



ВЕСТНИК

**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**2016
Т. 8, № 1**

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных 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. **Шарутин В.В.**

(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. **Ким Д.Г.**

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

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

д.х.н., проф. **Шарутина О.К.**;

д.х.н., проф. **Климов Е.С.**;

д.х.н., проф. **Гущин А.В.**;

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

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



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY

SERIES

2016

Vol. 8, no. 1

“CHEMISTRY”

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

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

V.V. Sharutin, 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

D.G. Kim, Doctor of Science (Chemistry), Full 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

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

E.S. Klimov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

A.V. Gushchin, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

КОЧЕТКОВА К.В., ЛУКЪЯНОВ А.А., ФАИЗОВ Р.Р., ШАРАПОВА А.В., ЕВСЕВИЧЕВА Ю.С., БУЗАЕВА М.В., ДАВЫДОВА О.А., КЛИМОВ Е.С., БУНАКОВ Н.А., КОЗЛОВ Д.В. Сорбционная очистка загрязненных технологических жидкостей с приме- нением природных цеолитов	5
--	---

Органическая химия

КИМ Д.Г., ВАСИЛЕНКО А.В., МЕЛЕНТЬЕВ А.Б. Исследование о-производных 5,7-дибром-8-оксихинолина методом хроматомасс-спектрометрии	13
SEMENYCHEVA L.L., GERASKINA E.V., MATKIVSKAYA Yu.O., MOIKIN A.A. Synthesis of butyl methacrylate copolymers with the use of compensate polymerization method	20
KUZNETSOVA Yu.L., ABRAMOVA N.A., LUDIN D.V. Synthesis of copolymers of methyl methacrylate and butyl vinyl ether in the presence of the system tributylboron – 2,5-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -benzoquinone	26

Физическая химия

MATVEYCHUK Yu.V., ILKAEVA M.V., VERSHININA E.A., BATALOV V.I., BARTASHEVICH E.V. Combined approach to UV-Vis study of 2-allyl and 2-ethylthioquinolines in various solutions	34
--	----

Химия элементоорганических соединений

ANDREEV P.V., SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Synthesis and structure of aroxy-tetra- <i>p</i> -tolylantimony (4-MeC ₆ H ₄) ₄ SbOC ₆ H ₂ Br ₂ -2,6-(<i>t</i> -Bu)-4	41
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., SENCHURIN V.S., NEUDACHINA A.N., ANDREEV P.V. Synthesis and structure of iodotris(tryphenylstibine)silver [(Ph ₃ Sb) ₃ AgI]	46
GUSHCHIN A.V., KALISTRATOVA O.S., MALEEVA A.I., KUROPATOV V.A. Decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in light in the presence of 2-methyl-2- nitrosopropane	51
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Synthesis and structure of bis(4-bromophenoxy)- triphenylantimony	57

Краткие сообщения

АННЕНКОВА И.П., ЮДИНА Е.П. Анализ продуктов гидротермальной обработки хлорида иттрия в присутствии комплексона (лимонной кислоты)	62
БЕЗБОРОДОВ К.А., ПЕТРОВА Е.В., ФРОЛОВА А.В. Физико-химический анализ продуктов гидролиза нитрата иттрия, полученных золь-гель методом	66
ТРУНОВА В.В., АВДИН В.В. Анализ продуктов гидролиза сульфата иттрия золь-гель методом с различными гидролитическими агентами	70

CONTENTS

Inorganic Chemistry

KOCHETKOVA K.V., LUKYANOV A.A., FAIZOV R.R., SHARAPOVA A.V., EVSEVICHEVA Yu.S., BUZAEVA M.V., DAVYDOVA O.A., KLIMOV E.S., BUNAKOV N.A., KOZLOV D.V. The sorption purification of contaminated production fluids with application of natural zeolites	5
---	---

Organic Chemistry

KIM D.G., VASILENKO A.V., MELENTYEV A.B. Study of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline o-derivatives by gas chromatography-mass spectrometry	13
SEMENYCHEVA L.L., GERASKINA E.V., MATKIVSKAYA Yu.O., MOIKIN A.A. Synthesis of butyl methacrylate copolymers with the use of compensate polymerization method ...	20
KUZNETSOVA Yu.L., ABRAMOVA N.A., LUDIN D.V. Synthesis of copolymers of methyl methacrylate and butyl vinyl ether in the presence of the system tributylboron – 2,5-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> - benzoquinone	26

Physical Chemistry

MATVEYCHUK Yu.V., ILKAEVA M.V., VERSHININA E.A., BATALOV V.I., BARTASHEVICH E.V. Combined approach to UV-Vis study of 2-allyl and 2-ethylthioquinolines in various solutions	34
--	----

