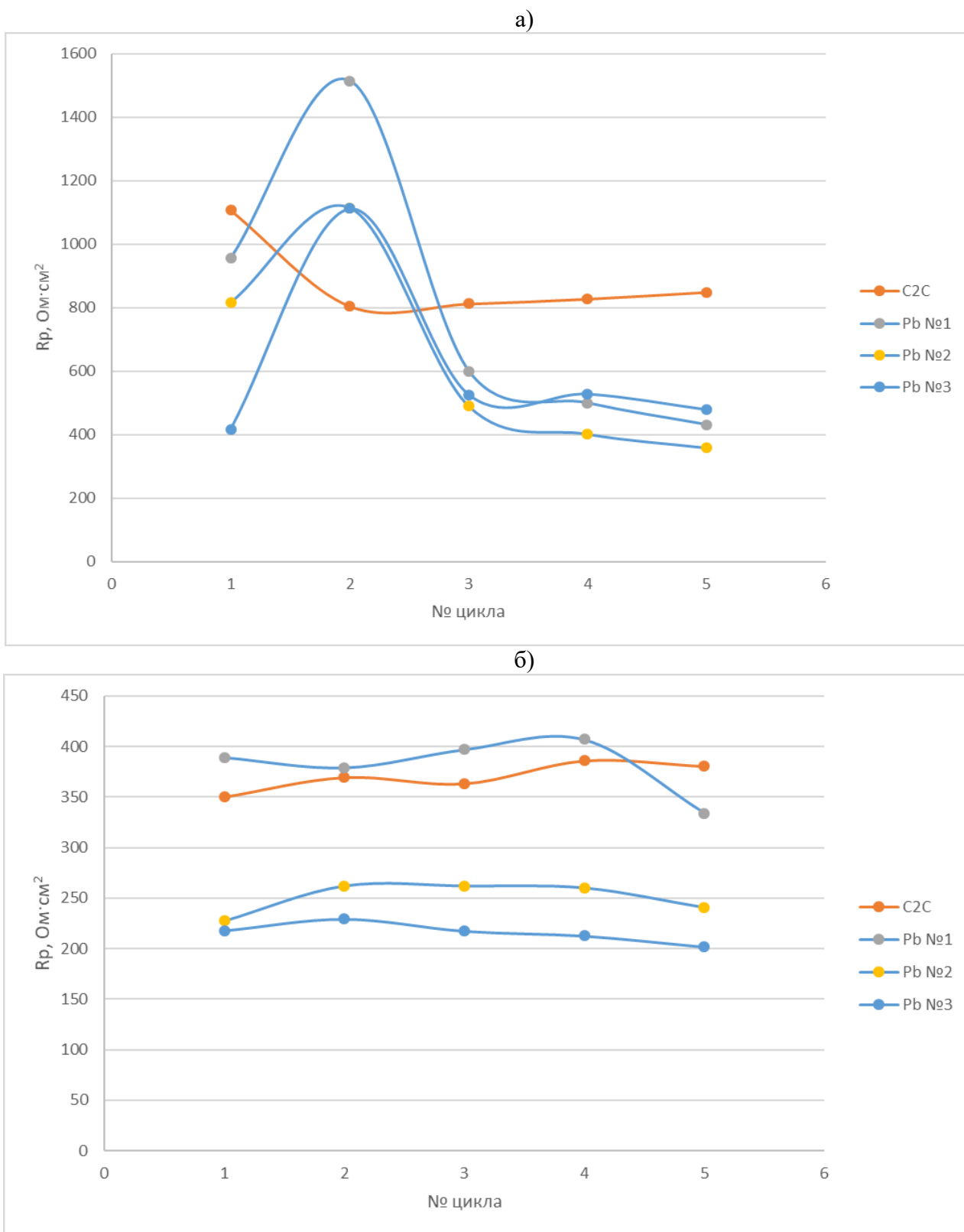


Рис. 2. Зависимость поляризационного сопротивления Pb-электродов в модельном растворе №2 от номера цикла CVA, а – прямой переход катодная область - анодная, б – обратный переход анодная область - катодная.

Результаты представлены на рис. 2 доказывают, что общие закономерности электрохимического поведения Pb-электрода не зависят от фирмы производителя. Нетрудно заметить, что для всех изучаемых образцов после катодной поляризации сопротивление характеризуется большим значением, чем после анодного окисления. Однако, стоит отметить, что C2C, после 5 циклов испытаний в модельном растворе №2, характеризуется

большим значением поляризационного сопротивления как в катодной, так и в анодной областях. Следовательно, можно утверждать, что образец свинца российского производства обладает более высокими коррозионностойкими характеристиками в модельном растворе №2, по сравнению с другими свинцовыми образцами, и может быть рекомендован в качестве защитной оболочки в конструкции высоковольтных кабелей электрического питания.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. ГОСТ 9.905-82 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем». Издательство стандартов 1983 г.
2. Y. Yamamoto, K. Fumino, T. Ueda and M. Namew. A potentiodynamic study of the lead electrode in sulphuric acid solution. // *Electrochimica Acta*, 1992. Vol. 37, No. 2, pp. 19-203.

Об авторах

About the authors

Кузнецова Анна Олеговна
студент бакалавриата, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
kuznetsovushka@yandex.ru

Anna Olegovna Kuznetsova
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
kuznetsovushka@yandex.ru

Шавкунов Сергей Павлович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, shavkunov@psu.ru

Sergey Pavlovich Shavkunov
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, shavkunov@psu.ru

Чернов Дмитрий Викторович
инженер, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, chernov407@yandex.ru

Dmitrii Viktorovich Chernov
engineer, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, chernov407@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЗОЛОЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Лисина С.С., Ходырева Ю.Ю., Петухов И.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

Исследованы электрохимические процессы в сульфитных электролитах золочения и свойства получаемых покрытий. Показано, что температура и pH электролита оказывают заметное влияние на кинетику электрохимических процессов и свойства Au-покрытий.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, сульфитные электролиты, Au-покрытия, свойства покрытий.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND pH ON PLATING PROCESSES AND FEATURES OF COVERINGS IN SULFITE GOLD BATH

Svetlana S. Lisina, Yulia Yu. Khodyreva, Igor V. Petukhov

Perm State University, Perm, Russia

Electrochemical processes of gold deposition and features of golden coverings were studied in sulfite gold solutions. It was shown that temperature and pH of electroplating solution are affected electrochemical processes kinetics and gold coatings properties.

Key words: electrochemical deposition, sulfite electrolyte, Au-coatings, coatings properties.

Сульфитные электролиты золочения находят широкое применение в микроэлектронике, интегральной оптике, поскольку позволяют осаждать мягкие, блестящие, с низкой шероховатостью покрытия через маску фоторезиста [1]. В ряде случаев требуется осаждение достаточно толстых покрытий (≥ 20 мкм) для изготовления устройств интегральной оптики, работающих в СВЧ-диапазоне. При осаждении толстых покрытий на подложки с низкой шероховатостью могут возникать проблемы, связанные с адгезией и отслоением электроосажденных слоев, вызванные высокими внутренними напряжениями. Свойства осаждаемых покрытий, в значительной степени, определяются условиями осаждения, такими как плотность тока, температура и pH электролита. В данной работе было исследовано влияние температуры и pH электролита на электрохимические процессы, протекающие в сульфитном электролите золочения и свойства покрытий.

Осаждение Au-покрытий проводили из сульфитного электролита при температурах 313-343⁰К, $i_k=15-25$ А/м² в условиях перемешивания, pH электролита изменяли в пределах от 6,6 до 8,5. Осаждение проводили на образцы из Cu фольги. Микротвердость Au-покрытий исследовали по методу Виккерса с использованием автоматического твердомера DM-8 (Affri), нагрузка 3 г. Для изучения электрохимических характеристик электролитов золочения использовали потенциостатический режим. Исследования проводились на вращающемся дисковом электроде при скорости вращения электрода – 300 об/мин. Для этого использовался модуль вращающегося дискового электрода – RDE-2 (Metrohm, Autolab B.V.). Перед электрохимическими измерениями на поверхность вращающегося электрода осаждали слой Au толщиной ~ 1 мкм при $i_k=20$ А/м². Поляризационные кривые снимали с использованием электрохимического комплекса Solatron-1280 при 323К. После осаждения

слоя Au на поверхность вращающегося дискового электрода в этом же электролите регистрировали катодные кривые с шагом 0,02 В смещаясь в катодную область и выдерживая электрод при каждом из заданных потенциалов в течение 5 мин.

Сульфитные электролиты золочения могут работать, вплоть до температуры 343 К. При более высоких температурах электролиты неустойчивы, что обусловлено распадом сульфитных комплексов золота и образованием в объеме электролита дисперсных частиц Au. Нижний порог рабочей температуры электролита ограничен тем, что по мере снижения температуры увеличивается шероховатость покрытий. С повышением температуры электролита покрытия становятся более мягкими. Эта закономерность справедлива и для сульфитных электролитов (табл.1). Снижение микротвердости может указывать на снижение внутренних напряжений в покрытиях. Снижение pH электролита с 7,5 до 7,15 приводит к некоторому снижению микротвердости покрытий до значения $0,893 \pm 0,017$ ГПа (температура электролита 323 К).

Было исследовано влияние температуры на ход поляризационных кривых в сульфитном электролите золочения. С ростом температуры происходит увеличение катодного тока (рис.1). На поляризационных кривых выделяется несколько характерных участков. Начальный непродолжительный линейный участок имеет наклон $\sim 0,06$ В, затем наклон увеличивается и в зависимости от температуры находится в пределах от 0,095 В (313 К) увеличиваясь до 0,100 В (333 К) с ростом температуры (рис.1). Второй линейный участок находится в области рабочих плотностей тока 15-40 А/м². Увеличение наклона тафелевских участков в сульфитных электролитах золочения с ростом поляризации отмечалось ранее [2].

Таблица 1

Зависимость микротвердости покрытий от температуры сульфитного электролита золочения (pH=7,50)

Температура, К	Микротвердость, ГПа
313	$0,995 \pm 0,049$
323	$0,932 \pm 0,026$
333	$0,926 \pm 0,038$
343	$0,880 \pm 0,017$

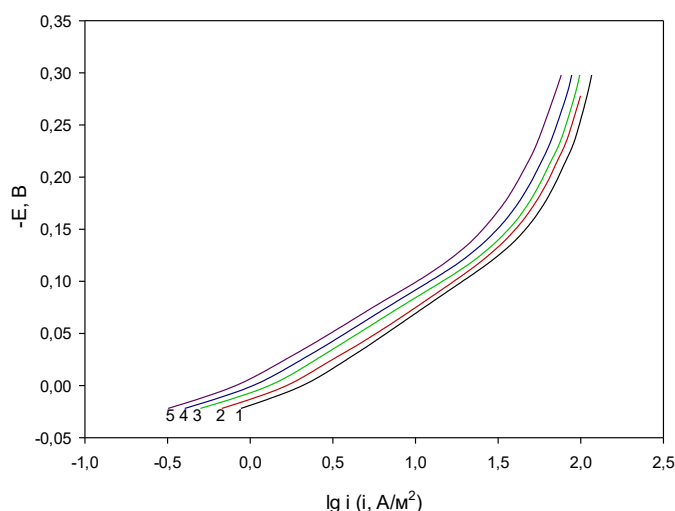


Рис. 1. E, lgi-кривые в сульфитном электролите золочения при температурах, К: 1- 333, 2- 326, 3 – 323, 4 – 318, 5 – 313)

Диффузионные ограничения с ростом поляризации ($E \leq -0,15$ В) вызывают увеличение наклона поляризационных и свидетельствуют о недостаточной скорости вращения электрода. На это указывает и зависимость кажущейся энергии активации катодных

процессов в сульфитных электролитах (рис.2), которая с ростом поляризации снижается, что указывает на переход из кинетического режима процесса в диффузионно-кинетический режим.

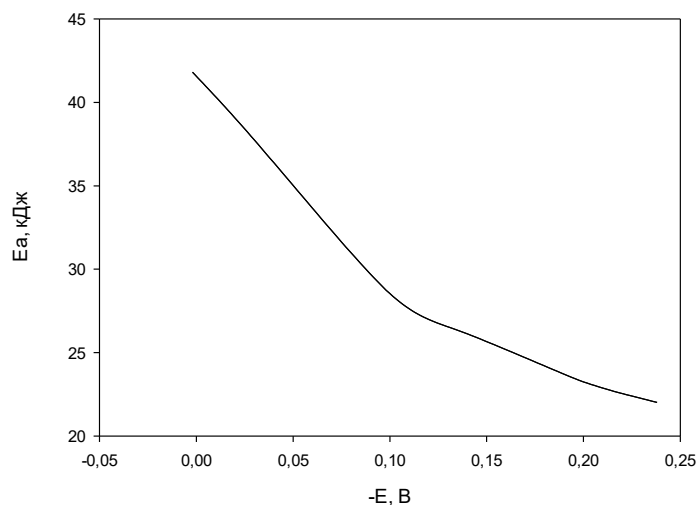


Рис. 2. Зависимость кажущейся энергии активации катодного процесса от потенциала Au-электрода

С ростом рН электролита катодные токи при сопоставимых потенциалах снижаются (рис.3). Меняется и наклон линейных участков в полулогарифмических координатах. При рН 8,5 на катодной кривой имеется только один участок с наклоном $\sim 0,06$ В. Также с увеличением рН при меньшей поляризации начинают проявляться диффузионные ограничения. Наблюдаемые изменения, возможно, связаны с увеличением прочности сульфитных комплексов золота, а также изменением механизма разряда сульфитных комплексов золота с ростом рН.

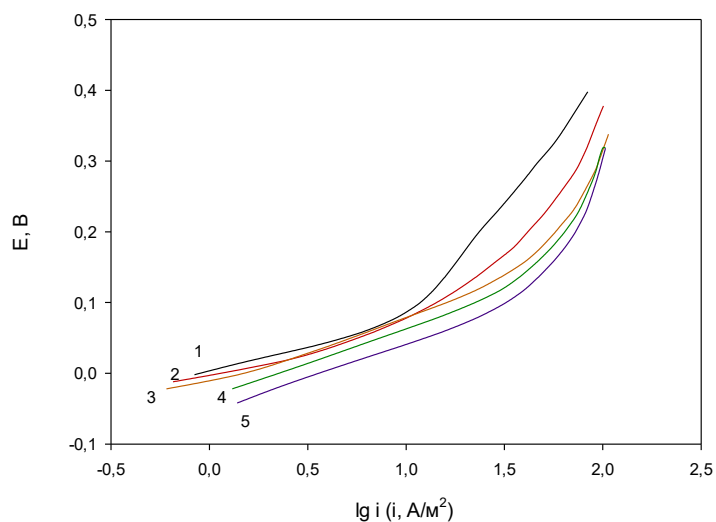


Рис. 3. E, lg i-кривые в сульфитном электролите золочения, рН: 1- 8,5; 2- 8,0, 3 – 7,5; 4- 7,1; 5 – 6,6

Таким образом, показано, что повышение температуры снижает твердость покрытий, а при рабочих плотностях тока процесс осаждения протекает, преимущественно, в кинетическом режиме. Повышение рН электролита, вероятно, затрудняет разряд сульфитных комплексов золота, снижая плотность катодного тока.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Kohl P.A. Electrodeposition of gold // Modern Electroplating. Ed. by Schlesinger M. and Raunovic M. John Wiley & Sons, 2010. P.115-130.
2. Кичигин В.И., Петухов И.В., Шевцов Д.И., Пермякова М.А. Электроосаждение и свойства покрытий из сульфитного электролита золочения //Журнал прикладной химии. 2015. №12. С.1703-1710.

Об авторах

Лисина Светлана Сергеевна
студентка, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, swet.lisina2015@yandex.ru

Ходырева Юлия Юрьевна
студентка, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, hodyreva_y@mail.ru

Петухов Игорь Валентинович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, Petukhov-309@yandex.ru

About the authors

Svetlana Sergeevna Lisina
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
swet.lisina2015@yandex.ru

Yulia Yurievna Khodyreva
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, hodyreva_y@mail.ru

Igor Valentinovich Petukhov
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, Petukhov-309@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ БОРИРОВАНИЯ СТАЛИ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМОГО ПОКРЫТИЯ

Метляков А.Д., Браун С.М.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

Описывается фазовый состав и электрохимическое поведение борированных сталей марки 30ХГСА в растворе CaCl_2 , а также рассматривается зависимость условий борирования от толщины борированного слоя.

Ключевые слова: электрохимия, рентгенофазовый анализ, металлографическое травление, боридные покрытия, коррозия.

INFLUENCE OF STEEL BORING CONDITIONS ON THE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE FORMED COATING

Alexei D. Metlyakov, Svetlana M. Braun

Perm State University, Perm, Russia;

The phase composition and electrochemical behavior of borated steels in a CaCl_2 solution are described, and the dependence of the boring conditions on the thickness of the borated layer is considered.

Key words: electrochemistry, X-ray phase analysis, metallographic etching, boride coatings, corrosion.

Коррозионное разрушение и механический износ оказывает существенное влияние на разрушение металлических изделий, что приводит к существенным экономическим и энергетическим потерям в промышленности. В первую очередь, речь идет об экономических и энергетических потерях, для снижения которых прибегают к химико-термической обработке (ХТО). ХТО – это одна из наиболее эффективных методов повышения различных физико-химических свойств материалов, которая позволяет получать такие сочетания свойств упрочненного изделия, недоступные для других методов. В таком случае ХТО можно рассматривать как метод получения нового конструкционного материала [1-2]. Кроме того, многокомпонентное насыщение дает возможность создавать многослойные конструкционные материалы с уникальным набором свойств [3-4].

Однако оптимизация процесса борирования и подбор подходящей борлирующей среды для получения толстых, равномерных, прочных покрытий требует серьезных структурных, механических и электрохимических исследований [5]. Строение боридного покрытия определяется составом базового материала (чаще всего стали), режимами насыщения (температура, время, промывка и т. д.) и типом боросодержащей насыщающей среды.

Поэтому целью настоящей работы стало изучение фазового состава поверхности сталей после термодиффузионного борирования.

Были исследованы образцы борированной стали (30ХГСА) методом высокотемпературного жидкостного борирования (в диапазоне температур от 800 до 850°C), с предварительной цементацией. Условия диффузионного борирования: для образца №1 - цементация на 1 мм, борирование при 850°C в течении 3 ч с последующим отпуском при 450°C в течении 2ч; для образца №2 - цементация на 2 мм, борирование при 810°C в течении 3,5 ч с отпуском в горячее масло при 110°C; для образца №3 - цементация на 1 мм, с

содержанием углерода 1,2%, без закалки. Среда диффузионного борирования для всех имеет следующий состав: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaF , Al_2O_3 .

Установление фазового состава, формируемого борированного покрытия осуществляли посредством дифрактометра «D8 Advance ECO» фирмы Bruker в $\lambda\text{-Co}$ излучении. Идентификацию фаз осуществляли с использованием пакета программ DIFFRACplus Evaluation Package EVA 12 и базы стандартов PDF – 2 Release 2014 version 2.1402 (International Centre for Diffraction Data).

С помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» с приставкой для энергодисперсного (микрорентгеноспектрального) анализа фирмы Bruker и оптического микроскопа «OLYMPUS BX51M» с системой визуализации изображения определяли толщину и равномерность распределения борированного слоя на стальных образцах.

Состав реактива травления для борированных сталей был подобран экспериментально: пикриновая кислота 2-5 г; гидроксид натрия 20-25 г; дистиллированная вода до 100 мл. Травление проводят в течение 30-50 секунд, в течение которого борид железа FeB окрашивается в голубой цвет, а Fe_2B – в желтый. При меньшем времени травления слой фазы FeB окрашивается в коричневый цвет [6]. Отшлифованные и отполированные образцы подвергают травлению. Электронно – микроскопические исследования позволили оценить однородность и дефектность формируемого борированного покрытия.

Для определения потенциала и тока коррозии, а также потенциала начала пассивации и критического тока осуществляли поляризацию рабочих электродов посредством использования потенциостата «Р-30I» фирмы “Electrochemical Instruments”. Для проведения эксперимента использовали: рабочий электрод (исследуемые образцы), электрод сравнения (хлоридсеребряный, насыщенный), вспомогательный электрод (платиновый), электролитическая ячейка, солевой мостик (KCl) и электролит 4М CaCl_2 .

Для подготовки рабочего электрода медный провод приклеивали токопроводящим клеем к образцу и заливали образец эпоксидной смолой в соотношении 1:10. Зачищали зону контакта образца наждачной бумагой, затем обезжиривали и промывали дистиллированной водой. Ячейку промывали смесью серной кислоты и перекиси водорода (3:1), затем водопроводной водой и дистиллированной водой.

Подключали потенциостат к компьютеру с помощью программы «Ps_Pack_2» и осуществляли измерение, с предварительно заданными параметрами. Линейную поляризацию проводили со скоростью развертки 1 мВ/с., стартовым потенциалом -200 мВ (относительно потенциала разомкнутой цепи), конечным потенциалом 2100 мВ (относительно потенциала разомкнутой цепи).

На микрофотографиях видно, что кристаллы имеют боридов игольчатую форму. Боридный слой равномерно распределен в приповерхностном слое.

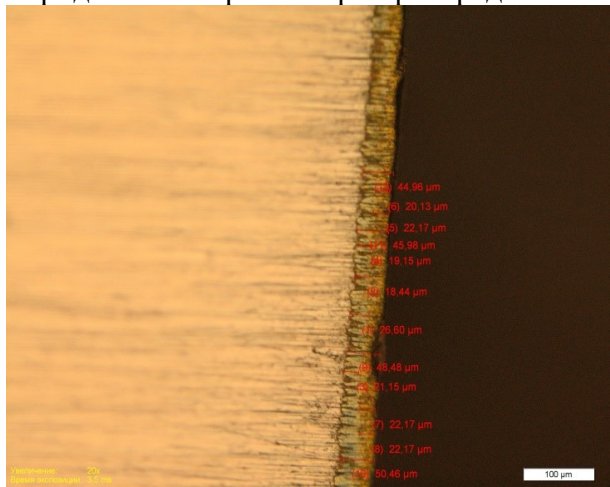


Рис. 1а. Микрофотография с оптического микроскопа протравленной поверхности (образец 2)

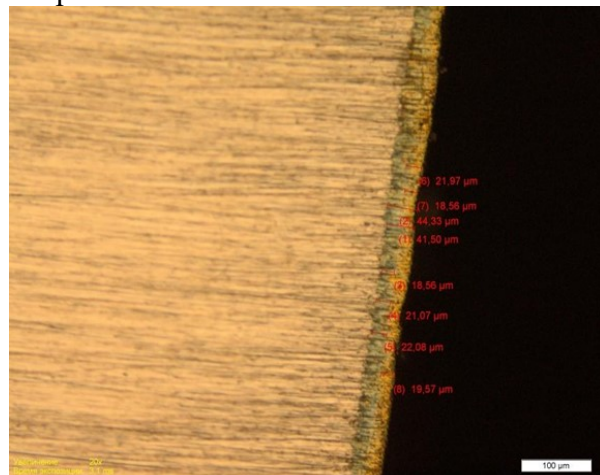


Рис. 1б. Микрофотография с оптического микроскопа протравленной поверхности (образец 2)

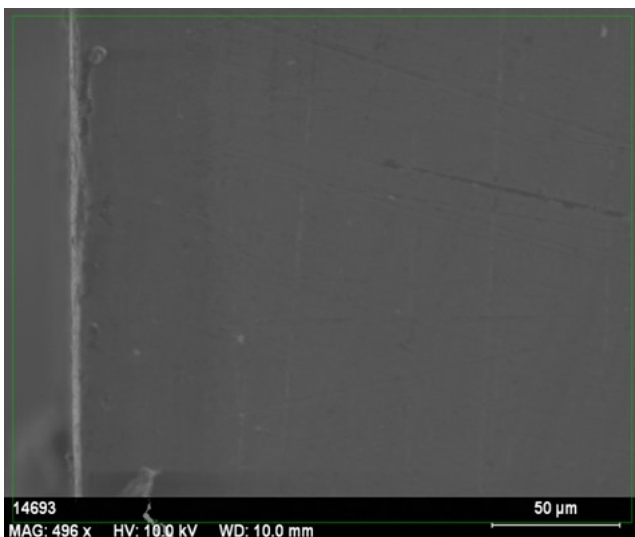


Рис. 2а. Микрофотография с электронного микроскопа не протравленной поверхности (образец 1)

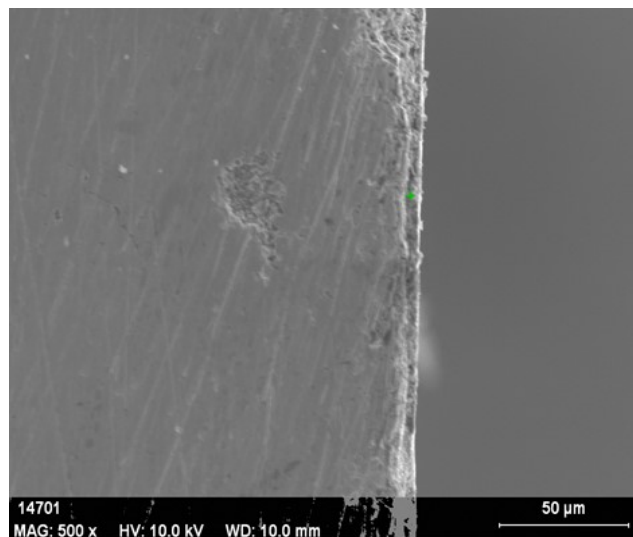


Рис. 2б. Микрофотография с электронного микроскопа не протравленной поверхности (образец 3)

Травление образцов №1 и №3 провели несколько раз, однако окрашивание слоев не произошло. У образца №2 произошло окрашивание слоев: борид железа FeB - голубой цвет, гемиборид железа Fe₂B - желтый. Стоит отметить, что произошло окрашивание слоя бориды железа в желтый цвет, в то время как гемиборид железа окрасился в голубой, что не соответствует методике [6]. Средняя толщина окрашенного слоя - 47,47 мкм; средняя толщина слоя FeB - 21,34 мкм, Fe₂B - 21,49 мкм.

