



ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

2014
Т. 6, № 2

ISSN 2076-0493

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая химия и химия твёрдого тела. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями.

Основной целью журнала является пропаганда актуальных научных исследований и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

Редакционная коллегия

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(*отв. редактор*);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(*зам. отв. редактора*);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(*отв. секретарь*);

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Бамбуров В.Г.**;

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Русинов В.Л.**;

д.х.н., проф. **Голованов В.И.**;

д.х.н., проф. **Шарутина О.К.**;

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**;

PhD, Full Professor (Spain) **Garcia J.R.**;

PhD (Spain) **Khainakov S.A.**



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY

SERIES

“CHEMISTRY”

2014

Vol. 6, no. 2

ISSN 2076-0493

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.
Seriya “Khimiya”

South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, analytical chemistry, physical chemistry and solid-state chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

Editorial board

D.G. Kim, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

V.V. Avdin, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

T.V. Mosunova, PhD (Chemistry), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

V.G. Bamburov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation

V.L. Rusinov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation

V.I. Golovanov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

O.K. Sharutina, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

A.G. Ryabukhin, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

J.R. García, PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo, Spain

S.A. Khainakov, PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres, Spain

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., ARTEM'eva E.V., MAKEROVA M.S. The peculiarities of tri(*o*-tolyl)antimony and tri(*m*-tolyl)-antimony reactions with 2-hydroxybenzaloxime. The molecular structures of tri(*o*-tolyl)antimony bis(2-hydroxybenzaloximate) and bis(μ_3 -2-hydroxybenzaloximate-*o,o',n*)-(μ_2 -oxo)-bis[di(*m*-tolyl)antimony] 5

КИМ Д.Г., БЕРДНИКОВА Е.В. Исследование алкилирования 3,5-диметилпиразола методом хроматомасс-спектрометрии..... 15

Аналитическая химия

ГОЛОВАНОВ В.И. К теории карбонатной погрешности при рН-метрическом титровании слабых кислот 21

DANILINA E.I., AGLIULLINA L.T. Optimization of kinetic determination of iodate by methyl orange oxidation in the presence of hydrazine 30

Физическая химия

КРОПАЧЕВА О.И., ЮШИНА И.Д., БАТАЛОВ В.И. Влияние структуры сополимера бутилметакрилата и метакриловой кислоты на его термическое поведение..... 38

ТРОФИМОВ Е.А. Фазовые диаграммы многокомпонентных систем, включающих металлические расплавы..... 45

Краткие сообщения

КИМ Д.Г., ВЕРШИННИНА Е.А. Исследование гидроксида 1-аллилхинолиния методом хроматомасс-спектрометрии..... 54

CONTENTS

Organic Chemistry

- SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., ARTEM'eva E.V., MAKEROVA M.S. The peculiarities of tri(*o*-tolyl)antimony and tri(*m*-tolyl)-antimony reactions with 2-hydroxybenzaloxime. The molecular structures of tri(*o*-tolyl)antimony *bis*(2-hydroxybenzaloximate) and *bis*(μ_3 -2-hydroxybenzaloximate-*o,o',n*)-(μ_2 -oxo)-*bis*[di(*m*-tolyl)antimony] 5
- KIM D.G., BERDNIKOVA E.V. Research on alkylation of 3,5-dimethylpyrazole by chromatography mass spectrometry 15

Analytical Chemistry

- GOLOVANOV V.I. To the theory of carbonate error at pH-metric titration weak acids 21
- DANILINA E.I., AGLIULLINA L.T. Optimization of kinetic determination of iodate by methyl orange oxidation in the presence of hydrazine 30

Physical Chemistry

- KROPACHEVA O.I., YUSHINA I.D., BATALOV V.I. Influence of structure of buthyl-methacrylate and methacrylic acid copolymer on its thermal behaviour 38
- TROFIMOV E.A. Phase diagrams of multicomponent systems, including metal melts 45

Brief reports

- KIM D.G., VERSHININA E.A. Chromatography mass spectrometry study of 1-allylquinolinium hydroxide 54

THE PECULIARITIES OF TRI(*O*-TOLYL)ANTIMONY AND TRI(*M*-TOLYL)-ANTIMONY REACTIONS WITH 2-HYDROXYBENZALDOXIME. THE MOLECULAR STRUCTURES OF TRI(*O*-TOLYL)ANTIMONY *BIS*(2-HYDROXYBENZALDOXIMATE) AND *BIS*(μ_3 -2-HYDROXYBENZALDOXIMATO-*O,O',N*)-(μ_2 -OXO)-*BIS*[DI(*M*-TOLYL)ANTIMONY]

V.V. Sharutin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, sharutinao@mail.ru

E.V. Artem'eva, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, katriona_dr@mail.ru

M.S. Makerova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, marina.mms74@mail.ru

Tri(*o*-tolyl)antimony *bis*(2-hydroxybenzaloximate) (1) and *bis*(μ_3 -2-hydroxybenzaloximato-*O,O',N*)-(μ_2 -oxo)-*bis*[di(*m*-tolyl)antimony] (2) were obtained by interaction of tri(*o*-tolyl)antimony and tri(*m*-tolyl)antimony with 2-hydroxybenzaloxime in the presence of an oxidizing agent (hydrogen peroxide or *tert*-butyl hydroperoxide). According to the X-ray analysis data, antimony atoms are bound to oxygen atoms of axial oximate ligands in the trigonal bipyramidal coordination in two types of crystallographically independent molecules 1 *a*, *b*. In the binuclear complex 2 antimony atoms are connected by two tridentate bridging ligands and an the oxygen atom; they have the deformed octahedral coordination with C₂O₃N surroundings.

Keywords: tri(*o*-tolyl)antimony, tri(*m*-tolyl)antimony, 2-hydroxybenzaloxime, *tert*-butylhydroperoxide, hydrogen peroxide, tri(*o*-tolyl)-antimony *bis*(2-hydroxybenzaloximate), *bis*(μ_3 -2-hydroxybenzaloximato-*O,O',N*)-(μ_2 -oxo)-*bis*[di(*m*-tolyl)-antimony], molecular structures, X-ray analysis.

Introduction

Oximes are known as amplydentate ligands in the chemistry of coordination compounds. A number of articles are dedicated to exploration of synthesis and structures of organic antimony complexes with oximeligands [1–11]. It has been found that the product of oxidative addition reaction between triarylantimony and oximes is either Ar₃SbX₂ and/or (Ar₃SbX)₂O (Ar = Ph, *p*-Tol, *o*-Tol; X = ONCHR, ONCRR') depending on oxime nature and reaction conditions [6–11]. According to X-ray data analysis, ligand X is characterized by forming only one bond with the antimony atom through an oxygen atom, such molecules have decreased distance between antimony atom and iminoxyl group nitrogen atom, but it doesn't significantly affect trigonal-bipyramidal coordination of the central atom. At the same time, furfuraloxime ligands are bidentate bridging ligands in the molecule of *bis*(μ_2 -furfuraloximato)-(μ_2 -oxo)-*bis*[triphenylantimony]. These ligands are coordinated by an oxygen atom to the first antimony atom and by a nitrogen atom to the second antimony atom. This fact increases antimony coordination number to six [12]. However, the molecule of μ_2 -oxo-*bis*[(furfuraloximato) tri(*o*-tolyl)antimony] is of the regular molecular structure type which includes monodentate ligands [11]. These examples testify that the structure of *bis*[(furfuraloximato) tri(*o*-tolyl)antimony] oxides depends on aryl radical nature.

Systematic investigating oxidative addition reactions of triarylantimony with oximes and molecular structures of the product is of some interest. The present paper studies the reactions of tri(*o*-tolyl)- and tri(*m*-tolyl)antimony with 2-hydroxybenzaloxime in the presence of hydrogen peroxide or *tert*-butyl hydroperoxide and establishes molecular structures of reaction products.

Experimental

Synthesis of tri(*o*-tolyl)antimony *bis*(2-hydroxybenzaloximate) (1). Tri(*o*-tolyl)antimony (150 mg, 0.38 mmol) was dissolved in hexane (10 mL). Then 2-hydroxybenzaloxime (52 mg, 0.38 mmol)

Органическая химия

and *tert*-butylhydroperoxide (43 mg, 70 % aqueous, 0.38 mmol) were added. The solution was left at temperature 20 °C to stand for 24 hours. The precipitate was washed with small portions of ether and dried. The product was a colourless transparent crystalline substance **1**; yield 241 mg (95 %), mp: 173 °C.

IR spectrum (ν , cm^{-1}): 3421, 3053, 3006, 2972, 2925, 1617, 1595, 1562, 1488, 1445, 1381, 1333, 1310, 1266, 1238, 1194, 1152, 1112, 1031, 1000, 945, 905, 795, 748, 700, 662, 545, 475, 439, 422.

For $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sb}$ anal. calcd. (%): C 62.69, H 5.37. Found (%): C 62.57, H 5.48.

Synthesis of bis(μ_3 -2-hydroxybenzaldoximato-O,O',N)-(μ_2 -oxo)-bis[di(*m*-tolyl)antimony] solvate with toluene (2**).** Tri(*m*-tolyl)antimony (150 mg, 0.38 mmol) was dissolved in ether (10 mL). Then salicylaldehyde oxime (52 mg, 0.38 mmol) and hydrogen peroxide (43 mg, 30 % aqueous, 0.38 mmol) were added. The solution was left at temperature of 20 °C to stand for 24 hours. The precipitate was washed with small portions of ether and dried. The product yield was 121 mg (71 %). After toluene recrystallization a colourless transparent crystalline substance **2** was obtained; mp: 240 °C.

IR spectrum (ν , cm^{-1}): 3049, 3026, 2918, 2361, 2342, 1597, 1555, 1476, 1440, 1320, 1273, 1252, 1200, 1122, 1100, 1044, 1027, 992, 952, 916, 815, 777, 759, 733, 704, 692, 663, 618, 598, 518, 511, 453, 426.

For $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5\text{Sb}_2$ anal. calcd. (%): C 59.63, H 4.66. Found (%): 59.47, H 4.75.

IR spectra were recorded on the Bruker Tensor 27 FT-IR spectrometer (pellets with KBr).

X-ray diffraction of crystal **1** was carried out on the diffractometer *Bruker AXS Smart Apex* (Mo $\text{K}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator). Collection, data editing and refinement of the unit cell parameters, and the accounting for absorption were conducted with the use of programs *SMART* and *SAINT-Plus* [13]. All calculations for structure determination and refinement were carried out by the program *SHELXL/PC* [14]. Structure **1** was determined by the direct method and refined by the least squares method in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms. The main crystallographic data and structure refinement are given in Table 1, the main bond lengths and angles are in Table 2. Atomic coordinates and their isotropic equivalent temperature factors are given in Table 3.

Table 1

Crystallographic data, parameters of X-ray diffraction experiment, and refinement details for the structures of substances 1–2

Parameter	Compound	
	1	2
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P 1	P 1
<i>a</i> , Å	11.5082(4)	10.7997(3)
<i>b</i> , Å	11.9666(3)	11.8171(4)
<i>c</i> , Å	13.3321(4)	17.5720(5)
α , deg	97.028(1)	97.474(1)
β , deg	111.508(1)	98.084(1)
γ , deg	107.117(1)	95.415(1)
<i>V</i> , Å ³	1576.82(8)	2186.86(11)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calcd} , g/cm ³	1.406	1.496
μ , mm ⁻¹	0.915	1.283
<i>F</i> (000)	680.0	990.0
Crystal shape (size, mm)	0.22×0.20×0.18	0.35×0.27×0.18
θ Data collection range, deg	2.94–26.07	3.24–26.16
Refraction index ranges	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Measured reflections	35358	54142
Independent reflections	12530	8746
<i>R</i> _{int}	0.0456	0.0506
Refinement variables	767	521
<i>GOOF</i>	1.044	1.032
<i>R</i> factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0.0368, <i>wR</i> ₂ = 0.0711	<i>R</i> ₁ = 0.0300, <i>wR</i> ₂ = 0.0686
<i>R</i> factors for all reflections	<i>R</i> ₁ = 0.0593, <i>wR</i> ₂ = 0.0782	<i>R</i> ₁ = 0.0458, <i>wR</i> ₂ = 0.0753
Residual electron density (min/max), e/Å ³	0.51/–0.31	0.82/–0.56

Table 2

Selected bond lengths and bond angles in the structures of substances 1–2

Bond	<i>d</i> , Å	Angle	ω , град.	Bond	<i>d</i> , Å	Angle	ω , град.
1				2			
Sb(1)–C(1)	2.152(13)	O(1)Sb(1)O(2)	173.5(4)	Sb(1)–C(1)	2.129(3)	O(1)Sb(1)O(2)	162.86(9)
Sb(1)–C(11)	2.079(13)	C(1)Sb(1)C(21)	115.4(7)	Sb(1)–C(11)	2.123(3)	O(3)Sb(1)C(1)	167.61(11)
Sb(1)–C(21)	2.21(2)	C(11)Sb(1)C(21)	128.2(7)	Sb(1)–O(1)	1.950(2)	C(11)Sb(1)N(1)	165.27(11)
Sb(1)–O(1)	2.076(9)	C(1)Sb(1)C(11)	116.1(5)	Sb(1)–O(2)	2.014(2)	C(1)Sb(1)C(11)	105.07(13)
Sb(1)–O(2)	2.086(10)	N(1)O(1)Sb(1)	116.0(7)	Sb(1)–O(3)	2.094(2)	O(1)Sb(1)O(3)	85.07(13)
O(1)–N(1)	1.419(15)	O(1)N(1)C(37)	115.6(11)	Sb(1)–N(1)	2.276(3)	O(2)Sb(1)O(3)	82.45(9)
O(2)–N(2)	1.320(15)	N(2)O(2)Sb(1)	121.5(8)	O(4)–N(1)	1.374(3)	O(1)Sb(1)C(1)	94.67(11)
N(1)–C(37)	1.259(17)	O(2)N(2)C(47)	112.8(10)	N(1)–C(27)	1.277(4)	O(5)Sb(2)C(41)	94.33(11)
N(2)–C(47)	1.287(14)	O(5)Sb(2)O(6)	172.1(4)	Sb(2)–C(31)	2.128(3)	O(5)Sb(2)O(4)	83.73(9)
Sb(2)–C(51)	2.090(10)	C(51)Sb(2)C(61)	116.2(5)	Sb(2)–C(41)	2.137(3)	C(31)Sb(2)C(41)	103.04(12)
Sb(2)–C(61)	2.139(10)	C(51)Sb(2)C(71)	122.1(4)	Sb(2)–O(1)	1.959(2)	O(1)Sb(2)C(41)	93.38(11)
Sb(1)–C(71)	2.075(7)	C(61)Sb(2)C(71)	121.8(4)	Sb(1)–O(5)	2.023(2)	Sb(1)O(1)Sb(2)	119.25(10)
Sb(2)–O(5)	2.057(10)	N(3)O(5)Sb(2)	121.7(8)	Sb(1)–O(4)	2.098(2)	N(1)O(4)Sb(2)	113.85(16)
Sb(2)–O(6)	2.079(10)	O(5)N(3)C(87)	111.3(11)	Sb(2)–N(2)	2.256(2)	N(2)O(3)Sb(1)	114.55(16)
O(5)–N(3)	1.430(14)	N(4)O(6)Sb(2)	113.4(7)	O(3)–N(2)	1.374(3)	O(4)N(1)C(27)	115.5(3)
O(6)–N(4)	1.341(16)	O(6)N(4)C(97)	113.2(10)	N(2)–C(57)	1.282(4)	O(3)N(2)C(57)	115.7(2)
N(3)–C(87)	1.283(14)						
N(4)–C(97)	1.267(16)						

Table 3

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and isotropic equivalent thermal factors ($\text{Å}^2 \times 10^3$) in the structures of substances 1–2

1					2				
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Sb(1)	3851.2(2)	790.3(2)	2105.7(2)	44.1(2)	Sb(1)	82.30(18)	2619.31(18)	1933.21(12)	30.04(7)
Sb(2)	6406.7(2)	-676.2(2)	-2060.2(2)	44.7(2)	Sb(2)	2500.48(17)	4195.98(17)	3156.62(11)	28.25(7)
O(1)	4755(8)	1947(9)	3696(7)	55(3)	O(2)	-1600(2)	3003(2)	1446.1(14)	41.8(6)
O(3)	1612(10)	1898(9)	4273(10)	77(3)	O(3)	-413.3(19)	3518.4(19)	2932.6(13)	36.2(5)
O(7)	8246(11)	3840(8)	-128(10)	84(3)	N(2)	491(2)	4370(2)	3324.6(15)	31.1(6)
C(61)	6541(12)	-2141(9)	-1308(11)	42(3)	C(41)	2757(3)	3446(3)	4202.5(18)	32.0(7)
N(1)	3879(11)	2266(10)	4094(10)	51(3)	C(42)	2209(3)	2340(3)	4217(2)	38.7(8)
C(51)	8102(11)	303(11)	-2262(11)	44(3)	C(43)	2366(4)	1839(3)	4894(2)	44.9(9)
C(1)	2083(13)	-200(11)	2292(10)	50(3)	C(44)	3090(4)	2475(4)	5550(2)	53.2(10)
C(6)	899(14)	-345(12)	1434(10)	55(4)	C(45)	3646(4)	3561(4)	5544(2)	53.4(10)
C(5)	-289(13)	-952(11)	1436(11)	74(4)	C(46)	3474(3)	4057(3)	4872(2)	43.8(8)
C(4)	-164(16)	-1423(14)	2342(16)	84(5)	C(47)	1731(5)	652(4)	4901(3)	79.7(15)
C(3)	902(12)	-1324(11)	3166(11)	63(4)	O(5)	2783(2)	5831.0(19)	3711.7(14)	39.5(5)
C(2)	2140(13)	-695(10)	3226(9)	47(3)	C(52)	2196(3)	6329(3)	4269.2(19)	34.3(7)
C(7)	3336(14)	-606(13)	4102(11)	75(5)	C(51)	921(3)	6035(3)	4318.2(19)	35.3(7)
O(2)	2972(11)	-196(9)	441(9)	63(3)	C(56)	384(4)	6663(3)	4898(2)	43.0(8)
N(2)	2412(12)	-1388(11)	149(10)	54(3)	C(55)	1078(4)	7523(3)	5424(2)	52.1(10)
C(47)	1539(12)	-1813(10)	-876(11)	56(4)	C(54)	2336(4)	7789(3)	5385(2)	50.3(9)
C(41)	827(14)	-3124(13)	-1390(13)	65(4)	C(53)	2887(3)	7202(3)	4812(2)	43.5(8)
C(42)	992(15)	-4054(12)	-923(12)	61(4)	C(57)	111(3)	5113(3)	3812.1(19)	35.2(7)
C(43)	303(15)	-5239(12)	-1368(18)	94(5)	O(4)	1853.6(19)	4964.7(19)	2187.4(13)	36.9(5)
C(44)	-660(20)	-5501(15)	-2510(20)	114(8)	N(1)	701(2)	4466(2)	1793.6(15)	31.5(6)
C(45)	-1005(17)	-4640(14)	-3161(16)	85(4)	C(27)	134(3)	5068(3)	1332.5(19)	35.8(7)
C(46)	-135(15)	-3438(12)	-2479(13)	72(4)	C(21)	-1073(3)	4686(3)	842.7(19)	37.9(8)
O(4)	1879(13)	-3715(11)	157(10)	114(4)	C(22)	-1478(3)	5366(3)	283(2)	47.7(9)
C(37)	4435(14)	3156(12)	4936(12)	67(4)	C(23)	-2609(4)	5079(4)	-206(2)	61.9(12)
C(31)	3651(13)	3542(12)	5476(12)	49(3)	C(24)	-3366(4)	4118(4)	-129(3)	69.2(13)
C(36)	4242(19)	4549(14)	6332(17)	85(5)	C(25)	-3003(4)	3431(4)	419(2)	57.6(11)
C(35)	3688(19)	4930(16)	6929(16)	102(6)	C(26)	-1852(3)	3701(3)	913(2)	39.8(8)
C(34)	2280(20)	4300(17)	6520(16)	108(6)	C(31)	4344(3)	4356(3)	2855.5(18)	31.3(7)

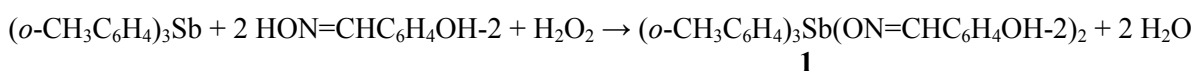
1					2				
Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
C(33)	1664(15)	3311(13)	5616(14)	85(5)	C(36)	5206(3)	3688(3)	3173(2)	45.1(9)
C(32)	2399(14)	2921(11)	5134(9)	57(4)	C(35)	6437(3)	3815(4)	3021(2)	53.6(10)
C(11)	3742(12)	2195(11)	1344(11)	47(3)	C(34)	6794(3)	4614(4)	2572(2)	47.9(9)
C(16)	3003(13)	2807(11)	1575(11)	60(4)	C(33)	5953(3)	5304(3)	2258(2)	40.0(8)
C(15)	2781(13)	3730(12)	1104(11)	71(4)	C(32)	4710(3)	5153(3)	2398.6(19)	36.1(7)
C(14)	3379(17)	4023(15)	374(16)	84(5)	C(37)	6368(4)	6191(4)	1778(3)	64.6(12)
C(13)	4113(15)	3428(13)	156(14)	70(5)	O(1)	1775.6(19)	2738.2(18)	2517.4(12)	32.0(5)
C(12)	4258(12)	2483(10)	628(11)	47(3)	C(11)	-734(3)	1105(3)	2286.4(19)	37.6(8)
C(17)	5039(15)	1867(14)	263(13)	78(4)	C(12)	40(4)	288(3)	2498(2)	43.8(8)
C(52)	8116(11)	786(11)	-3077(10)	61(4)	C(13)	-448(5)	-705(3)	2747(2)	58.7(11)
C(53)	9341(14)	1460(10)	-3128(12)	68(4)	C(14)	-1718(5)	-849(4)	2785(3)	70.7(14)
C(54)	10606(14)	1623(14)	-2260(14)	58(3)	C(15)	-2491(4)	-48(4)	2577(3)	70.9(14)
C(57)	6827(13)	676(12)	-4135(9)	69(4)	C(16)	-2009(4)	943(4)	2325(3)	55.2(10)
O(5)	7237(10)	304(9)	-425(8)	55(3)	C(17)	378(6)	-1609(4)	2967(4)	97.0(19)
N(3)	7904(11)	1590(9)	-101(11)	53(3)	C(1)	633(3)	2063(3)	841.7(19)	36.8(7)
C(81)	9506(13)	3216(10)	1508(11)	48(3)	C(6)	-259(4)	1619(3)	203(2)	50.8(9)
C(86)	10473(15)	3597(13)	2605(13)	80(5)	C(5)	118(5)	1262(4)	-504(2)	66.1(12)
O(6)	5482(10)	-1874(9)	-3635(9)	62(3)	C(4)	1363(5)	1331(4)	-571(2)	64.7(12)
N(4)	6351(11)	-2127(10)	-3987(10)	51(3)	C(3)	2268(4)	1766(4)	52(3)	57.6(11)
C(97)	5788(13)	-3002(11)	-4853(10)	52(3)	C(2)	1899(3)	2127(3)	762(2)	45.5(9)
C(91)	6484(14)	-3404(11)	-5377(12)	61(4)	C(7)	3650(5)	1849(6)	-30(3)	101(2)
C(92)	7986(12)	-2766(11)	-5056(12)	61(4)	C(1E)	3505(14)	-543(17)	1567(16)	264(10)
O(8)	8635(10)	-1753(8)	-4224(10)	65(3)	C(1C)	3866(12)	98(18)	2370(11)	234(11)
C(93)	8595(15)	-3200(15)	-5659(15)	82(5)	C(1T)	3955(7)	-1606(6)	2941(7)	140(4)
C(94)	7850(20)	-4226(14)	-6536(14)	96(6)	C(1Q)	4290(8)	-542(8)	3510(9)	204(6)
C(95)	6570(20)	-4829(16)	-6804(16)	124(7)	C(1R)	4186(11)	356(8)	3255(16)	351(15)
C(96)	5810(20)	-4436(17)	-6312(16)	83(5)	C(1U)	3592(12)	-1750(12)	2144(9)	192(6)
C(62)	5951(13)	-2409(12)	-529(11)	54(3)					
C(67)	5112(14)	-1761(12)	-280(13)	64(4)					
C(63)	6217(15)	-3338(12)	-50(12)	59(4)					
C(64)	6928(12)	-3981(12)	-305(14)	62(4)					
C(65)	7454(14)	-3711(11)	-1048(13)	70(5)					
C(66)	7277(11)	-2803(11)	-1566(12)	50(3)					
C(77)	3013(13)	-2405(11)	-3188(13)	124(5)					
C(55)	10556(12)	1072(11)	-1428(11)	73(5)					
C(56)	9348(15)	420(14)	-1393(13)	62(4)					
C(72)	3429(10)	-1117(11)	-3017(10)	72(3)					
C(76)	4750(8)	954(6)	-2560(6)	53.3(19)					
C(27)	7141(14)	1890(20)	3138(12)	175(12)					
C(71)	4690(9)	-256(7)	-2559(7)	39.2(19)					
C(22)	6440(40)	650(30)	2902(17)	250(20)					
C(21)	5480(15)	60(30)	2602(14)	155(9)					
C(75)	3630(30)	1400(18)	-2961(15)	152(10)					
C(24)	7340(20)	-618(14)	3251(16)	122(7)					
C(26)	4712(12)	-1502(16)	2378(7)	132(5)					
C(84)	11010(20)	5662(16)	2587(19)	100(5)					
C(83)	10080(20)	5289(15)	1580(18)	97(5)					
C(82)	9256(16)	4052(14)	892(17)	87(5)					
C(87)	8716(14)	1970(12)	939(10)	55(4)					
C(25)	6050(30)	-1560(30)	2738(18)	237(18)					
C(85)	11133(18)	4821(16)	3025(16)	100(6)					
C(73)	2216(18)	-900(20)	-3385(19)	160(11)					
C(74)	2630(30)	280(30)	-3210(20)	194(17)					
C(23)	8000(20)	520(30)	3437(18)	139(9)					

Results and Discussion

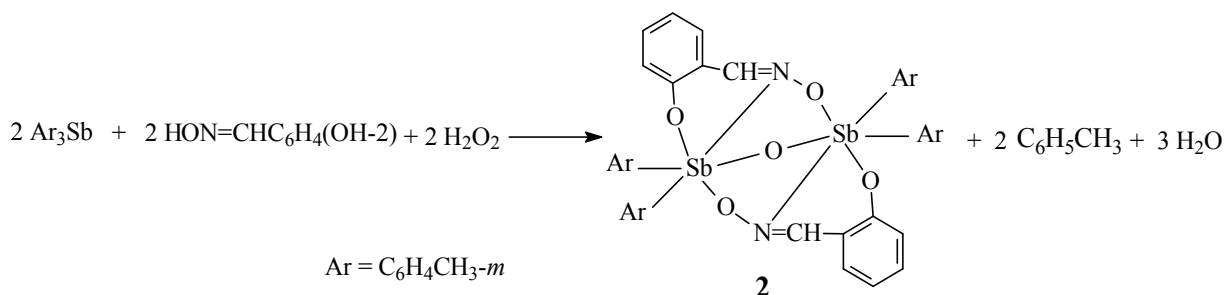
Previously it has been found that the interaction of triphenylantimony with 2-hydroxybenzaloxime, having two functional groups containing mobile hydrogen atoms, in the presence of hydrogen peroxide (1:2:1 mol, diethyl ether) proceeds with the participation of oxime group and the formation of triphenylantimonybis(2-hydroxybenzaloximate) (95 %) [7]. The antimony atom in the molecule of the complex is bound to the ligand *via* an oxygen atom (Sb–O 2.0768(11) Å), the intramolecular distances Sb···N are equal to 2.882(14) Å, the oximate ligand aromatic ring hydroxy groups are involved in the formation of intramolecular O–H···N hydrogen bonds.