Organometallic Chemistry

ANDREEV P.V., SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Synthesis and structure of aroxy-tetra- <i>p</i> -tolylantimony (4-MeC ₆ H ₄) ₄ SbOC ₆ H ₂ Br ₂ -2,6-(<i>t</i> -Bu)-4	41
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., SENCHURIN V.S., NEUDACHINA A.N., ANDREEV P.V. Synthesis and structure of iodotris(tryphenylstibine)silver [(Ph ₃ Sb) ₃ AgI]	46
GUSHCHIN A.V., KALISTRATOVA O.S., MALEEVA A.I., KUROPATOV V.A. Decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in light in the presence of 2-methyl-2- nitrosopropane	51
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Synthesis and structure of bis(4-bromophenoxy)- triphenylantimony	57

Brief reports

ANNENKOVA I.P., YUDINA E.P. Analysis of products formed in hydrothermal processing of yttrium chloride in the presence of complexing agent (citric acid)	62
BEZBORODOV K.A., PETROVA E.V., FROLOVA A.V. Physical and chemical analysis of the hydrolysis product of yttrium nitrate, obtained by sol-gel method	66
TRUNOVA V.V., AVDIN V.V. Analysis of the hydrolysis product of yttrium sulfate, obtained by sol-gel method with various hydrolytic agent	70

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

**К.В. Кочеткова¹, А.А. Лукьянов¹, Р.Р. Фаизов¹, А.В. Шарапова¹,
Ю.С. Евсевичева¹, М.В. Бузаева¹, О.А. Давыдова¹, Е.С. Климов¹,
Н.А. Бунаков², Д.В. Козлов²**

¹ Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск

² Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск

Исследована очистка отработанных противообледенительных жидкостей сорбцией на цеолитах. Определены оптимальные параметры процессов очистки. Показана возможность использования природных цеолитов для утилизации противообледенительных жидкостей с получением водных растворов гликолей.

Ключевые слова: противообледенительные жидкости, очистка, сорбция, природные цеолиты.

Введение

Большинство современных производственных процессов связано с применением технологических жидкостей. Значительное место среди них занимают противообледенительные жидкости (ПОЖ). ПОЖ применяется при обработке поверхности воздушных судов. Их основной функцией является понижение точки замерзания осадков, которые попадают на самолет. Обработка ПОЖ препятствует накоплению льда, снега слякоти или ледяного налета на критических поверхностях.

ПОЖ характеризуются как жидкости I, II, III и IV типа [1]. Основными компонентами ПОЖ являются гликоли (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль или их смеси с водой). Для придания ПОЖ необходимых технологических свойств в них добавляются различные присадки: противокоррозионные (бензотриазолы), противопенные присадки (полидиметилсилоксаны), ПАВ (октилфенолы), краситель (антрахиноновый зеленый), полимерные загустители (полиакрилаты натрия), комплексообразователи (соли этилендиаминтетрауксусной кислоты), катионы металлов и другие компоненты [2].

В условиях эксплуатации ПОЖ загрязняются химическими и механическими примесями. Отработанные ПОЖ образуются в больших количествах и являются отходами 3 класса опасности, что связано в первую очередь с высокой токсичностью гликолей, входящих в их состав. Вопрос об утилизации этих опасных отходов стоит наиболее остро.

Для утилизации ПОЖ чаще всего используют следующую схему (компания EnviroChemie GmbH): механическая очистка – удаление полимерных и противокоррозионных присадок и красителей ультрафильтрацией – извлечение солей металлов на ионообменных смолах – упаривание жидкости¹. Утилизация технологически сложна, содержит целый ряд операций с образованием новых экологически опасных отходов. Полученная смесь этиленгликоля, пропиленгликоля и воды после введения необходимых добавок может быть использована повторно в качестве тепло- и хладоносителя для систем отопления, в качестве автомобильных антифризов, как компонент тормозных и гидравлических жидкостей.

Применение метода ультрафильтрации обеспечивает более 99 % очистки от крупных органических молекул, являющимися присадками ПОЖ, но при этом обладает рядом недостатков. Использование давления в несколько атмосфер требует специального оборудования и высоких энергозатрат. При очистке от полимерных загустителей на поверхности мембраны может образо-

¹ Лахардов С.П. Регенерация противообледенительных жидкостей. URL: <http://enviro-npz.livejournal.com>

Неорганическая химия

ываться слой гелиевого осадка, который затрудняет дальнейшую фильтрацию, в связи с чем необходима тонкая предварительная механическая очистка жидкости.