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов. В таблице 1 представлены интересные нас фазы.

Таблица 1

Фазовый состав борированных образцов

№ Образца	Содержание фазы, %					
	FeB	Fe ₂ B	BC ₅	Fe ₃ B	Cr ₇ Ni ₃	NiC
1	12,32	10,12	13,03	-	-	-
2	43,10	-	-	11,80	42,40	2,80
3	70,10	-	17,70	12,20	-	-

Таким образом, фазы боридов были обнаружены на всех образцах. Некоторые фазы, например, борид никеля, подобранный с помощью программы для образца 1, не могут существовать, потому что при борировании легирующие добавки не образуют боридов [2]. Не исключена возможность наличия и таких фаз как NiC и Cr₇Ni₃, но хром и никель – это легирующие добавки в стали 30ХГСА и по идее их количество должно быть небольшим. Далее мы видим зависимость плотности тока от потенциала для данных образцов.

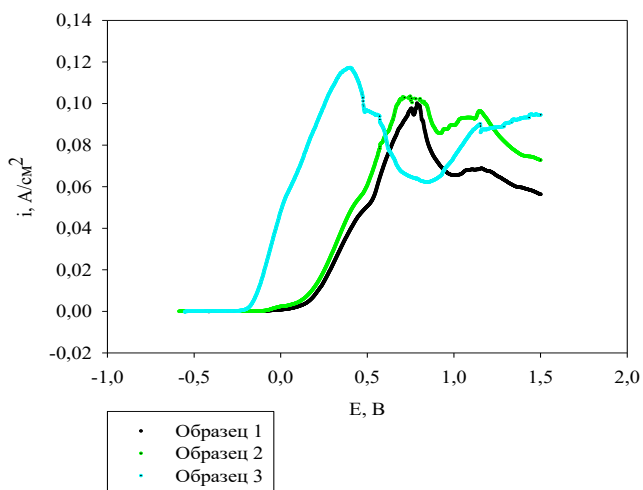


Рис. 2а. Анодные потенциодинамические кривые борированной стали 30ХГСА в 4М растворе CaCl₂

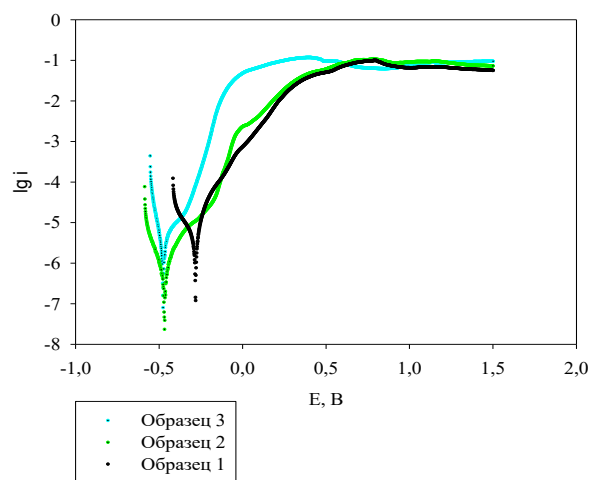


Рис. 2б. Анодные потенциодинамические кривые в логарифмических координатах.

Таблица 2

Значения токов и потенциалов коррозии борированных образцов

№ Образца	E _{Corr} , мВ	i _{Corr} , А/см ²	Скорость коррозии, мм/год
1	-503,80	0,015227	177,260
2	-690,34	0,000869	10,117
3	-699,02	0,003925	45,693

Исходя из данных таблицы 2, наибольшие показатели плотности тока и скорости коррозии у образца 1. Однако потенциал коррозии образца 1 имеет наименьшее значение по сравнению потенциалами коррозии остальных образцов. Значит, что у данной электрохимической системы омическое сопротивление и сопротивление поляризации, вызывающее торможение процесса, выше, чем у других систем с другими образцами (2 и 3).

Поскольку образцы поляризовали в 4М растворе CaCl₂, образующаяся оксидная пленка тут же растворялась, взаимодействуя с хлорид-ионами электролита. Поэтому на графике $f = \lg i(E)$ перед зоной пассивности не наблюдается резкого падения плотности тока. После достижения пикового значения, ток начинает медленно падать.

Стоит сказать, что в результате проведенного анализа, используя различные методы (рентгенофазовый анализ, оптическая микроскопия, электронная микроскопия, электрохимические испытания) получились весьма интересные результаты. Например, у образцов №1 и №3 не удалось выявить боридную зону с помощью металлографического травления. Однако, согласно результатам РФА, фазы боридов присутствуют. Данное обстоятельство требует дополнительных исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Гурьев, М. А. Комплексное диффузионное упрочнение тяжело нагруженных деталей машин и инструментов / М. А. Гурьев, С. Г. Иванов, Е. А. Кошелева, А. Г. Иванов, А. Д. Грешилов, А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденев, Г. А. Околович // Ползуновский вестник – 2010. – №1. – С. 114–121.
2. Гурьев А. М., Иванов С. Г., Гармаева И. А. Диффузионные покрытия сталей и сплавов. Барнаул, 2013–221с.

3. Иванов С. Г., Гурьев А. М., Кошелева Е. А., Власова О. А., Гурьев М. А. Комплексное насыщение сталей бором и хромом – борохромирование // Ползуновский альманах. 2008 №3 С. 53.
4. Ibrahim Gunes and Salih Kanat. Diffusion Kinetics and Characterization of Borided AISI D6 Steel // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, Vol. 51, №5, pp. 842–846. DOI: 10.1134/S2070205115050111.
5. Ворошин, Л. Г., Ляхович, Л. С. Борирование стали. – М.: Metallurgy, 1978. – 239 с.
6. Коваленко В. С. Металлографические реактивы. - Справ. изд. 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Metallurgy, 1981. – 120 с.

Об авторах

Алексей Дмитриевич Метляков
бакалавр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, metlyakow977@mail.ru.

Светлана Михайловна Браун
бакалавр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, braunsm.98@yandex.ru.

About the authors

Alexei Dmitrievich Metlyakov
graduate student, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
metlyakow977@mail.ru.

Svetlana Mikhailovna Brown
graduate student, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
braunsm.98@yandex.ru.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ

Мясников Д.А., Ракитянская И.Л., Потураев П.С.

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

С помощью золь-гель метода получен ортоферрит гадолиния. Структура данного материала была определена методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Показано, что в ходе синтеза оксид образуется в наноразмерном виде. С помощью микрорентгеноспектрального анализа был получен атомный состав оксида.

Ключевые слова: наноксид, ортоферрит гадолиния, золь-гель синтез, автовоспламенение.

SYNTHESIS OF NANOSIZED GADOLINIUM ORTHOFERRITE

Myasnikov D.A.¹, Rakitianskaya I.L.¹, Poturaev P.S.¹

¹Perm State University, Perm, Russia;

Gadolinium orthoferrite was obtained using the sol-gel method. The structure of this material was determined by X-ray diffraction and electron microscopy. It is shown that during the synthesis the oxide is formed in a nanoscale form. The atomic composition of the oxide was obtained using X-ray microanalysis.

Keywords: nanooxide, gadolinium orthoferrite, sol-gel synthesis, autocombustion.

Наноразмерные материалы все чаще находят свое применение в различных отраслях современной промышленности и медицины. Перспективность данной области исследования показано многочисленными результатами прикладного применения наноматериалов. Получение данных структур давно исследуется физико-химиками с целью получения наноразмерных материалов с заданными свойствами.

Одним из самых простых и, в то же время, эффективных методов получения наноструктур является золь-гель и самораспространяющийся высокотемпературный методы синтеза. Зачастую эти способы перемежаются друг с другом, повышая эффективность синтеза.

Первоскитоподобные структуры с типом ортоферритов редкоземельных элементов являются перспективным видом материалов, из-за набора уникальных физико-химических свойств [1]. Например, ортоферрит гадолиния может использоваться как успешный заменитель традиционных комплексных органических соединений гадолиния, применяющихся как контрастные реагенты для магнитно-резонансной томографии при диагностике различных заболеваний, из-за высокой токсичности данных соединений [2]. Более того, ортоферрит гадолиния может быть использован как катализатор при электрохимическом разложении определенных веществ, например, нитрофенола [3]. Синтез данных соединений довольно нетривиальная задача из-за возможности наличия нежелательных фаз типа граната с более устойчивой термодинамической структурой.

В данной работе нами был получен наноразмерный $GdFeO_3$ с помощью комплексного золь-гель / СВС метода. Для синтеза сухие порошки, содержащие 0,005 моль нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 0,005 моль нитрата железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, были растворены в 50 мл раствора, содержащего 0,07 моль мочевины. Раствор готовился на деионизированной воде, полученной в аквадистилляторе Milli-QAdvantage A10 (Германия). Полученный

коллоидный раствор упаривали на песчаной бане при 90°C до испарения всего растворителя и образования рыхлой пористой субстанции. Автовоспламенение образовавшегося ксерогеля инициировали нагреванием при 200°C на спирали электроплитки до полного выгорания в продукт реакции. Далее образовавшийся порошок подвергали прокаливанию в муфельной печи при 800°C в течение 4-х часов.

Структура синтезированного порошка определялась методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance. Микрофотографии поверхности и данные микрорентгеноспектрального анализа были получены с помощью электронного микроскопа Scanning Electron Microscope HITACHI S-3400N с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа BRUKER.

На микрофотографии поверхности (рис. 1) видно, что порошок представляет собой хорошо различимые мелкодисперсные частицы. Примерный размер полученных частиц – 50...100 нанометров. Атомный состав частиц согласно данным микроанализа по шести точкам составил в среднем 27 ат. % железа, 3 ат. % гадолиния и 73 ат. % кислорода.

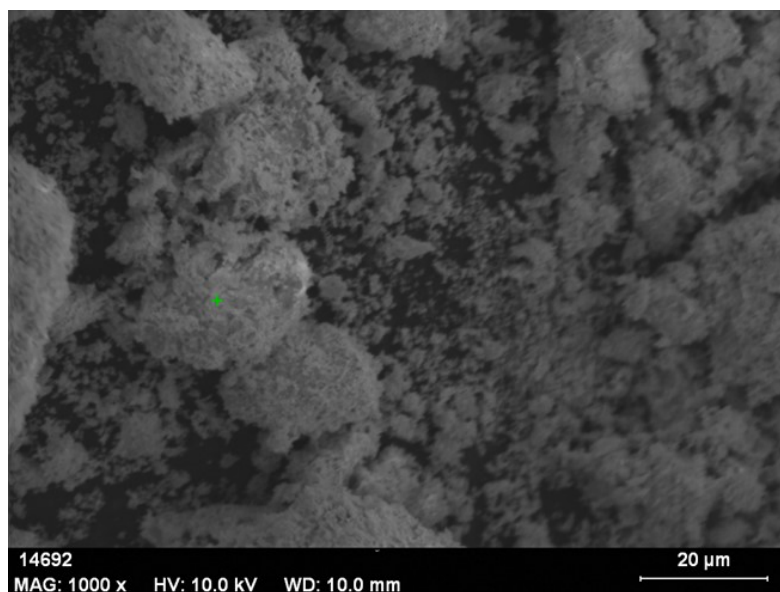


Рис. 1. Микрофотография синтезированного нанопорошка $GdFeO_3$

Исходя из дифрактограммы (рис. 2) можно заключить, что синтезированный нанопорошок представляет собой однофазный $GdFeO_3$. Параметры кристаллической решетки совпадают с аналогичными данными из ранее проведенных исследований [2].

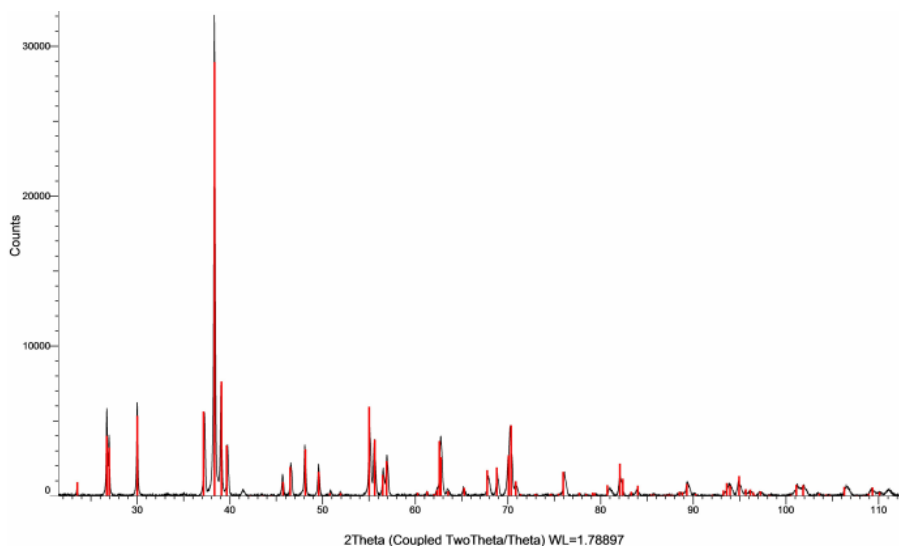


Рис. 2. Дифрактограмма для синтезированного нанопорошка $GdFeO_3$

Из полученных данных можно сделать заключение о том, что золь-гель синтез с последующим автовоспламенением хорошо подходит для синтеза однофазного ортоферрита гадолиния в наноразмерном состоянии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Z. Zeng , Y. Xu , Z. Zhang , Z. Gao , M. Luo , Z. Yin , C. Zhang , J. Xu , B. Huang , F. Luo , Y. Du, Yan. C. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications // Chemical Society Reviews, 2020, vol. 49, P. 1109 – 1143.
2. Li, L., Wang, X., Lan, Y., Gu, W., & Zhang, S. Synthesis, Photocatalytic and Electrocatalytic Activities of Wormlike GdFeO₃ Nanoparticles by a Glycol-Assisted Sol–Gel Process // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, vol. 52, iss. 26, P. 9130 – 9136.
3. Pinho, S. L. C., Amaral, J. S., Wattiaux, A., Duttine, M., Delville, M.-H., Geraldes, C. F. G. C. Synthesis and Characterization of Rare-Earth Orthoferrite LnFeO₃ Nanoparticles for Bioimaging // European Journal of Inorganic Chemistry, 2018, vol. 31, P. 3570 – 3578.

Об авторах

Мясников Данил Александрович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, bzhendzhishchchakevich@mail.ru

Ракитянская Ирина Леонидовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, irisa@yandex.ru

Потураев Петр Сергеевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, poturaevpetr@gmail.com

About the authors

Danil Aleksandrovitch Myasnikov
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
bzhendzhishchchakevich@mail.ru

Irina Leonidovna Rakitianskaia
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, irisa@yandex.ru.

Petr Sergeevitch Poturaev
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
poturaevpetr@gmail.com

ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ДИФФУЗИОННЫМ И ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДАМИ

Надольский Д.С.^{1,2}, Докучаев А.Г.², Медведева Н.А.¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, Пермь, Россия

Исследована зависимость изменений характеристик УККМ от структуры исходного материала после обработки диффузионным и парофазным методами. Показано, что применение оксидных добавок в порошковых засыпках обуславливает больший выход карбида кремния в конечном материале после обработки УУКМ диффузионным методом по сравнению с обработкой парофазным методом.

Ключевые слова: диффузионное покрытие, УУКМ, карбид кремния, микроструктура.

CHARACTERISTIC OF CARBON-SILICON CARBIDE COMPOSITE MATERIALS, OBTAINED BY VAPOR DEPOSITION AND PACK CEMENTATION

Dmitriy S. Nadolskiy¹, Andrey G. Dokuchaev², Natalia A. Medvedeva¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Ural Research Institute of Composite Materials, Perm, Russia

Dependence of properties of C-SiC composite materials on structural characteristics of original material was researched. It was shown that oxide additives in powders provide higher yield of silicon carbide in final material after pack cementation in comparison with vapor deposition.

Key words: diffusive coating, c-c composite material, silicon carbide, microstructure.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) – это широко применяемые в аэрокосмической области конструкционные материалы, получившие распространение благодаря сочетанию в себе таких свойств как прочность, легкость, стойкость к высоким температурам [1]. Одним из недостатков таких материалов является их низкая устойчивость к окислительным средам в условиях высоких температур. Окисление углеродного материала на воздухе начинается уже с температуры в 750 К [2]. С целью защитить УУКМ от эрозионного разрушения на их поверхности различными методами получают покрытия из высокотемпературных керамик, таких, например, как карбид кремния [3, 4]. Обычно такой материал называют углерод-карбидокремниевым композиционным материалом, или УККМ. Широко применяем диффузионный метод получения в порошковой засыпке, главным компонентом которой является высокодисперсный порошок кремния; также в нее добавляют дополнительные компоненты с различными целями, среди которых повышение выхода продуктов реакции, повышение качества покрытия, уменьшение спекания порошковой засыпки [5, 6].

Для проведения исследований были изготовлены образцы из УУКМ, представляющие собой цилиндры высотой 4 мм и диаметром 30 мм. На них было сформировано карбидокремниевое покрытие диффузионным методом с использованием кремнийсодержащей засыпки, в состав которой в качестве инертной добавки введен Al_2O_3 в

количестве 5–10 масс. %. Для получения покрытий диффузионным методом на некоторых образцах была применена засыпка, не содержащая оксид алюминия. На части образцов для сравнения было сформировано покрытие парофазным методом. На образцах, до и после нанесения покрытия, были определены плотность, открытая пористость и масса.

На рисунке 1 показаны зависимости изменения масс после процесса нанесения карбидокремниевого покрытия от открытой пористости и плотности (до нанесения покрытия) для образцов с карбидокремниевым покрытием, полученным различными методами. На графике (а) можно отметить то, что изменение массы мало зависит от открытой пористости исходного материала для парофазного метода; для диффузионного метода наблюдается повышение изменения массы в пределах 5% с увеличением пористости на 1–1,5%. На графике (б) также видно, что плотность исходного материала мало влияет на изменения масс после обработки как парофазным, так и диффузионным методами. Важно отметить, что образцы УККМ, полученные диффузионным методом без оксида алюминия в порошковой засыпке, показывают изменения масс сопоставимые с теми, которые наблюдаются при применении парофазного метода.

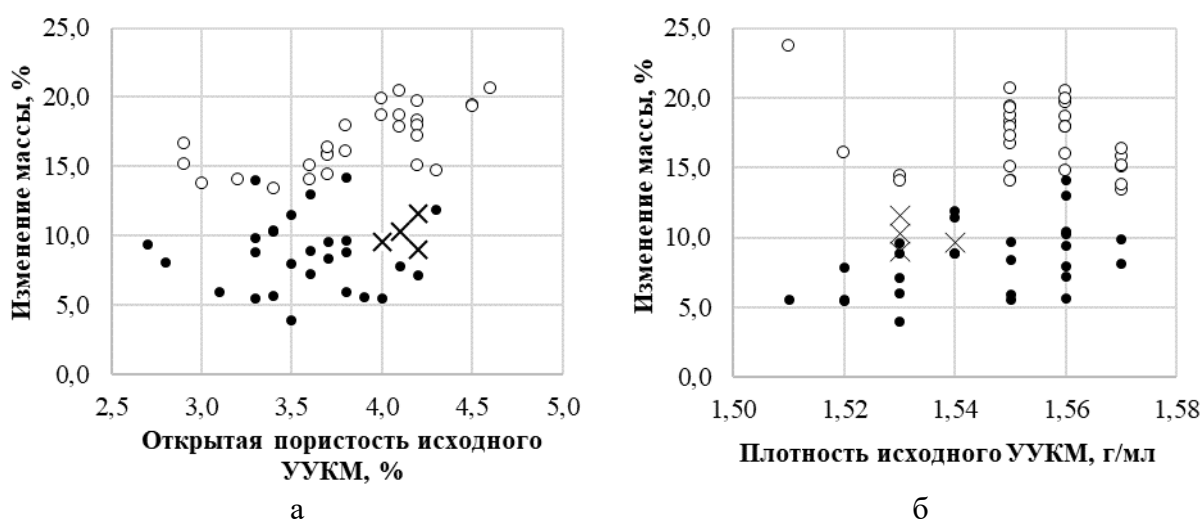


Рис. 1. Зависимости изменения массы образцов после процесса осаждения карбидокремниевого покрытия на образцах УККМ от открытой пористости (а) и плотности (б) до нанесения покрытия. Черными кругами (●) обозначены данные для парофазного метода, белыми (○) – диффузионного метода. Крестом (×) показаны данные для образцов, полученных диффузионным методом с использованием порошка без Al_2O_3 .

На рисунке 2 показаны результаты микроструктурного анализа образцов УККМ в плоскости среза (разрезаны пополам). На изображениях СЭМ (а) и (б) карбид кремния имеет белый цвет, углерод имеет темно-серый оттенок. Видно, что у образца УККМ, полученного диффузионным методом с использованием оксида алюминия, происходит образование SiC вдоль нити. Такую структуру также можно наблюдать на изображении оптической микроскопии (в). При детальном рассмотрении изображения (в) можно также увидеть, что так называемые участки карбидизации углеродного материала имеются в глубине образца и располагаются между слоев ткани и в порах, прилегающих к нити прошивки.

Полученные результаты могут быть объяснены отличиями в механизмах получения карбидокремниевого покрытия диффузионного и парофазного методов. При парофазном силицировании рост карбидокремниевого слоя происходит за счет конденсации паров кремния на поверхности УККМ и последующего прямого взаимодействия атомов кремния с углеродом. При диффузионном насыщении с использованием кремниевой порошковой засыпки, содержащей оксидные добавки, в частности оксид алюминия, может образовываться газообразный SiO. Монооксид в дальнейшем диффундирует через трещины

и поры в покрытии к углеродной поверхности, где реагирует с атомом углерода, образуя монооксид углерода и карбид кремния. CO в дальнейшем вступает в реакцию с кремнием в порошке, вновь образуя SiO [7].

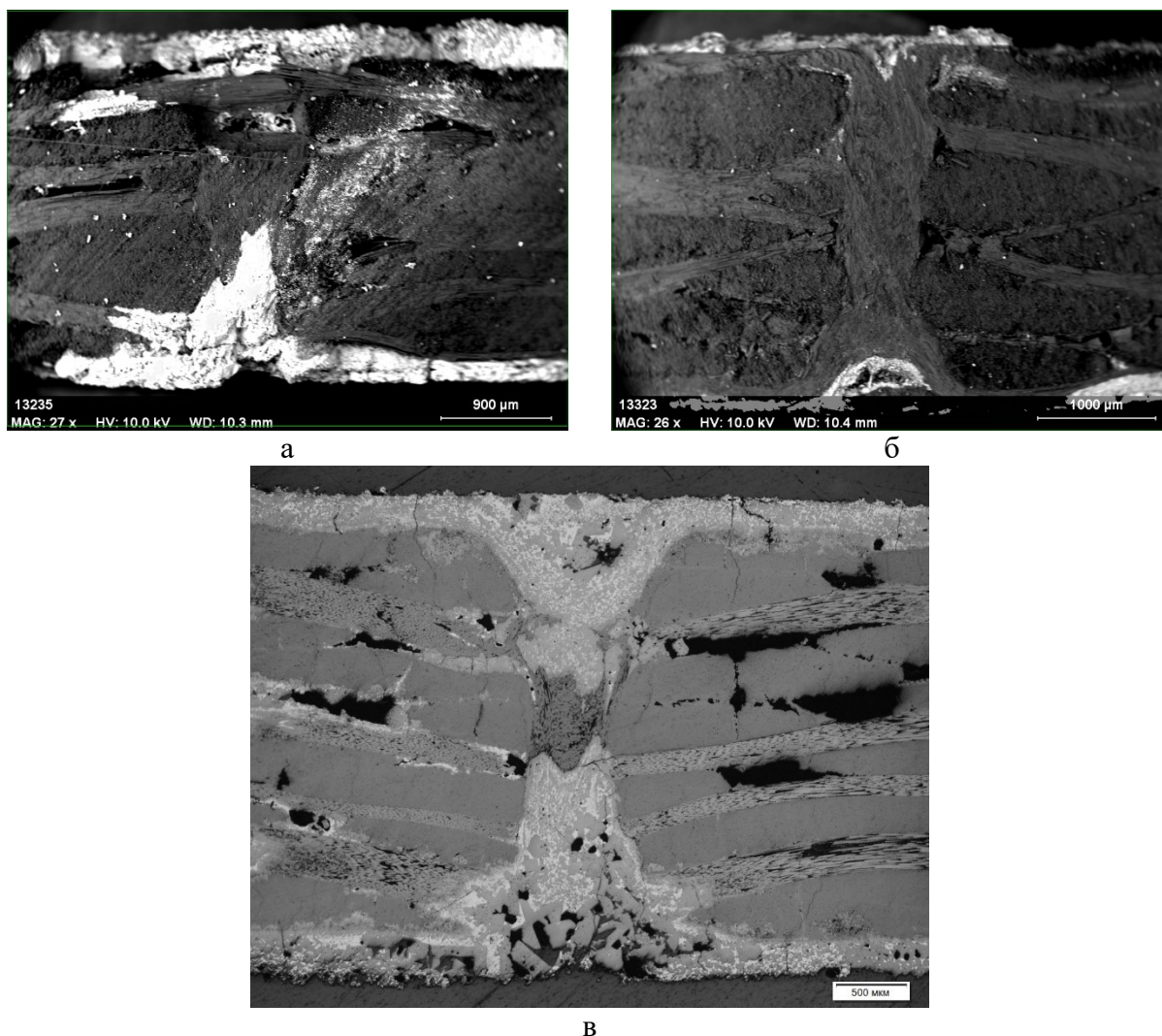


Рис. 2. (а) Изображения СЭМ для образца с карбидокремниевым покрытием, полученным диффузионным методом с применением засыпки, содержащей Al_2O_3 ; (б) Изображения СЭМ для образца с карбидокремниевым покрытием, полученным диффузионным методом с применением засыпки без Al_2O_3 ; (в) Изображение оптической микроскопии для образца с карбидокремниевым покрытием, полученным диффузионным методом с применением засыпки, содержащей Al_2O_3 . На всех изображениях показана нить прошивки, проходящая через всю толщину образца. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Sheehan J. E., Buesking K. W., Sullivan B. J. Carbon-carbon composites // Annual Review of Materials Science. 1994. Vol. 24, iss. 1. P. 19–44.
2. Strife J. R., Sheehan J. E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites // American Ceramic Society Bulletin. 1988. Vol. 67, iss. 2. P. 369–374.