To study the possible ways of 2-hydroxybenzaloxime coordination we investigated its interaction with tri(*o*-tolyl) and tri(*m*-tolyl) antimony in the presence of an oxidizing agent. The structures of the obtained products were determined by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

The reactions of tri(*o*-tolyl)antimony with 2-hydroxybenzaloxime, going at room temperature in diethyl ether in the presence of 30 % aqueous hydrogen peroxide solution or in heptane in the presence of *tert*-butylhydroperoxide, resulted in the formation of tri(*o*-tolyl)antimony dioximates, as in the case of triphenylantimony.



As it has been found out, the interaction of tri(*m*-tolyl)antimony with hydroxybenzaloxime in the presence of an oxidizing agent (hydrogen peroxide or *tert*-butylhydroperoxide), irrespective of the mole ratio of the reactants (1:2:1 or 1:1:1), proceeds by another scheme – with the formation of a binuclear organoantimony compound **2** with the bridging oxygen atom:



In papers [9, 10] it is reported that the oxides with the general formula (Ar₃SbX)₂O were obtained instead of the expected triaryl antimony dioximates Ar₃SbX₂. Thus, the reaction of triphenylantimony with diacetylmonooxime in the presence of *tert*-butylhydroperoxide, irrespective of the mole ratio of the reactants, led to the formation of μ₂-oxo-bis(oximato)triarylantimony with the yield of 86 % [9]. The mixture of products with different structures – (Ar₃SbX)₂O and Ar₃SbX₂ – was prepared by the oxidative addition reaction of triarylantimony with oximes (hydrogen peroxide was the oxidizing agent) in 1:2 molar ratio, whereas sometimes μ₂-oxo-bis(oximatotriarylantimony) prevailed [10]. The singularity of our results is in the fact that 2-hydroxybenzaloxime reacts as a bifunctional compound and both oxidation and dearylation of tri-*m*-tolylantimony take place.

In the IR-spectrum of the compound **1** there is an absorption band at 475 cm⁻¹ due to the Sb–C(Ar) vibration of the C₃-symmetric SbC₃ fragment [15], in the IR spectrum of the compound **2** there is the band at 453 cm⁻¹ due to the same vibrations. The band at 700 cm⁻¹ is related to the stretching Sb–O vibration in the compound **1**, the IR-spectrum of the compound **2** has the bands at 692 and 704 cm⁻¹ which are related to the same stretching vibrations. The characteristic bands assigned to C=N (1595 and 1596 cm⁻¹ for **1** and **2** compounds, respectively), are lower than the band of pure 2-hydroxybenzaloxime. The broad absorption band of OH-groups of pure oxime with the maximum at 3380 cm⁻¹ is absent in the spectrum of the compound **2** and it is shifted to higher frequencies (3421 cm⁻¹) in the spectrum of the compound **1**.

According to the X-ray diffraction data, the crystal of the compound **1** includes two types of crystallographically independent molecules (**a** and **b**), in which the antimony atoms have trigonal-bipyramidal coordination with the oximate ligand oxygen atoms in axial positions (Fig. 1). The sum of $C_{eq}Sb(1, 2)C_{eq}$ bond angles is equal to $359.7(7)^\circ$ (**a**) and $360.0(4)^\circ$ (**b**), at that the value of the individual angles has small difference with the theoretical 120° . The axial angles $OSb(1, 2)O$ are equal to $173.5(4)^\circ$ and $172.1(4)^\circ$, respectively. The SbC_3 fragments are flat. The $Sb(1, 2)-C_{eq}$ bond length intervals are $2.08(1)-2.15(1)$ Å (**a**) and $2.08(1)-2.14(1)$ Å (**b**). The $Sb(1, 2)-O$ bond lengths are equal to $2.076(9)$, $2.086(10)$ Å (**a**) and $2.057(10)$, $2.079(10)$ Å (**b**). There are intramolecular contacts between Sb atom and N atoms of oxime groups in **a** and **b** molecules, the intramolecular distances $Sb(1, 2)\cdots N$ are equal to $(2.98(1), 2.99(1)$ Å and $2.89(1), 3.06(1)$ Å) which are considerably less than the sum of Van der Waals radii of Sb and N atoms (3.8 Å) [16]. Note that all basic geometric characteristics of the molecules **1 a** and **b** are close to analogous parameters of the triphenylantimonybis(2-hydroxybenzaldoximate) [7].

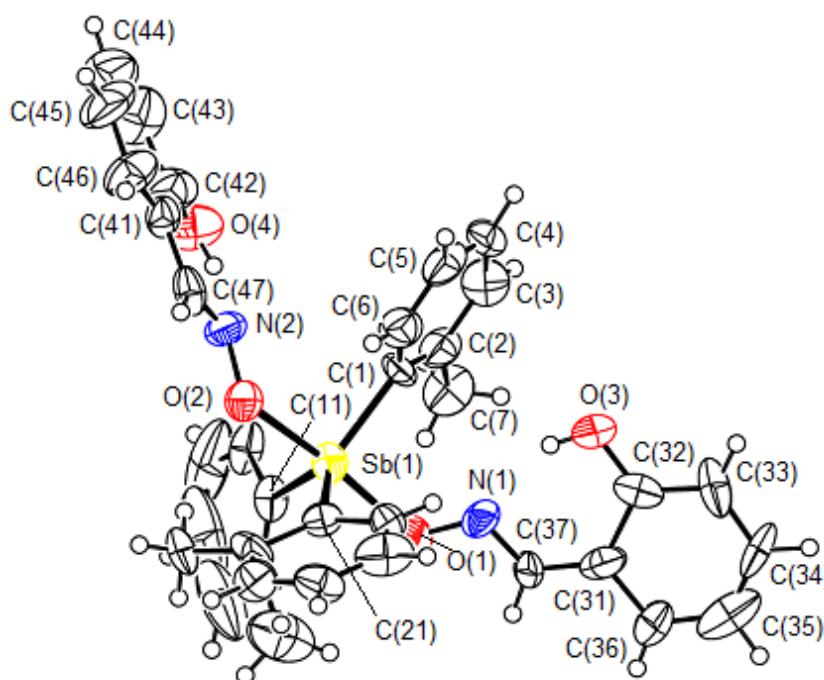


Fig. 1. The structure of the compound **1** (molecule **a**)

In the crystal **2** there is the solvated toluene, the molecules of which are disordered. Binuclear complex has the $Sb-O-Sb$ bridge bond. Every ligand is a tridentate chelating-bridging one, it is coordinated to one antimony atom by the oxygen atom of iminoxy group and to another atom of antimony by the oxygen atom of hydroxyl group and nitrogen atom (Fig. 2). $Sb(1,2)$ atoms have octahedral C_2O_3N surrounding.

Trans angles of octahedron are skewed – $CSb(1,2)O$ $167.6(1)^\circ$, $167.5(1)^\circ$; $CSb(1,2)N$ $165.3(1)^\circ$, $168.3(1)^\circ$; $OSb(1,2)O$ $162.86(9)^\circ$, $164.27(9)^\circ$. $Sb(1,2)-C$ bond lengths change in the interval $2.123(3)-2.137(3)$ Å. There are three types of $Sb(1,2)-O$ distances in the molecule: with the bridging atom of oxygen $1.950(2)$, $1.959(2)$ Å, with oxygen atoms of hydroxyl groups $2.014(2)$, $2.023(2)$ Å, with oxygen atoms of oxime groups $2.094(2)$, $2.098(2)$ Å, which do not differ very much and are comparable with the sum of covalent radii of antimony and oxygen atoms (2.07 Å [16]). The coordination bond $Sb(1,2)-N$ ($2.276(3)$, $2.256(2)$ Å) is rather short and it indicates high binding stability.

The angle $Sb(1)O(1)Sb(2)$ is equal to $119.3(1)^\circ$ and this is the minimal value of the angle at bridging atom of oxygen, which has been found in the structures of the general formula $(Ar_3SbX)_2O$ [17]. For example, the analogous angle of the bis(μ_2 -furfuraloximate)-(μ_2 -oxo)-bis(triphenylantimony) is equal to $125.5(3)^\circ$ [12]. The rigid structure of bicyclo[2.2.1]heptane fragment causes the approaching of antimony atoms up to the distance 3.373 Å, which is considerably less than doubled Van der Waals radius of an atom (4.4 Å [16]).

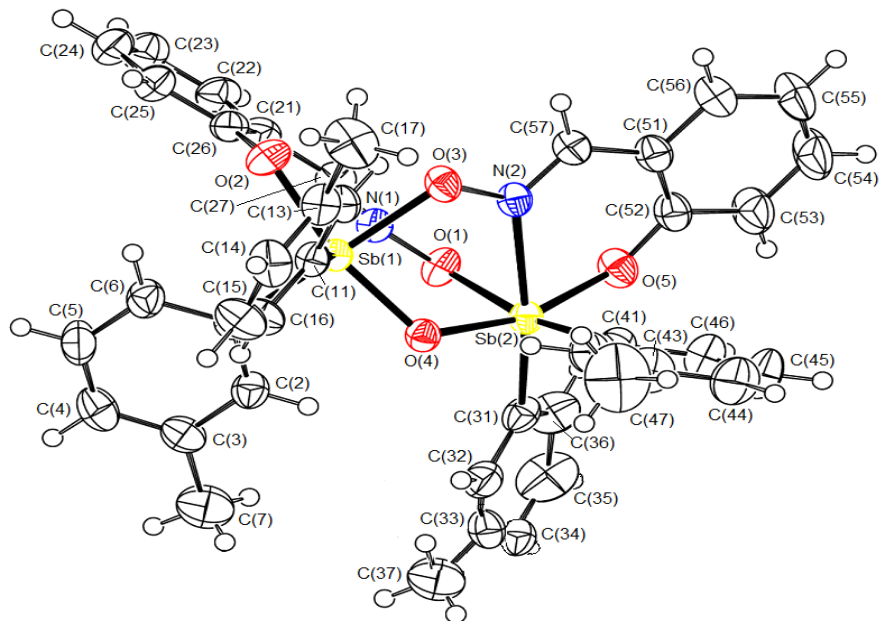


Fig. 2. The structure of the compound 2 (solvating toluene molecule are not shown)

Conclusions

Thus, it has been found that the direction of the oxidative addition reaction of 2-tritolylantimony with 2-hydroxybenzaldehyde in the presence of oxidizing agent is determined by the position of the methyl groups in phenyl radicals at antimony atom.

2-Hydroxybenzaldehyde exhibits structural diversity in tolyl derivatives of antimony due to changes its denticity, acting as the terminal or bridging ligand.

References

1. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R., Jain V.K., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E. Synthetic, spectroscopic and structural aspects of Triphenylantimony(V) complexes with internally functionalized oximes: Crystal and molecular structure of $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$. *Polyhedron*, 2002, vol. 21, pp. 2387–2392.
2. Dong L., Yin H., Wen L., Wang D. Bis(2-hydroxybenzaldehyde oximate-kO)triphenylantimony (V). *Acta Crystallogr.*, 2009, vol. 65E, no. 11, pp. m1438.
3. J. Fan Bis(1-ferrocenylethanone oximate)triphenylantimony (V). *Acta Crystallogr.*, 2009, vol. 65E, no. 1, pp. m12.
4. Yin H., Quan L., Li L. Synthesis, spectroscopic and structural aspects of triphenylantimony (V) complex with internally functionalized acetylferroceneoxime: Crystal and molecular structures of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}]_2\text{SbPh}_3$ and $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}$. *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, vol. 11, pp. 1121.
5. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R., Jain V.K., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E. Triorganoantimony(V) complexes with internally functionalized oximes: synthetic, spectroscopic and structural aspects of $[\text{R}_3\text{Sb}(\text{Br})\text{L}]$, $[\text{R}_3\text{Sb}(\text{OH})\text{L}]$, and $[\text{R}_3\text{SbL}_2]$, crystal and molecular structures of $[\text{Me}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\}_2]$, $[\text{Me}_3\text{Sb}\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\}_2]$, 2- $\text{OC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NOH}$ and 2- $\text{SC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{Me})=\text{NOH}$. *J. Organometal. Chem.*, 2002, vol. 645, no. 2, pp. 118–126.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Sergienko S.S., Bukveckij B.I., Popov D.U. Synthesis and Structure of Tetra- and Triarylantimony Oximates. [Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2002, vol. 28, no. 8, pp. 581–590.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylantimony salicylaldoximates. [Синтез и строение салицилал'доксиматов тетра- и трифенилсурьмы]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 2012, vol. 57, no. 6, pp. 902–907.

8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A. Synthesis and Structure of Triphenylantimony bis(acetophenoneoximate). [Sintez i stroenie bis(acetofenonoksimata) trifenilsur'my]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2002, vol. 28, no. 7, pp. 497–500.

9. Dodonov V.A., Gushhin A.V., Gor'kaev D.A., Fukin G.K., Starostina T.I., Zaharov L.N., Kurskij Ju.A., Shavyrin A.S. Synthesis and Structure of Triphenylantimony Oximates. [Sintez i stroenie oksimatov trifenilsur'my]. // *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim. [Russian Chemical Bulletin]*, 2002, no. 6, pp. 965–971.

10. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Triarylantimony Dioximates. [Sintez i stroenie dioksimatov triarilsur'my]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2004, vol. 74, no. 10, pp. 1600–1607.

11. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K., Smirnova S.A. Oxidative addition reactions of tri(2-methylphenyl)antimony. [Reakcii okislitel'nogo prisoedinenija tri(2-metilfenil)sur'my]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 2012, vol. 57, no. 9, pp. 1334–1340.

12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V., Pakusina A.P., Bondar' E.A., Krivolapov D.B., Gubajdullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and structure of μ -oxo-bis[triphenyl(furfuraloximate)antimony]. [Sintez i stroenie μ -oksobis[trifenil(furfural'oksimato)sur'my]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2001, vol. 71, no. 9, pp. 1507–1510.

13. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

14. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

15. Doak G.O., Long G.G., Freedman L.D. The infrared spectra of some phenylsubstituted pentavalent antimony compounds. *J. Organomet. Chem.*, 1965, vol. 4, no. 1, pp. 82–91.

16. Bacanov S.S. Atomic Radii of the Elements [Atomnye radiusy jelementov]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037.

17. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekuljarnye struktury organicheskikh soedinenij sur'my (V)*. [The molecular structure of organic compounds antimony(V)]. Cheljabinsk, Izdatel'skij centr JuUrGU, 2012, 395 p.

Received 2 February 2014

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 2, pp. 5–14**

УДК 546.863+546.865+547.152+547.53.024+548.312.5

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИ(ОРТО-ТОЛИЛ) И ТРИ(МЕТА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С 2-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДОКСИМОМ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ БИС(2-ГИДРОКСИ- БЕНЗАЛЬДОКСИМАТА) ТРИ(ОРТО-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ И БИС(μ_3 -2-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДОКСИМАТО-О,О',N)-(μ_2 -ОКСО)- БИС[ДИ(МЕТА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ]

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Артемьева, М.С. Макерова

Взаимодействием три-орто-толил- и три-мета-толилсурьмы с 2-гидроксибензальдоксимом в присутствии окислителя (пероксида водорода или

трет-бутилгидропероксида) синтезированы бис(2-гидроксибензальдоксимат) три-орто-толилсурьмы (1) и бис(μ_3 -2-гидроксибензальдоксимато-О,О',N)-(μ_2 -оксо)-бис[ди(мета-толил)сурьма] (2). По данным РСА, в двух типах кристаллографически независимых молекул (а, б) соединения 1 атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода оксиматных лигандов в аксиальных положениях. В биядерном комплексе 2 атомы сурьмы связаны двумя тридентатно-мостиковыми лигандами и атомом кислорода и имеют искаженную октаэдрическую координацию с окружением C_2O_3N .

Ключевые слова: три-о-толилсурьма, три-м-толилсурьма, 2-гидроксибензальдоксим, третбутилгидропероксид, пероксид водорода, окисление, бис(2-гидроксибензальдоксимат) три-о-толилсурьмы, бис(μ_3 -2-гидроксибензальдоксимато-О,О',N)-(μ_2 -оксо)-бис[ди(м-толил)сурьмы], молекулярные структуры, рентгено-структурный анализ.

Литература

1. Syntetic, spectroscopic and structural aspects of Triphenylantimony(V) complexes with internally functionaalized oximes: Crustal and molecular structure of $[Ph_3Sb\{ON=C(Me)C_5H_4N-2\}_2]$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – P. 2387–2392.
2. Bis(2-hydroxybenzaldehyde oximato-kO)triphenylantimony (V) / L. Dong, H. Yin, L. Wen et al. // Acta Crystallogr. – 2009. – V. 65E. – N. 11. – P. m1438.
3. Fan, J. Bis(1-ferrocenylethanone oximato)triphenylantimony (V) / J. Fan // Acta Crystallogr. – 2009. – V. 65E. – N. 1. – P. m12.
4. Yin, H. Synthesis, spectroscopic and structural aspects of triphenylantimony (V) complex with internally functionalized acetylferroceneoxime: Crystal and molecular structures of $[C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NO]_2SbPh_3$ and $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NO$ / H. Yin, L. Quan, L. Li // Inorg. Chem. Commun. – 2008. – V. 11. – P. 1121.
5. Triorganoantimony(V) complexes with internally functionaalized oximes: syntetic, spectroscopic and structural aspects of $[R_3Sb(Br)L]$, $[R_3Sb(OH)L]$, and $[R_3SbL_2]$, crustal and molecular structures of $[Me_3Sb\{ON=C(Me)C_4H_3O\}_2]$, $[Me_3Sb\{ON=C(Me)C_4H_3S\}_2]$, 2-OC₄H₃C(Me)=NOH and 2-SC₄H₃C(Me)=NOH . / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // J. Organometal. Chem. – 2002. – V. 645. – N. 2. – P. 118–126.
6. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28. – № 8. – С. 581–590.
7. Синтез и строение салицилальдоксиматов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57. – № 6. – С. 902–907.
8. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28. – № 7. – С. 497–500.
9. Синтез и строение оксиматов трифенилсурьмы / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Д.А. Горькаев и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2002. – № 6. – С. 965–971.
10. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 10. – С. 1600–1607.
11. Реакции окислительного присоединения три(2-метилфенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина, С.А. Смирнова // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57. – № 9. – С. 1334–1340.
12. Синтез и строение μ -оксобис[трифенил(фурфуральоксимато)сурьмы] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71. – Вып. 9. – С. 1507–1510.
13. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
14. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
15. Doak, G.O. The infrared spectra of some phenylsubstituted pentavalent antimony compounds / G.O. Doak, G.G. Long, L.D. Freedman // J. Organomet. Chem. – 1965. – V. 4. – N. 1. – P. 82–91.

16. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037.

17. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ. – 2012. – 395 с.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

Артемьева Екатерина Владимировна – студентка химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: katriona_dr@mail.ru

Макерова Марина Сергеевна – студентка химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: marina.mms74@mail.ru

Поступила в редакцию 2 февраля 2014 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова

Изучено взаимодействие 3,5-диметилпиразола с аллилбромидом, металлилхлоридом, этилбромидом и 4-бутенилбромидом в щелочной среде. Методом масс-спектрометрии исследованы 1-(2-метил-2-пропенил)-3,5-диметилпиразол, 4-(2-метил-2-пропенил)-3,5-диметил-1*H*-пиразол, 1,4-ди-(2-метил-2-пропенил)-3,5-диметилпиразол, 4-этил-3,5-диметил-1*H*-пиразол, 1-(3-бутенил)-3,5-диметилпиразол и 4-(3-бутенил)-3,5-диметил-1*H*-пиразол.

Ключевые слова: 3,5-диметилпиразол, алкилирование, 3-бромпропен, 2-метил-3-хлорпропен, иодэтан, 4-бромбутен, хроматомасс-спектрометрия.

Введение

Соединения, имеющие в структуре пиразольный фрагмент, входят в состав многих лекарственных средств [1], успешно применяются для синтеза координационных соединений [2], поэтому вызывают повышенный интерес. Известно, что пиррол алкилируется аллилбромидом в щелочной среде с образованием *N*- и *C*-производных [3, 4]. В молекуле 3,5-диметилпиразола имеются две электронодонорные метильные группы, поэтому теоретически алкилирование возможно так же, как и в пирроле по атомам азота и углерода. По литературным данным алкилирование 3,5-диметилпиразола идет по атому азота [5]. Целью настоящей работы является исследование алкилирования 3,5-диметилпиразола методом хроматомасс-спектрометрии.

Обсуждение результатов

Методом хроматомасс-спектрометрии нами установлено, что 3,5-диметилпиразол (**1**) реагирует с 3-бромпропеном (аллилбромид) в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата натрия или гидроксида калия с образованием смеси 1-аллил-3,5-диметилпиразола (**2a**), 4-аллил-3,5-диметил-1*H*-пиразола (**2b**) и 1,4-диаллил-3,5-диметилпиразола (**2c**). Идентификацию соединений **2a–2c** осуществили путем сравнения с масс-спектрами соответствующих соединений, имеющих в базе данных NIST 08 [6]. По литературным данным алкилирование 3,5-диметилпиразола аллилбромидом в тетрагидрофуране в присутствии диизопропилэтиламина [7] протекает по атому азота.

Аналогично с образованием трех производных протекает алкилирование 3,5-диметилпиразола 2-метил-3-хлорпропеном (металлилхлорид) в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата натрия. При этом образуется смесь 1-(2-метил-2-пропенил)-3,5-диметилпиразола (**3a**), 4-(2-метил-2-пропенил)-3,5-диметил-1*H*-пиразола (**3b**) и 1,4-ди-(2-метил-2-пропенил)-3,5-диметилпиразола (**3c**).

При алкилировании пиразола **1** менее активным иодэтаном в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата натрия образуется смесь 1-этил-3,5-диметилпиразола (**4a**) и 4-этил-3,5-диметил-1*H*-пиразола (**4b**), при этом 1,4-диэтил-3,5-диметилпиразол не обнаружен. В базе данных NIST 08 имеется масс-спектр 1-этил-3,5-диметилпиразола, что позволило идентифицировать соединение **4a** в нашем исследовании.

При взаимодействии пиразола **1** с 4-бромбутеном в присутствии КОН или изопропилата натрия в изопропиловом спирте образуется смесь 1-(3-бутенил)-3,5-диметилпиразола (**5a**) и 4-(3-бутенил)-3,5-диметил-1*H*-пиразола (**5b**),

Образование *C*-производных **2b–5b** обусловлено тем, что депротонирование соединения **1** под действием основания осуществляется с образованием аниона А, который резонансно стабилизирован с анионом В (схема 1).

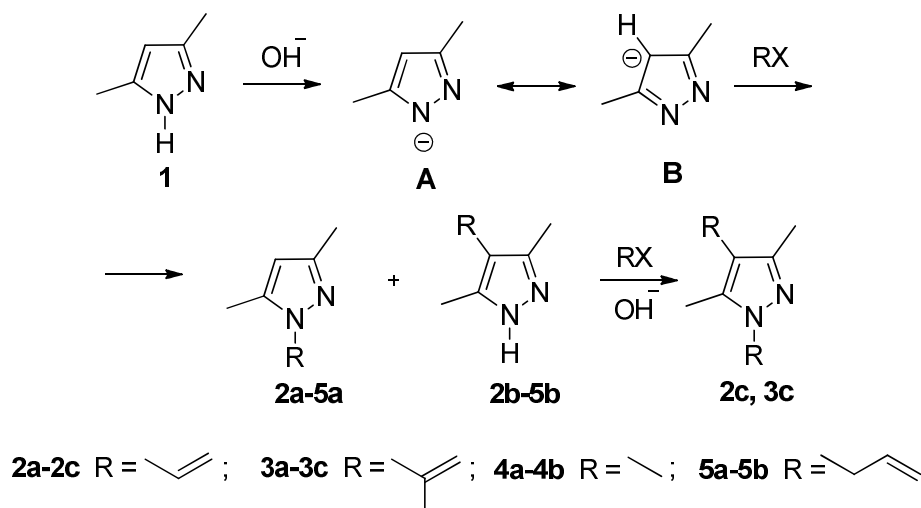


Схема 1. Алкилирование 3,5-диметилпиразола

Масс-спектры N-производных отличаются от масс-спектров C-производных (см. таблицу).