Основная задача утилизации ПОЖ заключается в комплексном удалении присадок и загрязнений из основных компонентов смеси – гликолей и воды. Для этих целей перспективным является использование природных минералов, среди которых особое внимание уделяется цеолиту [3]. Цеолит способен извлекать такие вещества, как неорганические соли, фенолы, формальдегид, красители, пестициды, хлорамины и хлорорганические вещества, а также поверхностно-активные вещества ионогенного характера и органические кислоты.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности очистки противообледенительных жидкостей на природных цеолитах.

Экспериментальная часть

В работе использовали цеолит Юшанского месторождения Ульяновской области. Минерал, очищенный от механических примесей, подвергали термообработке при 350 °С в течение 1 ч для удаления адсорбированной на поверхности и кристаллизационной воды. Для исследований брали фракцию 1–3 мм. Сорбционные свойства минералов определяли статическим методом. В статических условиях в колбу с загрязненным раствором вносили навеску сорбента в массовом соотношении Т : Ж = 1 : 10, смесь перемешивали в течение 20 мин, затем отстаивали в течение суток. Сорбент отфильтровывали, в фильтрате определяли остаточную концентрацию загрязняющих веществ.

Для изучения процессов очистки использовали противообледенительную жидкость Maxflight 04', содержащую 80 % пропиленгликоля (1,2-пропандиола), воду и около 2 % присадок. Кинематическую вязкость жидкости определяли по ГОСТ 33 с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (ГОСТ 10028).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker AXS D2 Phaser. Использовалось Cu – Kα излучение со сцинтилляционным счетчиком. Термогравиметрический анализ проводили на анализаторе TGA/SGTA 851 e. Условия проведения эксперимента: атмосфера – воздух, 20 мл/мин; скорость нагрева – 8 град./мин; навеска порошка – 10 мг. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре IRAffinity-1. Образцы готовили в таблетках KBr. Исследования по химическому составу ПОЖ проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с масс-селективным детектором фирмы Thermo ISQ с ионизацией электронным ударом.

Результаты и обсуждение

Цеолиты («кипящие камни») – уникальная группа природных минералов, для которых характерно наличие трехмерного алюмосиликатного каркаса, образующего системы полостей и каналов, в которых расположены щелочные, щелочноземельные катионы и молекулы воды. В общем виде химический состав цеолитов описывается формулой $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где n – валентность катиона металла, x – мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 , y – число молей воды. Щелочные катионы и вода слабо связаны с каркасом и могут быть замещены или удалены путем ионного обмена и дегидратации без разрушения каркаса цеолита. Каркас цеолитов заряжен отрицательно, вследствие чего компенсирующие заряд противоионы могут замещаться на протоны при температурной обработке в присутствии солей металлов (рис. 1).

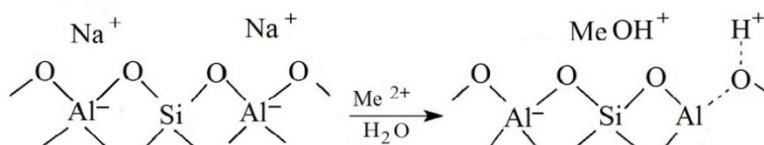


Рис. 1. Адсорбция ионов металлов на каркасе цеолита

Суммарный объем полостей и каналов в цеолитах составляет около 50 % объема, что способствует адсорбции на сорбенте как ионов металлов, так и полярных органических частиц, в частности нефтепродуктов, спиртов, других органических соединений [4].

Сорбционные свойства природных минералов определяются их химическим и фазовым составом, термостабильностью, механической прочностью, устойчивостью к химическим реагентам. Для практического применения цеолита Юшанского месторождения в качестве сорбционного материала нами изучены физико-химические характеристики минерала.

Основную часть оксидов в цеолите представляют оксиды кремния и алюминия (более 80 %), в меньшей степени – оксиды других металлов (% масс.): SiO_2 – 69,89; Al_2O_3 – 11,32; CaO – 3,22; K_2O – 3,08; Fe_2O_3 – 1,04; MgO – 1,03; Na_2O – 0,91; TiO_2 – 0,10; MnO – 0,06; P_2O_5 – 0,21.

По данным рентгенофазового анализа цеолит представляет собой алюмосиликатный сорбент с включением в аморфную фазу кристаллических фаз: кварц, клиноптилолит, полевошпат, кристобалит (рис. 2).