3. Wang Y. Q., Zhou B. L., Wang Z. M. Oxidation protection of carbon fibers by coatings // Carbon. 1995. Vol. 33, iss. 4. P. 427–433.
4. Hatta H. et al. High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 1999. Vol. 30, iss. 4. P. 515–520.
5. Jin X. et al. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites // Journal of the European ceramic Society. 2018. Vol. 38, iss. 1. P. 1–28.
6. Bezzi F. et al. SiC/MoSi₂ based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39, iss. 1. P. 79–84.
7. Morimoto T. et al. Multilayer coating for carbon-carbon composites // Carbon. 1995. Vol. 33, iss. 4. P. 351–357.

Об авторах

About the authors

Надольский Дмитрий Сергеевич
инженер-технолог, Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, 614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57, nadolskyd@yandex.ru

Dmitriy Sergeevich Nadolskyi
technical engineer, 614014, Ural Research Institute of Composite Materials, 57, Novozvyaginskaya, Perm, Russia, nadolskyd@yandex.ru

Докучаев Андрей Георгиевич
Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, 614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57, dokuchaev_ag@uniikm.ru

Andrey Georgievich Dokuchaev
614014, Ural Research Institute of Composite Materials, 57, Novozvyaginskaya, Perm, Russia, dokuchaev_ag@uniikm.ru

Медведева Наталья Александровна
Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

Natalya Aleksandrovna Medvedeva
614068, Perm State University, 15, Bukireva, Perm, Russia, nata-kladova@yandex.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА AZ31 В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Норова А.А., Потураев П.С., Медведева Н.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Приведены результаты электрохимических испытаний магниевого сплава AZ31 разной степени деформации. Электрокаталитическую активность сплавов исследовали в области РВВ. По участкам катодных поляризационных кривых рассчитаны кинетические параметры: значения тока обмена, коэффициенты переноса заряда, параметры уравнения Тафеля. Определена зависимость кинетических параметров от температуры деформации сплавов. Установлено, что температурная деформация сплава увеличивает скорость РВВ по отношению к исходному образцу сплава. При этом дальнейшее повышение температуры деформации приводит к постепенному снижению скорости процесса.

Ключевые слова: сплав AZ31, РВВ, РКУП, температурная деформация

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF AZ31 ALLOY IN A POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTION

Norova A.A., Poturaev P.S., Medvedeva N.A.

Perm State University, Perm, Russia

The results of electrochemical tests of AZ31 magnesium alloy of different degrees of deformation are presented. The electrocatalytic activity of the alloys was investigated in the HER region. The kinetic parameters were calculated from the sections of the cathodic polarization curves: the values of the exchange current, the charge transfer coefficients, the parameters of the Tafel equation. The dependence of the kinetic parameters on the deformation temperature of the alloys is determined. It was found that the temperature deformation of the alloy reduces the rate of RVR in relation to the initial sample of the alloy. In this case, a further increase in the deformation temperature leads to a gradual increase in the rate of the process.

Key words: alloy AZ31, HER, ECAP, temperature deformation

На сегодняшний день весьма перспективными материалами во многих отраслях производства [1], являются сплавы, в основу которых составляет магний. Такой интерес обусловлен прежде всего высокой прочностью и малым удельным весом материалов. Однако, помимо основных направлений использования, например, в аэрокосмической и автомобильной промышленности [2], данные сплавы могут быть применены и в области энергетики. Так в области альтернативной, водородной энергетики, сплавы на основе магния, являются достаточно интересными, благодаря своим сильным сорбционным свойствам по отношению к газообразному водороду. Такое поведение обосновано образованием гидридов магния [1, 2], как на поверхности сплавов, так и в объеме.

Изучение кинетики реакции выделения водорода (РВВ) на сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, позволяет получить представление о механизме сорбции/десорбции водорода на поверхности материала [2] в зависимости от степени деформации. Изменение структуры материала в ходе пластической деформации

способствует повышению количества дефектов, которые в свою очередь могут служить центрами включения атомарного водорода, что повышает сорбционную емкость сплава.

Деформация образцов сплава AZ31 осуществлялась методом равноканального углового прессования (РКУП) по маршруту B_c при температурах 150°C, 200°C, 250°C, 300°C. Электрохимические измерения осуществлялись в электрохимической ячейке ЯСЭ-2, где в качестве рабочего раствора использовался 1М растворе КОН. Поляризационные измерения производились в катодной области до -2000мВ от потенциала разорванной цепи (Р.Ц.) относительно насыщенного х.с. электрода ($E = - 0,202$ В). Регистрация данных производилась с помощью потенциостата-гальваностата Elins Potentiostat P-30I

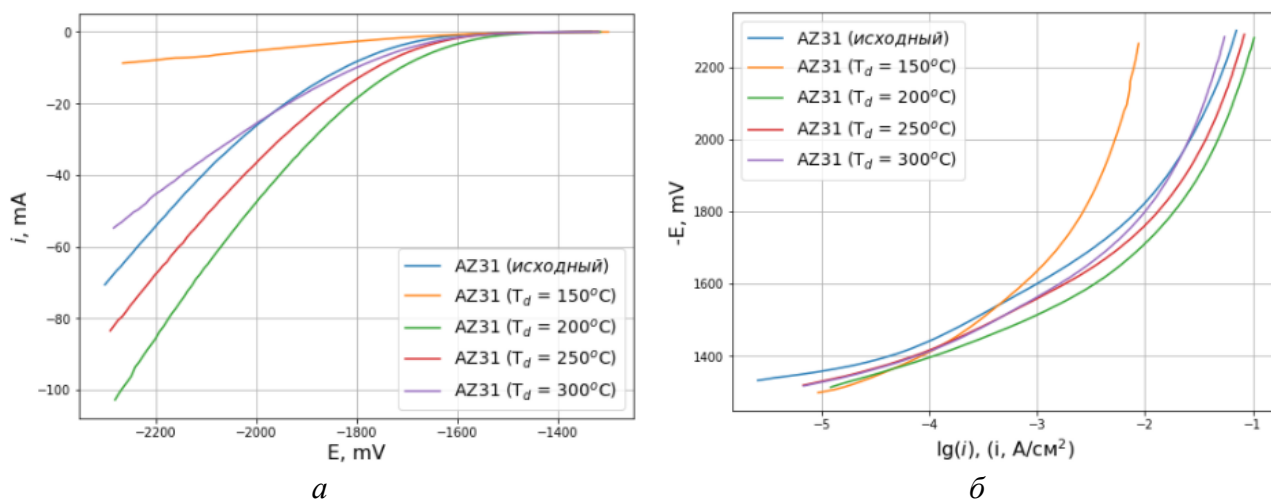


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые при 25°C для образцов сплава AZ31, деформированных при разной температуре: а – в линейных координатах, б – в полулогарифмических координатах

Рассчитаны кинетические параметры РВВ для линейных участков КПК, соответствующие диапазону потенциалов выделения водорода: параметры уравнения Тафеля, значения тока обмена, коэффициенты переноса заряда (табл.1).

Таблица 1

Кинетические параметры РВВ для сплава AZ31 в 1М растворе КОН

Образец	a, В	b, В	$i_0, \times 10^{-11}$ А/см ²	α
AZ31 исходный	1,657	0,158	3,259	0,374
AZ31 150°C 2p	1,517	0,131	0,253	0,452
AZ31 200°C 2p	1,525	0,141	1,409	0,420
AZ31 250°C 2p	1,593	0,150	2,379	0,394
AZ31 300°C 2p	1,626	0,159	6,372	0,370

Нетрудно видеть, что температура деформации материала методом РКУП имеет влияние на кинетику РВВ. Изменение приведенных параметров имеет нелинейную зависимость по отношению к степени деформации. Важно отметить, что с увеличением температуры деформации возрастают значения приведенных параметров, в том числе параметра уравнения Тафеля b , что указывает на увеличение скорости РВВ.

Стоит отметить, что наибольшие изменения скорости РВВ достигаются при деформации материала при температуре 150°C. Однако для более точной оценки кинетических характеристик данного процесса необходимо прежде всего учитывать реальную эффективную площадь поверхности образца, которая также изменяется в ходе пластической деформации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Скрыбина 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., Шейн А.Б., Скрыбина Н.Е. Исследование процесса введения водорода в сплав магния AZ31 методом электрохимического импеданса // Ползуновский вестник, 2009, С.73-76.

Об авторах

About the authors

Норова Анна Андреевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, norovaannaa@gmail.com

Norova Anna Andreevna
student, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
norovaannaa@gmail.com

Потураев Петр Сергеевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, poturaevpetr@gmail.com

Poturaev Petr Sergeevich
student, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
poturaevpetr@gmail.com

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, [nata-
kladova@yandex.ru](mailto:nata-kladova@yandex.ru)

Medvedeva Natalia Alexandrovna
candidate of chemical Sciences, associate
professor, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
[nata-
kladova@yandex.ru](mailto:nata-kladova@yandex.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РКУП И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА AZ31

Потураев П.С., Норова А.А., Мясников Д.А., Медведева Н.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Приведены экспериментальные данные структурных исследований сплава AZ31 на основе магния. Методом исследования являлся метод рентгеноструктурного анализа. Исследование структуры имеет динамический характер. Определение степени деформации осуществлялось после каждого этапа модификации материала. Методами модификации послужили температурная деформация РКУП и электрохимическое насыщение материала водородом. Анализ получаемых данных осуществлялся за счет, поставляемого фирмой Bruker, расчетно-аналитического программного обеспечения Topas и Eva. Регистрация рентгеновских дифрактограмм производилась при помощи порошкового дифрактометра фирмы Bruker модели Advance D8. Установлена зависимость влияния пластической деформации на количество поглощаемого водорода. Увеличение степени деформации способствует большему включению водорода в структуру магниевого сплава.

Ключевые слова: сплав AZ31, адсорбция, РКУП, PCA, температурная деформация

STUDY OF THE EFFECT OF ECAP AND ELECTROCHEMICAL HYDROGEN SATURATION ON THE MICROSTRUCTURE OF AZ31 ALLOY

Petr S. Poturaev, Anna A. Norova, Danil A. Myasnikov, Natalia A. Medvedeva
Perm State University, Perm, Russia

Experimental data on structural studies of AZ31 alloy based on magnesium are presented. The research method was the method of X-ray structural analysis. The study of structure is dynamic in nature. Determination of the degree of deformation was carried out after each stage of material modification. The modification methods were temperature deformation of ECAP and electrochemical saturation of the material with hydrogen. The analysis of the obtained data was carried out using the computational and analytical software Topas and Eva supplied by Bruker. X-ray diffraction patterns were recorded using a Bruker Advance D8 powder diffractometer. The dependence of the influence of plastic deformation on the amount of absorbed hydrogen has been established. An increase in the degree of deformation promotes a greater incorporation of hydrogen into the structure of the magnesium alloy.

Key words: alloy AZ31, adsorption, ECAP, XRD, thermal deformation

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. Ранее установлено, что на кумулятивные характеристики влияет в явной мере 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 в данной работе производилась оценка как влияния температурного фактора деформации, так и влияния насыщения материала газообразным водородом на

микроструктурные особенности материала. Так, материалом для исследования служили промышленные сплавы — AZ31 (96% Mg, 3% Al, 1% Zn, вес. %). в виде заготовок размером $10 \times 10 \times 50$ мм. Каждую заготовку деформировали двумя проходами в установке равноканального углового прессования (РКУП) по маршруту B_c . Образцы для структурных исследований представляли собой квадратные пластинки толщиной 5 мм, вырезанные перпендикулярно продольной оси заготовок металла или сплава.

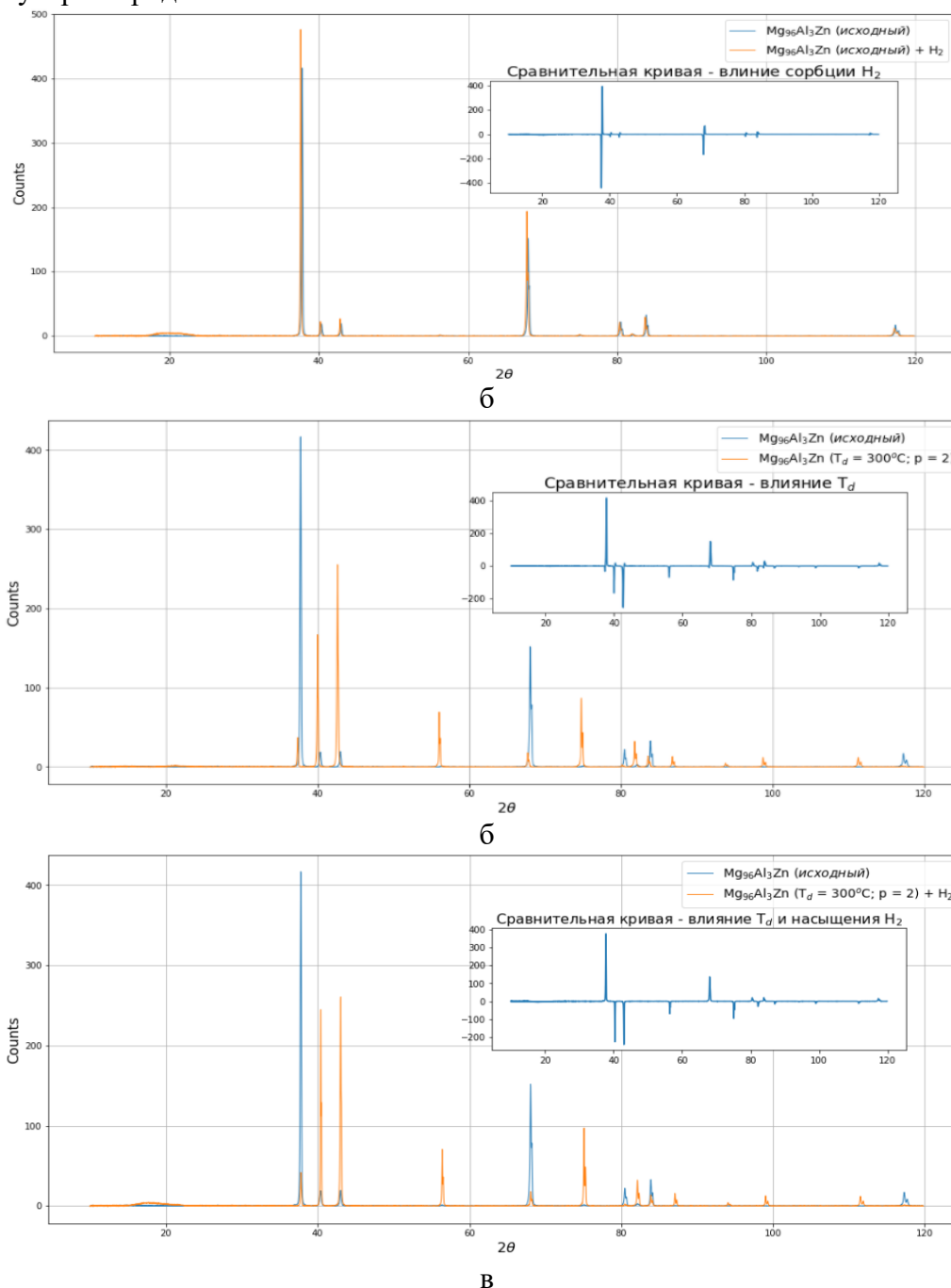


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов AZ31: а – при влиянии электрохимического насыщения водородом, б – при влиянии температурного деформирования методом РКУП, в – влияние комбинированного метода

Для анализа структурных преобразований производилось электрохимическое насыщение исходного и деформированного при 300°C образцов по методике [3]. Данные о строении кристаллической конфигурации материалов были получены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) осуществляемым при помощи дифрактометра фирмы Bruker модели Advance D8. Рабочий диапазон углов 2θ составил 10-120. Получение данных о

структуре осуществлялось до и после электрохимического насыщения водородом. В качестве катода использовался кобальт ($\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$).

Результаты проведения структурного анализа приведены на изображениях (рис. 1), где нетрудно видеть, что влияние температуры деформации методом РКУП и насыщения газообразным водородом имеют схожее, но тем не менее все же различное влияние на структурные особенности исследуемого материала. Также на основе полученных данных удалось визуализировать кристаллическую решетку материала, используя программное обеспечение Diffrac.Topas (рис. 2). Стоит отметить, что визуализация стала возможной исключительно из того допущения, что сплав преимущественно содержит фазу чистого магния. Согласно литературным источникам [4], исследуемый сплав наиболее вероятно может иметь в составе интерметаллическую фазу $(\text{AlMg}_{39})_{0.05}$, которая в свою очередь имеет схожее строение с фазой магния, в именно идентичные кристаллографические группы $R\bar{6}3/mmc$ гексагонального типа. Элементарная ячейка такой группировки имеет вид гексагонального кубооктаэдра.

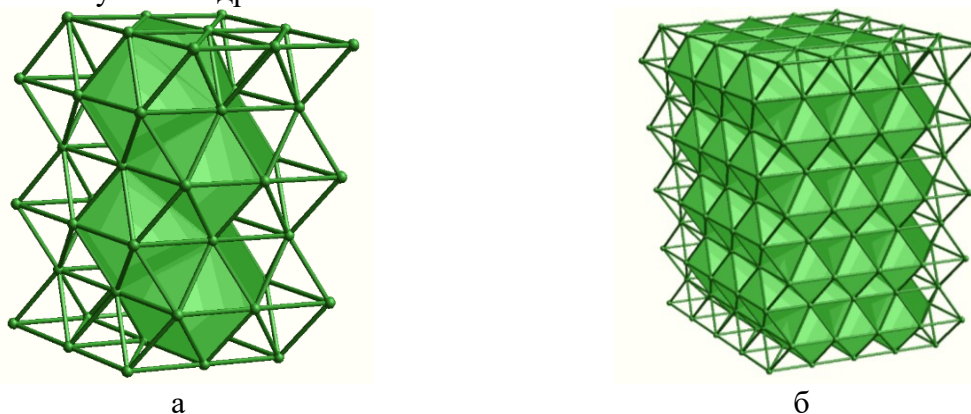


Рис. 2. Кристаллическая решетка фазы Mg: а – в исходном представлении; б – транслированная по трем кристаллографическим направлениям

При использовании базы данных PDF-2 и программного обеспечения Diffrac.Eva были получены данные о параметрах кристаллической решетки вышеуказанных фаз. Были подобраны соответствующие фазам стандарты, на основе чего производился расчет их параметров. Результаты расчетов представлены в табл. 1

Таблица 1

Значения параметров кристаллических решеток для фаз $(\text{AlMg}_{39})_{0.05}$ и Mg

$(\text{AlMg}_{39})_{0.05}$			Mg		
a, Å	c, Å	%	a, Å	c, Å	%
Исходный образец сплава AZ31					
3,19382	5,18311	20,7	3,19215	5,18788	79,3
После электрохимического насыщения H ₂					
3,20279	5,20503	15,8	3,20595	5,20419	84,2
После деформация РКУП при 300°C					
3,21124	5,22633	28,9	3,21263	5,22601	71,1
После деформация РКУП при 300°C и ЭХ насыщения					
3,18948	5,17729	52,3	3,19152	5,17781	47,7

Приведенные данные достоверно указывают на структурные модификации в материале, возникшие как в результате изменения температуры деформирования по методу РКУП, так и в результате электрохимического насыщения водородом. Необходимо указать, что в результате модификации каждым из методов по отдельности отмечается увеличение размерных параметров кристаллической решетки. Это может говорить о эффекте

расширения для приведенных структур (рис. 2). Важно отметить, что насыщение водородом не приносит значительных изменений касательно интенсивности рентгеновских сигналов, что указывает на количественное постоянство фаз по отношению к данному воздействию. Однако незначительные изменения могут быть обусловлены частичным включением атомарного водорода в пустотах элементарных ячеек. Воздействие температурной деформации РКУП, как видно на изображении (рис. 1б) отражается в виде резкой смены интенсивности сигналов, что указывает, в первую очередь, на изменение преимущественной ориентации зерен сплава при данном воздействии. Также, отметим, что при данной температуре деформации возможно протекание такого явления как рекристаллизация магния, в связи с чем возможно некоторое более высокое преобладание фазы Mg в составе. Смещение рентгеновских сигналов в область низких углов 2θ может указывать на увеличение общего количества дефектов кристаллической решетки.

Тем не менее, при комбинированном воздействии данных методов на исследуемые материалы, наблюдается проявление эффекта обратного вышеуказанным. Так на дифрактограммах (рис. 1б, 1в) нетрудно видеть, что помимо изменения интенсивности сигналов, отмечается их смещение в область высоких углов по сравнению с дифрактограммой образца, деформированного при 300°C , и незначительное смещение такого же типа по отношению к исходному образцу. При расчете параметров кристаллической решетки установили, что при комбинированном воздействии их значения уменьшаются. Такое поведение может быть объяснено из того предположения, что водород способен, помимо включения в пустоты, может концентрироваться в местах с повышенным количеством дефектов кристаллической решетки.

Таким образом, в ходе исследования было установлено, что температурная деформация сплава AZ31 влияет на возможность включения водорода в структуру образца. Было сделано предположение, что при температурной деформации материала по методу РКУП, количество поглощаемого им водорода увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (Договор 16199ГУ/2020)

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., Шейн А.Б., Скрябина Н.Е. Исследование процесса введения водорода в сплав магния AZ31 методом электрохимического импеданса // Ползуновский вестник, 2009, С.73-76.
3. Lukyanova, V. O., & Gots, I. Y. Estimation of Diffusion-Kinetic and Thermodynamic Properties of Al-Sm-H Alloys // Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases, 2020, vol. 22, iss. 4, P. 481-488.
4. Şahbaz, M., Kaya, H. & Kentli, A. A new severe plastic deformation method: thin-walled open channel angular pressing (TWO-CAP) // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, vol. 106, P. 1487–1496.

Об авторах

Потураев Петр Сергеевич
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, poturaevpetr@gmail.com

Норова Анна Андреевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ana.norova@yandex.ru

Мясников Данил Александрович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, bzhendzhishchchakevich@mail.ru

Медведева Наталья Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Petr Sergeevich Poturaev
student, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
poturaevpetr@gmail.com

Anna Andreevna Norova
student, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
ana.norova@yandex.ru

Danil Aleksandrovich Myasnikov
student, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
bzhendzhishchchakevich@mail.ru

Natalia Alexandrovna Medvedeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukireva, 15,
nata-kladova@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА НА ПРОЦЕСС ТЕРМОЛИЗА ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Савастьянова М.А., Ухин К.О., 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

Представлены результаты исследования влияния комбинированных катализаторов на основе оксидов железа и кобальта на процесс термического разложения перхлората аммония. Установлено, что синтезированные образцы металлооксидных катализаторов оказывают значительное действие на суммарный тепловой эффект и температуру начала реакции интенсивного разложения перхлората аммония.

Ключевые слова: перхлорат аммония, металлооксидные катализаторы, термическое разложение.

STUDY OF THE INFLUENCE OF COMBINED CATALYSTS BASED ON IRON AND COBALT OXIDES ON THE THERMOLYSIS OF AMMONIUM PERCHLORATE

Mariy A. Savastyanova, Konstantin O. Ukhin, Victor A. Valtsifer

"Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" - a
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

The results of a study of the effect of combined catalysts based on iron and cobalt oxides on the thermal decomposition of ammonium perchlorate are presented. It was found that the synthesized samples of metal oxide catalysts have a significant effect on the total heat effect and the temperature of the onset of the reaction of intense decomposition of ammonium perchlorate.

Key words: ammonium perchlorate, metal oxide catalysts, thermal decomposition.

В настоящее время большое распространение получили твердотопливные газогенерирующие составы, характеристики горения которых зависят от параметров термолиза (температура начала интенсивного разложения, энергия активации, тепловой эффект реакции) одного из основных компонентов – окислителя, в качестве которого широкое применение находит перхлорат аммония (ПХА) [1]. На данный момент существует большое количество опубликованных научно-исследовательских работ, посвященных изучению особенностей процесса термического разложения ПХА [2-4].

Известно, что оксиды переходных металлов, в частности оксиды железа и кобальта катализируют процесс термического разложения перхлората аммония. Каталитические свойства оксида железа тесно связаны с морфологией поверхности и средним размером его частиц. Каталитическая активность оксида железа существенно возрастает с уменьшением размера частиц до нанометрового диапазона [5, 6]. Оксид кобальта также проявляет каталитические свойства по отношению к процессу термического разложения перхлората аммония [7, 8]. Особый интерес представляет синергетический эффект катализаторов, содержащих двойные оксиды [9].