Данные масс-спектров исследованных соединений

Соединение	Характеристики ионов: <i>m/z</i> (<i>I</i> , %)
1 (C ₅ H ₈ N ₂)	96 [M] ⁺⁺ (100), 95 [M-H] ⁺ (74), 81 (13), 68 (6), 55 (5), 54 (16), 42 (9), 41(10), 39 (9)
2a (C ₈ H ₁₂ N ₂)	136 [M] ⁺⁺ (63), 135 [M-H] ⁺ (100), 121 [M-CH ₃] ⁺ (9), 109 [M-C ₂ H ₃] ⁺ (35), 108 (15), 95 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (15), 94 (9), 82 (5), 80 (5), 68 (7), 67 (5), 54 (5), 42 (11), 41 (13), 39 (16)
2b (C ₈ H ₁₂ N ₂)	136 [M] ⁺⁺ (38), 135 [M-H] ⁺ (32), 110 (7), 109 [M-C ₂ H ₃] ⁺ (100), 95 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (6), 94 (7), 82 (9), 68 (6), 54 (6), 42 (12), 41 (6), 39 (10)
2c (C ₁₁ H ₁₆ N ₂)	176 [M] ⁺⁺ (94), 175 [M-H] ⁺ (100), 161 [M-CH ₃] ⁺ (33), 150 (7), 149 [M-C ₂ H ₃] ⁺ (64), 147 (6), 146 (5), 135 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (18), 134 (10), 133 (13), 132 (5), 121 (6), 120 (11), 119 (5), 109 (18), 108 (7), 107 (5), 106 (6), 95 (6), 94 (9), 93 (7), 92 (6), 91 (10), 80 (7), 79 (10), 77 (9), 68 (8), 67 (6), 65 (6), 53 (9), 42 (15), 41 (27), 39 (13)
3a (C ₉ H ₁₄ N ₂)	150 [M] ⁺⁺ (83), 149 [M-H] ⁺ (100), 136 (5), 135 [M-CH ₃] ⁺ (53), 122 [M-C ₂ H ₄] ⁺ (6), 110 (8), 109 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (95), 108 (13), 96 (8), 95 [M-C ₄ H ₇] ⁺ (46), 94 (11), 82 (8), 81 (5), 80 (5), 68 (12), 67 (7), 66 (6), 65 (6), 55 (11), 54 (7), 53 (10), 42 (27), 41 (23), 40 (8), 39 (35)
3b (C ₉ H ₁₄ N ₂)	150 [M] ⁺⁺ (24), 149 [M-H] ⁺ (6), 110 (7), 109 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (100), 82 (6), 42 (7), 39 (6)
3c (C ₁₃ H ₂₀ N ₂)	204 [M] ⁺⁺ (100), 203 [M-H] ⁺ (99), 190 (5), 189 [M-CH ₃] ⁺ (32), 164 (8), 163 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (64), 161 (7), 149 (15), 148 (11), 147 [M-C ₄ H ₇] ⁺ (20), 135 (5), 134 (5), 133 (10), 121 (5), 109 (18), 108 (7), 107 (5), 95 (8), 94 (5), 93 (5), 81 (5), 79 (5), 77 (5), 68 (5), 55 (16), 53 (7), 42 (9), 41 (6), 39 (7)
4a (C ₇ H ₁₂ N ₂)	124 [M] ⁺⁺ (27), 109 [M-CH ₃] ⁺ (23), 97 (7), 96 [M-C ₂ H ₄] ⁺ (100), 95 (86), 81 (15), 79 (6), 68 (12), 65 (8), 55 (8), 54 (21), 53 (6), 52 (5), 42 (20), 41 (17), 39 (20)
4b (C ₇ H ₁₂ N ₂)	124 [M] ⁺⁺ (84), 110 (6), 109 [M-CH ₃] ⁺ (100), 82 (6), 81 (58), 65 (7), 63 (5), 54 (6), 53 (28), 52 (7), 51 (6), 39 (12)
5a (C ₉ H ₁₄ N ₂)	150 [M] ⁺⁺ (36), 149 [M-H] ⁺ (17), 136 (9), 135 [M-CH ₃] ⁺ (100), 134 (5), 109 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (28), 108 (6), 96 (28), 95 [M-C ₄ H ₇] ⁺ (44), 94 (5), 68 (5), 55 (8), 54 (6), 53 (5), 42 (7), 41 (6), 39 (9)
5b (C ₉ H ₁₄ N ₂)	150 [M] ⁺⁺ (56), 149 [M-H] ⁺ (37), 135 [M-CH ₃] ⁺ (13), 123 (5), 122 [M-C ₂ H ₄] ⁺ (17), 110 (7), 109 [M-C ₃ H ₅] ⁺ (100), 108 (15), 96 (20), 95 [M-C ₄ H ₇] ⁺ (20), 82 (8), 81 (5), 80 (7), 79 (7), 68 (11), 53 (7), 42 (15), 41 (14), 39 (11)

Пики с интенсивностью менее 5 % не учитывались.

В масс-спектрах всех C-производных **2b-5b** максимальным является пик с *m/z* 109, соответствующий ароматическому катиону 3,6-диметил-1*H*-пиридазиния, который может образоваться по схеме 2. Вторым по интенсивности является пик молекулярного иона.

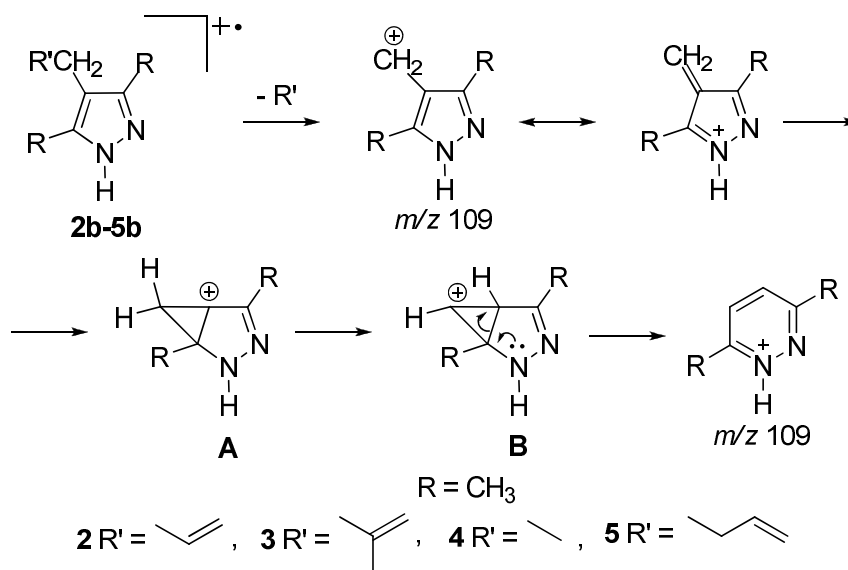


Схема 2. Образование катиона 3,6-диметил-1H-пиридазиния

В масс-спектре N-металлилного производного **3a** пик $[M-H]^+$ является максимальным, что обусловлено образованием устойчивого 2,5,7-триметил-1H-пиразоло[1,2-a]пиразолиевого катиона C (схема 3). Пик молекулярного иона является вторым по интенсивности. Имеется пик $[M-CH_3]^+$, обусловленный образованием 5,7-диметил-1H-пиразоло[1,2-a]пиразолиевого катиона D, пик с m/z 109, который обусловлен образованием 3,5-диметил-1-метилден-1H-пиразолиевого катиона и пик с m/z 95, обусловленный отщеплением металлилного фрагмента.

Аналогичная фрагментация наблюдается для N-аллилпиразола **2a** (см. таблицу).

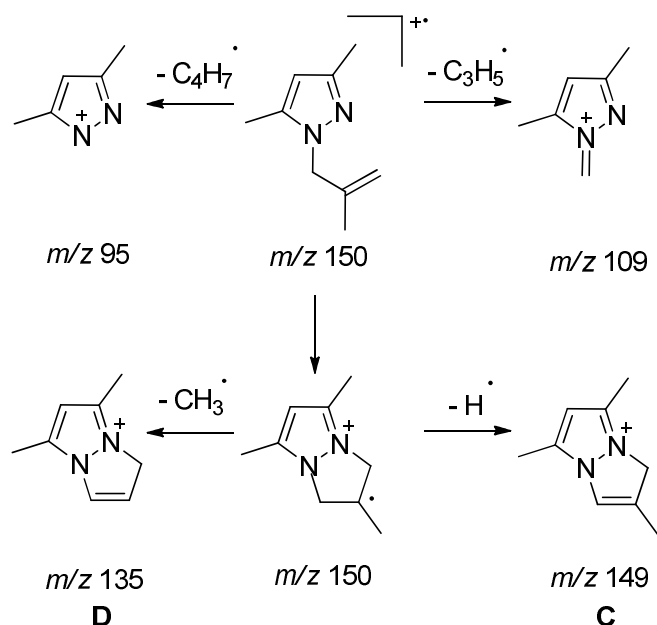


Схема 3. Основные процессы фрагментации 1-(2-метилаллил)-3,5-диметилпиразола

Образование катиона 3,5-диметил-1-метилден-1H-пиразолия с m/z 109 описано в работе [8]. Он образуется при фрагментации 1-(2-хлорэтил)-3,5-диметилпиразола и является максимальным пиком.

Пик $[M-CH_3]^+$ в соединении **2a** является значительно менее интенсивным, чем в соединении **3a**. Это обусловлено тем, что метильный радикал в соединении **2a** отщепляется только из ароматического пиразольного кольца.

В масс-спектре N-этильного производного **4a** максимальным является пик с m/z 96, который является катион-радикалом 3,5-диметилпиразола и образуется при выбросе молекулы этилена. Вторым по интенсивности является пик с m/z 95, обусловленный выбросом этильного радикала и образованием катиона 3,5-диметилпиразолия.

В масс-спектре N-бутенильного производного **5a** максимальным является пик с m/z 135, который, на наш взгляд обусловлен не только выбросом метильной группы с пиразольного кольца, но и образованием 5,7-диметил-1*H*-пиразоло[1,2-*a*]пиразолиевого катиона (схема 4). Об этом свидетельствует то, что в масс-спектре исходного соединения **1** пик $[M-15]^+$ является малоинтенсивным (13 %).

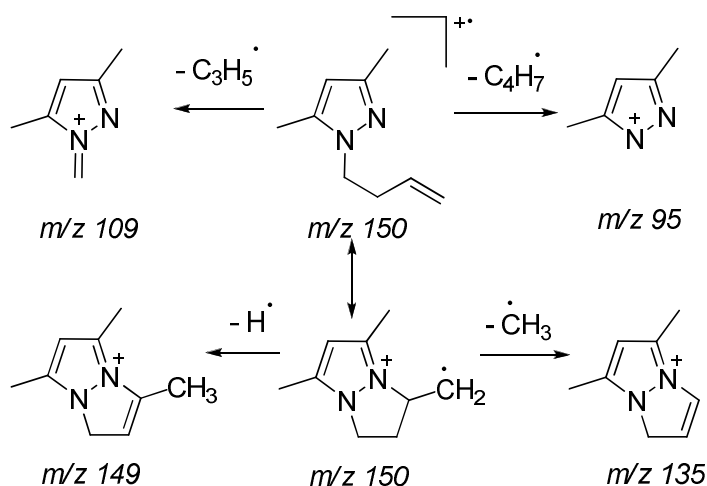


Схема 4. Основные процессы фрагментации 1-(бутенил-3)- 3,5-диметилпиразола

Следует отметить, что все С-аллильные производные **2b–5b** имеют немного большее время удерживания, чем соответствующие N-аллильные производные **2a–5a**.

Масс-спектры диаллильных соединений **2c** и **3c** имеют подобную фрагментацию с соответствующими N-аллильными соединениями **2a** и **3a** и близко совпадают со спектром 1-аллил-3,5-диметил-4-формилпиразола, который описан в работе [9].

Экспериментальная часть

Масс-спектры электронного удара сняты на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu при энергии ионизации 70 эВ.

Получение замещенных 3,5-диметилпиразолов 2a–2c, 3a–3c, 4a–4b, 5a–5b (общая методика). 0,046 г (2 ммоль) Na растворяют в 4 мл изопропилового спирта, приливают раствор 0,096 г (1 ммоль) 3,5-диметилпиразола в 2 мл изопропилового спирта, 0,13 мл (1,5 ммоль) бромистого аллила или 0,15 мл (1,5 ммоль) хлористого металлила или 0,12 мл (1,5 ммоль) иодистого этила или 0,20 мл (1,5 ммоль) бромистого бутенила. Смесь кипятят с обратным холодильником 4 часа, охлаждают, отфильтровывают. Фильтрат после испарения растворителя экстрагируют CH_2Cl_2 . После отгонки CH_2Cl_2 получают маслообразные вещества.

Заключение

Установлено, что аллилирование 3,5-диметилпиразола бромистым аллилом и хлористым металлилом протекает с образованием смеси трех производных: N-, С- и ди-замещенных 3,5-диметилпиразола. Алкилирование соединения **1** иодэтаном и 4-бромбутеном протекает с образованием N- и С-замещенных 3,5-диметилпиразолов.

Литература

1. Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties / J. Elguero, P. Goya, N. Jagerovic, A.M.S. Silva // Rome.: Italian Soc. Chem. – 2002. – V. 6. – P. 53.

3. Bright Phosphorescence of a Trinuclear Copper(I) Complex: Luminescence, Thermochromism, Solvatochromism, and "Concentration Luminochromism" / H.V.R. Dias, H.V.K. Diyabalange, M.A. Rawashdeh-Omary et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 12072.

4. Химия пиррола. Новые страницы / Б.А. Трофимов, А.И. Михалева, Е.Ю. Шмидт, Л.Н. Собенина. – Новосибирск: Наука, 2012. – 382 с.

5. Пожарский, А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский. – М.: Химия, 1985. – 280 с.

6. Electron Ionization (EI) mass spectral library – NIST 08. База данных масс-спектров.

7. Синтез и реакции 4-формилзамещенных пиразолов / Е.В. Рудякова, В.А. Савосик, Л.К. Паперная и др. // *Журнал органической химии.* – 2009. – Т. 45, № 7. – С. 1053–1057.

8. К вопросу формилирования 1-(β-оксиэтил)-3,5-диметилпиразола по методу Вильсмайера-Хаака. Письмо в редакцию / О.С. Атнарян, С.К. Антаносян, Р.Т. Григорян и др. // *Химический журнал Армении.* – 2005. – Т. 58, № 1–2. – С. 131–133.

9. Основные закономерности фрагментации дитио- и оксатиоацеталей пиразол-карбальдегидов при электронной и химической ионизации / Л.В. Клыба, Л.К. Паперная, Е.Р. Санжеева и др. // *Журнал органической химии.* – 2011. – Т. 47, № 12. – С. 1813–1822.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru

Бердникова Елена Владимировна – аспирант кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: berdnik_lena@mail.ru

Поступила в редакцию 23 февраля 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 2, pp. 15–20

RESEARCH ON ALKYLATION OF 3,5-DIMETHYLPYRAZOLE BY CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY

D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru

E.V. Berdnikova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, berdnik_lena@mail.ru

The interaction of 3,5-dimethylpyrazole with allyl bromide, methallyl chloride, ethyl bromide, and 4-butenylbromide in alkaline medium has been studied. Mass spectrometry has been used to examine 1-(2-methyl-2-propenyl)-3,5-dimethylpyrazole, 4-(2-methyl-2-propenyl)-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazole, 1,4-di-(2-methyl-2-propenyl)-3,5-dimethylpyrazole, 4-ethyl-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazole, 1-(3-butenyl)-3,5-dimethylpyrazole, and 4-(3-butenyl)-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazole.

Keywords: 3,5-dimethylpyrazole, alkylation, 3-bromopropyl, 2-methyl-3-chloropropyl, iodoethane, 4-bromobutyl, chromatography mass spectrometry.

References

1. Elguero J., Goya P., Jagerovic N., Silva A.M.S. Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties. Eds O.A. Attanasi, D. Spinelli. *Rome: Italian Soc. Chem.*, 2002, vol. 6, p. 53.

2. Dias H.V.R., Diyabalange H.V.K., Rawashdeh-Omary M.A., Frazman M.A., Omary M.A. Bright Phosphorescence of a Trinuclear Copper(I) Complex: Luminescence, Thermochromism, Solvatochromism, and "Concentration Luminochromism". *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 12072.

3. Trofimenko S. 3a,6a-diazapentalenes. Synthesis and Chemistry. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, no 23, pp. 5588–5592.
4. Trofimov B.A. *Khimiya pirrola. Novye stranicy* [Pyrrole chemistry. New pages]. Novosibirsk, Nauka, 2012. 382 p.
5. Pojarskii A.F. *Teoreticheskie osnovy khimii getericyklov* [Theoretical bases of heterocyclic chemistry]. Moscow, Khimiya, 1985. 280 p.
6. Electron Ionization (EI) mass spectral library – NIST 08. Mass spectra database.
7. Rudyakova E.V., Savosik V.A., Papernaya L.K., Albanov A.I., Evstaf'eva I.T., Levkovskaya G.G. Synthesis and Reactions of Pyrazole-4-carbaldehydes. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2009, vol. 45, no. 7, pp. 1040–1044.
8. Attaryan O.S. Antanosyan S.K., Grigoryan R.T. Martirosyan S.S., Macoyan S.G. Concerning formylating 1-(β -hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole by the method of the Vilsmeier-Haack reaction. Letter to the Editor [K voprosu formilirovaniya 1-(β -oksietil)-3,5-dimetilpirazola po metody Vil'smaiera-Khaaka. Pis'mo v redakciyu]. *Khimicheskii jurnal Armenii*, 2005, vol. 58, no 1–2, pp. 131-133.
9. Klyba L.V., Papernaya L.K., Sanzheeva E.R., Shatrova A.A., Rudyakova E.V., Levkovskaya G.G. Fragmentation of Pyrazolecarbaldehyde Thio- and Dithioacetals under Electron Impact and Chemical Ionization. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol. 47, no. 12, pp. 1851–1858.

Received 23 February 2014

Аналитическая химия

УДК 543.25

К ТЕОРИИ КАРБОНАТНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ рН-МЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ СЛАБЫХ КИСЛОТ

В.И. Голованов

Развита теория карбонатной погрешности рН-метрического титрования. Сформулированы правила устранения карбонатной погрешности. Показано, что лучшим способом нивелирования погрешности является титрование, при котором точка эквивалентности на кривой титрования оценивается по способу максимальной крутизны как при стандартизации щелочи, так и при титровании аналита.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, кислотно-основное титрование, автоматическое титрование, моделирование равновесий, теория погрешностей титриметрии.

В монографической литературе по теории кривых титрования [1–3] погрешности кислотно-основного титрования, которая возникает из-за поглощения углекислого газа щелочью не уделяют внимания. Упоминание такого рода погрешности отсутствует. Погрешность титрования обсуждается в общем контексте как отклонение конечной точки титрования (КТТ) от точки эквивалентности. Теория [1, 2] в основном ориентирована на объяснение титрования с цветными индикаторами.

В авторитетном издании [4, с. 444] указывают на практические приемы алкалиметрии, позволяющие нивелировать последствия загрязнения NaOH примесями Na₂CO₃. Во-первых, «...при установлении титра можно поступать двояко: можно остановиться при рН 3–4 (титрование с метилоранжем) и тогда титр будет выражать общую щелочность (за счет едкого натра и примеси карбоната натрия), или же титрование закончить при рН 8–9 (титрование с фенолфталеином), и тогда титр будет выражать содержание едкого натра и половину содержания карбоната натрия». Во-вторых, «во всех случаях использования титрованного раствора надо титрование проводить с тем же индикатором, с каким устанавливали титр раствора»

В первом высказывании, по-видимому, содержатся неточности перевода. Как показано в [5], «общая щелочность» (титр) равна сумме концентраций эквивалентов едкого натра и карбоната в титранте, а при титровании до рН 8–9 титр равен общей щелочности за вычетом 1/2 концентрации эквивалента карбоната. Вторая рекомендация, несмотря на ее кажущуюся очевидность, также нуждается в теоретическом обосновании.

Одним из преимуществ потенциометрического титрования является расширение способов установления конечной точки титрования (КТТ) [6, 7]. Прежде всего, называют титрование до потенциала, соответствующего точке эквивалентности, которое аналогично титрованию с индикаторами (метод скачка), метод точки перегиба (метод Губбса), а также методы с отысканием максимальной крутизны кривой титрования при ее дифференцировании. Так, программное обеспечение автоматического титратора 905 Titrand фирмы Метром содержит следующие методы титрования: SET (титрование до фиксированного потенциала), MET (отыскание точки максимальной крутизны кривой при добавлении объема титранта с постоянным шагом), DET (отыскание точки максимальной крутизны при добавлении объема титранта с регулируемым переменным шагом). Очевидно, что сформулированное в [4] правило выбора рН-индикатора для обычного титрования не может строго выполняться при выборе способа потенциометрической индикации точки эквивалентности (EP)¹.

¹ В обозначении Метром, при этом различий между EP и КТТ не делают.

В обзоре [8] теоретически показано, что погрешность алкалиметрического титрования, обусловленная присутствием Na_2CO_3 в щелочи, пропорциональна содержанию карбоната в титранте; назовем эту погрешность, для краткости, карбонатной погрешностью титрования.² Вопрос о переносе карбонатной погрешности титра щелочи и карбонатной погрешности титрования кислоты на результат определения кислоты в [8] не рассматривают. Вместе с тем, аналитика – практика, в конечном счете, интересуется не карбонатная погрешность как таковая, а погрешность результата анализа и рекомендации по ее устранению.

Из литературы следует, что проблема карбонатной погрешности при рН-метрическом титровании не достаточно разработана теоретически. Это и определило цель данной работы.

Теоретическая часть

Покажем, что по своей сути способ отыскания концентрации титруемой кислоты является методом сравнения ее неизвестной концентрации с известной концентрацией кислоты, выбранной в качестве стандарта, поскольку стандартную кислоту использовали при установлении титра щелочи. Уравнение для обработки результатов титрования кислоты – аналита имеет вид:

$$c_x = \frac{c_T V_{e,x}}{V_x}, \quad (1)$$

где c_x – искомая концентрация эквивалента кислоты, V_x – объем пробы, c_T – концентрация эквивалента титранта, $V_{e,x}$ – объем титранта в точке эквивалентности.

Предварительно установленную по стандартному раствору концентрацию титранта вычисляют по формуле:

$$c_T = \frac{c_{st} V_{st}}{V_{e,T}}, \quad (2)$$

где c_T – искомый титр щелочи, $V_{e,T}$ – объем титранта в точке эквивалентности, c_{st} – концентрация стандартной кислоты, V_{st} – объем аликвоты стандарта.

Подставляя уравнение (2) в (1) получают выражение концентрации аналита через объемы щелочи, затраченной на титрование пробы ($V_{e,x}$) и стандартной кислоты ($V_{e,T}$), соответственно:

$$c_x = \frac{c_{st} V_{st}}{V_x} \cdot \frac{V_{e,x}}{V_{e,T}} = c_{st}' \frac{V_{e,x}}{V_{e,T}}. \quad (3)$$

Как следует из (3), этот вариант титриметрии не является абсолютным методом анализа. Его следует рассматривать как метод сравнения с эталоном [9]. Уравнение (3) имеет простой вид, если $V_x = V_{st}$.

Применяя к уравнению (3) оператор переноса систематических погрешностей аргументов на зависимую переменную, получаем выражения для погрешности результата анализа:

$$\Delta_a = \frac{\Delta_{c_x}}{c_x} = \frac{\Delta_{e,x}}{V_{e,x}} - \frac{\Delta_{e,T}}{V_{e,T}} = \delta_x - \delta_T. \quad (4)$$

Если полагать, что основным источником погрешностей результата анализа является загрязнение титранта карбонатом, тогда δ_T и δ_x имеют смысл относительных карбонатных погрешностей, возникающих как при титровании стандарта, так и при титровании раствора аналита. При обработке результатов анализа δ_T и δ_x будут компенсировать друг друга, если они одинаковы по знаку.

Чтобы изучить зависимость Δ_a от условий титрования нужно отдельно исследовать закономерности для δ_T и δ_x . Для этого будем использовать аппарат математического моделирования равновесий [5, 10].

На рис. 1 показаны теоретические кривые погрешностей алкалиметрического титрования одноосновных кислот в зависимостях от и степени загрязненности титранта карбонатом и природы кислоты. Здесь моделируется титрование 0,025 н растворов кислот раствором NaOH с общей щелочностью 0,1 н и переменным содержанием примеси карбоната.

² Далее покажем, что это определение следует понимать в широком значении термина.

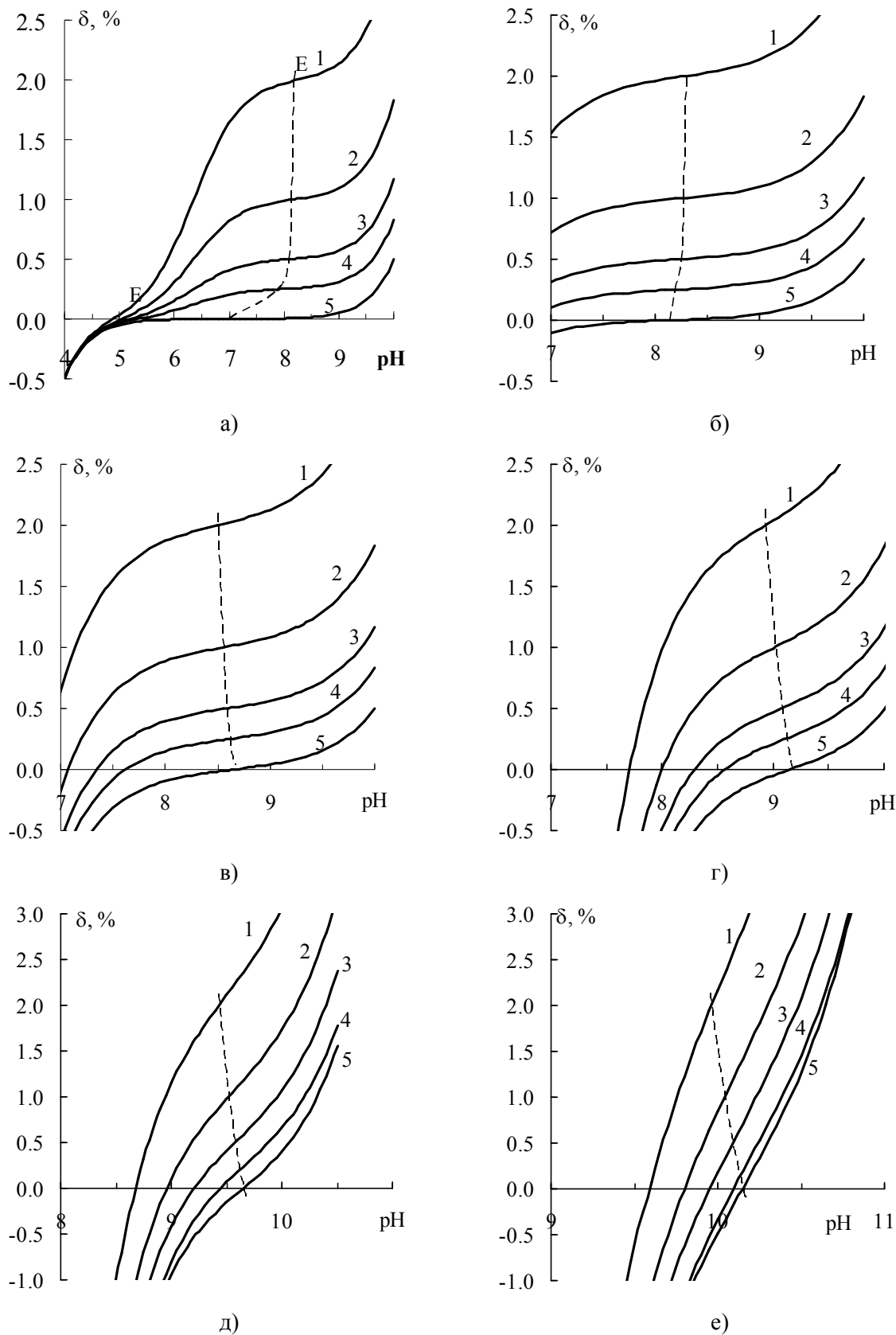


Рис. 1. Кривые погрешностей при титровании сильной кислоты (а) и слабых кислот с $pK_a = 4$ (б), 5 (в), 6 (г), 7 (д), 8 (е) щелочью, содержащей 4 (1), 2 (2), 1 (3), 0,5 (2) и 0,0 моль % $1/2Na_2CO_3$ (места точек при $\delta = q/2$ показаны пунктиром)

Кривые погрешностей рассчитаны по уравнению:

$$\delta = \frac{q(1 - k_b) - k_{b1} - \Delta(1/c_{\text{HA}} + 1/c_{\text{NaOH}})}{1 - q(1 - k_b) + \Delta/c_{\text{NaOH}}} \quad (5)$$

где q – степень загрязнения титранта карбонатом; k_b – степень протонирования карбоната; k_{b1} – степень протонирования аниона слабой кислоты³; c_{HA} и c_{NaOH} – концентрация аналита и общая щелочность титранта в эквивалентах, соответственно; Δ – показатель протон-гидроксильного баланса [10].