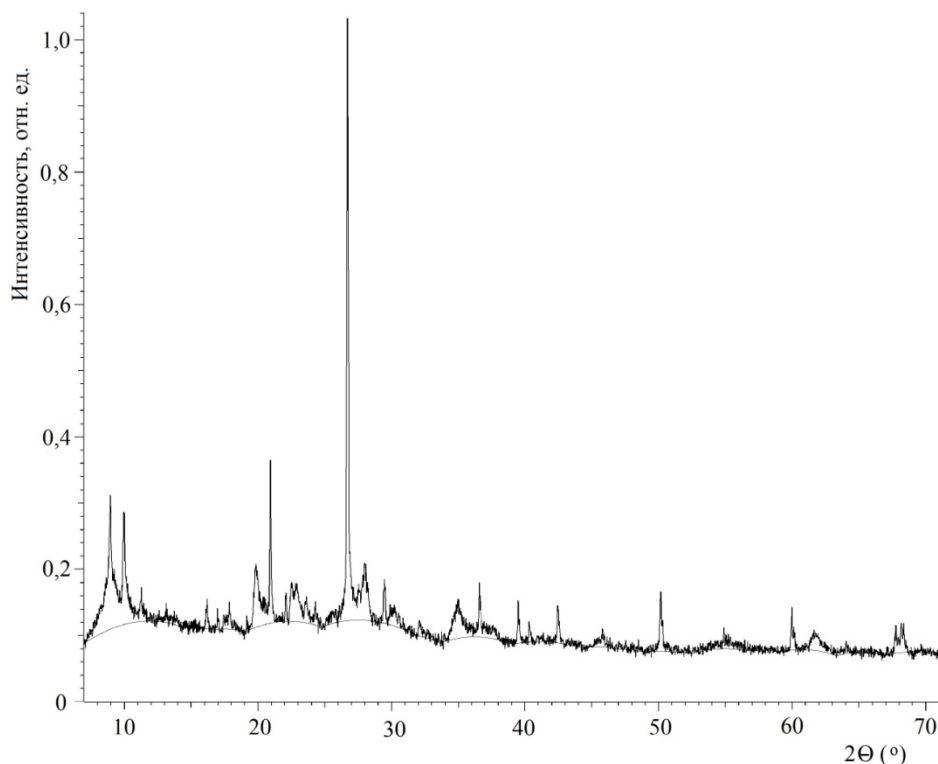


Рис. 2. Дифрактограмма цеолита Юшанского месторождения после термообработки

Методом термогравиметрического анализа (атмосфера – воздух) изучена термическая устойчивость цеолита. В интервале температур 50–250 °С отщепляется сорбированная на поверхности и в порах вода и кристаллизационная вода (потеря массы 10 %). В интервале 400–460 °С отщепляется CO_2 из примесей карбонатов (потеря массы 6 %). Свыше 700 °С начинается разложение цеолита с потерей массы 20 %. Таким образом, для сохранения структуры минерала в случае цеолита температура термообработки не должна превышать 400 °С.

Сорбционные свойства минералов в значительной мере определяются наличием на их поверхности характеристических групп: O-H ; Al-O ; Si-O-Si . Полосы поглощения таких групп фиксируются в ИК-спектрах (рис. 3). Интенсивная полоса поглощения при 1035 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\nu(\text{Si-O-Si})$. Полоса при 792 см^{-1} может быть связана с валентными колебаниями $\nu(\text{Al-O})$. Наличие в цеолите воды подтверждается полосами поглощения: при 3629 см^{-1} гидроксильных групп $\nu(\text{OH})$, связанных водородной связью с атомами кислорода каркаса (Si-O-Si); при 3444 см^{-1} – колебания изолированных групп $\nu(\text{OH})$.

Анализ данных показывает, что цеолит Юшанского месторождения Ульяновской области соответствует типовым характеристикам других месторождений и может быть применен в качестве сорбционного материала.

При наземной обработке воздушных судов, в соответствии с климатическими условиями, исходная ПОЖ разбавляется водой согласно нормативной документации.

Поэтому для проведения экспериментов с ПОЖ по извлечению примесей использовали смесь исходной ПОЖ с дистиллированной водой в соотношении (1 : 2) и (1 : 4). Для экспериментов с отработанными ПОЖ использовали жидкости, очищенные от механических примесей на фильтре.