Для данного исследования были синтезированы образцы металлооксидных катализаторов на углеродной основе, модифицированной двумя оксидами переходных металлов с высокой магнитной восприимчивостью – железа и кобальта, в различных массовых соотношениях с общей массовой долей оксидной фазы от 5 до 20 масс. %:

1) КЖК 1/1–5 % – катализатор горения на углеродной основе, модифицированный оксидами железа и хрома в соотношении 1 к 1, с общей массовой долей оксидной фазы 5 масс. %

2) КЖК 1/1–10 % – катализатор горения на углеродной основе, модифицированный оксидами железа и хрома в соотношении 1 к 1, с общей массовой долей оксидной фазы 10 масс. %

3) КЖК 1/1–20 % – катализатор горения на углеродной основе, модифицированный оксидами железа и хрома в соотношении 1 к 1, с общей массовой долей оксидной фазы 20 масс. %

4) КЖК 1/2–20 % – катализатор горения на углеродной основе, модифицированный оксидами железа и хрома в соотношении 1 к 2, с общей массовой долей оксидной фазы 20 масс. %

5) КЖК 2/1–20 % – катализатор горения на углеродной основе, модифицированный оксидами железа и кобальта в соотношении 2 к 1, с общей массовой долей оксидной фазы 20 масс. %.

В таблице 1 приведены данные по текстурным характеристикам синтезированных образцов металлооксидных катализаторов, которые были определены методом низкотемпературной сорбции азота. Данные показывают, что синтезированные образцы обладают относительно близкими показателями текстурных характеристик: удельная поверхность варьируется в диапазоне от 20,19 до 25,97 м²/г.

Таблица 1

Текстурные характеристики синтезированных образцов металлооксидных катализаторов

Наименование	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
КЖК 1/1 – 5%	20,19	0,06	13,28
КЖК 1/1 – 10%	25,97	0,07	11,87
КЖК 1/1 – 20%	24,88	0,06	9,35
КЖК 2/1 – 20%	23,98	0,05	9,55
КЖК 1/2 – 20%	20,97	0,06	12,77

В рамках исследования проведен рентгенофазовый анализ синтезированных образцов. Наблюдаемые на дифрактограммах пики с межплоскостными расстояниями (*d*) 0,593, 0,671, 0,347 и 0,648 Å принадлежат оксиду кобальта CoO (JCPDS #00-043-1003). Оксид железа представлен двумя фазами - магнетит (JCPDS #00-019-0629) с межплоскостными расстояниями (*d*) 0,724, 0,484, 0,668 и 0,690, а также ферритом кобальта II (JCPDS #00-066-0244) с межплоскостными расстояниями (*d*) 0,646, 0,686, 0,460, 0,785 и 0,960. Средний размер частиц кристаллитов, составляющих оксидную фазу, был определен с помощью уравнения Шерера и равен 15-17 нм. Изменение соотношения оксидов железа и кобальта не оказывает влияния на фазовый состав активной оксидной компоненты, при этом увеличение интенсивности пиков на полученных рентгенограммах соответствует повышению общей массовой доли активной оксидной компоненты в синтезированных образцах.

По результатам дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что комбинированные металлооксидные катализаторы проявляют каталитическое действие, в основном на высокотемпературной стадии разложения окислителя ПХА, снижая энергию активации, и, как следствие, способствуя протеканию данной стадии при более низких температурах. Обобщенные данные ДСК исследования и рассчитанные кинетические параметры процесса термического разложения ПХА приведены в таблице 2.

Кинетические параметры процесса термического разложения чистого ПХА и ПХА с добавками

Наименование	Е _a , кДж/моль	Log A (с ⁻¹)	Е _a , кДж/моль	Log A (с ⁻¹)	Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Пиковые температуры	
	Низкотемпературная стадия		Высокотемпературная стадия			T _н , °С	T _в , °С
ПХА	82,9	4,5	202,2	13,4	595,1	302,8	401,9
ПХА + угл. осн.	110,9	6,7	171,4	10,7	1333,3	314,0	401,2
ПХА + КЖК 1/1 – 5%	122,5629	8,0171	162,7508	9,3300	1670,22	312,3	363,6
ПХА + КЖК 1/1 – 10%	178,8868	13,2234	125,1941	6,3108	2011,55	307,5	347,2
ПХА + КЖК 1/1 – 20%	139,9764	9,6389	100,4804	3,7706	1717,26	273,4	362,9
ПХА + КЖК 1/2 – 20%	143,9134	10,1623	102,2838	4,8561	1630,5	302,7	338,1
ПХА + КЖК 2/1 – 20%	156,8525	11,2713	105,0194	4,0152	2363,16	304,2	345,2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-43-596007 с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Boldyrev V.V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Thermochimica Acta*. 2006. Vol. 443. P. 1-36.
2. Hosseini S.G., Abazari R. A facile one-step route for production of CuO, NiO, and CuO-NiO nanoparticles and comparison of their catalytic activity for ammonium perchlorate decomposition // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. P. 96777-96784.
3. Mahdavi M., Farrokhpour H., Tahriri M. In situ formation of MxOy nanocatalysts (M j Mn, Fe) to diminish decomposition temperature and enhance heat liberation of ammonium perchlorate // *Mater Chem Phys*. 2017. Vol. 196. P. 9-20.
4. Pandas H.M., Fazli M. Preparation and application of La₂O₃ and CuO nano particles as catalysts for ammonium perchlorate thermal decomposition // *Propellants, Explos Pyrotech*. 2018. Vol. 43(11). P. 1096-1104.
5. Sun Z.L., Tai Y.L., Yan X. Synthesis of Fe₃O₄ nanowires and their catalytic activity towards thermal decomposition of ammonium Perchlorate // *Russ J Gen Chem*. 2015. Vol. 85(4). P. 926-929.
6. Fertassi M.A., Liu Qi., Li R.Z., Liu P.A., Liu J.Y., Chen R.R., Liu L.H., Wang J. Ex situ synthesis of G/a-Fe₂O₃ nanocomposite and its catalytic effect on the thermal decomposition of ammonium Perchlorate // *Bull Mater Sci*. 2017. Vol. 40(4). P. 691-698.
7. Zhou, L., Cao, S., Zhang, L., Xiang, G., Wang, J., Zeng, X., & Chen, J. Facet effect of Co₃O₄ nanocatalysts on the catalytic decomposition of ammonium perchlorate // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 392. P. 392-399.
8. Hosseini, S. G., Toloti, S. J. H., Babaei, K., Ghavi, A. The effect of average particle size of nano-Co₃O₄ on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate particles // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. Vol. 124(3). P. 1243–1254.
9. Xiong W.H., Zhang W.C., Yu C.P., Shen R.Q., Cheng J., Ye J.H., Qin Z.C. Preparation of Nanoporous CoFe₂O₄ and Its Catalytic Performance during the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate // *Acta Phys. -Chim. Sin*. 2016. Vol. 32. P. 2093-2100.

Об авторах

Савастьянова Мария Анатольевна инженер, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, 614013, Пермь, Академика Королёва, 3, mariysav75@gmail.com.

Ухин Константин Олегович кандидат технических наук, научный сотрудник, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, 614013, Пермь, Академика Королёва, 3, Ukhin_k@mail.ru.

Вальцифер Виктор Александрович доктор технических наук, заместитель директора по научной работе ИТХ УрО РАН, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, 614013, Пермь, Академика Королёва, 3, valtsiferv@mail.ru.

About the authors

Mariy Anatolievna Savastyanova engineer, "Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" - a 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, 614013, Perm, Akademika Koroleva, 3, mariysav75@gmail.com.

Konstantin Olegovych Ukhin Ph.D. in Technical Sciences, "Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" - a 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, 614013, Perm, Akademika Koroleva, 3, Ukhin_k@mail.ru.

Victor Aleksandrovich Valtsifer Doctor of Technical Sciences, professor, "Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" - a 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, 614013, Perm, Akademika Koroleva, 3, valtsiferv@mail.ru.

Секция
ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.47+547.514.48+547.595.2+547.642+547.813+547.814

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО
С ХАЛКОНАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОГО
ИЛИ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ИЛИ *o*-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНА**

*Байбародских Д.В., Никифорова Е.А., Зверев Д.П., Кусакина Е.В., Махмудов Р.Р.,
Кириллов Н.Ф.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Реактивы Реформатского присоединяются в положение 1,4 сопряженной системы C=C-C=O. Первоначальные продукты присоединения в ряде случаев впоследствии внутримолекулярно циклизуются.

Ключевые слова: реакция Реформатского, метил 1-бромциклоалканкарбоксилаты, халконы, хромен-2-оны, спирогетероциклы

**INTERACTIONS OF ALYCYCLIC REAGENTS REFORMATIC
WITH CHALKONES BASED ON TEREFTALDEHYDE OR SALITCILALDEHYDE
OR *o*-HYDROXYACETOPHENONE**

*Daniil. V. Baibarodskikh, Elena. A. Nikiforova, Dmitry. P. Zverev, Elena. V. Kusakina,
Ramiz. R. Machmudov, Nikolay. F. Kirillov*

¹Perm State University, Perm, Russia

Reformatsky's reagents are attached to position 1,4 of the conjugated system C=C-C=O. In some cases, the initial addition products subsequently cyclize intramolecularly.

Key words: Reformatsky reaction, methyl 1-bromocycloalkane carboxylates, chalcones, chromen-2-ones, spiroheterocycles

Ранее было показано, что в результате взаимодействия карбоциклических реактивов Реформатского с халконами образуются соответствующие продукты присоединения в положение 1,4 сопряженной системы C=C-C=O, которые в условиях реакции циклизуются, в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки атома кислорода на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы, давая 4,6-диарил-3,4-дигидро-2*H*-спиро[пиран-3,1'-циклоалкан]-2-оны, проявляющие анальгетическую активность [1-3]. В качестве ключевых интермедиатов в этих реакциях постулируются 1,3-диарил-4,4-три-/тетраметил-5-метоксикарбонилпент-1-ен-1-оксицинкбромиды, которые циклизуются за счет атаки атома кислорода остатка OZnBr на атом углерода метоксикарбонильной группы.

©Байбародских Д.В., Никифорова Е.А., Зверев Д.П., Кусакина Е.В., Махмудов Р.Р., Кириллов Н.Ф., 2021

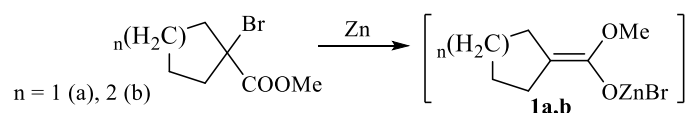


Схема 1. Образование алициклических реактивов Реформатского

Введение в халконы дополнительной гидроксильной группы, способной превратиться в группу OZnBr, расширяет синтетические возможности реакции первых с реактивами Реформатского. Как показало изучение взаимодействия халконов на основе салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов с цинкорганическими реагентами **1a,b**, первоначальные продукты присоединения циклизуются с образованием не спиро-δ-лактамов **5,6**, а 4-(2-арил-2-оксоэтил)-6-R-спиро[хроман-3,1'-циклоалкан]-2-онов **3,4**. Нами предложен механизм образования соединений **3,4** (схема 2).

Циклизация за счет атаки фенолятного атома кислорода на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы объясняется большей нуклеофильностью этого атома кислорода по сравнению с енолятным.

Состав и строение синтезированных соединений **3,4** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. В ИК спектрах соединений присутствуют полосы в области 1765–1750 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями лактонных карбонилв $\text{C}_2=\text{O}$ и полосы в области 1686–1664 cm^{-1} , принадлежащие кетонным карбонилам фрагментов $\text{ArC}=\text{O}$. Отсутствие полосы валентных колебаний гидроксильных групп в ИК спектрах позволяет исключить структуры типа **5,6**. В спектрах ЯМР ^1H наиболее характерными являются двойные дублеты (или триплеты) протонов хромановых циклов $\text{C}_4\text{-H}$ в области 3.48–3.72 м.д. и двойные дублеты неэквивалентных метиленовых протонов $\text{C}^4\text{H-CH}_2\text{-CO}$ с близкими химическими сдвигами в области 2.91–3.23 м.д. [4, 5].

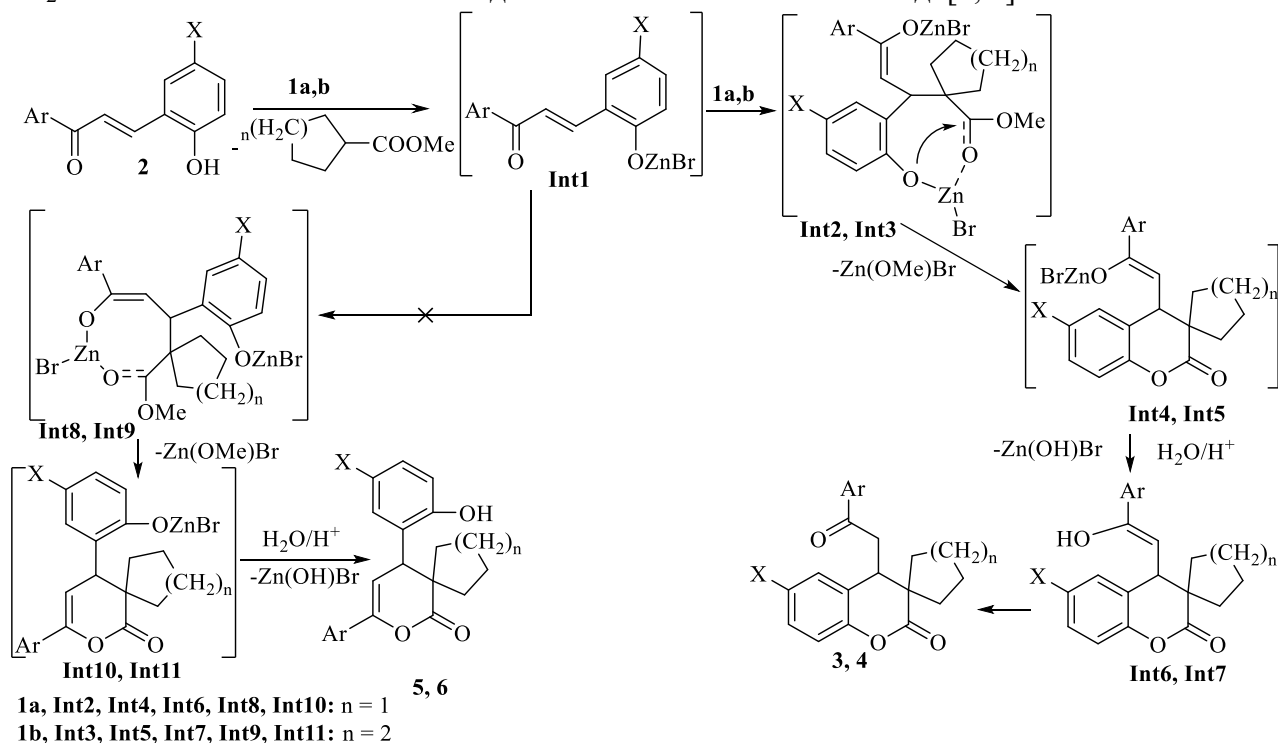


Схема 2. Взаимодействие реактивов Реформатского (**1a,b**) с 1-арил-3-(2-гидрокси-5-R-фенил)проп-2-енонами (**2**)

С целью более точного установления структуры синтезированных соединений был проведен рентгеноструктурный анализ их монокристаллов (рис. 1).



Рис. 1. Общий вид молекул соединений **3** ($n = 1$, $Ar = Ph$) (слева) и **4** ($n = 2$, $Ar = 4-ClC_6H_4$) (справа) по данным РСА.

Полученные 4-(2-арил-2-оксоэтил)-6-*R*-спиро[хроман-3,1'-циклоалкан]-2-оны обладают анальгетической активностью [4,5].

Нами было изучено взаимодействие реактива Реформатского (**1b**), полученного из метил-1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с 3-арил-1-(2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-онами **7**. Было установлено, что неожиданно происходит присоединение к халконам **7** двух молекул реактива Реформатского.

В ИК-спектрах соединений **8** присутствуют две полосы поглощения карбонильных групп – лактонной при 1758 и 1759 cm^{-1} , соответственно, и кетонной при 1682 и 1681 cm^{-1} , соответственно. В спектрах ЯМР 1H этих соединений присутствуют характеристические дублеты протонов лактонного цикла при атомах углерода C^5 с химическими сдвигами 3.43 и 3.40 м.д. и C^4 с химическими сдвигами 5.44 и 5.39 м.д., а интегральная интенсивность мультиплетов, принадлежащих протонам циклогексановых фрагментов, в области 0.95–2.60 м.д. соответствует 20 протонам [6].

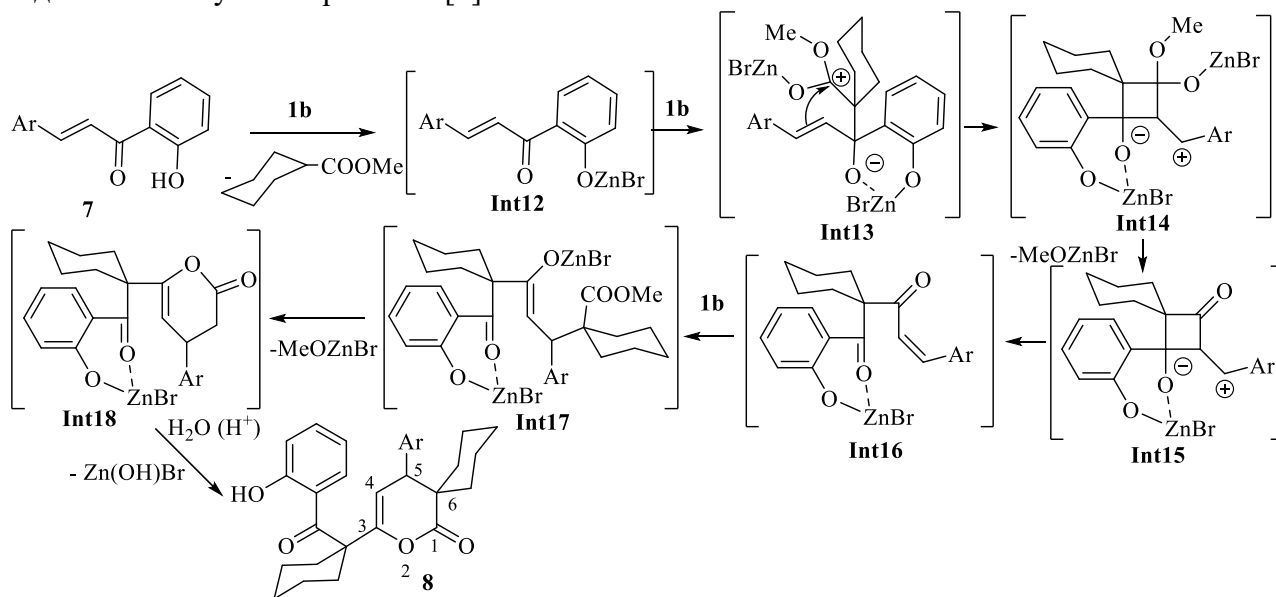


Схема 3. Взаимодействие реактива Реформатского **1b** с 3-арил-1-(2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-онами **7**

Для однозначного установления структуры продуктов **8** был проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла продукта взаимодействия реактива **1b** с 1-(2-гидроксифенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-оном, который показал, что этот продукт представляет собой 3-[1-(2-гидроксибензоил)циклогексил]-5-фенил-2-оксаспиро[5.5]ундец-3-ен-1-он (рис. 2).

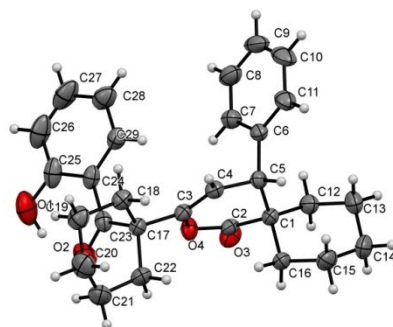


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **8** ($Ar = Ph$) по данным РСА

Было исследовано взаимодействие бромцинкенолята (**1b**) с 3,3'-(1,4-фенилен)бис-(1-арилпроп-2-ен-1-онами) (**9**), синтезированными из терефталевого альдегида и замещенных ацетофенонов с целью получения новых потенциально биологически активных соединений. Было установлено, что при кипячении в течение 4 часов в смеси бензол:ГМФТА 20:1 при соотношении халкон (**9**) : бромэфир (**1**) 1:1 образуются спиросоединения **10** (схема 4).

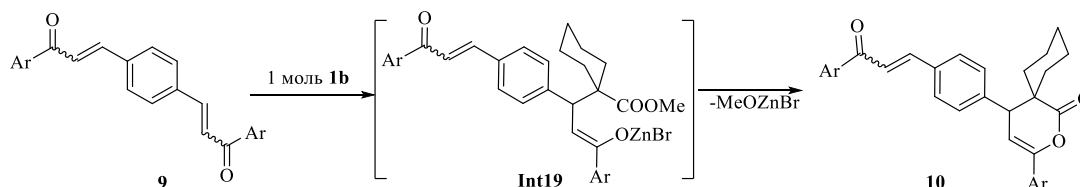


Схема 4. Взаимодействие бромцинкенолята (**1b**) с 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-арилпроп-2-ен-1-онами) (**9**)

Таким образом, в результате проведенного исследования получены новые гетероциклические и спирогетероциклические соединения, обладающие биологической активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90037.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОХ*. **2008**, 78, 1189.
2. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 975.
3. Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Гаврилов А.Г., Марданова Л.Г., Вахрин М.И. *Хим.-фарм. Журн.* **2013**, 47, 41.
4. Никифорова Е.А., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф., Дмитриев М.В., Шуров С.Н. *ЖОрХ*. **2019**, 55, 395.
5. Никифорова Е. А., Байбародских Д. В., Дмитриев М. В., Зверев Д. П., Кириллов Н. Ф. *ЖОрХ*. **2020**, 56, 1784.
6. Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф., Байбародских Д.В. *ЖОрХ*. **2019**, 55, 1304.

Об авторах

Байбародских Даниил Владимирович
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, daniil.bay@gmail.com

About the authors

Daniil Vladimirovich Baibarodskikh
graduate student, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva St., Perm, Russia,
daniil.bay@gmail.com

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

Elena Alexandrovna Nikiforova
candidate of chemistry, associate professor of
the Department of Organic Chemistry, 614068,
Perm State University, 15, Bukireva St., Perm,
Russia, vikro@ya.ru

Зверев Дмитрий Павлович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, mitia.zverev@yandex.ru

Dmitrij Pavlovich Zverev
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva St., Perm, Russia,
mitia.zverev@yandex.ru

Кусакина Елена Витальевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, lena.kusakina.99@mail.ru

Elena Vitalevna Kusakina
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva St., Perm, Russia,
lena.kusakina.99@mail.ru

Махмудов Рамиз Рагибович
кандидат фармацевтических наук, доцент,
заведующий Научно-исследовательской
лабораторией биологически активных
соединений ПГНИУ, Пермского
государственного национального
исследовательского университета, 614068, 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

Ramiz Ragibovich Makhmudov
candidate of pharmacology, associate professor,
The head of the Research Laboratory of
Biologically Active Compounds of PSU,
614068, 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

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemical sciences, professor
associate professor, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ПОЛЫНИ ОБЫКНОВЕННОЙ (*ARTEMISIA VULGARIS*)

Близняк О.В., Магомедова З.Р., Кравченко В.А., Гагуева З.А., Уранова В.В.
ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России, Астрахань, Россия

Авторами статьи представлены данные анализа определения содержания экстрактивных веществ в растительном сырье полыни обыкновенной (*Artemisia vulgaris*). Определено процентное содержание влаги согласно ОФС.1.5.3.0007.15 гравиметрическим методом – 10,41%. Содержание экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье полыни обыкновенной определяли согласно ОФС.1.5.3.0006.15 гравиметрическим методом.

Ключевые слова: полынь обыкновенная, сырьё, экстракция, экстрактивные вещества.

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF THE CONTENT OF EXTRACTIVE SUBSTANCES IN PLANT RAW WORMWOOD (*ARTEMISIA VULGARIS*)

Olga V. Bliznyak, Zeynab R. Magomedova, Vera A. Kravchenko, Zayana A. Gagueva, Valeria V. Uranova

FSBEI HE Astrakhan SMU MOH Russia, Astrakhan, Russia

The authors of the article present the data of the analysis of the determination of the content of extractives in the plant raw material of wormwood (*Artemisia vulgaris*). The percentage of moisture was determined according to OFS.1.5.3.0007.15 by the gravimetric method - 10.41%. The content of extractives in the medicinal plant raw material of wormwood was determined according to General Pharmacopoeia Monograph 1.5.3.0006.15 by the gravimetric method.

Key words: wormwood, raw materials, extraction, extractives.

Представители рода *Artemisia* L. относятся к эфиромасляничным растениям и содержат богатый спектр биологически активных веществ (БАВ). Многие виды полыни успешно применяются в медицинской практике. Однако, ее различные виды отличаются по составу и фармакологическим свойствам, а также, степени токсичности. В связи с этим проводят исследования химического состава различных нефармакопейных представителей рода *Artemisia* с целью перспективного развития их медицинского применения. К интересным в этом плане относится полынь обыкновенная (*Artemisia vulgaris*) (рис.1) [1].

В исследованиях [4] химического состава полыни обыкновенной показано обнаружение в ее составе биологически активных веществ, которые относятся к кумаринам, в том числе, специфических для данного вида.

Экстрактивные вещества являются важными компонентами при лечении заболеваний различной этиологии. В состав экстрактивных веществ входит большое число соединений различных классов: алифатические углеводороды, полисахариды, спирты и кислоты, терпеновые соединения, стерины, полифенолы и т.д. [5].

Целью данной работы являлось определение содержания экстрактивных веществ в растительном сырье полыни обыкновенной. Данное исследование химического состава рода

Artemisia определяет перспективы медицинского использования данного растительного сырья.

Полынь обыкновенная используется при лечении паразитарных заболеваний различной этиологии, это связано с наличием в её составе эфирного масла и сесквитерпеновых лактонов. Полыни обыкновенной приписывается немало лечебных свойств, но далеко не все из них получили научное подтверждение, именно поэтому для исследования было выбрано данное растительное сырьё [3].