Общая щелочность титранта равна сумме концентраций NaOH и $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$. Степень загрязнения задается выражением:

$$q = \frac{c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3}}{c_{\text{NaOH}}}.$$

Степени протонирования карбоната и аниона титруемой кислоты вдоль кривых титрования вычисляют по уравнениям (6) и (7), соответственно:

$$k_b = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_{a2}^{-1}10^{-\text{pH}} + 2K_{a2}^{-1}K_{a1}^{-1}10^{-2\text{pH}}}{1 + K_{a2}^{-1}10^{-\text{pH}} + 2K_{a2}^{-1}K_{a1}^{-1}10^{-2\text{pH}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_{a1}10^{-\text{pH}} + 2 \cdot 10^{-2\text{pH}}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}10^{-\text{pH}} + 10^{-2\text{pH}}}, \quad (6)$$

$$k_{b1} = \frac{K_{a1}^{-1}10^{-\text{pH}}}{1 + K_{a1}^{-1}10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a1} + 10^{-\text{pH}}}, \quad (7)$$

где K_a – константы ступенчатой диссоциации соответствующих кислот. Показатель протон-гидроксильного баланса, как функцию pH, вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{10^{-2\text{pH}} - K_w}{10^{-\text{pH}}}. \quad (8)$$

При записи (5) учитывали разведение раствора аналита титрантом. Если разведением можно пренебречь, то выражения Δ/c_{NaOH} из уравнения (5) исчезают. Если при моделировании используют концентрационные константы реакций, то pH имеет смысл показателя равновесной концентрации ионов водорода.

Выражение (5) является одной из форм записи уравнения кривой титрования. Пологие участки кривых погрешностей на рис. 1 соответствуют скачкам на кривых титрования, а крутые участки – это области буферного действия. Согласно теории [1, 2], точки перегиба кривых совпадают с точками эквивалентности. Следует ожидать две точки перегиба на кривых титровании сильной кислоты: EP(1) и EP(2), см. рис 1, а. Тогда как при титровании слабых кислот заметна только одна особая точка в области $\text{pH} > 8$. Хотя карбонатная погрешность в EP(1) близка к нулю, сильные кислоты предпочтительнее титровать до pH 8 (титрование по фенолфталеину), поскольку при этом скачки титрования существенно больше и, как следствие, меньше случайная составляющая погрешности результата.

Положения точек эквивалентности закономерно изменяются с изменением q . Причем карбонатные погрешности на пологих участках можно считать пропорциональными q (это было отмечено в [8]). Наши расчеты, кроме того, показывают, что места точек, в которых погрешности составляют величину $q/2$, практически совпадают с точками перегиба (показано пунктиром). Пунктирные линии рассчитаны при численном решении уравнения (5) относительно pH при фиксированных значениях $q/2$. Отсюда можно сделать вывод о том, что если титрование заканчивают в точке перегиба кривой титрования, то погрешности титрования, обусловленные загрязнением щелочи карбонатом мало зависят от природы кислоты и для всех кислот составляют одну и ту же величину $\delta = q/2$.

Из отмеченной закономерности и уравнения (4) можно сформулировать, по аналогии с правилом Шарло [4], правило устранения карбонатной погрешности результатов pH-потенциометрического анализа: «При pH-метрическом титровании надо титрование проводить тем же методом, каким устанавливали титр раствора. Причем предпочтительными являются методы максимальной крутизны». pH в КТТ, которой является точка перегиба, имеет второстепенное значение. Применительно к титрованию на титраторах Метром это правило отдает предпоч-

³ Для сильной кислоты $k_{b1} = 0$.

тение методам DET и MET. При использовании метода SET следует ожидать менее удовлетворительную взаимную компенсацию δ_T и δ_x .

Из анализа уравнения (5) видим, что дать строгое математическое определение карбонатной погрешности не так просто. Пусть щелочь не содержит карбоната, иначе $q = 0$, однако, как видим из (5), $\delta(q = 0) \neq 0$. Погрешность титрования $\delta(0)$ можно считать погрешностью метода отыскания КТТ, т. е. $\delta(0) = \delta_m$. Погрешности метода δ_m показаны на рис. 1 нижними кривыми под номером 5.

Можно определить карбонатную погрешность в узком значении термина (δ_c) как отклонение степени оттитрованности кислоты загрязненной карбонатом щелочью от степени оттитрованности кислоты чистой щелочью. Причем подразумевается, что титрование и в том и в другом случае осуществляют до одного и того же рН. Иначе, карбонатная погрешность в узком смысле – это карбонатная погрешность в широком смысле за вычетом погрешности метода:

$$\delta_c = \delta - \delta_m. \quad (9)$$

Тогда с использованием общего подхода [10] получим уравнение для карбонатной погрешности в «чистом виде»⁴:

$$\delta_c = \frac{q(1-k_b)}{1-q(1-k_b)} = q \cdot \frac{K_{a1}K_{a2} + \frac{1}{2}K_{a1}10^{-pH}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}10^{-pH} + 10^{-2pH}}. \quad (10)$$

К этому уравнению можно прийти, взяв разность двух уравнений (5), записанных для соответствующих граничных условий. Уравнение (10) описывает роль карбоната в формировании общей погрешности титрования. Из анализа уравнений (5) и (10) следует, что карбонатная погрешность в узком смысле не зависит от природы кислоты, а также от концентраций аналита и титранта и определяется только степенью загрязненности титранта карбонатом и рН титруемого раствора. Из уравнения (9) следует, что карбонатные погрешности в широком и узком смысле не отличаются друг от друга при $\delta_m = 0$. А это, по определению, возможно только в точке эквивалентности, т. е. когда КТТ = ЕР.

Из сказанного выше следует, что данное нами определение карбонатной погрешности в узком смысле имеет скорее теоретическое значение. В дальнейшем, говоря о карбонатной погрешности, мы будем подразумевать погрешность титрования, которая описывается уравнением (5).

Количественное описание карбонатной погрешности позволяет рассчитать погрешности результата анализа с помощью уравнения (4). Для этого в (4) нужно подставить два уравнения (5), с соответствующими ограничениями. На рис. 2 и рис. 3 приведены результаты таких вычислений для двух случаев. В первом случае титр щелочи устанавливают по сильной кислоте. Во втором случае установочным веществом является слабая кислота, такая как гидрофталат калия с $pK_{a1} = 5,4$.

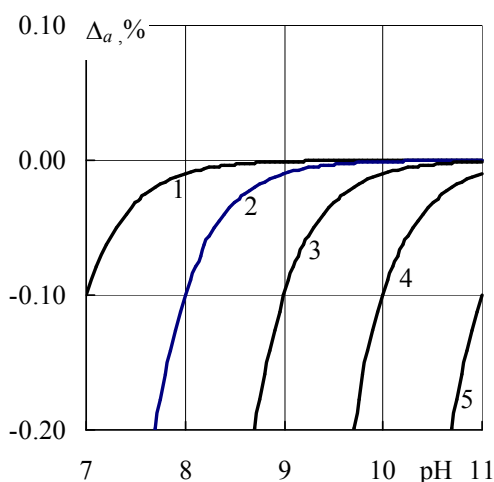


Рис. 2. Погрешности определения кислот с разными pK_a : 4(1); 5(2); 6(3); 7(4) и 8(5) при степени загрязненности щелочи $q = 2\%$ и стандартизации щелочи по сильной кислоте

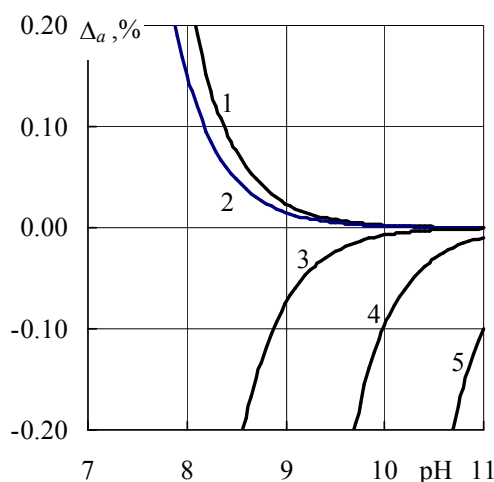


Рис. 3. Погрешности определения кислот с разными pK_a : 4(1); 5(2); 6(3); 7(4) и 8(5) при степени загрязненности щелочи $q = 2\%$ и стандартизации щелочи по КНФ

⁴ Для простоты разведением пренебрегаем.

Кривые на рис. 2 и 3 моделируют ситуацию, когда для отыскания КТТ используют метод потенциометрического титрования до заданного рН или титруют с индикатором. Все кривые вписываются в окно погрешностей $\pm 0,2\%$. Хуже обстоит дело для кислот с $pK_a = 8$. Такие слабые кислоты как ортоборная ($pK_a = 9,2$) выходят за границы наших «окон». Обратим внимание на то, что с точки зрения карбонатных погрешностей предпочтительна стандартизация по сильной кислоте. В этом случае можно заканчивать титрование с минимальной погрешностью в более широком интервале рН.

Как отмечалось выше, карбонатная погрешность существенным образом зависит от метода отыскания точки эквивалентности. Современные титраторы оснащены алгоритмами, позволяющими эффективно распознавать ЕР по точке перегиба и максимуму на дифференциальной кривой титрования. Первичным признаком при этом является не рН, а максимум дифференциальной кривой, который количественно описывают индексом крутизны:

$$\eta = \frac{dpH}{dp}, \quad (11)$$

где p – степень оттитрованности, причем $p = 1 + \delta$.

На рис. 4 и рис. 5 показаны зависимости индексов крутизны вдоль кривых титрования. С уменьшением силы кислот максимумы дифференциальных кривых смещаются к большим значениям рН, а в шкале погрешностей (или в шкале оттитрованности) остаются на одном уровне. В нашем примере – это $\delta = 1\%$. При обсуждении результатов моделирования на рис. 1 мы отмечали эту закономерность для точек перегиба.

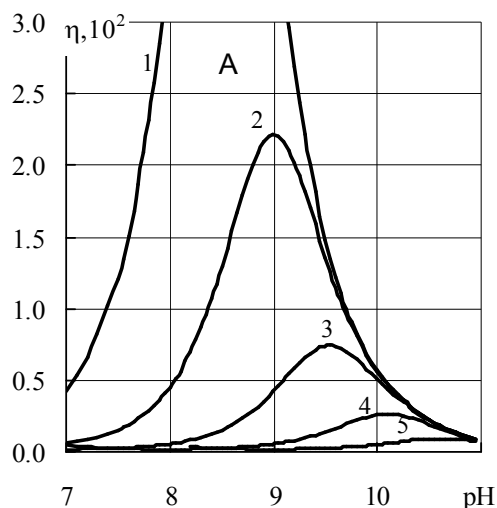


Рис. 4. Индекс крутизны кривых титрования кислот с pK_a : 5(1); 6(2); 7(3); 8(4) и 9(5) как функция рН при степени загрязненности щелочи $q = 2\%$

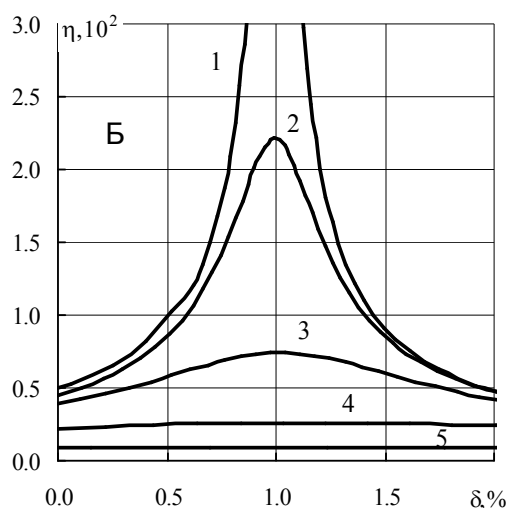


Рис. 5. Положение максимумов крутизны кривых титрования в шкале карбонатной погрешности (параметры вычислительного эксперимента как на рис. 4)

В точках перегиба интегральных кривых, как и в максимумах дифференциальных кривых, карбонатная погрешность составляет одну и ту же величину. При этом она не зависит от природы титруемой кислоты и ее концентрации: $\delta = q/2$. При подстановке этого результата в уравнение (4) имеем:

$$\Delta_a = \delta_x - \delta_T = \left(\frac{q}{2}\right)_x - \left(\frac{q}{2}\right)_T = 0. \quad (12)$$

Загрязнения щелочи карбонатом не должно приводить к систематической погрешности результата анализа, если и при титровании образца, и при стандартизации щелочи используют титрование до точек перегиба или до точек с максимальной крутизной на кривых титрования. Этот вывод теории проверим экспериментально на примере титрования ортоборной кислоты, для которой, как мы видели из рис. 2 и 3, титрование до заданного рН не может быть выполнено с удовлетворительной точностью.

Экспериментальная часть

Титрование проводят методом DET при комнатной температуре на потенциометрическом титраторе 905 Titrand с комбинированным pH-электродом iScotrode Plus, который предварительно калибруют по трем буферным растворам фирмы Метром. Титрант дозируют из сменной бюретки вместимостью 10 мл. В качестве титранта применяют раствор NaOH с номинальной концентрацией 0,1 М, приготовленный из аликвоты 50 % раствора. Дополнительно в титрант вносили навеску безводного Na₂CO₃ с таким расчетом, чтобы степень загрязненности титранта карбонатом была на уровне 2 %. Щелочь стандартизируют по 0,1 М соляной кислоте, приготовленной из фиксаля. Точный раствор ортоборной кислоты с концентрацией 0,05 М готовят из навески высушенного при 60 °С реактива марки «ч.д.а». Аликвоту 10 мл кислоты разбавляют в стакане для титрования до 60 мл дистиллированной водой. Для защиты титранта от CO₂ использовали предохранительную ловушку с аскаритом. Для приготовления растворов используют не содержащую CO₂ воду аналитического качества со степенью очистки 2, полученную на установке УПВА-5.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные были получены в ходе студенческого практикума. Целью эксперимента являлось установление показателей правильности определения борной кислоты методом динамического титрования, когда титрант содержит заметные количества карбоната. Согласно данным [7], случайная составляющая погрешности определения даже такой слабой кислоты, как H₃BO₃, методом DET не превышает 0,5 %. Поэтому примесь 2 % карбоната в титранте должна приводить к значимой систематической погрешности определения кислоты, если описанный уравнением (12) эффект взаимной компенсации δ_x и δ_T отсутствует.

Эксперимент проводили в условиях частичной внутрилабораторной прецизионности, при которых результаты анализа получали по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации таких параметров, как время выполнения и аналитики. Получены 4 серии опытов, выполненных разными студентами в течение месяца (см. таблицу). Дополнительно в каждой серии уравнивали титр щелочи по трем титрованиям.

Результаты определения концентрации 0,0500 моль/л стандартного раствора H₃BO₃

Серия	№ определения			Среднее	Дисперсия
	1	2	3		
1	0,05026	0,05020	0,05029	0,05025	$2,2 \cdot 10^{-9}$
2	0,05052	0,05042	0,04999	0,05031	$8,0 \cdot 10^{-8}$
3	0,05062	0,04988	0,05036	0,05028	$1,4 \cdot 10^{-7}$
4	0,05028	0,05001	0,05017	0,05015	$1,8 \cdot 10^{-8}$

Примечание. $\bar{x} = 0,05025$; $s_r = 0,49\%$; $s_R = 0,42\%$; $\Theta = 0,00025$; $t = 3,7 < t(0,05; 3) = 4,2$.

Показатели точности, правильности и прецизионности методики получали при обработке результатов по стандартному алгоритму, описанному в [11]. Разброс результатов по всей совокупности данных в табл. 1 характеризуют предварительные статистики, приведенные в графе «Среднее» и графе «Дисперсия». Различия дисперсий в сериях оказались незначимыми по критерию Кохрена. Поэтому найденные статистики использовали для оценки показателя повторяемости в виде стандартного отклонения повторяемости s_r , оценки стандартного отклонения воспроизводимости s_R и показателя правильности как математического ожидания систематической погрешности методики анализа – Θ . Значения этих показателей приведены в примечании к таблице.

Отметим, что при стандартизации щелочи оцененный по всем опытам показатель кислотности в КТТ находился в интервале $pH_e = 7,84 \pm 0,04$ при $P = 95\%$ и $n = 12$, а pH в КТТ для H₃BO₃ локализован в пределах $pH_e = 10,50 \pm 0,03$.

Согласно теории, равенство (12) справедливо, только если титрование сильной кислоты заканчивают в EP(2), см. рис. 1, а. При этом алгоритм DET ориентируется не на pH_e, а на специальный критерий ERC, основанный на процедурах дифференцирования. Узость диапазона pH_e косвенно указывает на эффективность метода DET.

Качество полученных результатов не в последнюю очередь обусловлено стабильностью титра щелочи, который в течение месяца оставался практически неизменным с погрешностью $\pm 0,3\%$.

Гипотезы об отсутствии систематической погрешности нашла подтверждение при ее проверке по двухстороннему критерию Стьюдента с 5%-ным уровнем значимости и тремя степенями свободы. (При вычислении t -статистики относительную погрешность аттестованного значения концентрации H_3BO_3 приняли равной $\pm 0,2\%$.) Таким образом, границы, в которых неустранимая систематическая погрешность находится с $P = 95\%$ можно охарактеризовать относительной погрешностью $\pm 0,5\%$. Тогда как наша щелочь содержит $2\% \text{ } 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$. Поэтому можно считать, что описанный уравнением (12) эффект взаимной компенсации δ_x и δ_T находит экспериментальное подтверждение.

Выводы

1. Предложено уравнение для моделирования влияния примеси карбоната в щелочи на погрешности алкалиметрического титрования слабых кислот.

2. Из анализа моделей сделан вывод о том, что если титрование заканчивают в точке перегиба кривой титрования (или в максимуме дифференциальной кривой), то погрешность титрования, обусловленная загрязнением щелочи карбонатом, мало зависит от природы кислоты и ее концентрации, и для всех кислот составляют одну и ту же величину, равную половине степени загрязненности щелочи карбонатом: $\delta = q/2$.

3. Даны определения карбонатной погрешности алкалиметрии в широком (δ) и узком (δ_c) значении термина и показано, что $\delta = \delta_c + \delta_m$, где δ_m – погрешность метода нахождения точки эквивалентности.

4. Показано, что при обработке результатов алкалиметрии погрешность установления титра щелочи δ_T и погрешность титрования кислоты δ_x обеспечивают взаимную компенсацию друг друга. Причем эффективность компенсации карбонатных погрешностей зависит от способа установления точки эквивалентности.

5. Сформулировано правило для нивелирования карбонатных погрешностей рН-метрического титрования, согласно которому титрование надо проводить тем же методом, каким устанавливали титр щелочи. Причем предпочтительными являются методы максимальной крутизны, такие как DET и MET фирмы Метром или метод точки перегиба Туббса.

6. Выводы теории нашли подтверждение при исследовании стандартным алгоритмом РМГ 61–2003 показателя правильности определения ортоборной кислоты.

Литература

1. Батлер, Дж.Н. Ионные равновесия / Дж.Н. Батлер. – Л.: Химия, 1973. – 446 с.
2. Янсон, Е.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Е.Ю. Янсон, Ю.К. Путнинь. – М.: Высшая школа, 1980 – 260 с.
3. Титриметрические методы анализа неводных растворов / под ред. В.Б. Безуглого. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
4. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 980 с.
5. Голованов, В.И. Карбонатная ошибка и ее нивелирование при титровании сильной кислоты щелочью методом динамического титрования на потенциометрическом титраторе «Метром» / В.И. Голованов, Ю.С. Дворяшина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 36(10). – С. 14–23.
6. Ионоселективные электроды. – М.: Мир, 1972. – 430 с.
7. Gros, L. Practical Titration. Training Manual for Titrimetric Volumetric Analysis. – <http://www.metrohm.ru/Applications/literature> (accessed 10 January 2014).
8. Asuero, A.G. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and Its Analytical Implications / A.G. Asuero, T. Michalowski // Critical Rev. Analyt. Chem. – 2011. – V.41. – P. 151–187.
9. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1984. – 268 с.
10. Голованов, В.И. Общее уравнение для количественного описания равновесий кислотно-основных систем / В.И. Голованов, С.М. Кузнецов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 8(13). – С. 22–29.
11. РМГ 61 – 2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методов количественного химического анализа. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2005. – 38 с.

Голованов Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76. E-mail: vlagolo@yandex.ru

Поступила в редакцию 14 января 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 2, pp. 21–29

TO THE THEORY OF CARBONATE ERROR AT PH-METRIC TITRATION WEAK ACIDS

V.I. Golovanov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vlagolo@yandex.ru

A theory of carbonate error of pH-metric titration has been developed. The rule of the carbonate error elimination has been formulated. It has been shown that the best way of error elimination is titration, at which the equivalence point is estimated by means of the maximum slope method both for alkali standardization and for the analyte titration.

Keywords: potentiometric titration, acid-base titration, automatic titration, equilibria modeling, theory of chemical analysis errors.

References

1. Batler Dzh. N. *Ionnyie ravnovesiya* [Ionic Equilibrium]. Leningrad, Himiya, 1973, 446 p.
2. Yanson E.Yu, Putnin'Yu. K. *Teoreticheskie osnovyi analiticheskoy himii* [Theoretical Fundamentals of Analytical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola, 1980, 260 p.
3. *Titrimetricheskie metody analiza nevodnykh rastvorov / Pod red. V.D. Bezuglogo.* [Titrimetric Methods of Analysis of Non-aqueous Solutions]. Moscow, Himiya, 1986, 384 p.
4. Sharlo G. *Metody analiticheskoy himii* [Methods of Analytical Chemistry]. Moscow, Himiya, 1965. 980 p.
5. Golovanov V.I., Dvoryashina Yu.S. Carbonate Error and its Smoothing in Alkalimetric Titration of a Strong Acid by the Dynamical Titration Method with the Potentiometric Titrator "Metrohm" [*Karbonatnaya oshibka i ye nivelirovanie pri titrovani silnoy kisloty shelochyu metodom dinamicheskogo titrovaniya na potentsiometricheskom titratore «Metrom»*]. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija"* [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»], 2012, vol. 10, no. 36, pp. 14–23.
6. *Ionoselektivnyie elektrody.* Moscow, Mir, 1972, 430 p.
7. Gros L. Practical Titration. Training Manual for Titrimetric Volumetric Analysis, available at: <http://www.metrohm.ru/Applications/literature> (accessed 10 January 2014).
8. Asuero A.G., Michalowski T. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and its Analytical Implications. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 2011, vol. 41, pp. 151–187.
9. Derffel K. *Statistika v analiticheskoy himii* [Statistics in Analytical Chemistry]. Mir, 1984. 268 p.
10. Golovanov V.I., Kuznetsov S.M. General Equation for Description of Equilibrium in Acid-Base Systems [Obschee uravnenie dlya kolichestvennogo opisaniya ravnovesiy kislotno-osnovnykh sistem]. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija"* [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]. 2012, vol. 8, no 13, pp. 22–29.
11. *RMG 61—2003. Pokazateli tochnosti, pravilnosti, pretsizionnosti metodov kolichestvennogo himicheskogo analiza* [Accuracy, Trueness and Precision Measures of the Procedures for Quantitative Chemical Analysis]. Moscow, IPK Iz-vo standartov, 2005, 38 p.

Received 14 January 2014

OPTIMIZATION OF KINETIC DETERMINATION OF IODATE BY METHYL ORANGE OXIDATION IN THE PRESENCE OF HYDRAZINE

E.I. Danilina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, deicu@mail.ru
L.T. Agliullina, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Instead of the fixed time method the difference in induction periods of decolorization of a blank solution and a sample solution has been suggested as analytical signal for iodate ion determination by Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate in the presence of hydrazine. Optimal conditions are: 0.024 M H₂SO₄, 2·10⁻⁶ M methyl orange, (5–6)·10⁻⁵ M KBrO₃, 1·10⁻⁵ N₂H₄. Calibration curve is linear in (0.06–2.4) µg/mL range, reproducibility error is less than 2.7%, relative error of determination is less than 3.3 %, for aqueous solution analysis.

Keywords: kinetic analysis, photometric analysis, iodate, Landolt reaction, induction period, methyl orange, bromate, hydrazine.