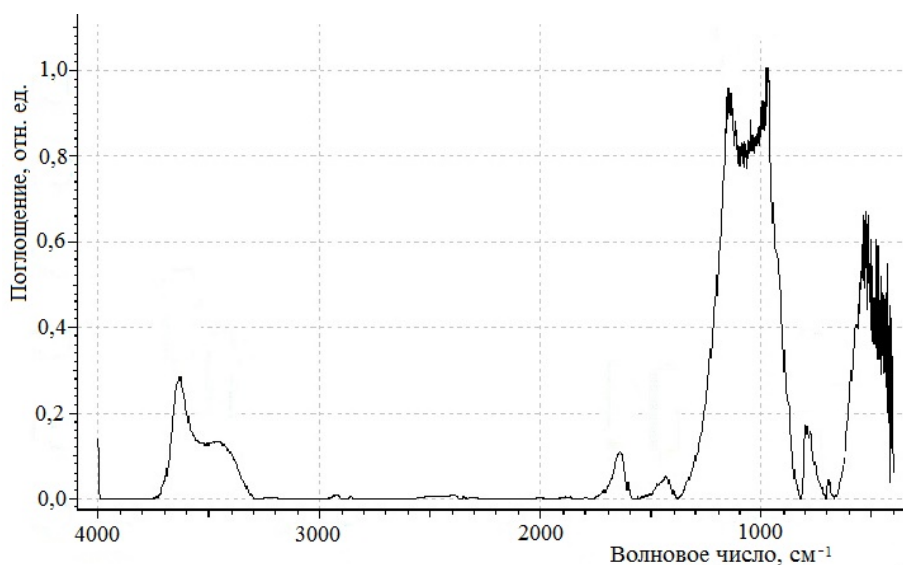


Рис. 3. ИК-спектр цеолита Юшанского месторождения

После обработки сорбентом и отстаивания жидкость отделяли и определяли ее кинематическую вязкость (см. таблицу). Вязкость является одним из основных показателей чистоты жидкости. По изменению вязкости можно судить об удалении присадок и загустителей.

Кинематическая вязкость ПОЖ

Образец	Кинематическая вязкость ν , мм ² /с	Кинематическая вязкость после очистки ν , мм ² /с
Исходная ПОЖ	9,74	–
Разбавленная ПОЖ (1:2)	8,14	1,44
Разбавленная ПОЖ (1:4)	6,45	1,37

После очистки ПОЖ на цеолите вязкость очищаемой жидкости (1:2) уменьшилась в 5,6 раза; для разбавления (1:4) – в 4,7 раза. Это свидетельствует о практически полном извлечении загустителей и других присадок из жидкости.

Полученные результаты подтверждаются методом хромато-масс-спектрометрии (рис. 4). Обработка масс-спектральных данных показывает, что в очищенных на цеолите ПОЖ присутствуют только пики 57, 61, 77 m/z, соответствующие 1,2-пропиленгликолю. Примеси присадок не обнаруживаются.

Полученные результаты были использованы для разработки экологически приемлемой технологии утилизации ПОЖ (рис. 5).

Отработанные ПОЖ, очищенные от механических примесей, поступают в реактор 2, в который подается расчетное количество цеолита из емкости 1 ($T : Ж = 1 : 10$ или $1 : 20$). Суспензию перемешивают с цеолитом в течение 1 ч. Разделение и отстаивание полученной суспензии проводят в течение суток. Жидкость отделяют от сорбента, направляют в емкость 4 и далее на утилизацию для вторичного использования. Отработанный сорбент поступает в емкость 5 и далее на утилизацию или термическую регенерацию. Полученная смесь пропиленгликоля и воды может быть использована повторно в качестве антифриза.

Для изучения возможности многократного применения цеолита для очистки на одной порции сорбента проводили извлечение примесей из 3 порций ПОЖ, разбавленной в 2 раза. При трехкратном использовании цеолита наблюдалась высокая степень извлечения примесей. Кинематическая вязкость в очищенных образцах составила: 1,44; 1,42; 1,48 мм²/с.