Рис. 1. Полынь обыкновенная

Главным активным веществом полыни являются сесквитерпеновые лактоны (анабсинтин, абсинтин, артабсин, матрицин). Кроме того, она содержит флавоноиды, обладающие антиоксидантными свойствами, кумарины, проявляющие активность, сходную с активностью витамина Р, а также фитостеролы, влияющие на рецепторы эстрогенов. Эфирное масло полыни обыкновенной богато эвкалиптом и терпеновыми спиртами. В Китае полынь уже более 2000 используется при лечении заболеваний, сопровождающихся развитием лихорадки. В настоящее время из полыни получают действующее вещество – артемизин, входящий в состав большинства противомалярийных препаратов. Экспериментальные исследования растительного сырья полыни обыкновенной доказали наличие терапевтических свойств при лечении опухолевых заболеваний [4].

Полынь обыкновенная представлена высоким травянистым растением с высотой произрастания 1,5 м. Листья рассеченные, тускло – зелёные сверху, белые и пушистые снизу. Мелкие желтоватые цветки собраны в корзинки.

Материалом для исследования послужили надземные цветущие части растения, собранные в Астраханской области (сбор июнь – начало июля 2020 г.). Растительное сырьё прошло предварительную очистку и сушку в тёмном хорошо проветриваемом помещении, чтобы исключить разрушающую деятельность ферментов в собранном сырье и способствовать удалению испаряющейся из растений влаги [5].

Показатель влажности сырья определяли согласно ОФС.1.5.3.0007.15 [2] гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}$$

Где m – масса до высушивания, г; m_1 – масса после высушивания, г.

Результаты определения влажности растительного сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1

Определение влажности полыни обыкновенной

$\sum m_{\text{бюкса}}$	$\sum m_{\text{навески}}$	$\sum m$	Результаты высушивания сырья					$\sum W, \%$
			1	2	3	4	5	
14,7317	1,0035	15,7352	15,6528	15,6490	15,6439	15,6436	15,6432	10,41±0,1

В таблице 1 представлены средние значения пяти параллельных измерений, в результате расчетов которых был определен процент влажности в растительном сырье со значением 10,41%.

Для дальнейшего экстрагирования был выбран метод однократной экстракции, реализованный согласно ОФС.1.5.3.0006.15 [2].

Содержание экстрактивных веществ в абсолютно сухом лекарственном растительном сырье в процентах вычисляются по формуле:

$$X = \frac{m \cdot 100 \cdot 100 \cdot V}{a \cdot (100 - W) \cdot 15}$$

где m – масса сухого остатка, г; a – навеска растительного сырья, г; V – объем экстрагента, используемый при однократной обработке растительного сырья, мл; W – влажность растительного сырья, %.

Результаты определения содержания экстрактивных веществ в сухом лекарственном сырье представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения экстрактивных веществ в полыни обыкновенной

$\sum m_{\text{ч}}$	$\sum a$	$\sum m_{\text{ч. после навески}}$	$\sum m_{\text{сух.остатка}}$	X, %
65,8911	1,0030	66,0103	0,1192	44,2±0,1

В результате проведенных расчетов двух параллельных измерений среднее содержание экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье составляет 44,2%. Данный показатель характеризует содержание в исследуемом сырье биологически активных веществ, извлекаемых экстрагентом.

Полученные данные свидетельствуют о том, что полынь обыкновенная может быть использована в качестве лекарственного растительного сырья, которое применяется при лечении заболеваний различной этиологии. По своим фармакологическим свойствам полынь является довольно значимым растением в развитии производства различной лекарственной продукции на основе растительного сырья.

Данное исследование является актуальным направлением изучения нового растительного сырья, с целью увеличения фитопрепаратов на фармацевтическом рынке. Необходимо учесть, что растительное сырье не только имеет меньше противопоказаний к применению, что увеличивает количество пациентов, использующих данное сырье, но и является наиболее экономически выгодным лекарственным препаратом.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Галустян А.В., Ковалев В.Б. Определение экстрактивных веществ донника желтого, произрастающего на территории Астраханской области / Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии материалы научных трудов XIII Международной научно-практической конференции, посвященной Международному году периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. 2019. С. 32-34.
2. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. – XIII изд. – Т.1. – Москва, 2015. – 1470 с.

3. Исаев, В.И. К фармакологии травы полыни / В.И. Исаев // Мат. 10 конф. по фармакологии. - М. - 2016. - Ч. 2. - С. 101-102.
4. Ладыгина, Е.Я. Полынь горькая - *Artemisia absinthium* и полынь обыкновенная - *Artemisia vulgaris* L. / Е.Я. Ладыгина // Фармация. - 2012. - № 5. - С. 87-90.
5. Трюков В.А., Ковалев В.Б. Определение количества экстрактивных веществ в прангосе противозубном / Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии материалы научных трудов XIII Международной научно-практической конференции, посвященной Международному году периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. 2019. С. 48-50.

Об авторах

About the authors

Близняк Ольга Владимировна
студент, Астраханский государственный
медицинский университет, 414000,
Астраханская область, г. Астрахань ул.
Бакинская 121, olhabliznyak@yandex.ru

Olga Vladimirovna Bliznyak
student, FSBEI HE Astrakhan SMU MOH
Russia, 414000, Astrakhan region, Astrakhan st.
Bakinskaya 121, olhabliznyak@yandex.ru

Магомедова Зейнаб Раидиновна
студент, Астраханский государственный
медицинский университет, 414000,
Астраханская область, г. Астрахань ул.
Бакинская 121, mzz25@mail.ru

Zeynab Raidinovna Magomedova
student, FSBEI HE Astrakhan SMU MOH
Russia, 414000, Astrakhan region, Astrakhan st.
Bakinskaya 121, mzz25@mail.ru

Кравченко Вера Александровна
студент, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ
Минздрава России, 414000, Астраханская
область, г. Астрахань ул. Бакинская 121,
letu.kutuui@mail.ru

Vera Alexandrovna Kravchenko
student, FSBEI HE Astrakhan SMU MOH
Russia, 414000, Astrakhan region, Astrakhan st.
Bakinskaya 121, letu.kutuui@mail.ru

Гагуева Заяна Александровна
студент, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ
Минздрава России, 414000, Астраханская
область, г. Астрахань ул. Бакинская 121,
gagueva.zayana@yandex.ru

Zayana Alexandrovna Gagueva
student, FSBEI HE Astrakhan SMU MOH
Russia, 414000, Astrakhan region, Astrakhan st.
Bakinskaya 121, gagueva.zayana@yandex.ru

Уранова Валерия Валерьевна
ассистент кафедры химии
фармацевтического факультета, ФГБОУ ВО
Астраханский ГМУ Минздрава России,
414000, Астраханская область, г. Астрахань
ул. Бакинская 121, fibi_cool@list.ru

Valeria Valerievna Uranova
Assistant of the Department of Chemistry,
Faculty of Pharmacy, FSBEI HE Astrakhan
SMU MOH Russia, 414000, Astrakhan region,
Astrakhan st. Bakinskaya 121, fibi_cool@list.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТОВ С ЦИНКОМ И 4-АРИЛМЕТИЛИДЕН-5-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-2,4-ДИГИДРО- 3H-ПИРАЗОЛ-3-ОНАМИ

Вербицкая Т.Д., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описывается взаимодействие реактивов Реформатского, образованных из метил 1-бромциклопентан- или 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с 4-арилметилен-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-онами. Структура продуктов установлена методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: алициклические реактивы Реформатского, фенилметилпиразолон, спирогетероциклические соединения.

INTERACTION OF METHYL 1-BROMOCYCLOALKANCARBOXYLATES WITH ZINC AND 4-ARYLMETHYLIDENE-5-METHYL-2-PHENYL- -2,4-DIHYDRO-3H-PYRAZOLE-3-ONES

Tatyana D. Verbitskaya, Elena A. Nikiforova, Nikolay F. Kirillov

Perm State National Research University, Perm, Russia

The article concerns to interaction of Reformatsky reagents derived from methyl 1-bromocyclopentane- or 1-bromocyclohexanecarboxylate and zinc with 4-arylmethylidene-5-methyl-2-phenyl-2,4-dihydro-3H-pyrazole-3-ones. The structure of the products was established by IR and NMR spectroscopy.

Key words: alicyclic Reformatsky reagents, phenylmethylpyrazolon, spiroheterocyclic compounds

Ранее было установлено, что реактивы Реформатского, полученные из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, взаимодействуют с основаниями Шиффа, давая спироазетидиноны [1,2] или бис(спироазетидиноны) в случае соединений с двумя двойными связями углерод-азот [3]. Spiроазетидин-2-оновый фрагмент входит в состав природных и синтезированных соединений, которые обладают биологической активностью [4].

Также ранее было показано, что в результате взаимодействия карбоциклических реактивов Реформатского с халконами образуются соответствующие продукты присоединения в положение 1,4 сопряженной системы $C=C-C=O$, которые в условиях реакции циклизуются, в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки атома кислорода на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы, давая 4,6-диарил-3,4-дигидро-2H-спиро[пиран-3,1'-циклоалкан]-2-оны, проявляющие анальгетическую активность [5-7].

С целью получения новых потенциально биологически активных соединений нами было изучено взаимодействие реактива Реформатского (**1a,б**) с 4-арилметилен-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-онами (**2**). Соединение (**2**) содержит сопряженную систему $C=C-C=O$ и кратную связь углерод-азот пиразолонового фрагмента.

Нами было установлено, что цинкорганический реагент (**1a,б**) может присоединяться как в положение 1,4 сопряженной системы $C=C-C=O$, так и по кратной связи углерод-азот пиразолонового фрагмента.

При соотношении соединений (**1a,б**) и (**2**) 2:1 возможно присоединение двух молекул реактива Реформатского. Полученные на первой стадии продукты присоединения (**3-5**) могут подвергаться внутримолекулярной циклизации с выделением бромцинкаметилата с образованием спирогетероциклических продуктов (**6-8**) или давать после гидролиза соответствующие производные с метоксикарбонилциклоалкильным фрагментом (**9-11**).

Нами было изучено взаимодействие 4-арилметилен-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-онов (**2**) с реактивами Реформатского (**1a,б**) в соотношении 1:2.

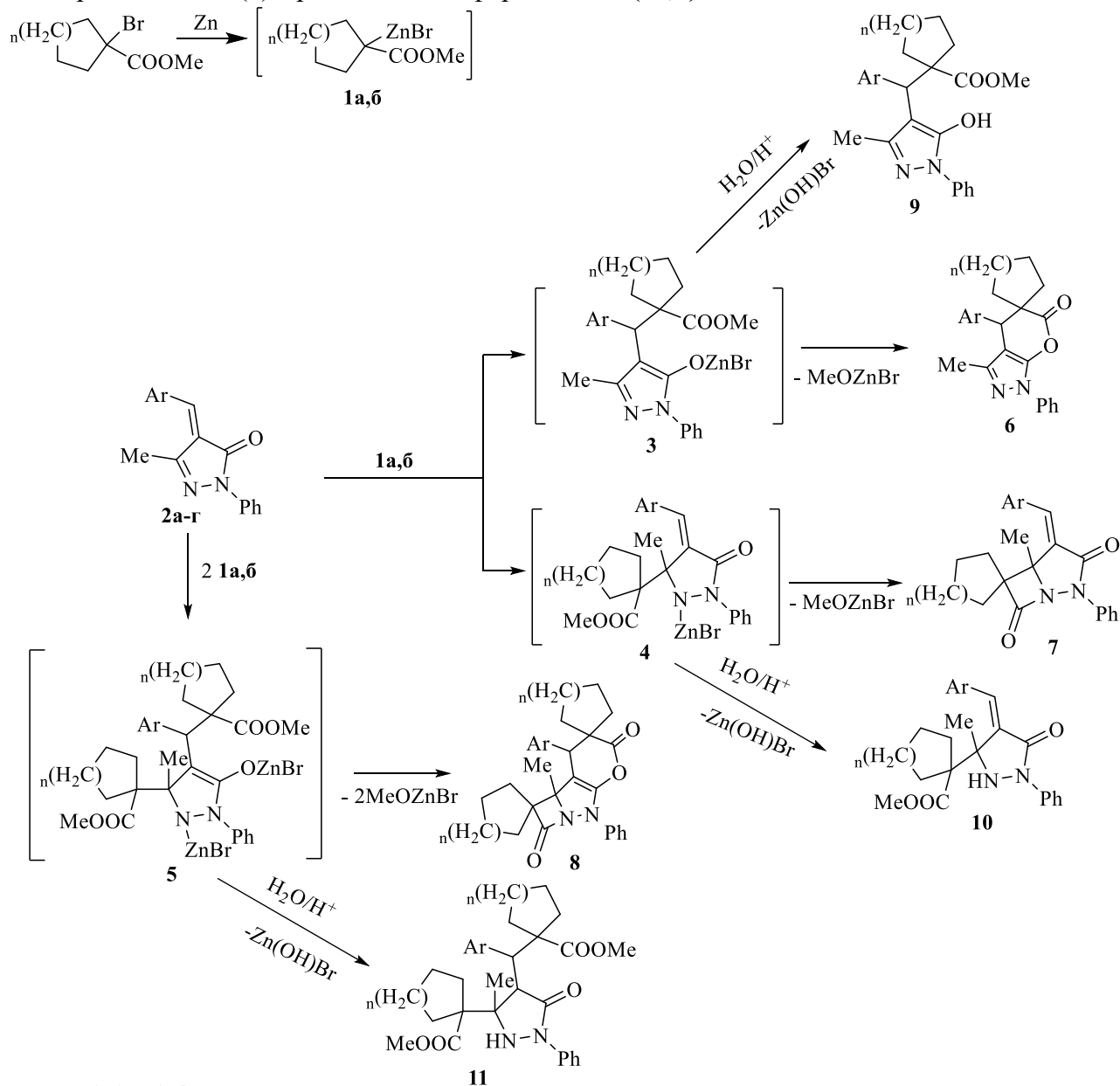


Схема 1. Взаимодействие 4-арилметилен-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-онов с метил 1-бромциклоалканкарбоксилатами и цинком

Данные ИК и ЯМР ¹H и ¹³C позволяют говорить о том, что в результате после гидролиза реакционной массы были выделены метил 1-(арил(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)метил)циклоалкан-1-карбоксилаты **9**.

В то же время данные ИК и ЯМР ¹H и ¹³C продукта взаимодействия соединения (**2a**) с реактивом Реформатского (**1a**) позволяют сделать вывод, что в данном случае выделен 3'-метил-1',4'-дифенил-1',4'-дигидро-6'H-спиро[циклогексан-1,5'-пирано[2,3-с]пиразол]-6'-он **6**.

Таким образом, можно утверждать, что в результате реакции происходит присоединение исключительно по сопряженной системе $C=C-C=O$ и циклизация образующихся продуктов присоединения зависит от заместителя в ароматическом фрагменте. Электронодонорные заместители, вероятно, уменьшают положительный заряд на атоме углерода сложноэфирной группы и не позволяют произойти циклизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Н.Ф. Кириллов, В.В. Щепин / Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 629 – 631.
2. В.В. Щепин, В.С. Мелехин, Н.Ф. Кириллов / Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклобутан- и 1-бромциклогептанкарбоновых кислот и цинка, с основаниями Шиффа // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 11. С. 1637-1639.
3. A. Jarrahpour, E. Ebrahimi / Synthesis of Some New Mono- and Bis-Polycyclic Aromatic Spiro and Bis-Nonspiro- β -Lactams // Molecules, 2010, 15 (1), 515–531.
4. Bari S.S., Bhalla A., Spirocyclic β -Lactams: Synthesis and Biological Evaluation of Novel Heterocycles, Ed. Banik B., in: Heterocyclic Scaffolds I. Topics in Heterocyclic Chemistry, Berlin, Heidelberg, Springer 2010. 22, 49–99.
5. Н.Ф. Кириллов, А.Г. Гаврилов / Взаимодействие замещенных халконов с метиловыми эфирами 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинком // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1189 – 1191.
6. Н.Ф. Кириллов, А.Г. Гаврилов / Взаимодействие реактива Реформатского, полученного из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка, с замещенными халконами // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 7. С. 975 – 976.
7. Н.Ф. Кириллов, Р.Р. Махмудов, А.Г. Гаврилов, Л.Г. Марданова, М.И. Вахрин / Синтез и анальгетическая активность 3,5-диарил-2-оксапиро[5.6]додец-3-ен-1-онов // ХФЖ. 2013. Т. 47. № 1. С. 41-42.

Об авторах

About the authors

Вербицкая Татьяна Дмитриевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, verbitskaya.tatyana2017@yandex.ru

Verbitskaya Tatyana Dmitrievna
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
verbitskaya.tatyana2017@yandex.ru

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068,
г. Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

Nikiforova Elena Aleksandrovna
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, vikro@ya.ru

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068,
г. Пермь, ул. Букирева, 15

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemical sciences, professor
associate professor, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia

**РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛИСТЬЯХ
CIRSIIUM HETEROPHYLLUM**

Воронина Е.В., Касьянов З.В., Ельчищева Ю.Б., Дмитриев М.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Для потенциального лекарственного растения *Cirsium heterophyllum* создана и валидирована методика количественного определения флавоноидов в листьях (дифференциальная спектрофотометрия).

Ключевые слова: *Cirsium heterophyllum*, количественное определение, лютеолин-7-глюкозид, дифференциальная спектрофотометрия, валидация.

**DEVELOPMENT AND VALIDATION OF TECHNIQUE FOR QUANTITATIVE
DETERMINATION OF FLAVONOIDS
CONTENT IN CIRSIIUM HETEROPHYLLUM LEAVES**

Elizaveta V. Voronina, Zakhar V. Kasyanov, Yuliya B. Yelchischeva, Maksim V. Dmitriev
Perm State University, Perm, Russia

The technique for quantitative determination of flavonoids in leaves of potential medicinal plant *Cirsium heterophyllum* (differential spectrophotometry) has been developed and validated.

Key words: *Cirsium heterophyllum*, quantification, luteolin-7-glucoside, differential spectrophotometry, validation.

Помимо синтетических лекарственных препаратов, по-прежнему, на повестке дня стоит вопрос поиска эффективных, мягких средств, с отсутствием побочных эффектов [1].

Бодяк разнолистный (*Cirsium heterophyllum* Hill., Asteraceae) – многолетнее травянистое растение, широко распространенное в Европе, в частности, в Пермском крае, перспективное для углубленного фармакогностического исследования, с целью внедрения в официальную фармацевтическую практику.

В народной медицине настои из трав и листьев бодяка разнолистного применяют при лечении астмы и туберкулеза. Кашицу из свежих листьев (или целых листьев) наносят на ссадины, раны, фурункулы. Высушенные листья растирают в порошок и покрывают гноящиеся раны. Также отмечается, что настой из листьев оказывает противовоспалительное и тонизирующее действие, улучшает работу желудочно-кишечного тракта и печени, а также оказывает седативное действие. Нам кажется, что такое использование должно представлять интерес для детального изучения растения с подходов научной медицины.

Литературные данные о биологической активности экстрактов *Cirsium heterophyllum* указывают на то, что водный экстракт его листьев проявляет кровоостанавливающую активность в эксперименте с цитратной кровью кроликов, сопоставимую с эталонным препаратом этамзилатом, а сухой спиртовой экстракт проявляет противовоспалительную активность на модели острого воспалительного отека, вызванный субподошвенным введением водного раствора каррагинина в заднюю часть лапы крысы. Кроме того, есть данные о ранозаживляющей активности полисахаридов в листьях бодяка: раствор

пектиновых веществ и водорастворимый полисахаридный комплекс при поверхностном нанесении на модель асептической линейной раны кожи крысы, эффект превосходит с эффектом мази календулы и сравним по действию с кремом Бепантен. Несмотря на широкий диапазон биологической активности, эти данные являются предварительными: нет информации об эффектах в длительном эксперименте, связи между количеством биологически активного вещества напрямую и выраженностью эффекта и т.д. [2].

Одними из наиболее активных веществ бодяка разнолистного являются флавоноиды [2, 3]. Для планомерного изучения фармакологической активности, оценки выраженности эффекта необходима оценка извлечений сырья по содержанию основных действующих веществ, для чего требуются разработанная и валидированная методика количественного определения, которая впоследствии войдёт в соответствующую фармакопейную статью.

В настоящей работе использовали образец листьев бодяка разнолистного, заготовленный летом 2019 г. в период массового цветения в окрестностях г. Перми (долина р. Рассоха, ж/д станция «30 км»). Местом сбора растения являлся заливной луг, на котором произрастают такие растения, как чина луговая, хвощ болотный, василёк шероховатый и другие. Сырье было высушено при комнатной температуре, при достаточном проветривании, без прямого воздействия солнечных лучей, хранилось отдельно от других видов сырья.

О преобладающем флавоноидном соединении в сырье сделали вывод по следующим аспектам. По литературным данным (Огурцова, Сюзева, 1974) известно, что бодяк разнолистный накапливает лютеолин-7-глюкозид (цинарозид) [3]. Для подтверждения этих данных изучили 70% спиртовое извлечение сырья с помощью ультра-высокоэффективного жидкостного хроматографа Waters ACQUITY UPLC I Class (США) с тандемным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Соединение, дающее наибольший пик, имеет молярную массу, соответствующую лютеолин-7-глюкозиду, 448 г/моль.

Для создания методики количественного определения использовали метод спектрофотометрии, основанный на способности флавоноидов поглощать монохроматический свет. В основу положен способ определения, изначально предложенный Christ и Müller, доработанный В.Г. Беликовым [4, 5].

При выборе размера частиц сырья мы руководствовались тем, что высокая степень измельчения даёт хороший выход действующих веществ. При измельчении сырья менее 0,5 мм наблюдали комкование опущённых частиц и затруднение их прохождения через сито, вследствие чего взятие навески было необъективным. Размер частиц ≤ 1 мм и $> 0,5$ мм позволяет взять навеску с максимальным выходом действующих веществ.

В результате исследования оптимальных концентраций экстрагента и времени, представленных в таблице 1, было установлено, что наиболее полное экстрагирование происходит при применении 70% этанола в течение 45 минут. Более длительное время экстракции совершенно не целесообразно, так как по нашим наблюдениям идет снижение содержания флавоноидов, что, возможно, связано с химической деструкцией веществ, образованием комплексов и др.

Таблица 1

*Условия экстракции и содержание суммы флавоноидов
в извлечении из листьев бодяка разнолистного*

Условия экстракции	Оптическая плотность	Содержание флавоноидов, %
Выбор экстрагента (спирта этилового), %		
40	0,161	0,61
50	0,169	0,65
60	0,196	0,76
70	0,310	2,39
90	0,304	2,33
Время экстрагирования, мин		
30	0,335	2,60
45	0,341	2,73

Условия экстракции	Оптическая плотность	Содержание флавоноидов, %
60	0,336	2,66
75	0,318	2,51

Аналитическую длину волны подбирали экспериментально, изучая спектры спиртовых извлечений листьев бодяка разнолистного с алюминия хлоридом. Критерием выбора являлся максимум поглощения монохроматического света при конкретной длине волны.

При использовании 2% раствора алюминия хлорида (комплексообразователя) прослеживается батохромный сдвиг максимума поглощения из УФ-области (331 нм) в видимую область спектра с максимумом поглощения при длине волны 396 нм (рисунок 1). Полученные значения позволили нам использовать длину волны $\lambda = 396 \pm 2$ нм в качестве аналитической.

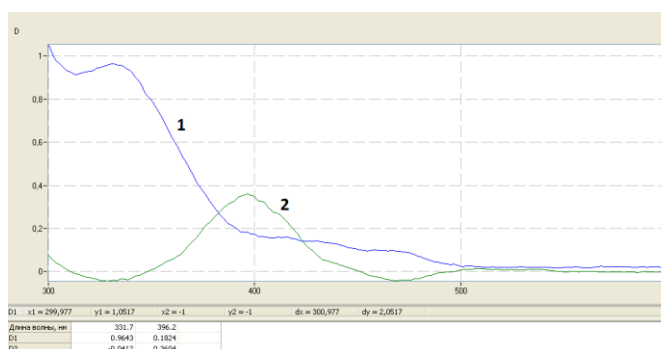


Рис. 1. Спектры спиртового извлечения бодяка разнолистного: 1 – спектр спиртового извлечения, раствор сравнения – экстрагент; 2 – спектр извлечения с $AlCl_3$, раствор сравнения – извлечение без алюминия хлорида

В фармакопейной статье ФС.2.5.0047.15 Чабреца трава сырьё стандартизируется количественного по флавоноидам в пересчете на цинарозид, рабочая длина также 396 нм [6]. Там же определен удельный показатель поглощения комплекса лютеолин-7-глюкозида с алюминия хлоридом при этой длине волны (345). Он был использован в нашей методике.

Для выбора оптимальных условий комплексообразования были изучены такие параметры, как время образования комплекса и соотношение объема извлечения и комплексообразователя. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Определение условий комплексообразования

Условия комплексообразования	Оптическая плотность	Содержание флавоноидов, %
Время образования комплекса, мин		
15	0,245	1,97
30	0,264	2,12
45	0,284	2,28
60	0,285	2,28
75	0,284	2,28
Соотношение полученного извлечения и комплексообразователя		
1:1 (2 мл : 2 мл)	0,305	2,28
1:2 (2 мл : 4 мл)	0,319	2,39
1:3 (2 мл : 6 мл)	0,369	2,76
1:3,5 (2 мл : 7 мл)	0,379	2,84
1:4 (2 мл : 8 мл)	0,379	2,84
1:5 (2 мл : 10 мл)	0,379	2,84

По результатам исследования при соотношении объемов извлечения и комплексообразователя 1:3,5 наблюдали максимальное образование комплекса флавоноидов с алюминия хлоридом, которое сохранялось при дальнейшем увеличении объема хромогенного реактива. Оптимальное время измерения оптической плотности флавоноидов с алюминия хлоридом наступает через 45 минут после его приготовления.

Валидирование методики проводили по характеристикам: специфичность, правильность, линейность, аналитическая область, прецизионность [7, 8].