Introduction

The important role of iodine in human nutrition is stressed by the World Health Organization, as estimated 2 billion people, including 285 million school-age children, are iodine deficient [1]. Iodine exists in a variety of forms reflecting either the environment in which it is found. For example, the total iodine content of seawater (approximately 50–60 µg/L) is believed to be composed of iodate (30–60 µg/L of I) and iodine–iodide (0–20 µg/L) with perhaps a few µg/L of organically bound iodine [2]. The bioavailability of organic iodine, especially associated with macromolecules, is low, whereas I⁻ and IO₃⁻ have high bioavailability [3]. For example, determination of iodate in salt samples is of considerable importance as the amount of iodate in the salt samples may vary with environmental conditions, the nature of transport, packing conditions, and cooking methods. The same is true about iodate content in aqueous solutions [4].

There are various analytical methods for determination of iodate in natural waters and iodized salt samples. Chromatographic systems coupled with various detectors became the basic tool in many analytical laboratories. Routine analysis of iodine compounds can be carried out by means of gas chromatography and high performance liquid chromatography. Analysis of inorganic iodine species in waters is mainly carried out with the use of ion chromatography or chromatography-mass spectrometry [5–8]. Most of the techniques are complex and involve sophisticated instruments and complex procedures.

Spectrophotometric analysis continues to be one of the most widely used analytical techniques available. Thus, in seawater the iodine species of interest are first converted to iodate. Then the iodate is reacted with acid and excess iodide to give iodonium ions, [I₃]⁺, which are detected spectrophotometrically at 350 nm [2]. Some researchers reported that the spectrophotometric methods for the determination of IO₃⁻ are based on its reaction with the excess I⁻ to liberate I₂ which forms triiodide; its absorbance is measured at 349 nm [9]. Iodine species like iodide, iodine, iodate, and periodate can be determined by a sensitive spectrophotometric method that involves the oxidation of hydroxylamine to nitrite with iodate under acidic condition. The formed nitrite is determined based on the diazo coupling reaction. The method obeys Beer's law in the concentration range 1–15 µg of iodate in an overall aqueous volume of 10 mL at 545 nm and the color is stable for 3h [10]. Some authors recommend using separation methods, such as liquid-phase microextraction [11]. A sensitive spectrophotometric method for determination of multiple iodine species, such as iodide, iodine, iodate and periodate has been described, involving oxidation of iodide to ICl₂⁻ in the presence of iodate and chloride in an acidic medium. The formed ICl₂⁻ bleaches the dye methylred. The decrease in the intensity of the colour of the dye is measured at 520 nm. Beer's law is obeyed in the concentration range 0–3.5 µg of iodide in an overall volume of 10 mL [12].

It is possible to enhance the selectivity of spectrophotometric determination, using kinetic methods, in which the analytical signals are differentiated by the difference between the rates of reactions. Using the same reaction with iodide in acidic media it is possible to determine periodate-bromate and iodate-bromate mixtures simultaneously, by the H-point standard addition method [13]. Kinetic spectrophotometric methods, which are based on the reaction found by Sandell and Kolthoff, set the foundation for

the development of different methods for the determination of iodine in environmental samples (mostly water). Kinetic determination of iodate is based upon its catalytic influence upon the reaction between ammonium cerium sulphate and arsenious acid; as iodide and iodine catalyze the same process, it is possible to determine iodate after extraction of iodide-iodine into chloroform as an ion pair with the tetraphenylarsonium cation [14]. It has been shown that during determination of iodate with starch-iodide the intermediate triiodide ion is produced in consecutive reactions, with the products absorbing at 291, 354 and 585 nm; in the reaction time of 180 s the widest linear range (0.05–1.0 $\mu\text{g/mL}$) and the lowest detection limit is found at 354 nm. The authors have suggested simultaneous kinetic determination of iodate and periodate, based on consecutive reactions [15, 16].

Using organic dyes, it is possible to increase the sensitivity of kinetic photometric determination and carry out the measurement in the visual light. For example, a sensitive kinetic-spectrophotometric method has been developed for rapid determination of trace quantities of iodate. The method is based on the accelerating effect of iodate on the reaction of bromate and hydrochloric acid, with the product of the reaction decolorizing methyl orange. It goes very fast in acidic medium, but the presence of hydrazine conveniently slows it. The reaction is monitored by measuring the decrease of absorbance at 525 nm. Fixed time method (at 150 s) has been used, the concentration range for iodate is (0.03–1.2) $\mu\text{g/mL}$ [17]. The method for the simultaneous determination of iodate and periodate is based on their reaction with pyrogallol red in sulfuric acid medium. The decrease in absorbance of pyrogallol red is measured at 470 nm, the kinetic data is processed by principle component artificial neural network. The constructed model is able to predict the concentration in the range of 0.1–15.0 and 0.1–17.0 $\mu\text{g/mL}$ for iodate and periodate, respectively [18]. In another method the reaction between iodate, excess iodide, and acid has been used, and the iodine liberated is allowed to react with variamine blue dye in the presence of sodium acetate to yield a violet-colored species. The absorbance values are recorded at 550 nm in the intervals of 30 s till 30 min. The fixed time of 5 min has been chosen for measurement (time of equilibration is 20 min). The calibration curve is linear in the concentration range of 2–30 μg of iodate in a final equilibration volume of 10 mL [19].

The chemical system, described in [17], has attracted our attention. The fixed time method is simple, of course, and does not require any special calculations, but the time of measurement in a system that has not reached equilibrium should be very carefully kept, as well as the determination conditions. An example of this is the necessity to equilibrate all the reactant solutions at 30 ± 0.1 °C before beginning of the reaction [17]. The chemical process itself is identifiable as one of Landolt reactions, and there are various possibilities of getting information from them, such as induction period measurement, tangent method, and various differential curves [20].

The present paper studies the possibilities of iodate kinetic determination using the induction period of Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate in the presence of hydrazine and optimization of conditions for analysis of iodate in aqueous acidic medium.

Experimental

A standard solution of iodate ion 1000 $\mu\text{g/mL}$ was prepared by dissolving 0.3100 g of analytical-grade reagent potassium iodate KIO_3 in distilled water and diluting to the mark in a 250-mL volumetric flask. Working solutions were prepared daily by precise diluting in distilled water.

A stock solution of hydrazine 0.020 M was prepared by dissolving 0.5248 g of analytical grade reagent $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in distilled water and diluting to the mark in a 250-mL volumetric flask. Working solutions were prepared daily by precise diluting in distilled water.

A stock solution of potassium bromate 0.100 M was prepared by dissolving 1.670 g of analytical grade reagent KBrO_3 in distilled water and diluting to the mark in a 100-mL volumetric flask. Working solutions were prepared daily by precise diluting in distilled water.

A solution of sodium chloride 2.0 M was prepared by dissolving 11.686 g of analytical grade reagent NaCl in distilled water and diluting to the mark in a 100-mL volumetric flask.

A solution of methyl orange $3.05 \cdot 10^{-4}$ M was prepared by dissolving 0.010 g of $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$ in distilled water and diluting to the mark in a 100-mL volumetric flask.

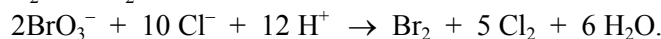
Sulfuric acid solutions 2.0 M and 0.22 M were prepared by appropriate dilution of the concentrated acid H_2SO_4 .

The procedure of iodate determination was as following: a suitable aliquot of a working solution, in the range 2–240 μg of iodate, was transferred into a 100-mL volumetric flask containing 25 mL of

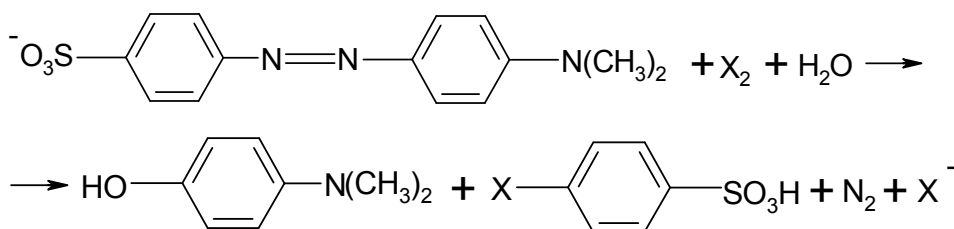
$3.90 \cdot 10^{-5}$ M hydrazine solution, 11 mL of 0.22 M sulfuric acid solution and 28 mL of 2 M NaCl solution. Then 8 mL of $2.44 \cdot 10^{-5}$ M methyl orange solution was added, and the solution was diluted to approximately 80–85 mL with distilled water, 10 mL of $5.11 \cdot 10^{-4}$ M KBrO_3 solution was added, and the solution was diluted to the mark with distilled water. (The parameters belong to the optimized procedure, during the investigation itself concentrations were changed in a wide range, though the order of addition was maintained.) A portion of the solution was transferred into a 1 cm glass cell, the absorbance change in time was measured in reference to distilled water at wavelength 490 nm, with the use of photocolorimeter KFK-2MP, each 20 seconds beginning with diluting to the mark. Then the induction period was calculated, it was assumed to be the point of intersection of two linear parts of a kinetic curve, calculated with the use of the least-squares procedure. The blank solution, containing all the reagents except iodate ion, was submitted to the same procedure.

Results and Discussion

In acidic media in the presence of potassium bromate methyl orange is decolorized by reason of its oxidation. The oxidizing agents are the products of the reaction of bromate ion with the added excess of chloride ions, that is, Cl_2 and Br_2 :



The produced chlorine and bromine react with methyl orange and decolorize it:



(X = Cl; Br)

The more acidic the medium, the faster the decolorizing goes, it becomes more difficult to monitor the rate of colour change, which is the basis of kinetic determination. Though if some amount of hydrazine N_2H_4 is added to the solution, the reaction slows down. The inhibiting influence of hydrazine is explained by its reaction with Cl_2 and Br_2 , hence, it is a Landolt reactant:

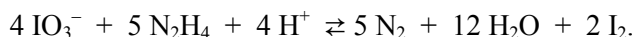


The Landolt process can be described as follows:

- (1) slow reaction: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$,
- (2) fast reaction: $\text{P} + \text{L} \rightarrow \text{Y}$.

As the second reaction is much faster, than the first one, its product (P) can be detected only when the "Landolt reactant" (L) is completely consumed as the result of the second reaction. The colour change in the system is observed only after a certain induction period, which provides a possibility to determine the catalyst concentration by the duration of the induction period, and after it ends, the reaction (decolorization, in this case) becomes noticeable.

Thus, the method, based on the Landolt effect, is considered a variation of the fixed concentration method. Usually it is used to determine the concentration of the Landolt reactant itself, and our data also indicate that hydrazine concentration significantly slows down the decolorization (Fig. 1). The greater is the amount of N_2H_4 in a solution, the greater is the induction period of this Landolt reaction. At a very small concentration no induction period is observed. However, in the presence of iodate, even in microquantities, the reaction rate increases. The reason is that iodate ion reacts with hydrazine:



It is interesting to note that the change in iodate concentration has a different impact upon the usual ways of representation of the reaction rate, such as the slope ratio of the linear part of a kinetic curve (tangent) and its induction period. Experimental investigations has shown that the kinetic curve slope angle changes but little, whereas the dissimilarity of the induction periods is obvious and can be expressed in proportion to concentration, as shown on Fig. 2.

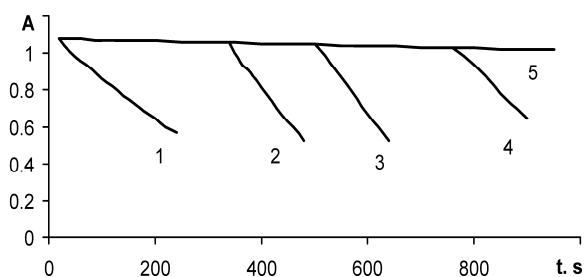


Fig. 1. Absorbance-time plots for the Landolt reaction of methyl orange with bromate in the presence of hydrazine $C(\text{MO}) = 3.05 \cdot 10^{-5}$ M; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2$ M; $C(\text{KBrO}_3) = 2.4 \cdot 10^{-4}$ M; $C(\text{IO}_3^-) = 0.6$ $\mu\text{g/mL}$; $C(\text{NaCl}) = 0.56$ M; $\lambda = 490$ nm; $l = 1$ cm; $C(\text{N}_2\text{H}_4)$: 1 – $4.68 \cdot 10^{-6}$ M; 2 – $2.65 \cdot 10^{-5}$ M; 3 – $3.28 \cdot 10^{-5}$ M; 4 – $4.52 \cdot 10^{-5}$ M; 5 – $7.49 \cdot 10^{-5}$ M

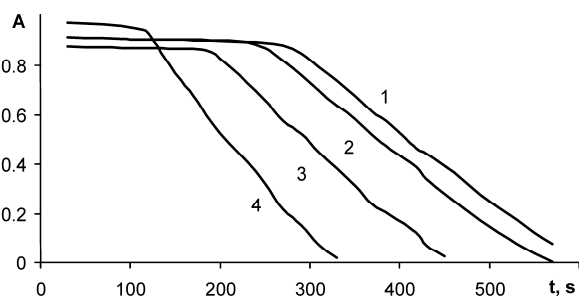


Fig. 2. Absorbance-time plots for the Landolt reaction of methyl orange with bromate in the presence of hydrazine and iodate $C(\text{MO}) = 3.05 \cdot 10^{-5}$ M; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2$ M; $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.56 \cdot 10^{-5}$ M; $C(\text{KBrO}_3) = 2.4 \cdot 10^{-4}$ M; $C(\text{NaCl}) = 0.56$ M; $\lambda = 490$ nm; $l = 1$ cm; $C(\text{IO}_3^-)$: 1 – 0; 2 – 0.03 $\mu\text{g/mL}$; 3 – 0.6 $\mu\text{g/mL}$; 4 – 1.2 $\mu\text{g/mL}$

As in the presence of hydrazine at zero concentration of iodate an induction period (of greater duration) also exists on the kinetic curve, during investigation of optimal conditions for the reaction the difference between the induction periods of the reaction in the blank solution and iodate-containing solutions (Δt_{ind}) has been chosen as the analytical signal – if the reaction accelerates, the induction period decreases and the difference increases. The absolute value of absorbance does not play any role.

With increasing concentration of KBrO_3 the induction period decreases: thus, at $1.92 \cdot 10^{-5}$ M it is equal to 810 s, while at $2.50 \cdot 10^{-4}$ M it equals 50 s at the same iodate concentration 0.6 $\mu\text{g/mL}$; in the absence of iodate the induction period also decreases from 939 s to 55 s. The greatest difference corresponds to KBrO_3 concentration $5.76 \cdot 10^{-5}$ M (Fig. 3). At greater concentrations the values of the analytical signal fluctuate to a little degree near the zero line, which can perhaps be explained by nonoptimal conditions.

This is observed at quite high acidity chosen in [17], where the determination is carried out by the fixed time method. Optimizing the conditions of the Landolt reaction in order to use the induction period as the analytical signal, we have come to the conclusion that the sulfuric acid concentration should be decreased: the greater its concentration, the smaller is the induction period, therefore, the possibility to change its duration as the consequence of iodate ion presence also diminishes.

At the chosen KBrO_3 concentration the study has been conducted into the influence of H_2SO_4 concentration upon the difference of the induction periods of the blank solution and the iodate-containing solution. The negative values of the difference in the ascending branch of the curve indicate that at too low concentrations of sulfuric acid the influence of iodate ion upon the reaction rate is more apparent than the acidity influence. The data are plotted on Fig. 4. The graph shows that the optimal concentration of sulfuric acid is equal to 0.024 M in the solution prepared for photometric measurement.

Under lower acidity other optimal concentrations of reagents change also, specifically, the concentration of hydrazine, which serves as an inhibitor to the reaction, and the induction period is the function of hydrazine concentration at that (Fig. 1). After conducting the experiment at chosen conditions according to the procedure described above, the plot on Fig. 5 has been obtained.

Two peaks of reaction acceleration can be observed on this curve (at the values of hydrazine concentration $3.90 \cdot 10^{-6}$ M and $8.74 \cdot 10^{-6}$ M, both are lower than the optimal value in more acidic medium [17]). The Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate is sequential: hydrazine consumes

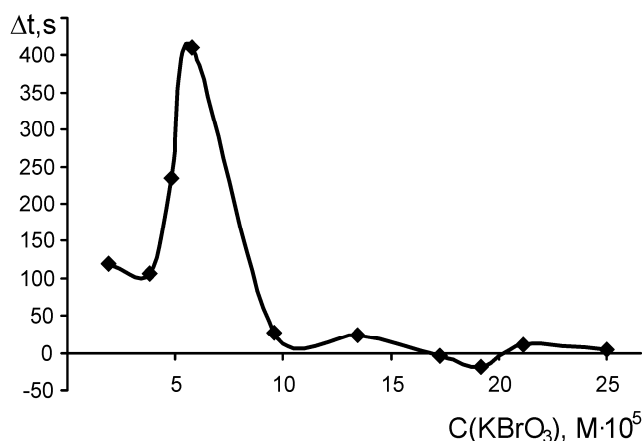


Fig. 3. Effect of potassium bromate concentration on the difference of induction periods. $C(\text{MO}) = 3.05 \cdot 10^{-5}$ M; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2$ M; $C(\text{NaCl}) = 0.56$ M; $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.56 \cdot 10^{-5}$ M; $C(\text{IO}_3^-) = 0.6$ $\mu\text{g/mL}$; $\lambda = 490$ nm; $l = 1$ cm

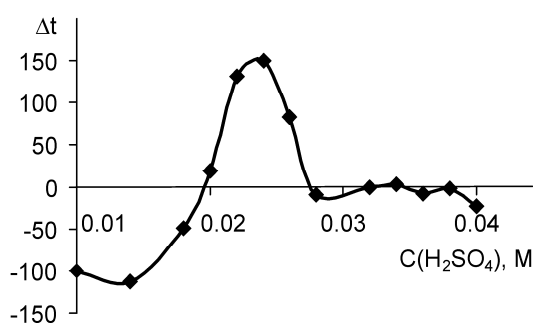


Fig. 4. Effect of sulfuric acid concentration on the difference of induction periods. $C(\text{MO}) = 3.05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{NaCl}) = 0.56 \text{ M}$; $C(\text{KBrO}_3) = 5.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{IO}_3^-) = 0.6 \mu\text{g/mL}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$

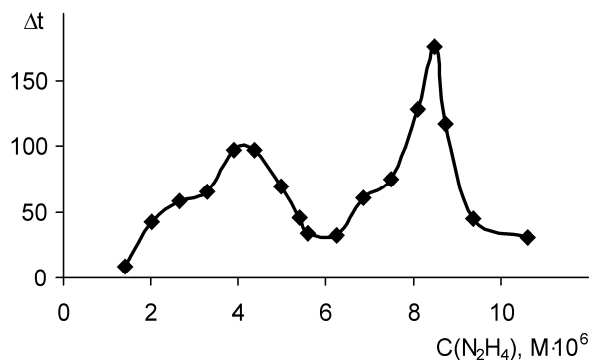


Fig. 5. Effect of hydrazine concentration on the difference of induction periods. $C(\text{MO}) = 3.05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.024 \text{ M}$; $C(\text{NaCl}) = 0.56 \text{ M}$; $C(\text{KBrO}_3) = 5.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{IO}_3^-) = 0.6 \mu\text{g/mL}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$

the product of the indicator reaction, iodate uses up hydrazine – as this takes place, the duration of the induction period is determined by the rates of both processes separately. Apparently, as the conditions change, either the rate of one process prevails, or the rate of the other. We have chosen the second peak for further experiments: though it is narrower, the analytical signal is almost twice as high.

Paradoxically, the influence of the dye (methyl orange) concentration manifests itself, the graphs are plotted on Fig. 6. Comparing the induction periods of decolorizing for the iodate-containing solution and the blank solution, it can be seen that up to a certain limit (approximately $3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ of the dye) the pattern is as usual, that is, iodate accelerates the reaction. However, after this the induction periods cease to differ, specifically in the concentration area $3.05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, chosen for the fixed time method. In our experiments methyl orange concentration $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ has been adopted. Certainly, decreasing concentration of the dye affects the absolute value of absorbance: it decreases (from 1.0 to 0.8), though it still stays within the optimal interval, in which the error of absorbance measurement is minimal. The analytical signal is not affected at all: both the horizontal part of the kinetic curve and the descending branch contain enough points for finding the induction period as the point of intersection.

At the chosen optimal conditions the calibration graph has been plotted, it is shown on Fig. 7. The linearity interval is twice as wide compared to the fixed time method [17], up to $2.4 \mu\text{g/mL}$ of iodate ion in solution. At higher iodate concentration the induction period of the Landolt reaction decreases to values less than 50 s, in consequence there are too few points on the horizontal linear part of the kinetic curve, and the calculation of the intersection point with the use of the least-squares method is made too difficult. The calibration graph for iodate determination, treated by the least-squares method, corresponds to the linear regression equation $Y = (7.5 \pm 7.8) + (68.7 \pm 5.7) X$, with correlation coefficient 0.997.

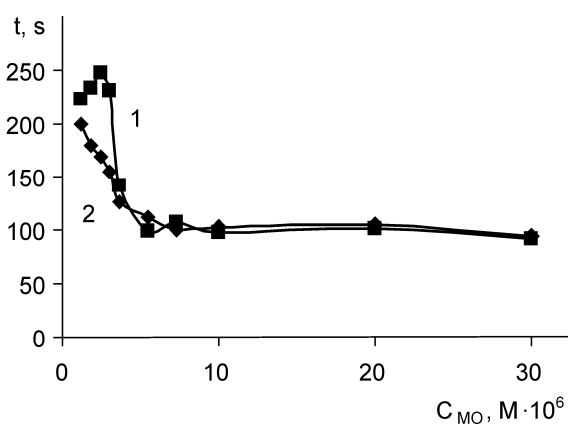


Fig. 6. Effect of methyl orange concentration on the induction period of blank and iodate-containing solutions. $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.024 \text{ M}$; $C(\text{NaCl}) = 0.56 \text{ M}$; $C(\text{KBrO}_3) = 5.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{IO}_3^-) = 0.6 \mu\text{g/mL}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$ $C(\text{IO}_3^-)$: 1 – 0; 2 – $0.6 \mu\text{g/mL}$

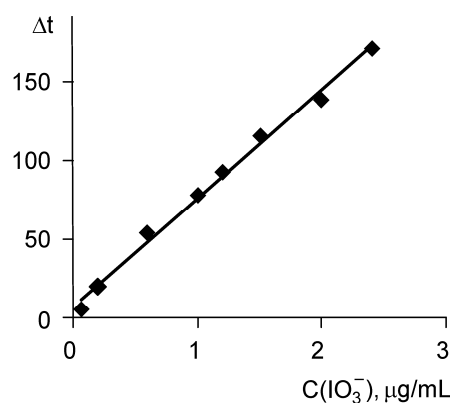


Fig. 7. Effect of iodate ion concentration in the photometric system on the difference of induction periods. $C(\text{MO}) = 1.95 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C(\text{KBrO}_3) = 5.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{NaCl}) = 0.56 \text{ M}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.024 \text{ M}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$

In order to evaluate the metrological characteristics of iodate ion determination by the suggested method we placed the known amounts of the standard solution of iodate into 100-mL volumetric flasks (in 6 replicate aliquots), added the necessary reagents according to the experimental procedure above, measured the absorbance change in time in 20-second intervals, calculated the induction periods as the point of intersection of linear parts of the kinetic curve got with the use of the least-squares method. The blank solution, containing all the reagents except iodate ion, was submitted to the same procedure. After calculation of the difference of induction periods we found the iodate ion concentration in the analyzed solution using the linear regression equation above.

Evaluation of metrological characteristics has been carried out on the basis of conventional statistical criteria. The results are shown in Table 1.

Evaluation of iodate determination errors ($P = 0.95$, $t_{p,f} = 2.57$)

Table 1

Δt , s	X_i , $\mu\text{g/mL}$	\bar{X}	S	ΔC	$(\Delta C/C)100\%$	$\delta, \%$
present in sample: $C(\text{IO}_3^-) = 0.6 \mu\text{g/mL}$						
47.9; 46.7; 48.7; 46.9; 47.4; 46.0	0.59; 0.57; 0.60; 0.57; 0.58; 0.56	0.58	0.0148	0.0156	2.7%	-3.3%
present in sample: $C(\text{IO}_3^-) = 1.2 \mu\text{g/mL}$						
90.5; 90.0; 91.3; 90.7; 92.1; 91.1	1.21; 1.20; 1.22; 1.21; 1.23; 1.22	1.215	0.0105	0.011	0.91%	+1.3%

According to Table 1, the reproducibility of the results of iodate determination is expressed by the relative error 2.7 % for the lowest concentration, while the relative error of accuracy proves to be -3.3 %. Increasing iodate concentration, we get both metrological characteristics appropriately smaller, namely 0.91 % and +1.3 %, respectively. The metrological parameters are consistent with determination of iodate ion by fixed time method (for 10 replicate samples with concentration 0.5 $\mu\text{g/mL}$ $RSD = 1.15\%$, $\delta = 1.60\%$, and for 1.0 $\mu\text{g/mL}$ $RSD = 0.92\%$, $\delta = 1.20\%$ [17]), and, in fact, with any other optimized photometrical method.

Conclusion

1. Application for iodate ion determination of the induction period of Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate as the analytical signal, independent of the absorbance absolute value, has made it possible to stabilize the results compared to the fixed time method, described earlier; among other factors, it is no longer necessary to equilibrate the whole set of reactant solutions in a thermostat at $30 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ before beginning of the reaction.

2. The optimal conditions of determination are: the concentration of methyl orange is $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, potassium bromate is $(5-6) \cdot 10^{-5} \text{ M}$, hydrazine is $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, sulfuric acid is 0.024 M; all of them are smaller than those used earlier.

3. The metrological characteristics of iodate ion determination are as follows: calibration curve is linear in (0.06–2.4) $\mu\text{g/mL}$ range, twice as much as in fixed time method, reproducibility error is less than 2.7%, relative error of determination is less than 3.3 %.

References

1. Assessment of Iodine Deficiency Disorders and Monitoring Their Elimination. World Health Organization. United Nations Children's Fund & International Council for the Control of Iodine Deficiency Disorders. Geneva, Switzerland, 2007. 108 p.
2. Crompton T.R. Analysis of Seawater. A Guide for the Analytical and Environmental Chemist. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2006. 510 p.
3. Preedy V., Burrow G., Watson R. Comprehensive Handbook of Iodine. Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects. Burlington, USA, Elsevier, 2009. 1334 p.
4. Brüchertseifer H., Cripps R., Guentay S., Jaeckel B. Analysis of Iodine Species in Aqueous Solutions. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, vol. 375, no. 8, pp. 1107–1110.