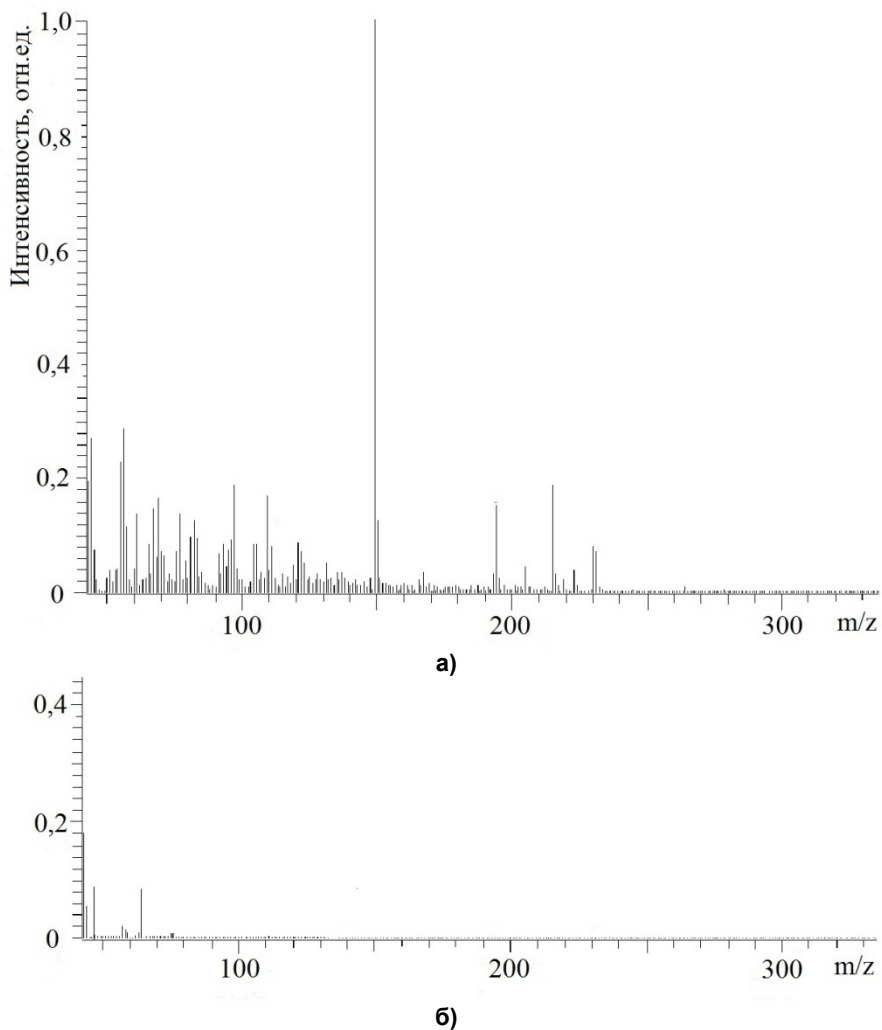


Рис. 4. Масс-спектр противообледенительной жидкости:
а – до очистки; б – после очистки на цеолите

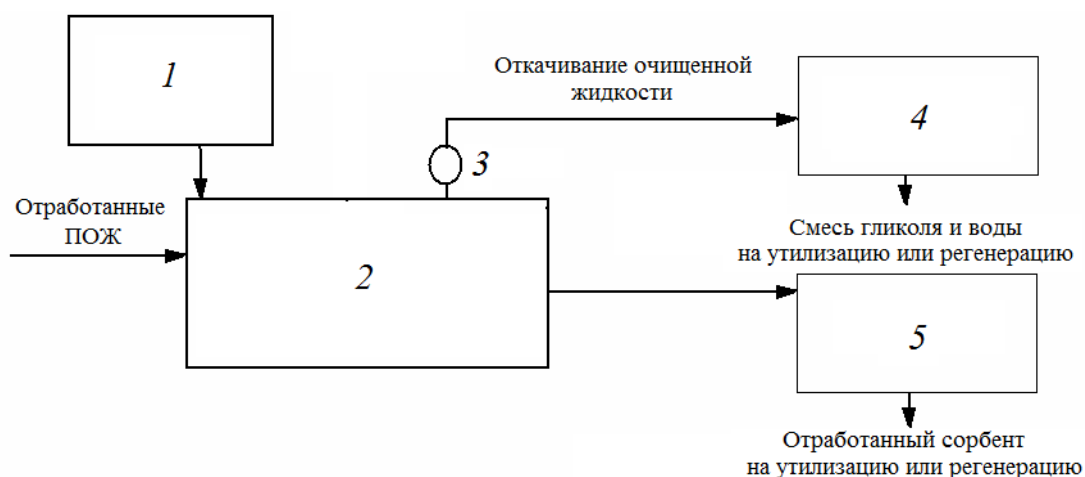


Рис. 5. Структурная технологическая схема утилизации противообледенительных жидкостей с использованием цеолита: 1 – емкость для хранения цеолита; 2 – реактор для перемешивания и отстаивания суспензии ПОЖ; 3 – насос; 4 – емкость для очищенного раствора; 5 – емкость для отработанного сорбента

Неорганическая химия

С целью оценки фитотоксической опасности отходов, образующихся после извлечения присадок из противообледенительной жидкости, был исследован цеолит, насыщенный ПОЖ.

В соответствии с методикой установление класса опасности отхода по фитотоксическому действию осуществляется по параметрам фитотоксичности: средне-эффективному (ER_{50}) и пороговому ($LimR$) разведениям экстракта, вызывающими ингибирование роста корней семян (фитоэффект) на 50 и 20 % в сравнении с контролем [5]. Вычисление параметров проводится с использованием математической модели, описывающей взаимосвязь разведения экстракта отхода с величиной фитоэффекта в виде регрессионного уравнения:

$$\lg R = -mE_T + b,$$

где E_T – фитоэффект, установленный в эксперименте; R – разведение экстракта отхода; m – коэффициент, соответствующий каждому значению фитоэффекта; b – коэффициент регрессии.

В опытах с цеолитом, насыщенным ПОЖ, фитоэффект наблюдался для исходного экстракта и разведений в 5 и 10 раз. Зависимость величины фитоэффекта от разведения экстракта представлена на рис. 6.