Методика специфична, потому что выбран способ дифференциальной спектрофотометрии, комплекс с алюминия хлоридом смещает область поглощения в видимую часть спектра, специфичную для флавоноидов.

Определяли линейную зависимость оптической плотности от массы навески, взятой для извлечения. Исследование проводили на одиннадцати образцах (рисунок 2).

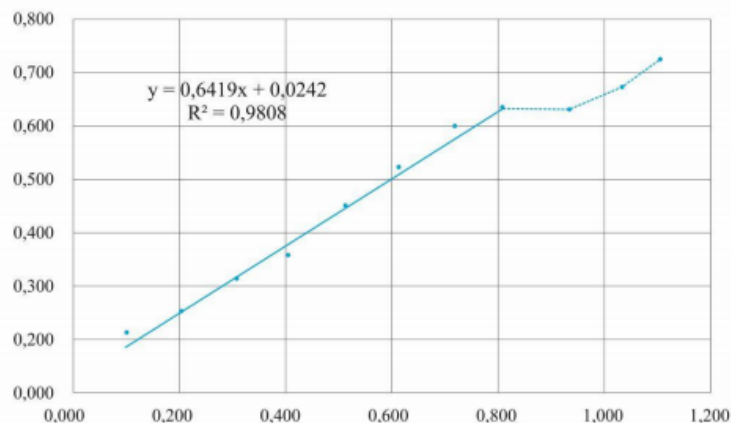


Рис. 2. Градуировочный график для определения флавоноидов с $AlCl_3$
 $\lambda = 396 \text{ нм}; l = 1,0 \text{ см}$

Коэффициент корреляции составил 0,9808, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки и предоставляет возможности использовать данную методику для анализа флавоноидов в указанном диапазоне массы навесок.

При оценке правильности рассматривали результаты изучения линейности валидируемой методики. Свободный член в уравнении линейности, приведенном выше, не отличается от нуля статистически достоверно, следовательно, при применении данной методики будут получены результаты без систематической ошибки.

Аналитическая область варьирует в пределах оптической плотности от 0,1 до 0,6 и массы навесок от 0,1 и 0,8 г.

Проверка повторяемости (сходимости) результатов методики показала, что относительная ошибка определения с достоверной вероятностью 95% составила 2,8% (таблица 3).

Таблица 3

Метрологические характеристики методики количественного определения суммы флавоноидов в листьях бодяка разнолистного

f	\bar{x}	S^2	S	P, %	Δx	$\varepsilon, \%$
9	2,58	0,1027	0,10132	95	0,0724	2,8

Внутрилабораторную прецизионность устанавливали на трёх образцах бодяка разнолистного листьев в трёхкратной повторности. Полученные значения не превышали ошибки единичного определения (таблица 4).

Результаты исследования внутрилабораторной прецизионности

№ образца	Повторность	Содержание флавоноидов, %
1	1	2,58
	2	2,57
	3	2,53
	X _{ср}	2,56
2	1	2,53
	2	2,60
	3	2,66
	X _{ср}	2,60
3	1	2,44
	2	2,53
	3	2,46
	X _{ср}	2,48

Таким образом, валидируемая методика пригодна для стандартизации листьев бодяка разнолистного.

Итак, методика количественного определения флавоноидов в пересчете на лютеолин-7-О-глюкозид имеет следующий вид:

Аналитическую пробу сырья измельчают до величины частиц, проходящих сквозь сито 1 мм. Около 0,5 г (точная навеска) измельченного сырья помещают в колбу со шлифом вместимостью 250 мл. Прибавляют 100 мл этилового спирта 70%. Колбу присоединяют к обратному холодильнику, нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 минут, периодически встряхивая для смывания частиц сырья со стенок. Затем колбу с содержимым охлаждают до комнатной температуры. Извлечение фильтруют через бумажный складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл. При необходимости доводят до метки спиртом 70% и перемешивают (раствор А).

2,0 мл раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 7 мл алюминия хлорида раствора 2% и 1 каплю уксусной кислоты 3%, доводят объем до метки спиртом 95%, перемешивают и оставляют на 45 минут (раствор Б).

Одновременно с этим готовят раствор сравнения. Для этого 2,0 мл раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 1 каплю уксусной кислоты 3%, доводят объем до метки 95%, перемешивают и оставляют на 45 минут (раствор сравнения).

Оптическую плотность раствора Б измеряют через 45 минут на спектрофотометре при длине волны 396 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм, используя раствор сравнения.

Содержание суммы флавоноидов в пересчете на лютеолин-7-О-глюкозид в абсолютно сухом сырье в процентах (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A * 100 * 25 * 100}{A \frac{1\%}{1 \text{ см}} * a * 2,0 * (100 - W)},$$

где А – оптическая плотность раствора Б;

$A \frac{1\%}{1 \text{ см}}$ – удельный показатель поглощения лютеолин-7-О-глюкозид с алюминия хлоридом в спирте 70% при длине волны 396 нм, равный 345;

а – навеска сырья, г;

W – влажность сырья, %.

При апробации методики содержание флавоноидов в извлечении листьев бодяка разнолистного составило в среднем $2,58 \pm 0,07\%$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Гуляев Д.К., Белоногова В.Д., Мащенко П.С. Разработка методики определения содержания гидроксикоричных кислот в корнях ели обыкновенной // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2019. № 2. С. 80-84.
2. Иванова Е.М., Воронина Е.В., Медведева С.А., Касьянов З.В. *Cirsium heterophyllum* – перспективное лекарственное растение // Органическая химия для агропрома и медицины: мат-лы всеросс. науч. конф. с междунар. уч. / отв. за вып. Н.А. Третьяков; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2020. С. 56-58.
3. Ogurtsova L.N., Syuzeva Z.F. Flavonoids of *Cirsium heterophyllum* // Chemistry of Natural Compounds. 1974. Vol. 10, iss. 1. P. 90.
4. Pełkal A., Pyrzynska K. Evaluation of Aluminium Complexation Reaction for Flavonoid Content Assay // Food Analytical Methods. 2014. Vol. 7. P. 1776–1782.
5. Беликов В.Г., Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. 1970. №1. С. 66-72.
6. ФС.2.5.0047.15 Чабреца трава. Фармакопея.рф. URL: <https://pharmacopoeia.ru/fs-2-5-0047-15-chabretsa-trava/> (дата обращения 10.04.2021).
7. ОФС.1.1.0012.15 Валидация аналитических методик. Фармакопея.рф. URL: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-1-0012-15-validatsiya-analiticheskikh-metodik/> (дата обращения 15.04.2021).
8. ОФС.1.1.0013.15 Статистическая обработка результатов эксперимента. Фармакопея.рф. URL: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-1-0013-15-statisticheskaya-obrabotka-rezultatov-eksperimenta/> (дата обращения 15.04.2021).

Об авторах

About the authors

Воронина Елизавета Валерьевна
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, sossiskina@gmail.com

Elizaveta Valerievna Voronina
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, sossiskina@gmail.com

Касьянов Захар Вячеславович
кандидат фармацевтических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
zaharyuga@gmail.com

Zakhar Vyacheslavovich Kasyanov
candidate of pharmaceutical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, zaharyuga@gmail.com

Ельчищева Юлия Борисовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

Yulia Borisovna Yelchischeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, analitik1973@mail.ru

Дмитриев Максим Викторович
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, maxperm@yandex.ru

Maksim Viktorovich Dmitriev
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, maxperm@yandex.ru

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКОСШИТОГО АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА

Двойников Д.С., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

Описывается лабораторный способ получения редкосшитых акриловых полимеров с применением различных сшивающих агентов. Представлены результаты испытаний свойств продукта методами ЯМР, электронной микроскопии и вискозиметрии.

Ключевые слова: акриловая кислота, карбопол, карбомер, полимер, пентаэритрит.

SYNTHESIS OF A RARE CROSSLINKED ACRYLIC ACID COPOLYMER

Dmitrii S. Dvoynikov, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh

Perm State University, Perm, Russia

The article describes a laboratory method of preparation of a rare-crosslinked acrylic acid copolymer. Products obtained according to method are tested with the help of NMR and viscometry of 1% water solution. Particles microphotographs are presented.

Key words: carbopol, carbomer, synthesis, acrylic acid, pentaerithritol.

В последние десятилетия в различных областях промышленности стали широко применяться редкосшитые акриловые полимеры (РАП). Большой интерес к РАП обусловлен ценными свойствами их гелей, например, высокой вязкостью при низких концентрациях (менее 1%). Данные полимеры активно применяются при производстве загустителей для фармацевтической, косметической, а также нефтехимической промышленности и высоко ценятся за свои потребительские свойства.

Из литературных данных [1-6] известно, что получение акриловых сополимеров, обладающих высокими потребительскими характеристиками, требует присутствия в реакционной массе сшивающих агентов. Для сшивки могут быть применены полиаллиловые эфиры пентаэритрита (ПАПЭ), полиаллиловые эфиры сахарозы, ди- и триакрилаты прочих многоатомных спиртов. Также по данным патентной литературы определены оптимальные параметры проведения синтезов: температура 70-90°C, продувка аргоном, интенсивное перемешивание, время синтеза от 2-8 часов до полной конверсии мономера.

Схема полимеризации и сшивания на примере пентаэритрит-полиакрилата (PE-PA) в представлена на схеме 1:

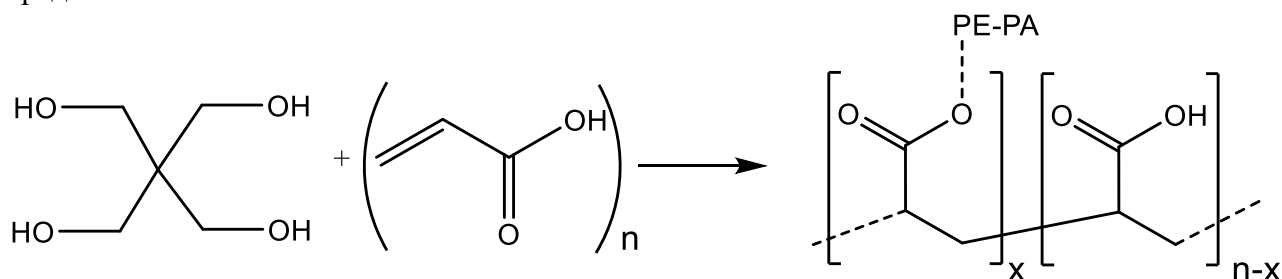


Схема 1. Полимеризация и сшивание цепей пентаэритритом.

В ходе работы проведены синтезы с различными сшивающими агентами и растворителями по следующей методике:

Синтез проводился в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной обратным холодильником, верхнеприводной мешалкой и трубкой подачи инертного газа при температуре 70°C и при постоянной продувке аргоном. В качестве исходной мономерной смеси использовалась акриловая кислота с добавлением бутандиол диакрилата и этиленгликоль диакрилата в качестве сшивающих агентов. В качестве инициатора применялась перекись бензоила. В качестве растворителя применялись метиленхлорид, этилацетат и толуол.

Экспериментально подтверждаются литературные данные [3], что в этилацетате реакция протекает активнее, признаки полимеризации наблюдаются в течение двух минут после загрузки реакционной смеси.

Также по результатам работы установлено, что наиболее подходящим растворителем из исследованных является этилацетат. Данный растворитель позволяет проводить синтез при минимальной температуре, необходимой для формирования полиэфиров пентаэритрита 70 С, при этом обеспечивается минимальная токсичность продукта. Применение метиленхлорида в данном процессе требует поиска селективного катализатора для низкотемпературного синтеза эфиров пентаэритрита вследствие того, что температура кипения растворителя ниже температур, необходимых для инициации процесса с помощью перекиси бензоила.

Полученные образцы были описаны с помощью ЯМР спектроскопии, данные ¹H ЯМР спектров представлены ниже:

РА-1: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 12.07, 2.43, 2.17, 1.71, 1.46, 1.36.

РА-2: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 12.08, 2.17, 1.70, 1.46, 1.27.

Данные ¹H ЯМР коммерчески доступного аналога:

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 12.07, 2.43, 2.17, 1.71, 1.46, 1.36.

Проведено исследование вязкости 1% водных растворов полученных образцов на приборе Reotest 2, результаты представлены в таблице 1, в качестве объекта сравнения взят коммерческий аналог RW.

Таблица 1.

Таблица вязкостей полученной линейки продуктов

№	Вещество (шифр)	Вязкость 1% геля, Пз, 20°C	№	Вещество (шифр)	Вязкость 1% геля, Пз, 20°C
1	РА-1	2,15	4	0502	3,34
2	РА-2	0,78	5	0503	3,63
3	A-pol_1	1,32	6	RW	4,64

Получены микрофотографии полученного образца и коммерческого аналога на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, представлены на рисунке 1.

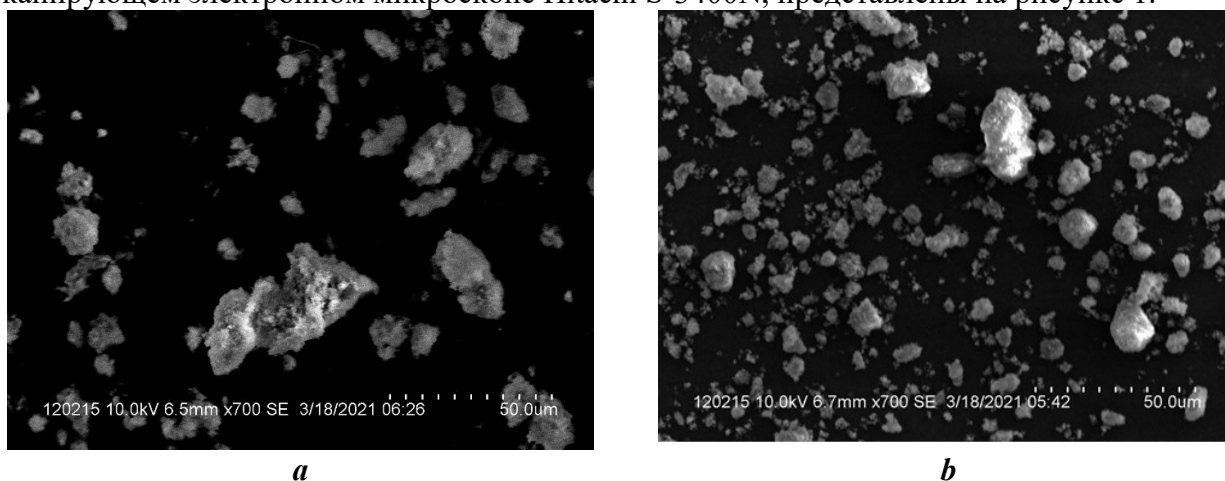


Рис. 1. Микрофотографии: **a)** полученного продукта, **b)** – коммерческий аналог

В ходе проделанной работы получены образцы, аналогичные по своим свойствам (вязкость, структура зерен, данные ¹H ЯМР спектроскопии по составу) с коммерческими продуктами, представленными на рынке. В дальнейшем необходима оптимизация процесса и отработка одностадийной легкомасштабируемой технологии получения РАП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор № 16134ГУ/2020 от 24.12.2020.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Bresciani Angelo Crosslinked polyacrylic acids having low solvent residue, a process for the preparation and the use thereof as thickening agents [Патент] : 5342911. - US, 25 August 1993 г..
2. Louis Cohen Avon Lake Solvent Polymerization Of Carboxyl Containing Monomers [Патент] : 4267103. - US, 1978 г..
3. Nematy. M Khorasani M., Alipourian G.R. Long Chain Acrylic Comonomer and Thickening Properties of Carbomers [Отчет]. - Tehran : Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2014.
4. Schaltzer Robert K. Polymerization Of Carboxylic Acid And Alkyl Acrylate Esters In Chlorofluoroethane [Патент] : 3915921. - Us, 11 March 1975 г..
5. Stead Stanley G. Mixtures And Concentrates For The Preparation Of Polymers [Патент] : 5496891. - Us, 11 March 1992 Г..
6. Westerman Ira John Water Absorbent Polymers Comprising Unsaturated Carboxylic Acid, Acrylic Ester Containing Alkyl Group 10-30 Carbon Atoms, And Another Acrylcester Containing Alkyl Group 2-8 Carbon Atoms [Патент] : 4062817. - Us, 1977.
7. Райхенбах-Клинке Роланд Пфойффер Томас (DE), Шмидт Кати (CN), Островски Томас, Ляйрер Райнхольд Й., Фогель Юлия, Фридрих Штефан, Гэберляйн Петер, Орлеанс Андреа, Шубек Манфред, Гуцманн Маркус, Реш Маркус, Ланглотц Бьерн (DE) Водорастворимый Гидрофобно-Ассоциирующий Сополимер [Патент] : 02043В1. - EP, 2016 г.

Об авторах

About the authors

Двойников Дмитрий Сергеевич
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, dima.dv31@gmail.com

Dmitrii Sergeevich Dvoynikov
MSc undergraduate, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
dima.dv31@gmail.com

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

Ivan Gennad'evich Mokrushin
PhD, docent, Chair of organic chemistry
614068, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskih@yandex.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
MSc, Assistant, Chair of inorganic chemistry,
614068, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, krasnovskih@yandex.ru

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРИМЕНЕНИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Дьяченко Г.В., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описываются возможные пути исследования катионных полиэлектролитов, широко применяемых в очистке сточных вод и в бумажном производстве, с помощью инструментальных методов анализа, определен качественный состав полимерных продуктов. Показано, что модификаторы, входящие в состав полиэлектролитных композиций, а также возможные выделяющиеся в ходе термодеструкции вещества могут представлять экологическую опасность. Необходимо исследование возможного влияния компонентов полиэлектролитных составов на окружающую среду с целью разработки путей снижения антропогенного воздействия.

Ключевые слова: полиэлектролиты, поликонденсация, полиамин, эпихлоргидрин, синхронный термический анализ

ENVIRONMENTAL ASPECT OF APPLICATION OF CATION POLYELECTROLYTES

Georgij V. D'jachenko, Ivan G. Mokrushin, Marina P. Krasnovskikh

Perm State University, Perm, Russia

Possible ways of studying cationic polyelectrolytes, which are widely used in wastewater treatment and paper production, are described. Qualitative composition of polymer products using instrumental methods of analysis is determined. It is shown that modifiers included in the composition of polyelectrolyte compositions, as well as possible substances released during thermal destruction, can pose an environmental hazard. It is necessary to study the possible impact of the components of polyelectrolyte compositions on the environment in order to develop ways to reduce anthropogenic impact.

Key words: polyelectrolytes, polycondensation, polyamine, epichlorohydrin, synchronous thermal analysis

В настоящее время бумажная масса представляет собой неоднородную коллоидную систему, содержащую в себе частицы волокна, существенно отличающиеся друг от друга по размерам. При этом относительно крупные частицы успешно флокулируются высокомолекулярными полимерами, например, полиакриламидами, то мелкая фракция, как правило, этими реагентами связывается менее эффективно и накапливается в потоке, что ведет к ряду негативных последствий. В настоящее время для очистки воды от мелкой фракции используются разнообразные реагенты, в т.ч. катионные полиэлектролиты [1].

Полиэлектролиты – особый класс полифункциональных высокомолекулярных органических соединений, обладающих повышенной молекулярной массой, значительными геометрическими размерами макромолекул, отрицательной или положительной ионизацией, удобными технологическими свойствами.

Высокомолекулярные катионные флокулянты, при их взаимодействии с частицами бумажной массы, способствуют высвобождению связанной влаги, что позволяет:

значительно увеличить влагоотдачу в течение процессов фильтрации на сетчатой ленте, снизить затраты энергии на стадии сушки бумаги, уменьшить концентрации взвешенных веществ в оборотной воде, образующейся на стадии фильтрации бумажной массы, улучшить качество производимого бумажного листа. Кроме использования в процессе изготовления бумаги, этот флокулянт применяется: в процессах обезвоживания осадка на ленточных фильтрах, винтовых прессах, центрифугах-декантерах, в процессах напорной флотации, а также в операции сгущения осадка. За год каждое предприятие потребляет до тонны такого полиэлектролита. Таким образом, полиэлектролит оказывается включен не только в структуру отходов целлюлозно-бумажных предприятий - флотошамов, но и в состав целевых продуктов – картона и бумаги. Флотошамы рекомендуется сжигать или вывозить на полигоны ТБО, однако они могут быть просто сброшены со сточными водами после предварительной очистки [2].

Известно, что полиэлектролиты в основном являются синтетическими органическими веществами, в природе существует огромное разнообразие таких веществ, некоторые из них поступают в продажу после химической обработки с целью улучшения их свойств. К катионным полиэлектролитам относятся полиамины или четвертичные амины.

Полиамины представляют собой аминокондесаты из коротких цепей хлоросодержащих соединений, образующих поперечные связи. Проще всего представить продукты конденсации из этилендиамина и дихлорэтана.

Вместо этилендиамина могут применяться олигомеры типа диэтилентриамины; триэтилтетрамина и их наивысшие гомологи, а также аммиак. Также образование полимерной сетки полиаминов можно осуществлять на основе полиамидаминов до полимолекулярных конденсатов с помощью бифункциональных связей, например, с эпихлоргидрином [3].

В настоящее время на рынке присутствует ряд органических катионных полимеров с высокой плотностью заряда, применяемых на бумажных производствах в качестве фиксаторов анионных загрязнений. При этом, специализированные исследования возможной экологической нагрузки применяемых полиэлектролитов на окружающую среду на всех этапах технологического цикла не проводились.

Представляет интерес поиск и изучение способов получения данных соединений, установления их состава и структуры, определение термического поведения и описание процессов деструкции.

Для реализации цели были исследованы коммерческие продукты с помощью инструментальных методов [4]:

синхронный термический анализ;

элементный анализ;

ЯМР-спектроскопия;

исследование образца на пиролитическом газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором.

Например, по результатам синхронного термического анализа совмещенным с масс-спектрометрическим детектором количество летучих компонентов образца составляет 73-75%, включая воду и эпихлоргидрин, рисунок 1.

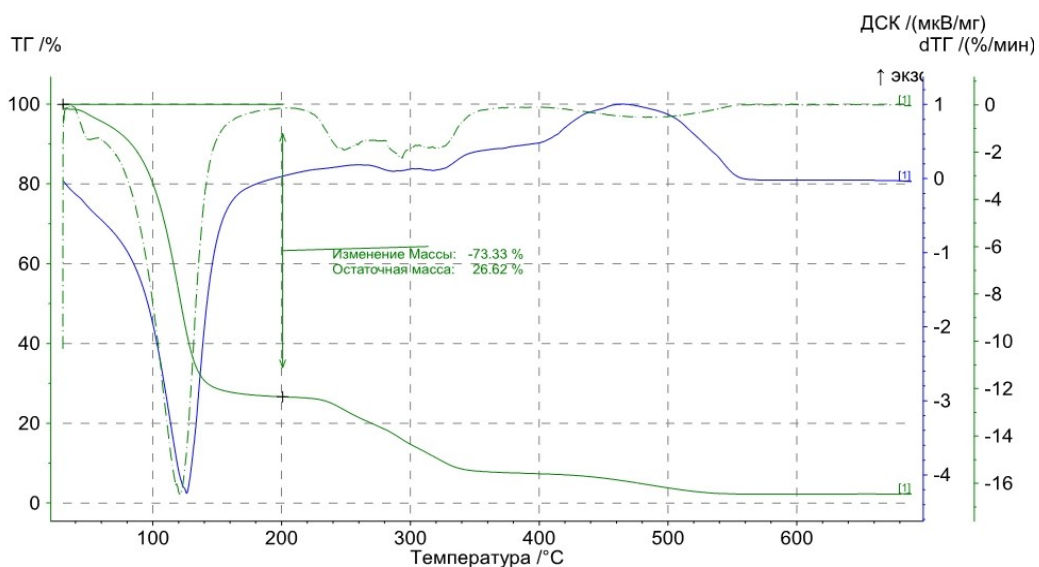


Рис. 1. Термограмма коммерческого образца катионного полиэлектролита

ЯМР-спектр одного из исследованных образцов, содержащих третичные и четвертичные структуры с атомом азота приведен на рисунке 2.

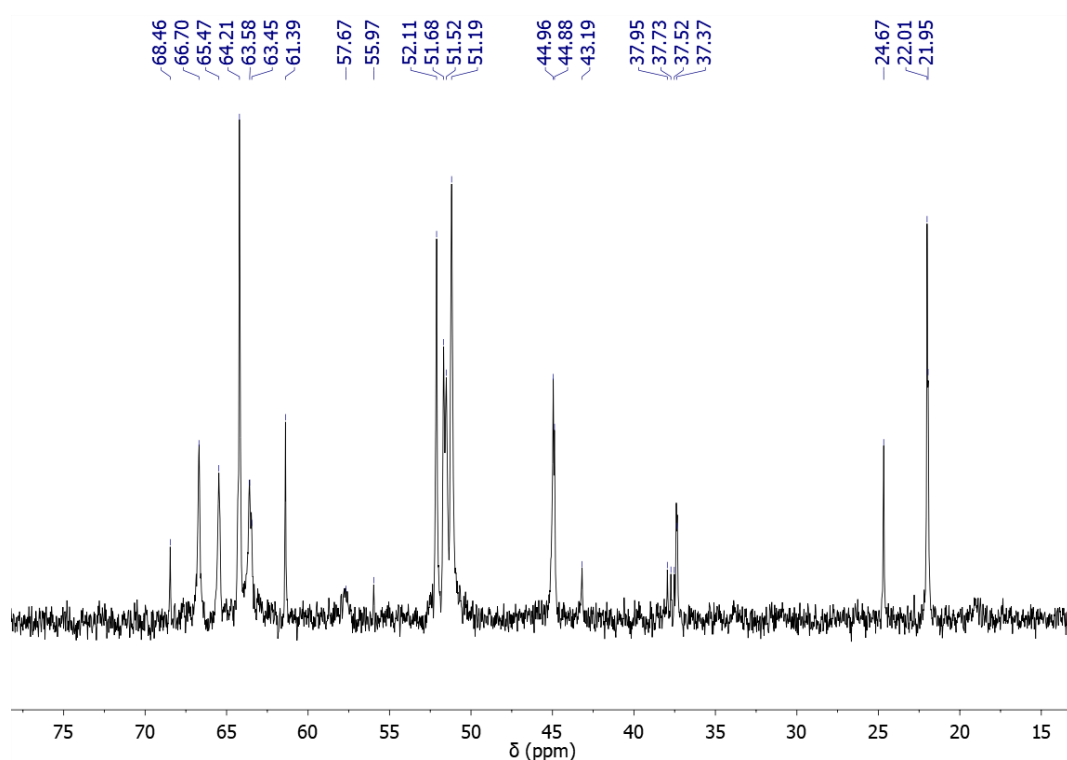


Рис. 2. ЯМР ^{13}C спектр коммерческого образца катионного полиэлектролита

Также с помощью пиролитической газовой хроматографии, осуществляемой с масс-спектрометрическим детектором найдено более ста образующихся при пиролизе веществ, в том числе осколки модификаторов, применяемых при поликонденсации – пиридина и его гомологов, рисунок 3.