5. Babulal R., Parimal P., Ghosh P.K. Determination of Iodide and Iodate in Edible Salt by Ion Chromatography with Integrated Amperometric Detection. *Food Chem.*, 2010, vol. 123, no. 2, pp. 529–534.
6. Schwehr K.A., Santschi, P.H. Sensitive Determination of Iodine Species, Including Organo-Iodine, for Freshwater and Seawater Samples Using High Performance Liquid Chromatography and Spectrophotometric Detection. *Anal. Chim. Acta*, 2003, vol. 482, no. 1, pp. 59–71.
7. Kumar S.D., Maiti B., Mathur P.K. Determination of Iodate and Sulphate in Iodized Table Salt by Ion Chromatography with Conductivity Detection. *Talanta*, 2001, vol. 53, no. 4, pp. 701–705.
8. Zul C., Megharaj M., Naidu R. Speciation of Iodate and Iodide in Seawater by Non-suppressed Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Talanta*, 2007, vol. 72, no. 5, pp. 1842–1846.
9. Ensafi A., Dehaghi G.B. Flow-Injection Simultaneous Determination of Iodate and Periodate by Spectrophotometric and Spectrofluorometric Detection. *Anal. Sci.*, 2000, vol. 16, no. 1, pp. 61–64.
10. George Mary, Nagaraja Karachalacherevu S., Balasubramanian Natesan. Spectrophotometric Determination of Iodine Species in Table Salt, Pharmaceutical Preparations and Sea Water. *Eurasian J. Anal. Chem.*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 129–139.
11. Pereira F.P., Ferreira S.S., Lavilla I., Bendicho C. Determination of Iodate in Waters by Cuvetteless UV-vis Spectrophotometry after Liquid-Phase Microextraction. *Talanta*, 2010, vol. 81, no. 2, pp. 625–629.
12. Balasubramanian M.G., Nagaraja K.S. Spectrophotometric Determination of Iodine Species in Table Salt and Pharmaceutical Preparations. *Chem. Pharm. Bull.*, 2008, vol. 56, no. 7, pp. 888–893.
13. Afkhami A., Zarei A.R. Simultaneous Kinetic-Spectrophotometric Determination of Periodate-Bromate and Iodate-Bromate Mixtures using the H-point Standard Addition Method. *Talanta*, 2003, vol. 60, no. 1, pp. 63–71.
14. Crompton T.R. Determination of Anions in Natural and Treated Waters. London, Spon Press, 2002. 802 p.
15. Wang Y., Ni Y. Kinetic Spectrophotometric Determination of Iodate in Iodized Salt Samples. *Guang pu*, 2008, vol. 28, no. 6, pp. 1387–1389.
16. Ni Y., Wang Y. Application of Chemometric Methods to the Simultaneous Kinetic Spectrophotometric Determination of Iodate and Periodate Based on Consecutive Reactions. *Microchem. J.*, 2007, vol. 86, no. 2, pp. 216–226.
17. Afkhami A., Mosaed F. Sensitive Kinetic-Spectrophotometric Determination of Iodate in Iodized Table Salt Based on Its Accelerating Effect on the Reaction of Bromate with Chloride Ion in the Presence of Hydrazine. *Anal. Sci.*, 2002, vol. 18, no. 6, pp. 667–670.
18. Benvidi A., Heidari F., Tabaraki R., Mazloun-Ardakani M. Simultaneous Determination of Iodate and Periodate by Kinetic Spectrophotometric Method Using Principal Component Artificial Neural Network. *Zhurnal Analiticheskoy Khimii [Journal of Analytical Chemistry]*, 2012, vol. 67, no. 7, pp. 661–668.
19. Kulkarni Preeti S., Dhar Satish D., Kulkarni Sunil D. A Rapid Assessment Method for Determination of Iodate in Table Salt Samples. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2013, vol. 4, no. 1, pp. 21–26.
20. Pérez Bendito D., Silva M. *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. Chichester, Ellis Horwood, 1988. 330 p. (Russ. ed.: Pérez Bendito D., Silva M. *Kineticheskie metody v analiticheskoy khimii*. Moscow, Mir Publ., 1991. 395 p.)

Received 25 February 2014

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 2, pp. 30–37**

УДК 543.422.7

ОПТИМИЗАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДАТА ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОРАНЖА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРАЗИНА

Е.И. Данилина, Л.Т. Аглиуллина

Вместо метода фиксированного времени было предложено использовать разность индукционных периодов обесцвечивания холостого опыта и исследуемого раствора в качестве аналитического сигнала для определения иодат-иона реакцией Ландольта метилоранжа с броматом калия в присутствии гидразина. Оптимальные условия: 0,024 М H_2SO_4 , $2 \cdot 10^{-6}$ М метилоранжа, $(5-6) \cdot 10^{-5}$ М KBrO_3 , $1 \cdot 10^{-5}$ N_2H_4 . Градуировочный график линеен в интервале (0,06–2,4) мкг/мл, погрешность сходимости менее 2,7 %, относительная ошибка определения менее 3,3 % при анализе водных растворов.

Ключевые слова: кинетический анализ, фотометрический анализ, иодат, реакция Ландольта, индукционный период, метилоранж, бромат, гидразин.

Данилина Елена Ивановна – кандидат химических наук, доцент, кафедры «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: deicu@mail.ru

Аглиуллина Лилия Темирьяновна – студент химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Поступила в редакцию 25 февраля 2014 г.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

О.И. Кропачева, И.Д. Юшина, В.И. Баталов

Изучено термическое поведение сополимеров БМА и МАК сходного состава и различной структуры – статистического и блочного строения. С помощью методов ТГ и ДСК показано, что блок-сополимер менее устойчив к действию высоких температур, чем статистический. Рассчитаны активационные параметры для стадий термического разложения ПБМА и ПМАК и их сополимеров. Показан гомолитический механизм термической деструкции для ПБМА и смешанный – для ПМАК и сополимеров. Для сополимера блочного строения показано инициирование деструкции в местах соединения блоков по сшивающему агенту.

Ключевые слова: бутилметакрилат, метакриловая кислота, сополимеры, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия.

Полибутилметакрилат (ПБМА) и его сополимеры находят широкое применение в клеевых составах, лакокрасочных покрытиях, материалах для реставрационных работ и т. п. благодаря своей прозрачности, хорошим плёнкообразующим свойствам, высокой адгезии к различным подложкам, повышенной био- и атмосферостойкости [1]. Сополимеры блочного строения используют для улучшения совместимости полимерных компонентов в растворах и смесях. Информация об особенностях термического поведения сополимеров важна для прогнозирования срока службы материалов на их основе.

Ранее проводились исследования термической деструкции ПМАК и ее солей [2], а также сополимеров МАК с винилацетатом [3]. Известно, что термическая деструкция ПМАК протекает в две стадии: на первом этапе происходит отщепление молекул воды от соседних карбоксильных групп с образованием ангидридных звеньев, затем при температурах 350–450 °С происходит более глубокое разложение полимера. Сведения о составе продуктов термического разложения ПМАК на второй стадии процесса неоднозначны: высказываются предположения об одновременном протекании деполимеризации и деструкции [2], либо утверждается о декарбоксилировании и незначительном выделении мономера, а также образовании ароматических структур при температурах 420–440 °С [3].

В данной работе представлены и обсуждаются результаты термогравиметрического, термического и масс-спектрометрического анализа сополимеров БМА и МАК различной структуры сходного мономерного состава.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали статистический и блочный сополимеры БМА и МАК со сходным содержанием звеньев МАК. Статистический сополимер получали радикальной сополимеризацией при исходном соотношении мономеров 3:1 [4]. Блочный сополимер получали путем соединения заранее синтезированных ПБМА и ПМАК с близкими молекулярными массами (ММ) с помощью толуилендиизоцианата в пиридине. Полученные сополимеры высаждали в гексан, многократно промывали горячей водой и растворителями для удаления гомополимеров. Состав сополимеров определяли методом титрования карбоксильных групп раствором щелочи. Для доказательства блочного строения второго сополимера и расчета его состава использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler Toledo

DSC 822^c с использованием программного обеспечения STAR по методике [4]. Степень полидисперсности исследуемых образцов определяли методами гель-проникающей хроматографии и вискозиметрии. Молекулярно-массовые характеристики ПБМА, ПМАК и их сополимеров представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, блок-сополимер характеризуется свойствами обоих гомополимеров; соотношение блоков ПБМА и ПМАК в сополимере, определенное из соотношения площадей на кривой ДСК, составило 2:1. Таким образом, оба сополимера имеют сходный мономерный состав.

Термогравиметрический анализ исследуемых сополимеров и гомополимеров проводили на приборе NETZSCH F₁ без предварительного прогрева образцов в интервале температур 20–600 °С со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха в платиновых тиглях.

Таблица 1

Характеристики исследуемых полимеров

Полимер	Содержание МАК, %	Средне-вязкостная ММ	Степень полидисперсности	Температура стеклования, °С	Температурный интервал разложения, °С
ПБМА	0	60 700	1,2	19*	220–370
ПМАК	100	58 500	1,1	–	180–500
Статистический сополимер	30,6	–	1,28*	–	200–520
Блочный сополимер	33,3	178 000	–	20	170–600

Примечание. * – данные из [4].

Масс-спектры газообразных продуктов термического разложения полимеров снимали на приборе GCMS-QP2010 Ultra при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионного источника 200 °С. Прогрев ампулы-испарителя системы прямого ввода осуществляли в программированном режиме от 35 °С до 350 °С при различных скоростях нагрева с последующим термостатированием.

Результаты и их обсуждение

Полученные кривые термогравиметрического анализа и ДСК представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Если на кривой ПБМА имеется один эндотермический пик, соответствующий интервалу 220–290 °С, ПМАК – два пика (180–210 и 220–260 °С), то у статистического сополимера имеется широкий пик в области 200–290 °С, а для блок-сополимера характерны два эндотермических пика, соответствующих обоим полимерам: 170–240 °С (звенья МАК) и 280–310 °С (звенья БМА).

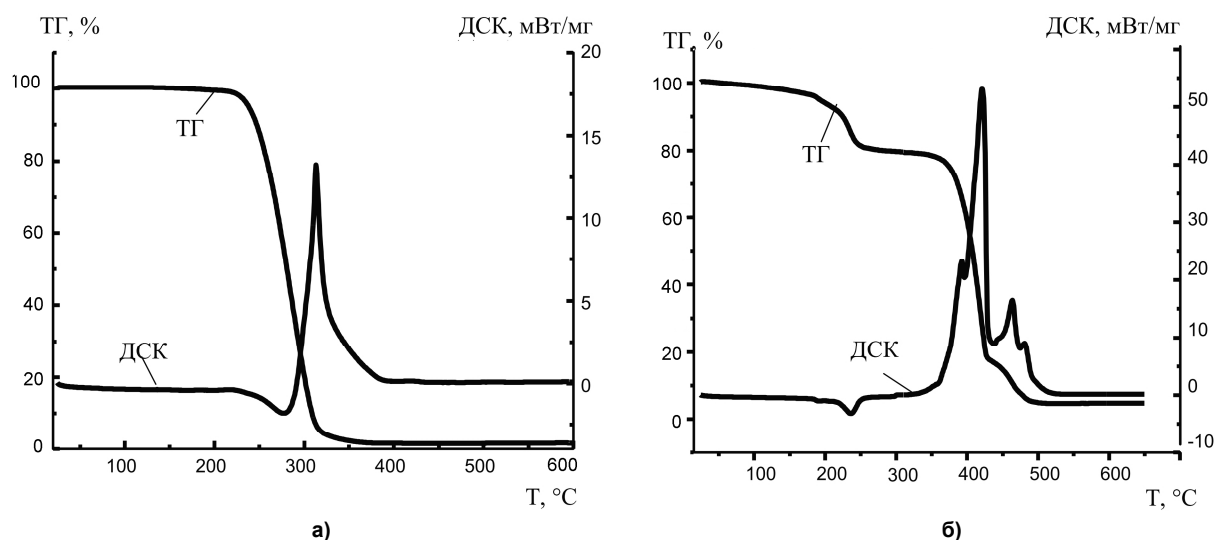


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК для ПБМА (а) и ПМАК (б)

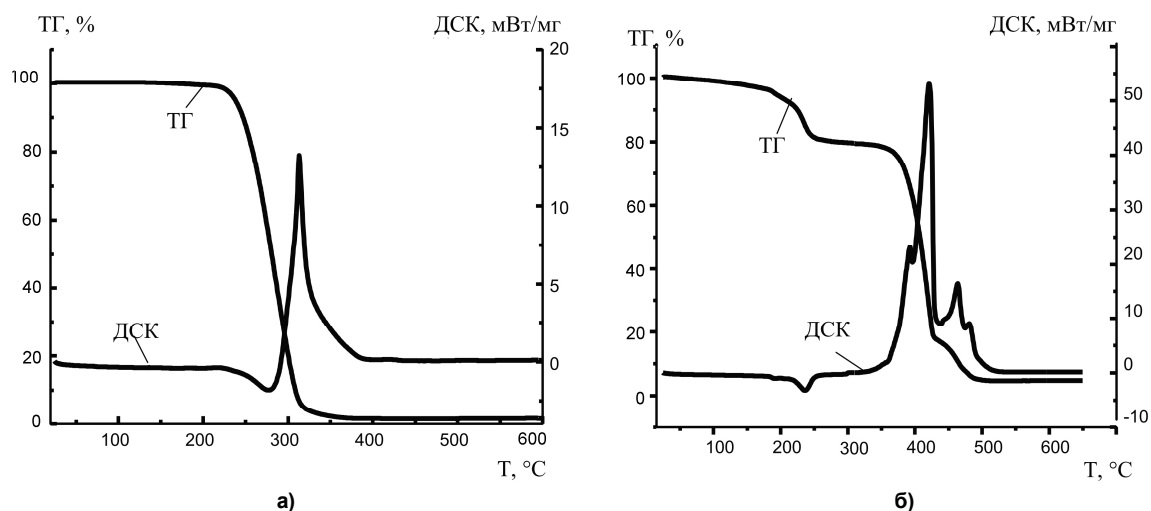


Рис. 2. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для статистического (пунктирная линия) и блок-сополимера (сплошная линия)

Таблица 2

Термические характеристики (со)полимеров

(Со)полимер	Область T, °C	Общая потеря массы, %	Потери массы при 320 °C, %	T ₁₀ *, °C	T ₂₀ , °C	T ₅₀ , °C
ПБМА	220–360	98,9	95,8	250	260	280
ПМАК	120–200	4,2	21,6	230	345	410
	200–270	14,3				
	290–440	66,7				
	440–500	11,8				
Статистический сополимер	100–210	2,1	18,5	275	320	385
	210–270	6,5				
	270–440	81,7				
	440–520	8,6				
Блок-сополимер	100–250	18,6	42,8	195	265	330
	250–440	62,0				
	440–600	17,7				

Примечание. * – T₁₀, T₂₀, T₅₀ – температуры 10, 20 и 50%-ной потери массы.

Как следует из данных табл. 2, на начальных стадиях при температурах до 200 °C, очевидно, происходит улетучивание остаточных количеств мономеров, далее при более высоких температурах начинается отщепление воды с образованием ангидридных звеньев. В большей степени этот процесс выражен для блочного сополимера – потери массы 18,6 % против 8,6 % у статистического. В области температур выше 300 °C начинаются термоокислительные процессы, на которые приходятся основные потери массы образцов (до 60–80 %). Деструкция статистического сополимера идет в несколько стадий, аналогично ПМАК, но масса образца снижается более резко, аналогично ПБМА. Блок-сополимер характеризуется менее плавным понижением массы в исследуемом интервале температур, причем процессы ангидридации и последующего термического разложения цепи начинаются при более низких температурах (примерно на 40 °C), чем у статистического сополимера. Это свидетельствует о его меньшей термостойкости по сравнению со статистическим сополимером.

Возможно, уширение эндотермического пика на ДСК-кривой статистического сополимера (рис. 2) связано с образованием межмолекулярных ангидридных связей [3, 5], которые способствуют повышению термической стойкости статистического полимера по сравнению с блок-сополимером.

Для оценки механизма происходящих при термической деструкции процессов ТГ-кривые обрабатывали, исходя из предположения о подчинении процессов термической деструкции первому кинетическому порядку по исходному полимеру, в координатах $\ln \ln \frac{m_0}{m_t} - \ln \frac{T - T_0}{\beta} = f(1/T)$,

где β – скорость нагрева [6]. На полученных зависимостях установлены стадии процесса и рассчитаны эффективные энергии активации и предэкспоненциальные множители A в уравнении Аррениуса для каждой из них (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, максимальная энергия активации характеризует гомолитический тип разрыва связей в молекулах ПБМА и хорошо согласуется с литературными данными [7], для ПМАК и сополимеров можно предположить гетеролитический характер разрыва связей. Увеличение эффективной энергии активации высокотемпературных стадий разложения сополимеров означает затрудненность отвода летучих продуктов разложения в результате начинающейся карбонизации полимера. Снижение энергии активации на второй стадии деструкции ПБМА, возможно, связано с появлением радикалов пероксидного типа $ROO\cdot$, образование которых требует небольших энергетических затрат.

Достаточно высокие значения коэффициента парной линейной корреляции R^2 полученных зависимостей в температурных интервалах, соответствующих последовательным кинетическим стадиям, свидетельствуют о правомерности предположения о первом кинетическом порядке процессов термической деструкции исследуемых полимеров.

Таблица 3

Активационные параметры стадий термической деструкции для исследуемых полимеров

Полимер	Температурные интервалы стадий деструкции, °С			E, кДж/моль			A			R ²		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ПБМА	220–310	320–360	–	121,5	16,4	–	$6,5 \cdot 10^9$	2,9	–	0,9156	0,9395	–
ПМАК	80–200	200–270	280–340	8,4	32,8	–	0,03	15,0	–	0,88	0,9213	–
Стат. СПЛ	130–220	230–420	–	12,5	39,4	–	0,03	24,5	–	0,9047	0,9659	–
Блок СПЛ	100–220	230–280	280–330	20,4	9,8	43,6	1,2	0,1	140,3	0,9739	0,7673	0,88

Для подтверждения механизма реакций, протекающих на начальных стадиях (до 350 °С) термической деструкции исследуемых полимеров, были сняты масс-спектры прямого ввода (табл. 4). Структуру образующихся продуктов определяли с использованием библиотеки данных NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (EI) (NIST 08).

Для ПБМА гомолитический механизм разложения (деполимеризация) подтверждается, так как масс-спектр и характер фрагментации продуктов разложения полимера полностью соответствуют бутилметакрилату. В масс-спектре продуктов начального этапа разложения ПМАК помимо сигналов, соответствующих фрагментации мономера, присутствует интенсивная полоса m/z 57, возникающая при распаде метилзамещенных гомологов ангидридов, лактонов в результате выброса из молекулярного иона молекулы CO [8], а также ион с m/z 43, характерный для некоторых карбонильных соединений. Наличие этих ионов подтверждает смешанный механизм деструкции для ПМАК (деполимеризация и ангидридизация с последующим разрывом связей ангидридизованных звеньев) [3]. Осколочный ион с массой 44, соответствующий отщеплению молекулы CO₂, обнаружен не был, что ставит под сомнение протекание процесса термического декарбоксилирования в полимере.

Наличие в масс-спектре статистического сополимера ионов с m/z 86 и 87, характерных для метакриловой кислоты и бутилметакрилата соответственно, а также других характеристических линий (см. табл. 4) свидетельствует о гомолитическом механизме разрыва связей (деполимеризации) при скорости нагрева 80 град/мин. Однако, данный результат не согласуется с рассчитанными значениями эффективных энергий активации. Установлено, что при снижении скорости нагрева и суммарном увеличении времени термической обработки полимера появляется конкурирующий процесс отщепления бутанола, что, скорее всего, и является причиной стабилизации статистического сополимера и большей его термостойкости по сравнению с ПБМА. При понижении скорости роста температуры с 80 до 5 град/мин площадь пика бутанола увеличивается, т. е. при низких скоростях нагрева преобладающими становятся процессы внутри- и межмолекулярной ангидридизации. Очевидно, механизм отщепления бутанола аналогичен процессу ангидридизации, протекающему в ПМАК [3]. В пользу этого предположения также говорит и снижение интенсивности пика m/z 86 (молекулярный ион метакриловой кислоты) в масс-спектрах и, как следствие, повышение относительного содержания бутилметакрилата в продуктах распада.

Характеристические полосы в масс-спектрах газообразных продуктов разложения

Образец	m/z (I , %)	Идентифицированные продукты разложения	Скорость нагрева ампулы-испарителя, град/мин
ПБМА	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (90); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ (100); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (60); 41 $[C_3H_5]^+$ (71); 39 $[C_3H_3]^+$ (20)	БМА	10; 80
ПМАК	86 $[M_2]^{++}$ (97); 69 $[M_2-OH]^+$ (17); 57 $[M_2-COH]^+$ (55); 43 $[COCH_3]^+$ (89); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (58)	МАК	10; 80
Статистический сополимер	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (98); 86 $[M_2]^{++}$ (18); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (100); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (75); 41 $[C_3H_5]^+$ (91); 39 $[C_3H_3]^+$ (28)	БМА + МАК	5
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (91); 86 $[M_2]^{++}$ (42); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (100); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (65); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (39)	БМА + МАК	10
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (62); 86 $[M_2]^{++}$ (48); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (76); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (39); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (48)	БМА + МАК	20
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (60); 86 $[M_2]^{++}$ (40); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (72); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (38); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (47)	БМА + МАК	40
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (57); 86 $[M_2]^{++}$ (40); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (73); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (37); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (50)	БМА + МАК	80
	56 $[M_3-H_2O]^+$ (100); 55 $[C_4H_7]^+$ (21); 44 $[C_3H_8]^{++}$ (11); 43 $[C_3H_7]^+$ (40); 42 $[C_3H_6]^{++}$ (23); 41 $[C_3H_5]^+$ (66); 39 $[C_3H_3]^+$ (14)	Бутанол	5; 10; 20
Блок-сополимер	174 $[M_4]^{++}$ (26); 148 $[M_3+2H-CO]^{++}$ (100); 122 $[C_7H_7N_2]^+$ (63); 106 $[C_7H_7N]^{++}$ (19); 94 $[C_6H_8N]^+$ (11); 77 $[C_6H_5]^+$ (13)	ТДИ в виде уретанового производного	10; 80

Примечание. M_1 – бутилметакрилат, M_2 – метакриловая кислота, M_3 – бутанол, M_4 – толуилендиизоцианат.

Начальный этап термического разложения сополимера блочного строения не сопровождается выделением продуктов мономерного типа. Наличие в продуктах его разложения азотсодержащих ароматических структур свидетельствует о том, что деструкция начинается с областей соединения блоков через толуилендиизоцианат (ТДИ), который применялся в качестве сшивающего агента. Полученный масс-спектр отличается от представленного в библиотеке NIST спектра ТДИ вследствие того, что сшивающий агент в полимере находится в виде уретанового производного и его фрагментация протекает специфично с образованием ионов, не характерных для исходного соединения (m/z 142, 122, 106 и 94).

Возможно, дальнейшее разложение блок-сополимера протекает в несколько стадий как суммирование процессов деструкции ПБМА и ПМАК, что приводит к расширению температурного интервала всего процесса разложения, в отличие от статистического сополимера.

Таким образом, рассчитанные активационные параметры термолитического разложения исследованных полимеров согласуются с установленным механизмом процесса: наибольшие значения параметров соответствуют гомолитическому механизму деполимеризации ПБМА, меньшие значения – гетеролитическому механизму (ПМАК и сополимеры).

Выводы

1. Случайное распределение звеньев МАК в составе ПБМА способствует повышению термостойкости последнего.

2. Блок-сополимер БМА и МАК характеризуется меньшей термостойкостью по сравнению со статистическим сополимером.

3. В соответствии с полученными значениями эффективной энергии активации и составом летучих продуктов разложения показан гомолитический механизм разрыва связей для ПБМА,

для ПМАК и их сополимеров можно предположить смешанный механизм процесса деструкции (деполимеризация и разрыв связей в боковых цепях). Для сополимера блочного строения показано инициирование деструкции в местах соединения блоков по сшивающему агенту.

Литература

1. Маслов, К.И. Применение синтетических материалов в реставрации монументальной живописи / К.И. Маслов, Е.П. Мельникова. – М.; СПб: ГосНИИР, 2000. – 120 с.
2. Сиховская, Н.Н. Термическая деструкция полиметакриловой кислоты и сополимеров малеинового ангидрида / Н.Н. Сиховская, В.С. Дутка // Деструкция и стабилизация полимеров: тез. докл. 9-й конференции, Москва, 16–21 апр. 2001. – М., 2001. – С. 181–182.
3. McNeil, I.C. Thermal degradation of vinylacetate–methacrylic acid copolymer and the homopolymers. II. Thermal analysis studies / I.C. McNeil, A. Shafique, L. Memetea // Polym. Degrad. and Stability. – 1995. – V. 48. – P. 89–97.
4. Баранова, Н.А. Изучение совместимости полибутилметакрилата и его сополимера методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Н.А. Баранова, О.И. Кропачева, Е.С. Салмина // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 12. – С. 61–63.
5. Munteanu, S.B. Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene–styrene copolymers with different architectures / S.B. Munteanu, M. Brebu, C. Vasile // Polym. Degrad. and Stability. – 2005. – V. 89. – P. 501–512.
6. Павлова, С.А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С.С. Павлова, И.В. Журавлева, Ю.И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
7. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
8. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

Кропачева Ольга Игоревна – кандидат технических наук, доцент, кафедра химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: koi@csu.ru.

Юшина Ирина Дмитриевна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: idu-xda@mail.ru.

Баталов Владимир Игоревич – аспирант, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: batalov87@gmail.com.

Поступила в редакцию 4 февраля 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series “Chemistry”
2014, vol. 6, no. 2, pp. 38–44**

INFLUENCE OF STRUCTURE OF BUTHYLMETHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID COPOLYMER ON ITS THERMAL BEHAVIOUR

O.I. Kropacheva, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, koi@csu.ru

I.D. Yushina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, idu-xda@mail.ru

V.I. Batalov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, batalov87@gmail.com

Thermal behaviour of BMA and MAA copolymers with the similar composition of different structure – random and block – have been studied.

By TG and DSC experiments it has been shown that the thermal stability of the block copolymer is less than that of the random one. The activation parameters for every stage of thermal destruction of PBMA, PMAA and their copolymers have been calculated. It has been shown that the thermal degradation of PBMA is the result of homolysis, while for PMAA and copolymers we suppose the mixed mechanism of that process. It has been shown that destruction of the block copolymer begins on the sites of the block combination with the crosslinking agent.