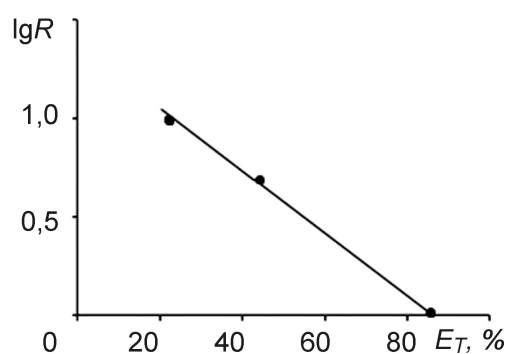


Рис. 6. Зависимость фитоэффекта от разведения экстракта для отработанного цеолита

$$\lg R = -0,02E_T + 1,3.$$

По уравнению регрессии были рассчитаны следующие показатели: среднеэффективное разведение $ER_{50} = 2,34$, что согласно методике соответствует 3 классу опасности (умеренно опасные отходы); минимально действующее разведение $LimR = 9,3$, которое означает, что исходный экстракт, разведенный более чем в 9,3 раза, становится безопасным для высших растений.

Таким образом, по показателям фитотоксичности отработанный сорбент является отходом 3 класса опасности и перед размещением на полигонах требуется его термическая обработка.

Выводы

1. Установлена высокая сорбционная способность цеолита по отношению к широкому спектру органических и неорганических компонентов, входящих в состав противообледенительных жидкостей в качестве присадок и примесей, что позволяет очищать жидкости от загрязнений, не затрагивая в целом основные компоненты.
2. Разработана технологическая схема сорбционной очистки отработанных противообледенительных жидкостей с применением цеолита.
3. Отработанный сорбент является отходом 3 класса опасности и перед размещением на полигонах требуется его термическая обработка.

Литература

1. ГОСТ 28084–89. Жидкости охлаждающие низкотемпературные. Общие технические условия. – М.: Госстандарт, 2007. – 15 с.
2. Пат. 2520436 Российская Федерация, МПК C09K3/18. Противообледенительная жидкость / В.Н. Брыков, Е.А. Матюхин. – № 2013123671/05; заявл. 23.05.2013; опубл. 27.06.2014, Бюл. № 18. – 6 с.
3. Михайлов, А.С. Минеральное сырье. Цеолиты: справочник / А.С. Михайлов, У.Г. Дистанов. – М.: Геоинформмарк, 1999. – 30 с.
4. Утилизация отработанных противообледенительных жидкостей с использованием цеолитов / М.В. Бузаева, А.В. Шарапова, Е.С. Климов, О.В. Наместникова // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2013. – № 4. – С. 10–12.
5. МР 2.1.7.2297–07. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. Введ. 28.12.2007.

Кочеткова Ксения Владимировна – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: kseniya.kochetkova@yandex.ru

Лукьянов Антон Александрович – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: anton240786@mail.ru

Фаизов Радик Растямович – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: faisow.radik@yandex.ru

Шарапова Анна Владимировна – лаборант управления научных исследований, Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: a.v.sharapova@gmail.com

Евсевичева Юлия Сергеевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: julia6373@mail.ru

Бузаева Мария Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Давыдова Ольга Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru

Климов Евгений Семенович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru

Бунаков Никита Андреевич – инженер-исследователь Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы, Ульяновский государственный университет. 432063, г. Ульяновск, Университетская Набережная, 1, корпус 4. E-mail: math08@mail.ru

Козлов Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории материаловедения Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы, Ульяновский государственный университет. 432063, г. Ульяновск, Университетская Набережная, 1, корпус 4. E-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 12 января 2016 г.

THE SORPTION PURIFICATION OF CONTAMINATED PRODUCTION FLUIDS WITH APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES

K.V. Kochetkova¹, kseniya.kochetkova@yandex.ru

A.A. Lukyanov¹, anton240786@mail.ru

R.R. Faizov¹, faisow.radik@yandex.ru

A.V. Sharapova¹, a.v.sharapova@gmail.com

Yu.S. Evsevicheva¹, julia6373@mail.ru

M.V. Buzaeva¹, m.buzaeva@mail.ru

O.A. Davydova¹, olga1103@inbox.ru

E.S. Klimov¹, eugen1947@mail.ru

N.A. Bunakov², math08@mail.ru

D.V. Kozlov², niih325@bk.ru

¹ Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

² Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russian Federation

Studied purification of waste anti-icing fluid by adsorption on zeolites. The optimum parameters of cleaning processes. The possibility of the use of natural zeolites for utilization of deicing fluid to produce aqueous solutions of glycols.

Keywords: anti-icing fluid, cleaning, adsorption, natural zeolites.