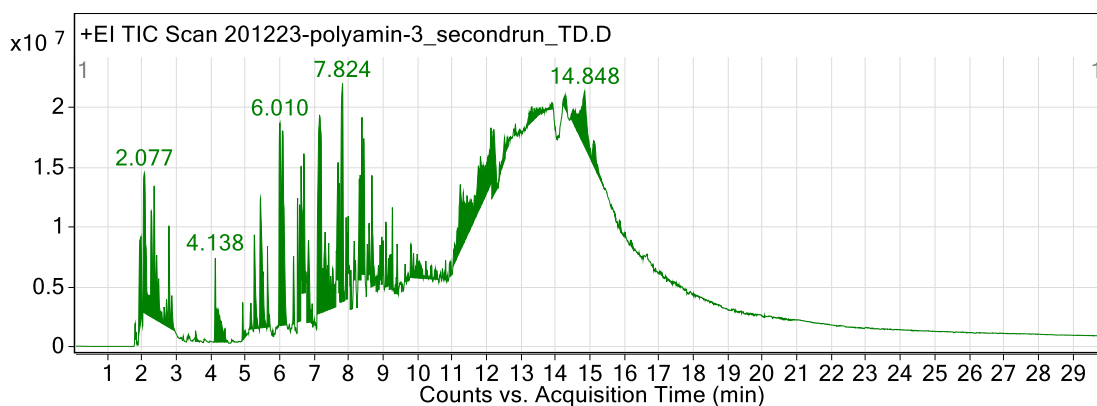


Рис. 3. Хроматограмма продуктов пиролиза коммерческого образца катионного полиэлектролита

Таким образом, установлен качественный состав полимерных продуктов, применяемых в бумажном производстве. Установлены применяемые модификаторы. Также проведен анализ научной и патентной литературы, изучены пути возможного синтеза полиэлектролитов [5]. Необходимо исследование возможного влияния компонентов полиэлектролитных составов на окружающую среду с целью разработки путей снижения антропогенного воздействия.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список:

1. Гандурина Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов. Монография. М.: «Дар/водгео» 2007. - 198 с.
2. Кряжев А. М., Фрундина Е. А. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона // Энциклопедия технологий. Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности промышленных технологий. – 2019. – С. 562-646.
3. Мамедов Б.А., Ахмедова Р.А., Асланова Э.Т., Машаева С.С., Гурбанов М.Ш. Исследование реакции взаимодействия олиго-4-аминофенола с эпихлоргидрином // Kimya Problemleri. 2015. №1. С. 9-16.
4. Медхитов Д. Р., Шоде Л. Г., Цейтлин Г. М. Анализ состава продуктов конденсации 4,4'-изопропилиденбисфенола и эпихлоргидрина // ВМС. Серия А. 1996. №9. С. 1475-1479.
5. Расулев З. Г., Рысаев У. Ш., Вахитов Х. С., Адаменко А. А., Расулев Т. З., Загидуллин Р. Н. Организация производства диметиламиноэпихлоргидриновой смолы // Баш. хим. ж.. 2006. № 3. С. 48-50.

Об авторах

Дьяченко Георгий Викторович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, victor.ptolemaeus@gmail.com

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068,
г. Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskikh@yandex.ru

About the authors

Georgij Viktorovich Djachenko
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
victor.ptolemaeus@gmail.com

Ivan Gennadevich Mokrushin
PhD, docent, Chair of organic chemistry
614068, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, mig@psu.ru

Marina Pavlovna Krasnovskikh
MSc, Assistant, Chair of inorganic chemistry,
614068, Perm State University, 15, Bukireva,
Perm, Russia, krasnovskikh@yandex.ru

**НОВЫЕ ХРОМОФОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ
2-ХЛОРИМИДАЗО[1,2-А]ПИРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ:
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Ермолов Д. А.¹, Чухланцева А.Н.^{1,2}, 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

Получены хромофоры, включающие 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент, и другие электроноакцепторные фрагменты, содержащие цианогруппы. Исследованы их оптические свойства, сдвиги Стокса ($\Delta\lambda$) и ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) вычислены по данным спектров поглощения и испускания.

Ключевые слова: 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин, хромофор, малонодинитрил, конденсация Кневенагеля

**NEW CHROMOPHORS CONTAINING
2-CHLORIMIDAZO[1,2-A]PYRIDINE FRAGMENT:
SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES**

Denis A. Ermolov¹, Anna N. Chukhlantseva^{1,2}, 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 report on the preparation of new chromophores, including 2-chloroimidazo[1,2-a]pyridine and some other electron-withdrawing fragments, which include cyano groups. Their optical properties were studied; the Stokes shifts ($\Delta\lambda$) and the bandgap values (E_g^{opt}) were calculated on the basis of the absorption and emission spectra data.

Key words: 2-chloroimidazo[1,2-a]pyridine, chromophore, malonodinitrile, Knoevenagel condensation

Материалы, созданные на основе соединений, включающих в свой состав терминальные сильные электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) фрагменты, очень интересны с точки зрения их возможного использования в органической электронике. Такие материалы способны проявлять как дырочную, так и электронную проводимость, то есть обладают электрохимической амфотерностью. Введением в структуру молекулы соединения различных донорных и акцепторных фрагментов можно варьировать значения НОМО/LUMO уровней, и, как результат – ширину энергетической щели. Имидазо[1,2-а]пиридин (1-азаиндолизин) может служить новой перспективной донорной единицей в хромофорах для нелинейно-оптических материалов, поскольку отличительной особенностью производных индолизина является значительный π -заряд на атомах углерода C¹ и C³ [1].

Для того, чтобы создать 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент, вначале 2-аминопиридин обрабатывали хлоруксусной кислотой, в результате получали 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил)уксусной кислоту **1**, дальнейшая циклизация которой под действием хлорокиси фосфора приводила к получению 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина **2** [2].

Формилированием соединения **2** в условиях реакции Вильсмейере-Хаака с хорошим выходом получали альдегид **3** (схема 1).

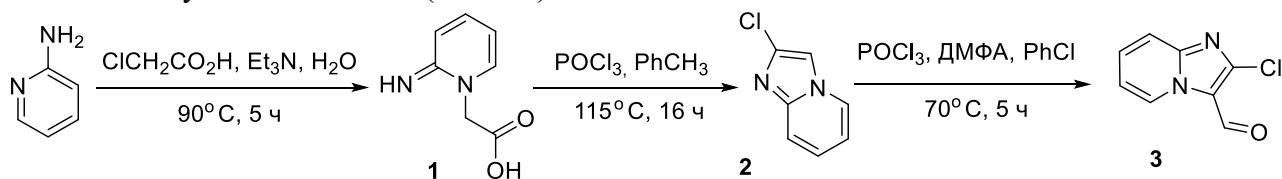


Схема 1.

В качестве акцепторов нами были выбраны 1,5,5-триметил-3-дицианометилиденциклогексен **4** и 1,3-бис(дицианометилиден)индан **5**, поскольку красители на их основе являются типичными хромофорами, которые чаще всего имеют яркую окраску от оранжевого до фиолетового цветов с высокой интенсивностью поглощения. Конденсацией малонодинитрила с изофороном получено соединение **4** (схема 2), такая же конденсация малонодинитрила с индан-1,3-дионом приводит к образованию соединения **5** (схема 3) [3]. Индан-1,3-дион синтезирован сложноэфирной конденсацией диметилфталата и этилацетата (схема 3) [4].

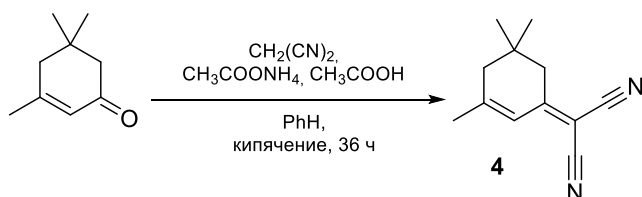


Схема 2.

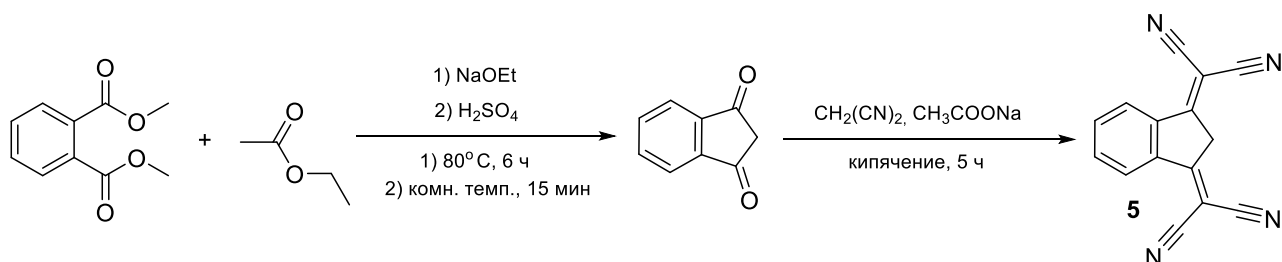


Схема 3.

Далее, конденсацией Кневенагеля [5] 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **3** с 1,5,5-триметил-3-дицианометилиденциклогексеном **4** и 1,3-бис(дицианометилиден)инденом **5** в среде этанола с использованием пиперидина в качестве катализатора [1] получены хромофоры **6** и **7** соответственно (схема 4).

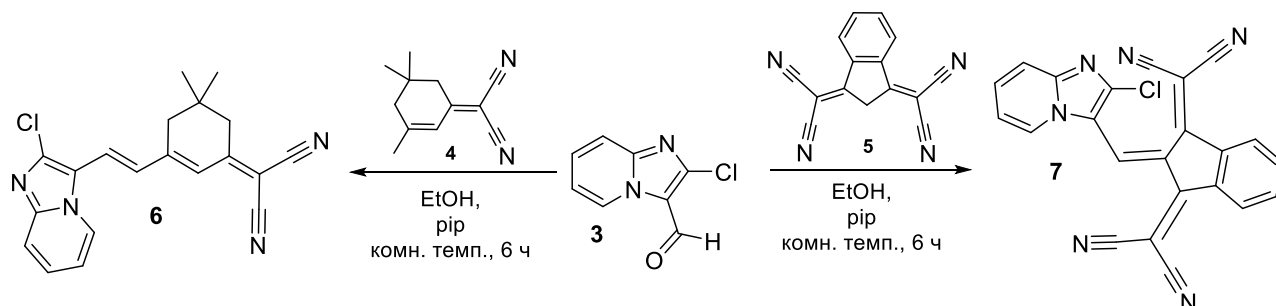


Схема 4.

В ходе работы изучены спектральные характеристики полученных соединений, некоторых из них представлены в таблице 1. Чётко видно, что при переходе от соединения **6** к хромофору **7** наблюдается смещение красной границы начала поглощения (λ_{onset}) и длинноволнового максимума в длинноволновую область спектра практически на 100 нм

(Рис. 1), что происходит вследствие увеличения электроотрицательности акцепторного фрагмента за счет появления в структуре двух дополнительных циано-групп.

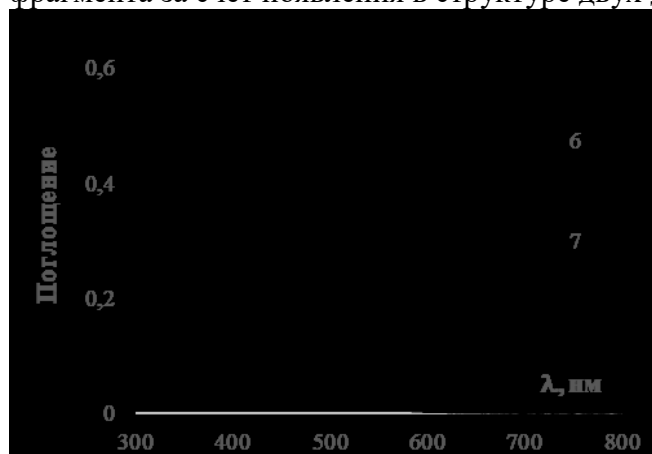


Таблица 1.

Оптические характеристики соединений 6, 7

	6	7
$\lambda_{\max}^{\text{abs}}, \text{нм}$	452	367, 544, 580, 629
$\epsilon_{\max}, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	11720	12420
$\lambda_{\text{onset}}, \text{нм}$	587	679
$\lambda_{\max}^{\text{em}}, \text{нм}$	590	639
$\Delta\lambda, \text{нм}$	138	10
$E_g^{\text{opt}}, \text{эВ}$	2.11	1.83

Рис. 1. Спектры поглощения хромофоров 6 (сплошная линия) и 7 (пунктирная); $C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, ацетон.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проект № 19-43-590014 урал_a)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Kalinin A. A., Yusupova G. G., Burganov T. I., Dudkina, Y. B., Islamova, L. N., Levitskaya, A. I., Balakina, M. Y. Isomeric indolizine-based π -expanded push-pull NLO-chromophores // Synthesis and comparative study. Journal of Molecular Structure. 2018. Vol. 1156. P. 74–82.
2. Maxwell, B. D., Boye O. G., Ohta K. The ^{14}C , ^{13}C and ^{15}N syntheses of MON 37500, a sulfonylurea wheat herbicide // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. 2005. Vol. 48. Iss. 6. P. 397–406.
3. Kwon S.-J., Kwon O.-P., Seo J.-I., Jazbinsek M., Mutter L., Gramlich V., Günter P. (). Highly Nonlinear Optical Configurationally Locked Triene Crystals Based on 3,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-one // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. Vol. 112. Iss. 21. P. 7846–7852.
4. Bello K. A., Cheng L., Griffiths J. Near-infrared absorbing methine dyes based on dicyanovinyl derivatives of indane-1,3-dione // Journal of the Chemical Society. 1987. Vol. 2. Iss. 6. P. 815.
5. Raimundo J.-M., Blanchard P., Gallego-Planas N., Mercier N., Ledoux-Rak I., Hierle R., Roncali J. Design and Synthesis of Push-Pull Chromophores for Second-Order Nonlinear Optics Derived from Rigidified Thiophene-Based π -Conjugating Spacers. The Journal of Organic Chemistry. 2002. Vol. 67. Iss.1. P. 205–218.

Об авторах

About the authors

Ермолов Денис Артемович
студент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, www.lee.ru@mail.ru

Denis Artyomovich Ermolov
student, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, www.lee.ru@mail.ru

Чухланцева Анна Николаевна
аспирант, Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии

Anna Nikolaevna Chukhlantseva
graduate student, 614013, Institute of Technical
Chemistry of Ural Branch of the RAS, 3, Acad.

наук, 614013, г. Пермь, ул. Академика
Королева, 3, ассистент, Пермский
государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
ignashevich.anna@mail.ru

Korolev St. 3, Perm, Russia, assistant, 614068,
Perm State University, 15, Bukireva, Perm,
Russia, ignashevich.anna@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, shkelvik@gmail.com

Elena Viktorovna Shklyaeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, shkelvik@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, 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, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia; Head Scientist
Researcher, Institute of Technical Chemistry,
RAS, acad. Koroljev St. 3, Perm, Russia,
gabashev@psu.ru

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОБРАЗЦОВ ЭВКАЛИПТА ЛИСТЬЕВ МАСЛА ЭФИРНОГО, РЕАЛИЗУЕМЫХ ЧЕРЕЗ АПТЕЧНУЮ СЕТЬ

Касьянов З.В.¹, Люст Е.Н.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия

Проанализирован ряд аптечных образцов эфирного масла листьев эвкалипта в соответствии с требованиями фармакопейной статьи. Дано заключение о качестве образцов.

Ключевые слова: эфирное масло эвкалипта, оценка качества, аптечный ассортимент.

QUALITY ESTIMATION OF PHARMACY SAMPLES OF EUCALYPTUS LEAVES ESSENTIAL OIL

Zakhar V. Kasyanov¹, Elena N. Lyust²

¹Perm State University, Perm, Russia

²Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, Russia

Some pharmacy samples of eucalyptus leaves essential oil were analyzed in accordance with the requirements of the Pharmacopoeia Monograph. A conclusion on the quality of the samples is given.

Key words: eucalyptus essential oil, quality assessment, pharmacy assortment.

В последние годы ассортимент некоторых аптечных предприятий значительно пополнился эфирными маслами, хотя официально зарегистрированными в качестве лекарственных средств (ЛС) из них в России насчитывается не более десятка. В готовых ЛС, зарегистрированных в России, используются эфирные масла около 15 видов растений. В то же время получают около 70 эфирных масел, большая часть которых используется в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности. Основное предназначение эфирных масел, реализуемых через аптеки, – ароматерапия [1].

Согласно общей фармакопейной статье ОФС.1.5.2.0001.15 Эфирные масла (ОФС) – это продукты растительного происхождения, являющиеся многокомпонентными смесями летучих душистых веществ и относящиеся к различным классам органических соединений [2]. Эфирные масла могут быть получены перегонкой с водяным паром, холодным прессованием, экстракцией и другими способами. В то же время, для увеличения объема, снижения себестоимости, продления срока годности имеет место быть фальсификация, т.е. изменения состава натурального эфирного масла с корыстной целью путем подмешивания различных добавок и частичного извлечения наиболее ценных компонентов эфирного масла при сохранении видимости товарного качества продукта. В частности, известно, что в качестве продуктов фальсификации могут быть использованы синтетические добавки, так называемые скипидарные фракции некоторых эфирных масел, более дешевые эфирные масла, а также очищенный керосин, жирные растительные и даже минеральные масла [3]. В связи с несовершенностью нормативной базы на фармацевтический рынок поступают косметические эфирные масла с различным составом и различного качества, которое контролируется только производителем. Компоненты аптечных эфирных масел,

добавленные извне и нерегламентируемые нормативным документом, могут представлять потенциальную опасность для здоровья потребителя:

Эфирное масло листьев эвкалипта – популярное средство, которое используется в комплексном лечении инфекционно-воспалительных заболеваний глотки и верхних дыхательных путей. Кроме того, показано, что после нахождения в атмосфере эфирного масла листьев эвкалипта происходит достоверное и выраженное улучшение общего состояния, самочувствия, настроения, работоспособности, бодрости, внимательности, снижение напряженности [4].

В настоящее время в Государственной Фармакопее РФ XIV издания опубликована фармакопейная статья ФС.2.4.0002.18 Эвкалипта листьев масло эфирное (ФС). Кроме этого ОФС указывает на недопустимые примеси: спирт этиловый, жирные и минеральные масла [2]. Производители эфирного масла эвкалипта, представленного в аптеке, выпускают свою продукцию по ТУ (Техническим условиям): документам, недоступным широкому кругу лиц.

Объектами исследования (рисунок 1) служили различные промышленные образцы эфирного масла эвкалипта листьев, приобретенные в аптеках Перми. Все изготовлены по ТУ, на этикетках указано «эфирное масло 100%»: 1 – Доктор Шустер ООО «Спецмазь» (п. Нахабино, Московская область); 2 – ООО «СиНаМ» (г.Новосибирск); 3 – ООО «Миролла Лаб» (п.г.т. Кузмоловский, Ленинградская область); 4 – ООО «Олеос» (г. Подольск, Московская область); 5 – ООО «ПК Аспера» (г. Москва). Образцы проанализированы на соответствие требованиям ФС.



Рис. 1. Объекты исследования

Согласно проведенному исследованию все образцы представляют собой легко подвижные прозрачные жидкости от бесцветного до светло-желтого цвета, с характерным эвкалиптовым запахом.

Образцы – подлинные, поскольку на хроматографии в тонком слое сорбента со стандартом имеют зону адсорбции 1,8-цинеола (схема 1).

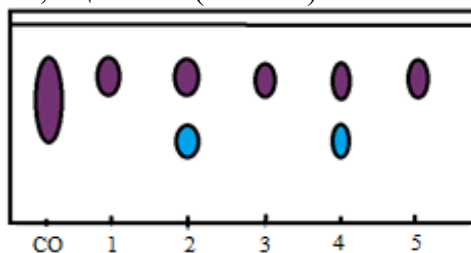


Схема 1.

Плотность всех образцов превышает нормы, указанные в ФС.

В тесте «Растворимость» 1 мл образца должен растворяться в не более чем 5 мл 70% спирта этилового – ни один образец не соответствует этому требованию.

Показатель преломления должен находится в пределах от 1,458 до 1,470, выяснено, что требованию ФС по этому показателю удовлетворил только образец под номером 2.

Все образцы не содержат примеси спирта этилового.

Образец под номером 3 показал наличие примеси жирного и минерального масел.

Хроматографический профиль эфирного масла эвкалипта, согласно рекомендациям ФС, оценивали методом газовой хроматографии со стандартами (α -пиненом, β -пиненом, лимоненом, α -феландреном, 1,8-цинеолом и камфорой) на приборе Agilent 7890 с квадрупольным масспектрометром 5975С, использовали капиллярную колонку с полиэтиленгликолевой стационарной фазой в режиме линейного программирования температуры. Расчет содержания каждого компонента определяли по методу внутренней нормализации. Результаты проведенного исследования представлены в таблице.

Таблица.

Содержание терпенов в исследуемых образцах эвкалипта листьев масла эфирного

Компонент	Норматив по ФС, %	1 (Доктор Шустер)	2 («СиНаМ»)	3 («Миролла Лаб»)	4 («Олеос»)	5 («ПК Аспера»)
α -пинен	0,05-10,0	3,54	47,15	1,34	3,71	1,75
β -пинен	0,05-1,5	0,42	0,87	0,33	0,46	0,29
лимонен	0,05-15,0	1,09	0,64	0,99	11,18	0,31
α -феландрен	0,05-1,5	0,51	0,97	0,09	0,32	0,19
1,8-цинеол	≥ 70	94,4	50,33	97,24	84,28	97,3
камфора	≤ 1	0,002	0,0057	0,0013	0,069	0,10

Соотношение компонентов в образце 2 не соответствует эвкалиптовому маслу, сильно завышено содержание α -пинена.

Согласно проведенным испытаниям, все исследованные образцы эфирного масла эвкалипта листьев подлинны, однако ни один полностью не соответствует требованиям ФС по исследованным показателям. Образцы ООО «Миролла Лаб» и ООО «СиНаМ» имеют признаки явной фальсификации, их мы не рекомендуем к использованию.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Пономарева Е.И., Молохова Е.И., Холов А.К. Применение эфирных масел в фармации // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 4.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21156> (дата обращения: 20.04.2021).
2. Государственная фармакопея. 14 издание. 2018. [Электронный ресурс] <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php> (дата обращения 19.04.2021).
3. Фальсификация эфирных масел [Электронный ресурс]. URL: http://vershen.ru/info/falsifikaciya_efirnyh_masel.html (дата обращения: 20.04.2021)
4. Бекмамбетов Т.Р., Тонковцева В.В., Литвинчук Н.И., Ярош А.М. Влияние дыхания эфирным маслом эвкалипта в разных концентрациях на психофизиологическое состояние людей при физической нагрузке // Бюллетень ГНБС. 2015. Вып. 117. С. 14-19.

Об авторах

Касьянов Захар Вячеславович
кандидат фармацевтических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
zaharyuga@gmail.com

Люст Елена Николаевна
кандидат фармацевтических наук, доцент,
Пермская государственная фармацевтическая
академия, 614068, г. Пермь, ул. Полевая, 2,
elenalyust@mail.ru

About the authors

Zakhar Vyacheslavovich Kasyanov
candidate of pharmaceutical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, zaharyuga@gmail.com

Elena Nikolaevna Lyust
candidate of pharmaceutical sciences, associate
professor, 614068, Perm State Pharmaceutical
academy, 2, Polevaya, Perm, Russia,
elenalyust@mail.ru

НОВЫЕ ХИНОФТАЛОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 2,4-ДИМЕТИЛХИНОЛИНА И 2,3-ДИМЕТИЛХИНОКСАЛИНА, СОДЕРЖАЩИЕ π -СОПРЯЖЕННЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

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 1-нафталинкарбальдегидом и 2-тиофенкарбальдегидом синтезированы два монозамещенных гетероцикла – 4-метил-2-(2-арилэтенил)хинолин и 3-метил-2-(2-гетарилэтенил)хиноксалин. Дальнейшим взаимодействием этих соединений с фталевым ангидридом в присутствии $ZnCl_2$ получены соответствующие соединения, представляющие собой красители ярких цветов. Для полученных красителей исследованы УФ спектры поглощения и спектры флуоресценции, рассчитаны молярные коэффициенты поглощения и ширина запрещенной зоны - важные характеристики для определения области использования этих соединений.

Ключевые слова: π -сопряженные системы, 2,4-диметилхинолин, 2,3-диметилхиноксалин, хинофталоны, оптические свойства.