Keywords: copolymers, butylmethacrylate, methacrylic acid, copolymers, thermogravimetry, DSC-experiments, mass-spectrometry.

References

1. Maslov K.I., Mel'nikova E.P. *Primenenie sinteticheskikh materialov v restavratsii monumentalnoy zhivopisi* [Application of synthetic materials in restoration of monumental painting]. Moscow–SPb., GosNIIR, 2000. 120 p.
2. Sikhovskaya N.N., Dutka V.S. Thermal Destruction of Polymethacrylic Acid and Copolymers of Maleinic Anhydride [Termicheskaya destruktziya polimetakrilovoy kisloty i sopolimerov maleinovogo anhidrida]. Abstracts of Papers. *9 Conference on Destruction and stabilization of polymers*, Moscow, April, 2001, pp. 181–182.
3. McNeil I.C., Shafique A., Memetea L. Thermal Degradation of Vinylacetate–methacrylic Acid Copolymer and the Homopolymers. II. Thermal Analysis Studies. *Polym. Degrad. and Stability*, 1995, vol. 48, pp. 89–97.
4. Baranova N.A., Kropacheva O.I., Salmina E.S. The Investigation of Miscibility of Polybutylmethacrylate and its Copolymer with Differential Scanning Calorimetry Method [Izuchenie sovmestimosti polibutilmetakrilata i ego sopolimerov metodom differenzial'noy skaniruyetshchey kalorimetrii]. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Izvestija Vuzov Chemistry and Chemical Technology]*, 2010, vol. 53, no. 12, pp. 61–63.
5. Munteanu S.B., Brebu M., Vasile C. Thermal and Thermo-oxidative Behaviour of Butadiene–styrene Copolymers with Different Architectures. *Polym. Degrad. and Stability*, 2005, vol. 89, pp. 501–512.
6. Pavlova S.A., Zhuravl'eva I.V., Tolchinsky Yu.I. *Termicheskiy analiz organicheskikh i vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Thermal analysis of organic and high-molecular compounds]. Moscow, Khimiya, 1983. 120 p.
7. Madorsky S. *Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polymerov* [Thermal degradation of organic polymers]. Moscow, Mir, 1967. 328 p.
8. Vul'fson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass-spectrometry of organic compounds]. Moscow, Khimiya, 1986. 312 p.

Received 4 February 2014

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ

Е.А. Трофимов

Метод анализа высокотемпературных систем с помощью диаграмм состояния особого типа – поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) проанализирован в контексте современного уровня развития методов и приёмов отображения фазовых равновесий посредством диаграмм состояния. Уделено внимание вопросам применения правила фаз Гиббса для описания равновесий, реализующихся в системах «металлический расплав – сопряжённые сложные фазы», представлена методика расчёта ПРKM.

Ключевые слова: диаграммы состояния, термодинамические расчёты, правило фаз, металлический расплав.

Введение

Возможности осуществления высокотемпературных металлургических процессов определяются их термодинамическими особенностями, в частности, фазовыми равновесиями, реализующимися между компонентами металлургической системы. Фазовые равновесия в металлургических процессах подчинены правилу фаз Гиббса и могут быть описаны фазовыми диаграммами. Полученные в ходе анализа диаграмм состояния металлургических систем данные помогают выбрать оптимальные температурные и концентрационные режимы технологических процессов.

При этом для технологов особый интерес представляет количественная информация о состояниях жидкого металла, находящегося в равновесии с фазами иной природы (оксидными, сульфидными, галогенидными, интерметаллическими и т. п.). Публикуемые диаграммы T - x часто позволяют, в лучшем случае, на качественном уровне делать выводы о том, как меняются составы металлической фазы при изменении качественного состава фаз, с которыми они находятся в равновесии. В таких случаях более продуктивно использовать другие способы графического представления диаграмм состояния.

Методика исследования

В настоящее время широко применяются два типа диаграмм состояния. Это p - T - x -диаграммы (или T - x , если на диаграмме представлены только конденсированные фазы) и диаграммы парциальных давлений. Термодинамические основы их построения принципиально не различаются, поскольку в основе построения диаграмм состояния любых типов лежит принцип термодинамического равновесия.

Авторами [1] отмечается, что способ представления гетерогенных равновесий с помощью диаграмм парциальных давлений в отличие от p - T - x -диаграмм менее информативен, поскольку не позволяет представлять равновесия без участия газообразной фазы. При этом, однако, такие диаграммы имеют преимущество при рассмотрении равновесий в системах, для которых управляемое давление газообразных веществ играет в ходе осуществления процесса решающую роль.

Таким образом, диаграммы парциальных давлений могут служить примером (наиболее известным, но не единственным) особой разновидности диаграмм состояний, которая, несмотря на определённую ограниченность области возможного применения, может с большим успехом применяться для анализа целого класса систем.

Имеющиеся в литературе данные о взаимодействии компонентов металлического расплава с образованием различных соединений, нерастворимых в металле, как правило, относятся к процессам образования индивидуальных веществ.

Однако при протекании реальных процессов взаимодействия такого рода зачастую образуются соединения трёх и более элементов, а также неметаллические расплавы переменного состава. В таких случаях корректный термодинамический анализ требует комплексного подхода, который бы учитывал наличие всех фаз, возможных в данных условиях, а также возможность про-

текания различных конкурирующих химических реакций между компонентами различных фаз (примером подхода такого рода, реализованного отечественными авторами, является метод полного термодинамического анализа, описанный в работах Г.К. Моисеева с соавторами [2, 3]).

Особенно многообразен фазовый состав продуктов взаимодействия технологических добавок к сплавам сложного состава. Помимо качественного состава сплавов, на состав продуктов взаимодействия определяющее влияние оказывают концентрации каждого из компонентов сплава. Количественная термодинамическая информация о влиянии различных факторов на состав продуктов взаимодействия компонентов металлических расплавов для широких интервалов изменения характеристик этих факторов зачастую отсутствует. Между тем, такая информация может представлять большой интерес, например, для определения рационального состава комплексных раскислителей стали.

В ходе решения задачи дифференцированного рассмотрения процессов взаимодействия кислорода с компонентами сложной по составу стали на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета [4, 5] разработан метод исследования систем с участием жидких металлов с помощью построения и анализа особых диаграмм состояния, устанавливающих связь между составами металла и равновесных неметаллических фаз.

Применительно к системам, существующим при реализации процессов раскисления стали, совокупность построенных для различных температур кривых раскислительной способности, показывающих предельные концентрации кислорода и элемента-раскислителя в жидком железе, образует в пространстве поверхность, на которой заданы составы металла, находящегося в равновесии с различными оксидными фазами, т. е. металла, насыщенного кислородом и компонентом-раскислителем. Эта поверхность получила название – поверхность растворимости кислорода (или, в общем случае – компонентов) в металле (ПРKM).

Под этой поверхностью в стороне железного угла находится гомогенный жидкий металл, между ПРKM и сопряженными оксидами находится область, в которой в равновесии с жидким металлом, состав которого задан на ПРKM, находятся сложные (например, оксидные) фазы, состав которых задан на диаграмме состояния соответствующих неметаллических систем.

Примером диаграмм такого типа может служить проекция ПРKM системы Fe–Si–O на плоскость составов этой системы, представленная на рис. 1 [4].

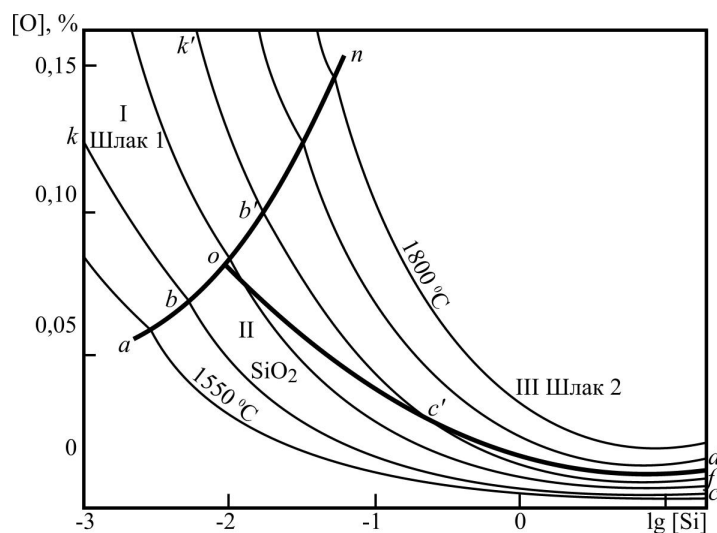


Рис. 1. ПРKM системы Fe–Si–O согласно [4]

В точке *o* на этой диаграмме задан состав металла, находящегося в равновесии с кристобалитом и двумя жидкими шлаками. На линии *ao* заданы составы металла, равновесного с твердым кремнеземом и жидким шлаком 1. На линии *on* заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1 и жидким шлаком 2. На линии *ob* заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 2 и кремнеземом. В области I заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1, в области II – с твердым кремнеземом, в области III – с жидким шлаком 2. Интересно проследить

за структурой изотермы раскислительной способности кремния. При 1600 °С на линии kb заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1, на линии bc – составы металла, равновесного с твердым кремнеземом. При 1700 °С на участке $k'b'$ заданы составы металла, равновесного с жидким шлаком 1, на участке $b'c'$ – с жидким шлаком 2 и на участке $c'f'$ – с твердым кристобалитом. Из рис. 1 видно, что при 1600 °С жидкие оксидные включения могут находиться в равновесии с металлом при незначительных концентрациях кремния (до 0,01 %) [4].

Фиксируя температуру или концентрации некоторых компонентов металлического расплава, можно представлять на плоскости ПРКМ более сложных (четырёх-, пятиэлементных и т. д.) систем.

Изотермы раскисления железных расплавов и ранее в некоторых случаях изображались на графиках, отражающих вещества, которые образуются в системе в ходе раскисления (в частности, в работе [6]).

Однако именно в работах, осуществлённых в ЮУрГУ, использование диаграмм состояния такого типа впервые нашло полноценное теоретическое обоснование. Впервые, используя данный подход, проведены обобщение и систематизация литературных данных в виде диаграмм состояния, связывающих состав жидкого металла с составом равновесных неметаллических фаз, что позволило с единых термодинамических позиций рассмотреть многообразие процессов взаимодействия компонентов в сложных металлургических системах (металл – шлак – газ – твердые фазы), обоснованно выбрать составы лигатур для комплексного раскисления и модифицирования неметаллических включений в различных металлических сплавах.

К настоящему времени диаграммы ПРКМ построены практически для всех систем, которые могут представлять интерес для анализа различных процессов производства стали [4, 5].

Можно показать, как в ходе эквивалентных преобразований ПРКМ легко могут быть приведены к традиционному виду T - x диаграмм многокомпонентных систем в той их области, которая графически демонстрирует равновесия жидкого металла с сопряжёнными с ним фазами. Результаты использования различных методик численного расчёта координат ПРКМ без труда могут быть представлены в виде традиционных T - x диаграмм многокомпонентных систем. Однако представленные таким образом результаты существенно теряют в наглядности, и их использование для анализа технологических процессов затруднено.

Ключевой особенностью ПРКМ как вида диаграмм состояния является специфическое поле, на которое проецируется многомерный рисунок многокомпонентной диаграммы. К подобного рода особым разновидностям диаграмм состояния относятся и упоминавшиеся выше диаграммы парциальных давлений (при построении которых диаграмма проецируется на поле составов газобразной составляющей системы), а также общеизвестные поверхности солидуса и ликвидуса. В рассматриваемом случае для удобства восприятия и использования результатов работы используется не очень широко распространённая форма графического представления фазовой диаграммы – проекция диаграммы состояния (её части, включающей металлический расплав и сопряжённые с ним фазы) на плоскость составов металлического расплава как части сложной многофазной системы.

Особого внимания заслуживает вопрос о выполнении правила фаз Гиббса при построении ПРКМ.

Правило определяет соотношение между числом фаз (Φ), независимых компонентов (K , число входящих в систему индивидуальных веществ за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества), внешних переменных (Π) и числом степеней свободы или вариантности (C) термодинамической системы, находящейся в равновесии, и может быть записано следующим образом:

$$C = K + \Pi - \Phi. \quad (1)$$

Если в системе существуют две переменные (температура и давление), одинаковые для всех фаз, правило будет выглядеть следующим образом:

$$C = K + 2 - \Phi. \quad (2)$$

В случае, когда давление в системе фиксировано, правило фаз Гиббса запишется как:

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (3)$$

Также правило фаз может быть фактически сведено к уравнению (3) в случае, когда принимается допущение, что систему слагают только конденсированные фазы.

Наконец, подобное (3) выражение получается, когда существование газовой фазы не только не исключается, но и предполагается как обязательное. При этом принимается, что состав газовой фазы однозначно задаётся составом конденсированных фаз. Для парциального давления каждого компонента в составе газа можно написать уравнение его испарения или образования из компонентов конденсированных фаз и, таким образом, число независимых компонентов (K) не увеличивается. Если наличие газовой фазы, удовлетворяющей этому условию, обязательно, число фаз, которые могут исчезать или появляться в системе в зависимости от условий:

$$\Phi' = \Phi - 1.$$

Выражение (2) может быть записано как

$$C = K + 2 - (\Phi' + 1),$$

и мы получаем подобное выражению (3) выражение:

$$C = K + 1 - \Phi', \quad (4)$$

где Φ' – число конденсированных фаз в системе.

Если в системе фиксированы температура и давление (или все фазы конденсированы, или наличие газовой фазы обязательно), количество степеней свободы связано с количествами фаз и компонентов таким образом:

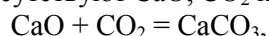
$$C = K - \Phi. \quad (5)$$

Зачастую в ходе анализа многокомпонентных систем выбор независимых компонентов и определение их числа не является строго однозначной процедурой, хотя и не вполне произволен. В системах с участием металлического расплава, в рамках которого в атомарной форме присутствуют атомы всех имеющихся в наличии элементов, в качестве независимых компонентов удобно использовать элементы-компоненты металлического расплава.

Действительно, в соответствии с определением, число независимых компонентов равно числу индивидуальных веществ, слагающих систему, за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества. Если в составе металлического расплава присутствуют все элементы, которые имеются в наличии в системе, то для любого сложного соединения вне металлического расплава может быть записано уравнение химической реакции образования этого соединения из компонентов металла. И, следовательно, все сложные соединения, сколько бы их в системе ни было, мы можем априори исключить из числа независимых компонентов.

Все простые вещества, находящиеся вне металлического расплава мы также можем исключить из числа независимых компонентов, поскольку для каждого из них мы можем записать подобное уравнению химической реакции уравнение процесса перехода атомов между простым веществом и металлическим расплавом (уравнение растворения индивидуального простого вещества в металле).

Необходимо оговорить, что приравнивание числа независимых компонентов к числу элементов, атомы которых присутствуют в системе, справедливо далеко не для каждой системы. Если мы рассматриваем систему, в которой присутствуют CaO , CO_2 и CaCO_3 , и реализуется равновесие



то в условиях практического отсутствия в этой системе реагирующих между собой простых веществ, металлического расплава сложного состава или газовой смеси, компоненты которой реагировали бы между собой, в этой системе насчитывается два независимых компонента (хотя вещества, слагающие систему, состоят из атомов трёх разных элементов).

Наличие металлического расплава, включающего в себя все элементы системы, радикально упрощает расчёт числа независимых компонентов.

Для системы, металлический расплав которой включает три элемента ($K = 3$) и появлением/исчезновением газовой фазы в которой можно пренебречь, на диаграмме ПРКМ возможны три варианта:

1) точка ($C = 0$) равновесия металлического расплава с тремя сложными конденсированными фазами ($\Phi = 1 + 3 = 4$). Уравнение (3) или (4) в этом случае выполняется, при этом имея следующий вид: $0 = 3 + 1 - 4$;

2) линия ($C = 1$) сосуществования металлического расплава с двумя сопряжёнными с ним фазами ($\Phi = 1 + 2 = 3$). Уравнения (3) или (4) имеют следующий вид: $1 = 3 + 1 - 3$;

3) область ($C = 2$) сосуществования металлического расплава с ещё одной конденсированной фазой ($\Phi = 1 + 1 = 2$). Уравнения (3) или (4) имеют следующий вид: $2 = 3 + 1 - 2$.

Примеры соответствующих этим вариантам элементов ПРKM можно видеть на диаграмме системы Cu–Ni–O (рис. 2 [7]).

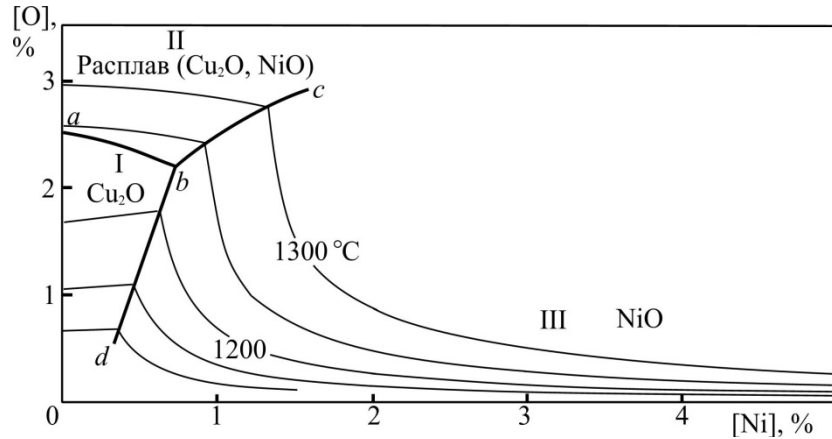


Рис. 2. ПРKM системы Cu–Ni–O согласно [7]

Первому случаю – невариантному равновесию – соответствует точка *b*, которая демонстрирует состав металла, находящегося в равновесии с тремя другими конденсированными фазами – твёрдыми оксидами меди и никеля и оксидным расплавом. Нонвариантное равновесие металла с двумя стехиометрическими фазами и расплавом переменного состава для трёхкомпонентной системы может быть описано следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} n_1 \lg a_{[R^1]} + m_1 \lg a_{[X]} - \lg a_{(R^1_{n_1} X_{m_1})} = \lg K_{(1)}; \\ n_2 \lg a_{[R^2]} + m_2 \lg a_{[X]} - \lg a_{(R^2_{n_2} X_{m_2})} = \lg K_{(2)}; \\ a_{(R^1_{n_1} X_{m_1})} = f(C_{(R^1_{n_1} X_{m_1})}); \\ a_{(R^2_{n_2} X_{m_2})} = f(C_{(R^2_{n_2} X_{m_2})}); \\ C_{(R^1_{n_1} X_{m_1})} + C_{(R^2_{n_2} X_{m_2})} = 100 \%. \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_1 \lg a_{[R^1]} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1; \\ n_2 \lg a_{[R^2]} + m_2 \lg a_{[X]} = \lg K_2; \\ a_{[R^1]} = f(C_{[R^1]}); \\ a_{[R^2]} = f(C_{[R^2]}); \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}); \\ C_{[R^1]} + C_{[R^2]} + C_{[X]} = 100 \%. \end{cases}$$

Результатом численного решения такой системы из 11 уравнений является набор из трёх концентраций компонентов металлического расплава ($C_{[R]}$), трёх активностей компонентов этого расплава ($a_{[R]}$), двух концентраций компонентов неметаллического расплава ($C_{(R^i_{n_i} X_{m_i})}$) и двух активностей этих компонентов ($a_{(R^i_{n_i} X_{m_i})}$), а также температуры (температура входит в систему в виде температурных зависимостей для десятичных логарифмов констант равновесия протекающих в системе реакций – $\lg K$, а также для $a_{(R^i_{n_i} X_{m_i})} = f(C_{(R^i_{n_i} X_{m_i})}$ и $a_{[R^i]} = f(C_{[R^i]})$).

Моновариантное равновесие реализуется на границах *ab*, *bc* и *bd*. На этих линиях представлены составы металла, находящегося в равновесии с двумя конденсированными оксидными фазами – Cu₂O и расплавом, NiO и расплавом и Cu₂O и NiO соответственно.

Физическая химия

Координаты линий моновариантного равновесия металла с двумя стехиометрическими фазами для трёхкомпонентной системы (равновесие такого типа демонстрирует линия bd) рассчитываются в процессе численного решения систем уравнений следующего вида:

$$\begin{cases} n_1 \lg a_{[R^*]} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1; \\ n_2 \lg a_{[R^*]} + m_2 \lg a_{[X]} = \lg K_2; \\ a_{[R^*]} = f(C_{[R^*]}); \\ a_{[R^*]} = f(C_{[R^*]}); \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}); \\ C_{[R^*]} + C_{[R^*]} + C_{[X]} = 100 \%. \end{cases}$$

Наконец, бивариантные равновесия в системе Cu–Ni–O реализуются в областях I, II и III диаграммы.

Если требуется рассчитать координаты линий изотермического равновесия металла, находящегося в равновесии со стехиометрической твёрдой фазой (изотермы в областях I и III), это можно сделать в ходе нахождения корней следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} n_1 \lg a_{[R^*]} + m_1 \lg a_{[X]} = \lg K_1; \\ a_{[R^*]} = f(C_{[R^*]}); \\ a_{[X]} = f(C_{[X]}); \\ C_{[R^*]} + C_{[R^*]} + C_{[X]} = 100 \%. \end{cases}$$

Если рассматривается система, металлический расплав которой включает четыре элемента ($K = 4$), в системе появляется дополнительное измерение, и поэтому корректное графическое отражение картины реализующихся фазовых равновесий на плоскости требует фиксирования температуры (и в этом случае диаграмма сведётся к своему изотермическому сечению, см. например рис. 3, заимствованный из работы [8]) либо фиксирования концентрации одного из компонентов (сечение постоянной концентрации одного из компонентов).

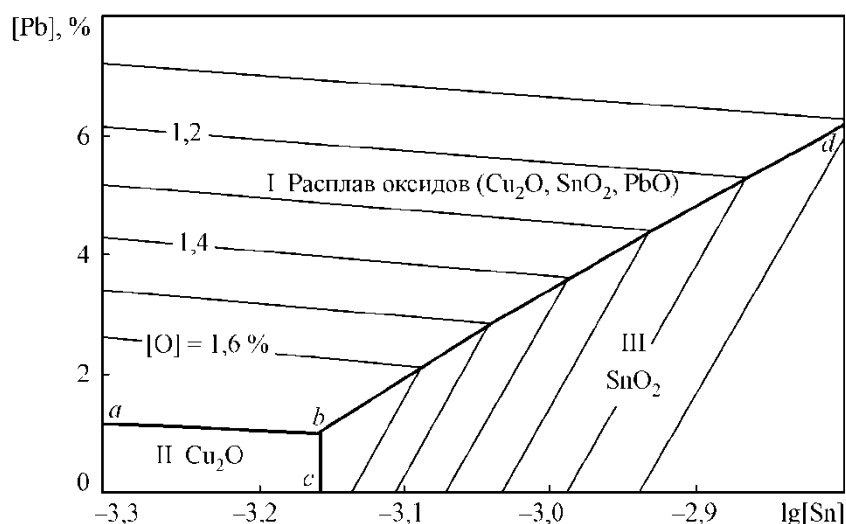


Рис. 3. Разрез ПКМ системы Cu–Sn–Pb–O при 1200 °C [8]

В первом случае правило фаз принимает вид уравнения (5). Во втором, необходимо учитывать, что число компонентов (K) в формуле правила фаз фактически демонстрирует число внутренних переменных в системе, т. е. число компонентов, концентрация которых в системе меняется. И, фиксируя концентрацию одного из компонентов в системе, мы приходим к следующему виду уравнения правила фаз:

$$C = (K - 1) + 1 - \Phi. \quad (6)$$

При этом для корректного следования правилу фаз в таком виде необходимо фиксировать концентрацию компонента в системе в целом. Однако с точки зрения трудностей процедуры расчёта, а также потребностей дальнейшего использования диаграмм удобно фиксировать концентрацию компонента лишь в металлическом расплаве. Такой подход эквивалентен фиксации концентрации в системе в целом, если компонент, о котором идёт речь, присутствует только в металлической фазе, т. е. если в состав сопряжённых с расплавом фаз этот компонент (химический элемент) не входит.

Это условие должно выполняться, по крайней мере, в той области концентраций исследуемой системы, для которой строится данная ПРКМ.

В качестве приближения в некоторых случаях может быть допустим подход, в соответствии с которым количества сопряжённых с металлическим расплавом фаз бесконечно малы в сравнении с количеством расплава (подобная ситуация реализуется, например, в случае образования небольших количеств неметаллических включений в металлическом расплаве). В этом случае концентрации компонента в системе и в металлическом расплаве будут практически равны.

При использовании такого приближения необходимо помнить о границах его оправданного и допустимого применения.

Как обстоит дело с соблюдением правила фаз в системе, состоящей из 4 элементов, демонстрируется в таблице.

Расчёт вариантности сечений четырёхкомпонентной системы

Элементы диаграмм	Вид сечения и правило фаз	
	Изотермическое сечение, $C = K - \Phi$	Сечение постоянной концентрации одного из компонентов, $C = (K - 1) + 1 - \Phi$
Точка невариантного равновесия	$0 = 4 - (1 + 3)$	$0 = (4 - 1) + 1 - (1 + 3)$
Линия моновариантного равновесия	$1 = 4 - (1 + 2)$	$1 = (4 - 1) + 1 - (1 + 2)$
Область (поле) бивариантного равновесия	$2 = 4 - (1 + 1)$	$2 = (4 - 1) + 1 - (1 + 1)$

В общем случае, если принять, что давление газа не влияет на реализующиеся в системе равновесия, и если количество элементов, составляющих систему, больше трёх, отображение диаграммы на плоскости требует фиксирования концентраций числа компонентов, равного n для системы из $(n+3)$ элементов или фиксирования концентраций $(n-1)$ компонентов и температуры.

Обсуждение результатов

Историю попыток применения описанного подхода к анализу систем на основе различных цветных металлов можно проследить, начиная с середины XX века.

Диаграммы, которые можно назвать поверхностями растворимости компонентов в металле, были в разное время построены для систем на основе свинца, алюминия, кобальта и никеля [9]. Скажем, диаграммы, содержащие основные элементы, характерные для ПРКМ для систем на основе свинца (системы Pb–Ag–Zn, Pb–Cu–Sn и Pb–Cu–S), приведённые в [10], именуются авторами «свинцовый угол диаграммы состояния системы...».

Подобные диаграммы для систем на основе алюминия, содержащиеся, например, в справочнике [11], называются составителями «поверхности ликвидуса системы...», а в справочнике [12] такие же диаграммы носят название «проекция поверхностей ликвидуса системы...».