NEW QUINOPHTHALONE DYES ON-BASED 2,4-DIMETHYLQUINOLINE AND 2,3-DIMETHYLQUINOXALINE CONTAINING π -CONJUGATED MOIETIES: SYNTHESIS AND RESEARCHING OF OPTICAL PROPERTIES

Anastasiya V. Ozhgikhina¹, Elena V. Shklyayeva¹, Georgii G. Abashev^{1,2}

¹Perm State University, Perm, Russia

²«Institute of Technical Chemistry», Perm, Russia

Two monosubstituted heterocycles – 4-methyl-2-(2-arylethenyl)quinoline and 3-methyl-2-(hetarylethenyl)quinoxaline have been synthesized via condensation of dimethyl substituted quinoline and quinoxaline with naphthalene-1-carbaldehyde and thiophene-2-carbaldehyde. The corresponding dyes were obtained by further interaction of these compounds with phthalic anhydride in the presence of $ZnCl_2$ as solids of bright colors. The UV-vis absorption and emission spectra were obtained, and such important characteristics as molar absorption coefficients and optical band gap values were estimated.

Key words: π -conjugated systems, 2,4-dimethylquinoline, 2,3-dimethylquinoxaline, quinophthalones, optical properties.

Известно, что продукты взаимодействия замещенных хинолина и фталевого ангидрида широко применяются в качестве красителей, особенно в качестве дисперсных, кислотных и бумажных красителей и представляют собой так называемые хинофталоновые пигменты [1]. Существует несколько способов синтеза данных соединений, отличающихся условиями проведения реакции [2-4], но наиболее простой и доступный – сплавление реагентов в присутствии катализатора [5].

Согласно литературным данным, хинофталоны обладают привлекательными для органической электроники оптическими свойствами [1] и, как результат, представляют интерес с точки зрения их потенциального использования в этой современной отрасли.

Нами изучено взаимодействие 2,4-диметилхинолина **1** и 2,3-диметилхиноксалина **2** с ароматическими и гетероциклическими альдегидами, обладающими электронодонорными свойствами, и последующая реакция полученных π -сопряженных соединений с фталевым ангидридом с целью получения красителей. Исходное соединение **1** вступает в реакцию конденсации с нафталин-1-карбальдегидом в среде уксусного ангидрида при кипячении [6]. В результате образуется несимметричный 4-метил-2-[2-(нафталин-1-ил)этенил]хинолин **3** (Схема 1), полученный нами ранее и представляющий собой игольчатые кристаллы желтого цвета, и структура которого подтверждена данными РСА [7]. Далее выполнено сплавление монозамещенного соединения **3** с фталевым ангидридом в присутствии катализатора $ZnCl_2$ при $180^\circ C$ [5]. В качестве продукта реакции получен краситель ярко-оранжевого цвета 2-{2-[2-(нафталин-1-ил)этенил]хинолин-4-ил}-1Н-инден-1,3(2Н)-дион **5**, растворимый в ДМСО и ДМФА.

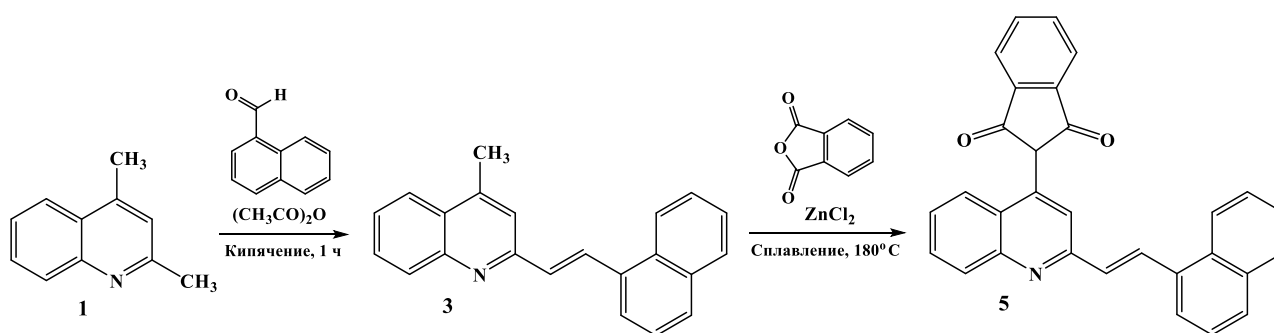


Схема 1.

2,3-Диметилхиноксалин **2** аналогично реагирует с тиофен-2-карбальдегидом в среде уксусного ангидрида [6]. В результате получено кристаллическое вещество желтого цвета – монозамещенный π -сопряженный 2-метил-3-[2-(тиофен-2-ил)этенил]хиноксалин **4**, который далее взаимодействует с фталевым ангидридом в следующих условиях: перетирание в ступке в присутствии катализатора $ZnCl_2$ (Схема 2). Таким образом, получен краситель красного цвета 2-{3-[2-(тиофен-2-ил)этенил]хиноксалин-2-ил}-1Н-инден-1,3(2Н)-дион **6**.

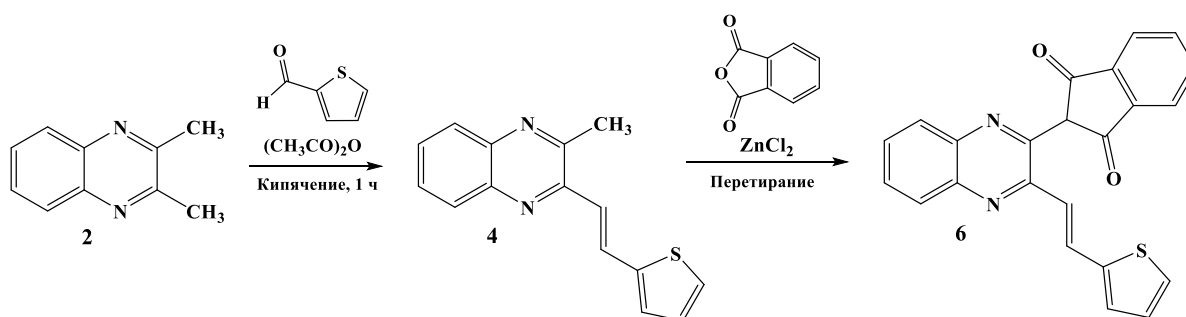


Схема 2.

В ходе выполнения работы изучены оптические свойства полученных красителей. На Рис. 1 представлены УФ спектры поглощения соединений **5-6**, на которых можно наблюдать гиперхромный сдвиг соединения **5** по сравнению с соединением **6**. УФ спектры испускания полученных красителей **5-6** показаны на Рис. 2. Из спектров видно, что максимумы поглощения соединения **6** претерпевают небольшое батохромное смещение по сравнению с максимумами поглощения, найденными в спектре соединения **5**.

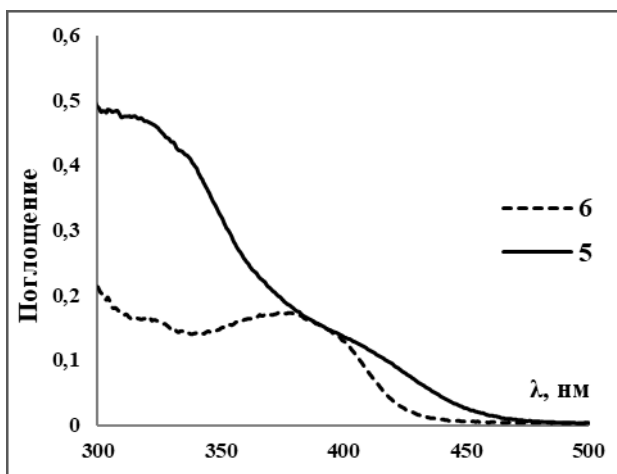


Рис. 1. УФ спектры поглощения соединений **5-6** (MeCN, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

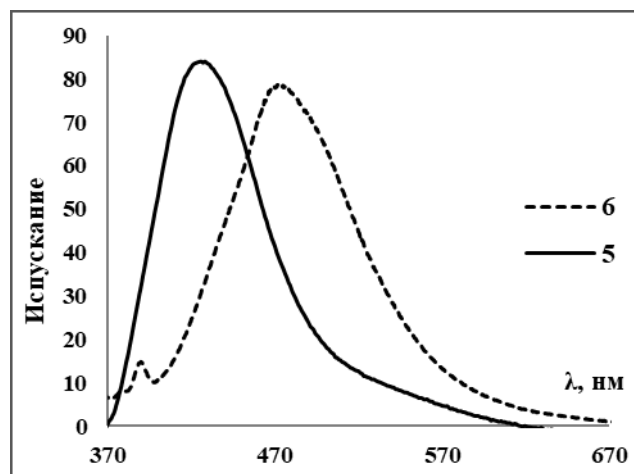


Рис. 2. УФ спектры испускания соединений **5-6** (MeCN, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Суммарно оптические характеристики красителей **5-6** приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

*Оптические характеристики соединений **5-6***

Показатель	5	6
λ^{onset} , нм	464	445
$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	319	378
ϵ_{max} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	9420	3520
$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, нм	417	466
$\Delta\lambda$, нм	98	88
$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, эВ	2,7	2,8

Стоит отметить, что соединение **5** в виде твердого вещества люминесцирует при облучении УФ лампой, демонстрируя ярко-оранжевое свечение. Соединение **6** также обладает люминесценцией. Так, его спиртовой раствор демонстрирует желто-зеленое свечение при облучении УФ лампой.

Структура полученных соединений подтверждена методами ЯМР ^1H и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проект № 19-43-590014 урал_a).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Radtke V. High Performance Pigments, 2nd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. Part III, chapter 19. P. 331-340.
2. Lacova M., Chabreck P. Aldol condensation of 2-methylbenzothiazole and 2-cyanomethylbenzothiazole with dicarboxylic acids anhydrides // Chem. Papers. 1987. Vol. 41, iss. 5. P. 709-717.
3. Herbst W., Hunger K. Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1993. P. 547.
4. Loghmani-Khouzani H., Sadeghi M., Safari J. Silica gel Catalyzed Synthesis of Quinophthalone Pigments Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation // Molecules. 2002. Vol. 7. P. 135-139.

5. С.А. Зонис, С.М. Мазуров. Лекционные опыты и демонстрационные материалы по органической химии. Ленинград: Изд-во химической литературы, 1956. С. 454.
6. Bennett G.M., Pratt W.L.C. 2,4-Dinitrobenzaldehyde as a reagent // J. Chem. Soc. 1929. P. 1465-1468.
7. Ожгихина А.В., Майорова О.А., Жуланов В.Е., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Новые push-pull хромофоры, включающие хинолиновый и хиноксалиновый фрагменты // Современные аспекты химии: материалы VI молодежной школы-конференции, Пермь, 2019. С. 63-66.

Об авторах

About the authors

Ожгихина Анастасия Владимировна
магистрант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ozhghinanasty@gmail.com

Ozhgikhina Anastasiya Vladimirovna
master, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
ozhghinanasty@gmail.com

Шкляева Елена Викторовна
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15,
EV_Shklayeva@psu.ru

Elena Viktorovna Shklyayeva
candidate of chemical sciences, associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, EV_Shklayeva@psu.ru

Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, 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, 614068, 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

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИС(ПЕРФТОРЭТИЛ)ТРИФТОРФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ p-ЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Пермяков П.А., Красновских М. П., Мокрушин И.Г., Пинегина О.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описаны реакции получения солей трис(пентофторэтил)дифторфосфорана, которые содержат фрагменты тетраметиламмония, метилтрифенилфосфония, трифенилсульфония, осуществляемые взаимодействием соответствующей соли с трис(перфторэтил)трифторфосфатом калия. Описан ход термической деструкции синтезированных солей.

Ключевые слова: трис(перфторэтил)трифторфосфаты, ионные жидкости

OBTAINING TRIS (PERFLUOROETHYL) TRIFLUOROPHOSPHATE SALTS OF SOME P-ELEMENTS WITH ORGANIC LIGANDS

Pavel A. Permyakov, Marina P. Krasnovskikh, Ivan G. Mokrushin, Olga A. Pinegina

Perm State University, Perm, Russia

The article demonstrates the reactions of obtaining salts of tris (pentofluoroethyl) difluorophosphorane, which contain tetramethylammonium, methyltriphenylphosphonium, triphenylsulfonium fragments, carried out by the interaction of the corresponding salt with tris (perfluoroethyl) potassium trifluorophosphate. The course of thermal destruction of synthesized salts is described.

Key words: tris(perfluoroethyl)trifluorophosphates, ionic liquids

Три (перфторалкил) дифторфосфораны - сильные кислоты Льюиса, которые образуют стабильные комплексы с молекулами-донорами [1-6]. Они могут служить активными катализаторами в органическом синтезе или могут быть легко превращены в различные производные, представляющие интерес для практического использования [1, 5, 6]. Ионные жидкости на основе производных перфторалкилфосфоранов находят множество применений в качестве растворителей, катализаторов, теплоносителей, экстрагентов, электролитов, сенсоров, жидких кристаллов и т.д [2, 3, 5]. Из-за негорючести, низкого (близкого к нулю) давления пара, термической стабильности и не токсичности ионные жидкости являются хорошими растворителями [3]. Поиск новых ионных жидкостей, в том числе пригодных для экстракции и обладающих собственными комплексообразующими группами, является актуальной задачей с точки зрения развития подходов к «зеленой» химии.

Схема получения желаемых соединений состоит из синтеза необходимого катиона и последующего анионного обмена, в ходе которого получается желаемый продукт. Эквимолярное количество реагентов смешивали в воде или ДМФА. Раствор промывали водой, растворитель упаривали, получая чистые ионные жидкости и соли.

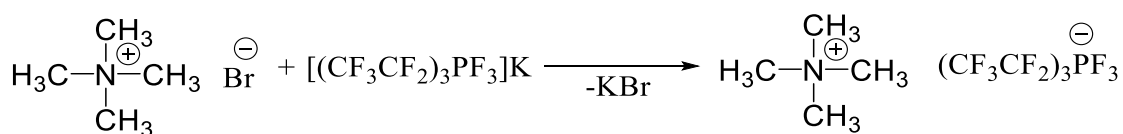


Схема 1. Синтез трифтортрис (перфторэтил) фосфата (V) тетраметиламмония

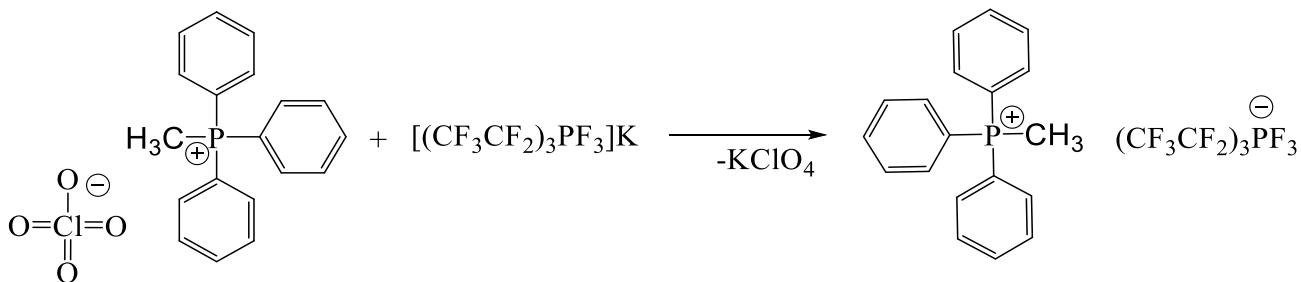


Схема 2. Синтез трифтортрис (перфторэтил) фосфата (V) метилтрифенилфосфония

Чистота продуктов подтверждена спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P . Спектральные характеристики близки таковым аналога трифтортрис(перфторэтил)фосфата калия, структура которого подтверждена методом РСА и приведена на рисунке 1.

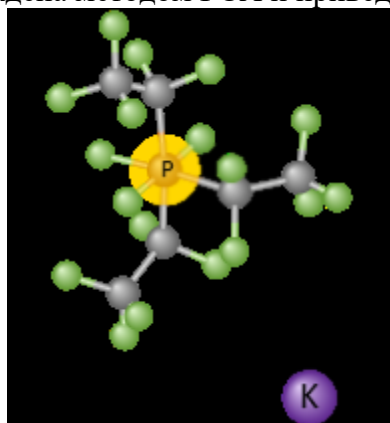


Рис. 3. Структура модельного соединения.

Исследовано термическое поведение синтезированных солей на приборе NETZSCH STA 449 F1. В интервале $80-160^\circ\text{C}$ фиксируется незначительное изменение веса, связанное с потерей несвязанной воды и остаточного растворителя. Испарения жидкости не зафиксировано. С помощью масс-спектрометрической приставки установлен ход деструкции продуктов. В общем случае разложение происходит выше 300°C . Две стадии потери массы включают деструкцию фосфат-аниона. Первая стадия включает отрыв двух перфторэтильных радикалов. Вторая стадия сопровождается также разложением органического катиона.

Полученные таким образом соединения обладают различными свойствами, такими как негорючесть, низкое (близкое к нулю, по методике [7]) давление насыщенного пара, термическая стабильность, что позволяет использовать их в различных прикладных областях применений в качестве растворителей, катализаторов, теплоносителей, экстрагентов, компонентов сенсоров. Исследуется их применение в органическом синтезе в качестве реакционной среды.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

1. Ignat'ev N. V. et al. Recent progress in perfluoroalkyl-phosphorus chemistry //Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – Т. 171. – С. 36-45.
2. Игнат'ев Н. В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. Новые перспективные ионные жидкости // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. ДИ Менделеева). – 2004. – Т. 48. – №. 6. – С. 36-39.
3. Бурмистр М. В. и др. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. – 2012. – №. 1. – С. 55-68.
4. Maddali K. et al. Biological evaluation of imidazolium-and ammonium-based salts as HIV-1 integrase inhibitors //MedChemComm. – 2011. – Т. 2. – №. 2. – С. 143-150.
5. Föhrenbacher S. A. et al. Tris (pentafluoroethyl) difluorophosphorane: A Versatile Fluoride Acceptor for Transition Metal Chemistry // Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany). – 2021. – Т. 27. – №. 10. – С. 3504.
6. Козен А. Л. и др. Три (перфторэтил) дифторфосфоран и продукты на его основе // Химическая промышленность. – 2019. – Т. 96. – №. 5. – С. 253-257.
7. Ралис Р. В., Яблонский Г. С., Слободов А. А. Определение давления насыщенного пара низколетучих веществ на основе изучения скорости испарения методом термогравиметрического анализа //Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15. – №. 6.

Об авторах

Пермяков Павел Александрович
магистр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, permykovpavel54@gmail.com

Красновских Марина Павловна
ассистент, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, krasnovskih@yandex.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

Пинегина Ольга Александровна
бакалавр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
pinegina.olgal@yandex.ru

About the authors

Permyakov Pavel Alexandrovich
master, Perm State University, Perm, 614068
Bukireva, 15, permykovpavel52@gmail.com

Marina Pavlovna Krasnovskikh
assistant, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia,
krasnovskih@yandex.ru

Mokrushin Ivan Gennadevich
PhD in Chemistry, Associate Professor, Perm
State National Research University, Perm,
614068, ul. Bukireva, 15, mig@psu.ru

Pinegina Olga Alexandrovna
bachelor, Perm State National Research
University, 614068, Perm, st. Bukirev,
pinegina.olgal@yandex.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРРОЛО[2,1-с][1,4]ОКСАЗИН-1,6,7-ТРИОНОВ С ТИОБЕНЗАМИДОМ

Санникова А.С., Третьяков Н.А., Масливец А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Были описаны взаимодействия пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов с тиобензамидом. Проведенные реакции позволяют получать труднодоступные спиро-бис-гетероциклические системы с несколькими гетероатомами.

Ключевые слова: пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионы, тиобензамид, спиро-гетероциклизация.

REACTIONS OF PYRROLO[2,1-с][1,4]OXAZINE-1,6,7-TRIONES WITH THIOBENZAMIDE

Alyona S. Sannikova, Nikita A. Tretyakov, Andrey N. Maslivets

Perm State University, Perm, Russia

Interactions of pyrrolo[2,1-с][1,4]oxazine-1,6,7-triones with thiobenzamide have been described. The performed reactions make it possible to obtain difficult of approach spiro-bis-heterocyclic systems with some heteroatoms.

Key words: pyrrolo[2,1-с][1,4]oxazine-1,6,7-triones, thiobenzamide, spiro-heterocyclization.

Ранее было изучено взаимодействие пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиобензамидом (1,3 S,N-бинуклеофилом). Данное взаимодействие происходит путем присоединения группы SH тиолиמידной формы тиобензамида к атому C^{3a} пирролдионов, затем происходит замыкание тиазольного цикла, вследствие внутримолекулярной атаки группой NH тиолиמידного фрагмента лактонной карбонильной группы бензоксазинонового цикла с последующим его раскрытием по связи C⁴-O⁵. В результате реакции были получены замещенные 1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нона-2,8-диен-4,7-дионы (Схема 1) [1,2]

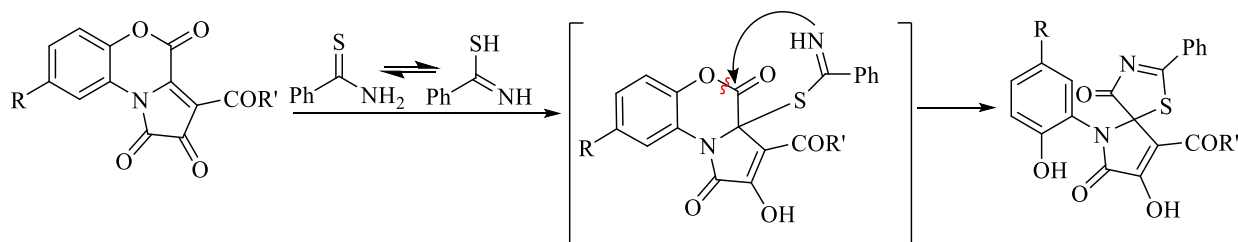


Схема 1.

R = H, Cl; R' = Ph, C₆H₄OEt-4, C₆H₄Cl-4, C₆H₄Br-4, C₆H₄OMe-4, C₆H₄Me-4, OEt.

Нами изучено взаимодействие пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов с тиобензамидом. Образование продуктов реакции, по-видимому, происходит по аналогичному, ранее описанному механизму взаимодействия бензоксазинтрионов с тиобензамидом. В нашем случае происходит атака группами SH и NH тиолиמידной формы тиобензамида атомов C^{3a} и C¹ пирролооксазинтриона с раскрытием оксазинонового цикла по связи C¹-O² (Рис. 1).

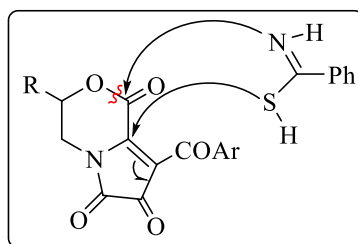


Рис. 1.

В докладе рассмотрены примеры взаимодействия замещенных пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов с тиобензамидом (Схема 2).

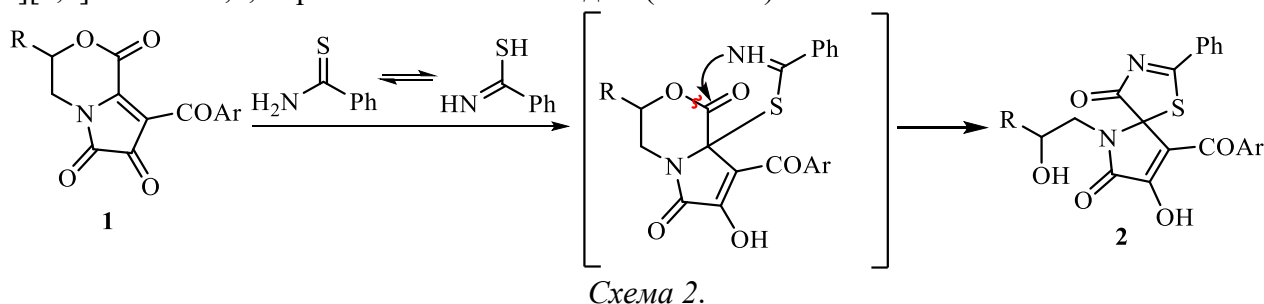


Схема 2.

Предложенная в настоящей работе реакция представляет собой новый удобный препаративный метод синтеза труднодоступных функционально замещенных 1-тиа-3,6-диазаспиро[4,4]нона-2,8-диен-4,7-дионов, содержащих гидроксиэтильный фрагмент, способный к дальнейшей химической функционализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90222 и Правительства Пермского края.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Кобелев А.И. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] спиро-гетероциклизацией пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида / А.И. Кобелев, Е.Е. Степанова, М.В. Дмитриев, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2016. – Т.52. – № 9. – С. 1372-1373.
- Кобелев А.И. Спирогетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] / А.И. Кобелев, Е.Е. Степанова, М.В. Дмитриев, Е.С. Денисламова, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2018. – Т.54. – №5. – С. 761-765.

Об авторах

Санникова Алена Сергеевна
бакалавр, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, thaduey@gmail.com

Третьяков Никита Алексеевич
аспирант, Пермский государственный
национальный исследовательский
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,
15, nik_tretyak@psu.ru

About the authors

Sannikova Alyona Sergeevna
bachelor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, thaduey@gmail.com

Nikita Alekseevich Tretyakov
graduate student, 614068, Perm State
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,
nik_tretyak@psu.ru

Масливец Андрей Николаевич
доктор химических наук, профессор,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 614068, г.
Пермь, ул. Букирева, 15, koh2@psu.ru

Andrey Nikolaevich Maslivets
doctor of chemical sciences, professor associate
professor, 614068, Perm State University, 15,
Bukireva, Perm, Russia, koh2@psu.ru

Научное издание

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Материалы VIII молодежной школы-конференции

Издается в авторской редакции
Компьютерная верстка: *Л. О. Шавлидзе, Д. И. Антонов*

Объем данных 8,39 Мб
Подписано к использованию 17.08.2021

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