Диаграммы данного типа для двух систем на основе кобальта, построенные в работе [13], названы просто: «диаграмма раскисления кобальта (алюминием или кремнием)».

В рамках проведённых в ЮУрГУ работ были изучены системы на основе расплавов меди, кобальта, никеля, алюминия, свинца, висмута и олова. Исследованы химические составы, форма и размеры включений, образующихся в металлических расплавах изученных систем при различных условиях. Определены составы металла, находящегося рядом с найденными включениями. Полученные результаты сопоставлены с результатами термодинамического моделирования. Посредством построенных ПРКМ проанализирован ряд разнообразных технологических процессов, связанных с нахождением сложных металлических расплавов в равновесии с неметаллическими фазами.

Заключение

Метод анализа высокотемпературных систем с помощью диаграмм состояния особого типа – поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) проанализирован в контексте современного уровня развития методов и приёмов отображения фазовых равновесий посредством диаграмм состояния. Показана связь ПРКМ с фазовыми диаграммами других более распространённых типов. Уделено внимание вопросам применения правила фаз Гиббса для описания равновесий, реализующихся в системах «металлический расплав – сопряжённые сложные фазы», а также методике расчёта координат элементов ПРКМ.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 13-03-00534 и 13-08-545.

Литература

1. Пашинкин, А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии / А.С. Пашинкин, М.М. Спивак, А.С. Малкова. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
2. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
3. Моисеев, Г.К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах: учебное пособие / Г.К. Моисеев, Г.П. Ватолин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – 256 с.
4. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий. – М.: Металлургия, 1993. – 144 с.
5. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 520 с.
6. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
7. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах, сопряжённых с металлическими расплавами / Е.А. Трофимов // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 70–75.
8. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий реализующихся в системах Cu–Pb–O, Cu–Sn–O, Cu–Sn–Pb–O при высоких температурах / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Расплавы. – 2007. – № 3. – С. 85–94.
9. Бурнаков, К.К. Термодинамика процессов образования оксидных включений в никельхромовых расплавах, содержащих титан и алюминий / К.К. Бурнаков, Б.И. Леонович, Л.А. Климкина // Металлы. – 1985. – № 3. – С. 31–34.
10. Копылов, Н.И. Диаграммы состояния систем в металлургии тяжелых цветных металлов / Н.И. Копылов, М.П. Смирнов, М.З. Тогузов. – М.: Металлургия, 1993. – 302 с.
11. Металловедение алюминия и его сплавов: справ. / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др. – 2 изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1983. – 280 с.
12. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справ. / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Э.С. Каданер и др.; под ред. Н.Х. Абрикосова. – М.: Наука, 1977. – 228 с.
13. Белов, Б.Ф. Термодинамика раскисления жидкого кобальта / Б.Ф. Белов, И.А. Новохатский // Изв. высш. учеб. заведений. Цвет. металлургия. – 1973. – № 3. – С. 33–40.

Трофимов Евгений Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Поступила в редакцию 20 декабря 2013 г.

**PHASE DIAGRAMS OF MULTICOMPONENT SYSTEMS,
INCLUDING METAL MELTS**

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation,
tea7510@gmail.com

The method for high-temperature system analysis by phase diagrams of a special type – the surfaces of component solubility in a metal melt – has been analyzed in the context of the modern development level of methods and techniques of phase equilibrium representation with the use of state diagrams. Special attention is paid to the Gibbs phase rule application to describe equilibrium states in the systems “metal melt – conjugate complex phase”. Also a calculation method for the surfaces of component solubility in a metal melt is presented here.

Keywords: phase diagram, thermodynamic calculations, phase rule, metal melt.

References

1. Pashinkin A.S., Spivak M.M., Malkova A.S. *Primenenie diagramm partial'nykh davleniy v metallurgii* [Partial Pressures Diagrams Application in Metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1984. 160 p.
2. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic Modeling in High-temperature Inorganic Systems]. Moscow: Metallurgiya, 1994. 352 p.
3. Moiseev G.K., Vyatkin G.P. *Termodinamicheskoe modelirovanie v neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic Modeling in Inorganic Systems]. Chelyabinsk: Publishing house SUSU, 1998. 256 p.
4. Mikhaylov G.G., Povolotskiy D.Ya. *Termodinamika raskisleniya stali* [Thermodynamics of Steel Deoxidation]. Moscow: Metallurgiya, 1993. 144 p.
5. Mikhaylov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and System] Moscow: Publishing house “MISIS”, 2009. 520 p.
6. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975. 504 p.
7. Trofimov E.A. Phase Equilibria in Multicomponent Systems, Conjugated with the Metal Melts [Fazovye ravnovesiya v mnogokomponentnykh sistemakh, sopryazhennykh s metallicheskimy rasplavami]. *Rasplavy*, 2012, no. 2, pp. 70–75.
8. Trofimov E.A., Mikhaylov G.G. Thermodynamic Analysis of Phase Equilibria Realized in Cu–Pb–O, Cu–Sn–O, Cu–Sn–Pb–O Systems at High Temperatures [Termodinamicheskiy analiz fazovykh ravnovesiy realizuyushchikhsya v sistemakh Cu–Pb–O, Cu–Sn–O, Cu–Sn–Pb–O pri vysokikh temperaturakh]. *Rasplavy*, 2007, no. 3, pp. 85–94.
9. Burnakov K.K., Leonovich B.I., Klimkina L.A. Thermodynamics of Oxide Inclusions Formation Processes in Nickel-chromium Melts, Containing Titanium and Aluminum [Termodinamika protsessov obrazovaniya oksidnykh vklyucheniy v nikel'khromovykh rasplavakh, soderzhashchikh titan i alyuminiy]. *Metally*, 1985, no. 3, pp. 31–34.
10. Kopylov N.I., Smirnov M.P., Toguzov M.Z. *Diagrammy sostoyaniya sistem v metallurgii tyazhelykh tsvetnykh metallov* [Phase Diagrams of the Systems in Metallurgy of Heavy Non-ferrous Metals]. Moscow: Metallurgiya, 1993. 302 p.
11. Belyaev A.I., Bochvar O.S., Buynov N.N. *Metallovedenie alyuminiya i ego splavov. Spravochnik* [Physical Metallurgy of Aluminium and Its Alloys. Handbook]. Moscow, 1983. 280 p.
12. Drits M.E., Bochvar N.R., Kadaner E.S., Abrikosova N.Kh. (Eds.) *Diagrammy sostoyaniya sistem na osnove alyuminiya i magniya. Spravochnik* [Phase Diagrams of the Systems Based on Aluminium and Magnesium. Handbook]. Moscow, 1977. 228 p.
13. Belov B.F., Novokhatskiy I.A. Thermodynamics of Liquid Cobalt Deoxidation [Termodinamika raskisleniya zhidkogo kobal'ta]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya*, 1973, no. 3, pp. 33–40.

Received 20 December 2013

Краткие сообщения

УДК 547.831.1+544.173

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИДА 1-АЛЛИЛХИНОЛИНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина

Найдено, что в условиях хроматомасс-спектрометрического исследования гидроксид N-аллилхинолиния подвергается термическим превращениям с образованием хинолина, 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолина, 1-аллил-2-хинолона, 1-аллил-4-хинолона, 1-аллил-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-1,4-дигидрохинолина и пирроло[1,2-*a*]хинолина.

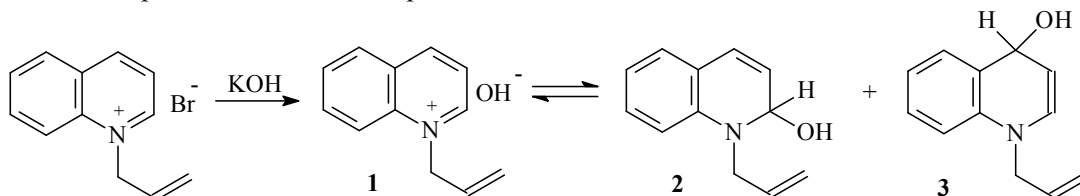
Ключевые слова: гидроксид N-аллилхинолиния, псевдооснование, 1-аллилхинолоны, 1-аллилдигидрохинолины, хроматомасс-спектрометрия.

Введение

Известно, что соли N-метилпиридиния реагируют со щелочью с образованием четвертичного гидроксида, находящегося в растворе в равновесии с незначительными количествами илида и бетаинов. Гидроксид N-метилпиридиния в ничтожной концентрации образует псевдооснование, продукт ковалентного присоединения гидроксид-иона к атому С-2 [1, 2]. Целью нашей работы является исследование гидроксида N-аллилхинолиния методом хроматомасс-спектрометрии.

Обсуждение результатов

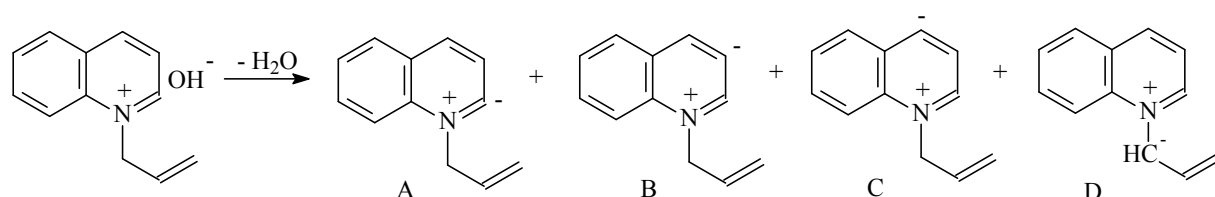
Исходный гидроксид 1-аллилхинолиния (**1**) был получен взаимодействием бромида 1-аллилхинолиния с водным раствором KOH. Гидроксид **1** выпадает из реакционного раствора в виде масла, которое постепенно затвердевает.



В условиях хроматомасс-спектрометрического (ХМС) исследования (температура инжектора 200 °С) установлено, что гидроксид **1** претерпевает различные превращения, о чем свидетельствуют данные хроматограммы и масс-спектров (см. таблицу).

Как и следовало ожидать, среди продуктов распада имеется хинолин, который образуется при декватернизации гидроксида **1** с выделением аллилового спирта.

По аналогии с гидроксидом N-метилпиридиния, гидроксид **1** должен образовать бетаины А, В, С и илид D, но они не обнаружены, так как являются полярными соединениями и обладают низкой летучестью.



Методом ХМС обнаружены два соединения с m/z 187, соответствующие 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолину (**2**) и 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолину (**3**), которые, вероятно, образуются при нуклеофильной атаке гидроксид-иона по положениям 2 и 4 хинолинового кольца. В масс-спектрах (рис. 1) имеются характерные для псевдооснований **2** и **3** пики $[M-OH]^+$ с m/z 170.

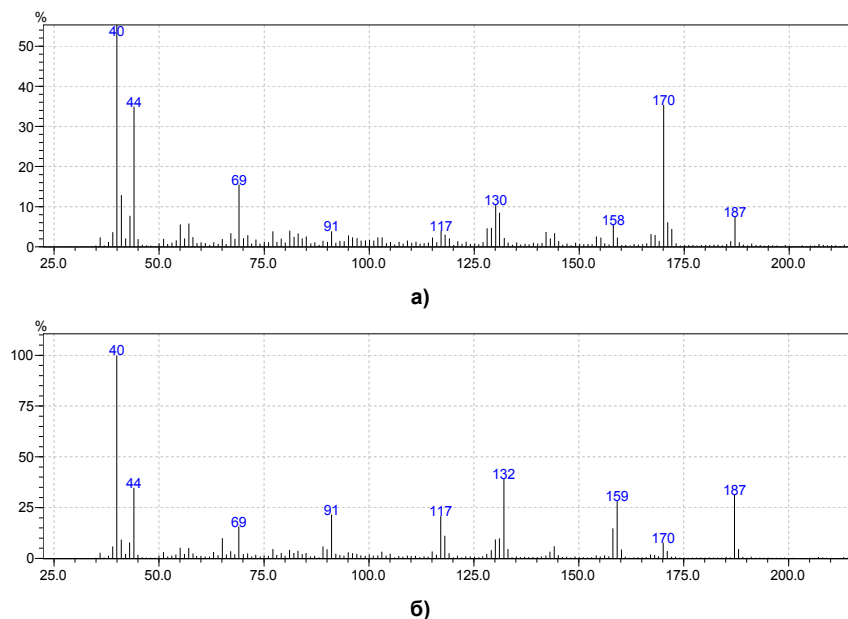


Рис. 1. Масс-спектры 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолина (а)
и 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолину (б)

Доказательством образования псевдооснований **2** и **3** является то, что методом ХМС (рис. 2) выявлены продукты их окисления с m/z 185, которые являются 1-аллил-2-хинолоном (**4**) и 1-аллил-4-хинолоном (**5**). Идентификация изомера **4** осуществлена путем сравнения с масс-спектром 1-аллил-2-хинолона, полученного ранее окислением бромида 1-аллилхинолиния $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде [3], спектры которых полностью совпадают. Следует отметить, что время удерживания производного 2-хинолона **4** (8,31 мин) больше, чем у производного 4-хинолона **5** (8,17 мин). В масс-спектре соединения **4** максимальным является пик иона $[M-CH_3]^+$, типичного для всех N-аллильных производных хинолонов.

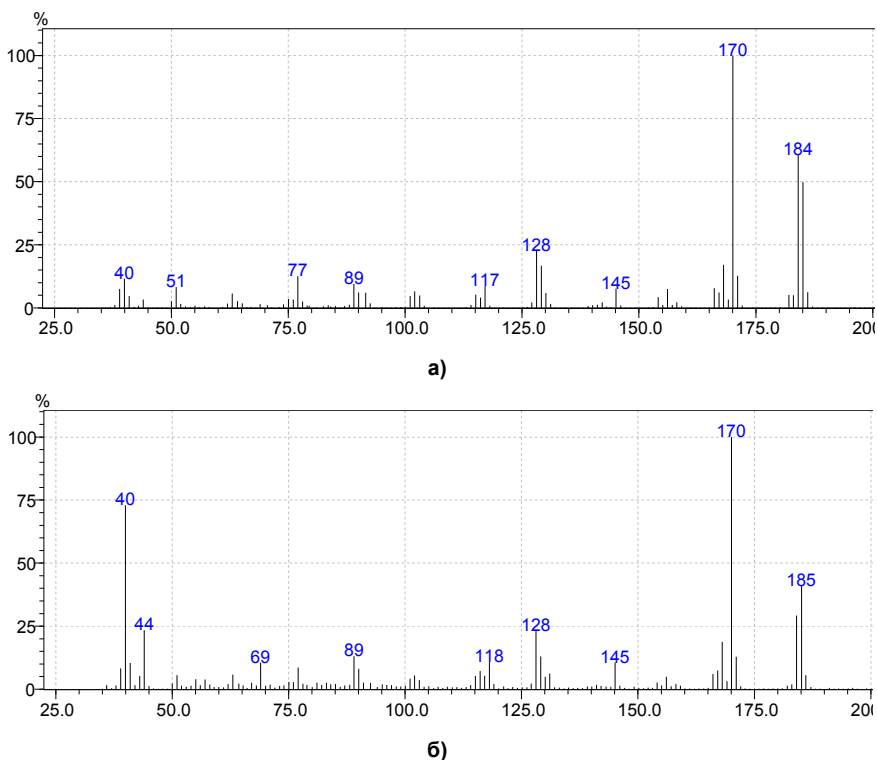


Рис. 2. Масс-спектры 1-аллил-2-хинолона (а) и 1-аллил-4-хинолона (б)

Краткие сообщения

Найдены два соединения с m/z 171, которые соответствуют 1-аллил-1,2-дигидрохинолину (**6**) и 1-аллил-1,4-дигидрохинолину (**7**) (время удерживания 6,48 и 6,37 мин). Соединения **6** и **7** характеризуются наличием в масс-спектрах интенсивных пиков с m/z 170, что связано с элиминированием атома водорода и образованием устойчивого катиона 1-аллилхинолиния. По аналогии с соединениями **4** и **5**, мы считаем, что большее время удерживания у 1-аллил-1,2-дигидрохинолина (изомер **6**).

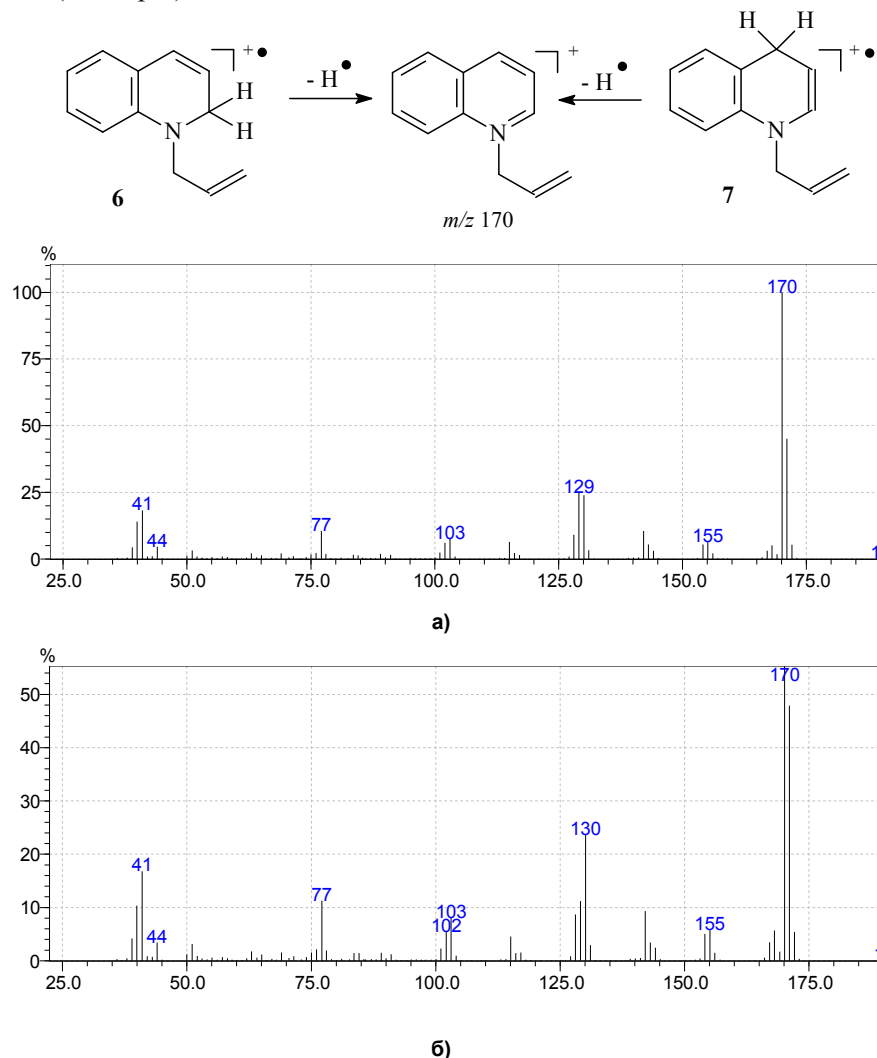
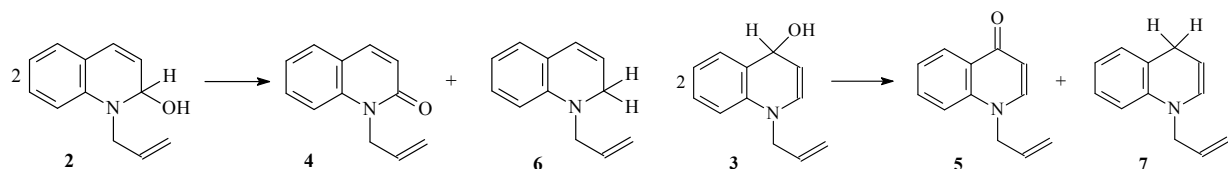
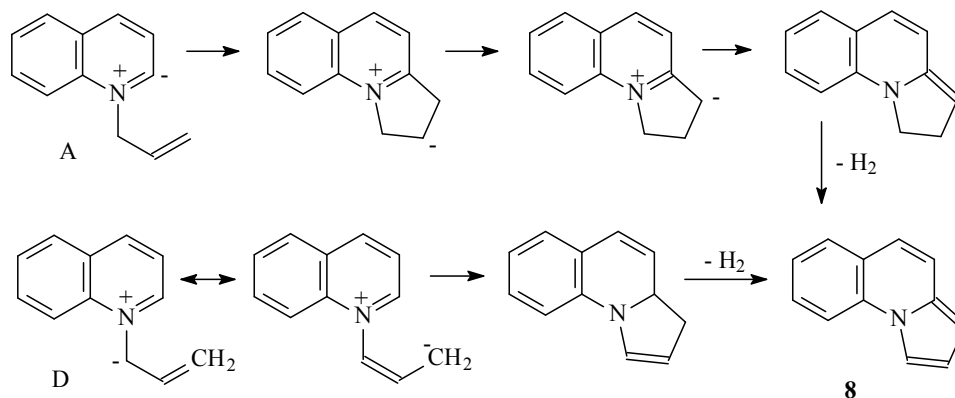


Рис. 3. Масс-спектры 1-аллил-1,2-дигидрохинолина (а) и 1-аллил-1,4-дигидрохинолинов (б)

Наличие 1-аллил-2- и 4-хинолонов (**4**, **5**) и дигидропроизводных **6**, **7** можно объяснить результатом окислительно-восстановительного диспропорционирования соответствующих псевдооснований **2** и **3**.



В продуктах термической деструкции гидроксида **1** обнаружено соединение с m/z 167, которое, на наш взгляд, является пирроло[1,2-*a*]хинолином (**8**), что возможно при внутримолекулярной циклизации ильда А или бетаина D по следующей схеме:



Данные масс-спектров исследованных соединений

Соединение	Характеристики ионов: m/z (I, %)
2	187 $[M]^{++}$ (8), 170 $[M-OH]^+$ (35), 158 (6), 130 (10), 117 (4), 91 (4), 69 (16), 44 (35), 40 (100)
3	187 $[M]^{++}$ (31), 170 $[M-OH]^+$ (8), 159 (28), 132 (39), 117 (21), 91 (22), 69 (16), 44 (35), 40 (100)
4	185 $[M]^{++}$ (61), 170 $[M-CH_3]^+$ (100), 145 $[M-40]^+$ (11), 128 (23), 118 (11), 89 (13), 69 (11), 44 (23), 40 (73)
5	185 $[M]^{++}$ (41), 170 $[M-CH_3]^+$ (100), 145 $[M-40]^+$ (8), 128 (23), 117 (9), 89 (10), 77 (13), 51 (8), 40 (12)
6	170 $[M-1]^{++}$ (100), 155 $[M-CH_3]^+$ (6), 129 (25), 103 (8), 77 (11), 41 (18)
7	170 $[M-1]^{++}$ (100), 155 $[M-CH_3]^+$ (6), 130 (23), 103 (8), 77 (11), 41 (16)
8	167 $[M]^{++}$ (100), 140 (16), 139 (17), 83 (15), 70 (7), 40 (10)

Заключение

Найдено, что взаимодействие бромида 1-аллилхинолиния с водным раствором щелочи протекает с образованием гидроксида 1-аллилхинолиния, который в условиях хромато-масс-спектрометрического детектирования подвергается термическим превращениям с образованием хинолина, 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолина, 1-аллил-2-хинолона, 1-аллил-4-хинолона, 1-аллил-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-1,4-дигидрохинолина и пирроло[1,2-*a*]хинолина.

Экспериментальная часть

Масс-спектры продуктов термического превращения гидроксида N-аллилхинолиния снимали на приборе GCMS-QP2010 Ultra фирмы «Shimadzu» при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионного источника 200 °С.

Гидроксид 1-аллилхинолиния (1). К раствору 0,050 г (0,8 ммоль) КОН в воде добавляют 0,102 г (0,4 ммоль) бромида 1-аллилхинолиния, полученного по методу [3], и перемешивают в течение 1 ч. Через 24 ч отфильтровывают выпавший осадок и сушат на воздухе. Выход 0,060 г (80 %), т. пл. 58–60 °С.

Литература

1. Пожарский, А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский. – М.: Химия, 1985. – 280 с.
2. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. – М.: Мир, 2009. – 728 с.
3. Ким, Д.Г. Синтез галогенидов 2-галогенметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолиния / Д.Г. Ким, Н.П. Брисюк, Е.А. Лыкасова // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1991. – № 3. – С. 120–121.

Краткие сообщения

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru.

Вершинина Евгения Анатольевна – соискатель кафедры органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: enka84@mail.ru.

Поступила в редакцию 26 декабря 2013 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 2, pp. 54–58**

CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY STUDY OF 1-ALLYLQUINOLINIUM HYDROXIDE

D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru.

E.A. Vershinina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, enka84@mail.ru.

It has been found that N-allylquinolinium hydroxide at chromatography mass spectrometry conditions undergoes thermal destruction with formation of quinoline, 1--allyl-2-hydroxy-1,2-dihydroquinoline, 1-allyl-4-hydroxy-1,4-dihydroquinoline, 1-allyl-2-quinolone, 1-allyl-4-quinolone, 1-allyl-1,2-dihydroquinoline, 1-allyl-1,4-dihydroquinoline and pirrolo[1,2-*a*]quinoline.

Keywords: 1-allylquinolinium hydroxide, 1-allylquinolones, 1-allyldihydroquinolines, pseudobase, chromatography mass spectrometry.

References

1. Pozharsky A.F. *Teoreticheskiye osnovi himii heterociklov* [Theoretical bases of chemistry of heterocycles]. Moscow, Publ. Chemistry, 1985, 280 p.
2. Joule J.A., Mills K. *Himija heterociklicheskih soedineniy* [Heterocyclic Chemistry]. Moscow, Mir, 2004, 728 p.
3. Kim D.G., Brisuyuk N.P., Lykasova E.A. Synthesis of 2-halogenmethyl-2,3-dihydrooxazolo[3,2-*a*]quinolinium halogenides [Sintez halogenidov 2-halogenmetil-2,3-dihydrooxazolo[3,2-*a*]hinoliniya]. *Izvestiya vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*. 1991, vol. 34, no. 3, pp. 120–121.

Received 26 December 2013

СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (*.doc или *.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть** или **методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения, и анкету о согласии на обработку персональных данных – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля**: зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты**: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, **без** нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакции: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Авдину В.В., e-mail: avdin@susu.ru; wik22@inbox.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ac.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

Редактор *М.Н. Атауллина*

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 11.04.2014. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 6,97. Тираж 500 экз. Заказ 49/141.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.

454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.