References

1. GOST 28084-89. *Zhidkosti ohlazhdayushchie nizkozamerzayushchie. Obshchie tekhnicheskie usloviya*. [State Standard 28084-89 Liquid Cooling Low-freezing. General Specifications]. Moscow, Gosstandart, 2007. 15 p.
2. Brykov V.N., Matyuhin E.A., Dubasov I.A. *Protivoobledenitel'naya zhidkost'* [Deicing Fluid]. Patent RF, no. 25197, 2014.
3. Mihajlov A.S., Distanov U.G. *Mineral'noe syr'e. Ceolity: Spravochnik* [Minerals. Zeolites: handbook]. Moscow, Geoinformmark, 1999. 30 p.
4. Buzaeva M.V., Sharapova A.V., Klimov E.S., Namestnikova O.V. [Utilization of Used Deicing Fluids Using Zeolites] *Pozhary i chrezvychajnye situacii: predotvrashchenie, likvidaciya*, 2013, no. 4, pp. 10–12. (in Russ.)
5. MR 2.1.7.2297–07. *Obosnovanie klassa opasnosti othodov proizvodstva i potrebleniya po fitotoksichnosti*. [Justification Hazard Class of Waste Production and Consumption of Phytotoxicity]. 28.12.2007.

Received 12 January 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сорбционная очистка загрязненных технологических жидкостей с применением природных цеолитов / К.В. Кочеткова, А.А. Лукьянов, Р.Р. Фаизов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 5–12. DOI: 10.14529/chem160101

FOR CITATION

Kochetkova K.V., Lukyanov A.A., Faizov R.R., Sharapova A.V., Evsevicheva Yu.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Klimov E.S., Bunakov N.A., Kozlov D.V. The Sorption Purification of Contaminated Production Fluids with Application of Natural Zeolites. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 5–12. DOI: 10.14529/chem160101

ИССЛЕДОВАНИЕ О-ПРОИЗВОДНЫХ 5,7-ДИБРОМ-8-ОКСИХИНОЛИНА МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Д.Г. Ким¹, А.В. Василенко¹, А.Б. Мелентьев²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,

² Челябинское областное бюро судебно-медицинской экспертизы, г. Челябинск

Установлено, что в условиях хроматомакс-спектрометрического исследования 8-аллилокси-5,7-дибромхинолин и 5,7-дибром-8-металлилоксихинолин подвергаются разложению с образованием 7-аллил-5-бром-8-гидроксихинолина и 5-бром-7-металлил-8-гидроксихинолина соответственно.

Ключевые слова: 5,7-дибром-8-аллил(металлил)оксихинолин, 5-бром-7-аллил(металлил)-8-гидроксихинолин, 5,7-дибром-8-метил(этил)оксихинолин, 5,7-дибром-8-пропаргилоксихинолин хроматомакс-спектрометрия, термическая реакция.

Введение

Целый ряд производных 8-оксихинолина обладают антибактериальной, противогрибковой и противопаразитарной активностью, их применяют в качестве химиотерапевтических и антисептических веществ. В качестве пероральных антибактериальных и антипротозойных препаратов широко используются соединения этой группы, содержащие галоидные заместители (хлор, бром, иод) в положении 5 и 7 хинолинового ядра [1,2]. Также производные 8-оксихинолина обладают противораковой активностью [3]. В литературе имеются данные о синтезах некоторых производных 5,7-дибром-8-оксихинолина [4, 5], в то же время практически отсутствуют сведения об их масс-спектрах. В базе данных NIST имеется лишь масс-спектр 8-оксихинолина.

Целью данной работы является исследование 5,7-дибром-8-оксихинолина (**1**), 5,7-дибром-8-аллилоксихинолина (**2**), 5,7-дибром-8-металлилоксихинолина (**3**), 5,7-дибром-8-пропаргилоксихинолина (**4**), 5,7-дибром-8-метоксихинолина (**5**) и 5,7-дибром-8-этоксихинолина (**6**) методом хроматомакс-спектрометрии (ХМС).

Экспериментальная часть

Масс-спектры электронного удара сняты методом ГХ/МС:

1. Газовый хроматограф 6890 с автосамплером 7683В и масс-селективным детектором 5975В фирмы Agilent Technologies. Условия анализа: колонка HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм, начальная температура колонки – 80 °С, выдержка 1 минуту, увеличение температуры со скоростью 40 град/мин до 200 °С и дальнейшее увеличение температуры со скоростью 12,5 град/мин до 300 °С с выдержкой при конечной температуре 6 минут. Газ-носитель гелий. Режим постоянного потока “Constant flow” – 1,3 мл/мин. Температура инжектора 260 °С, устройства сопряжения с детектором 280 °С. Ввод пробы без разделения потока со сбросом избытка через 1 минуту в отношении потоков 1:100 (Split). Условия детектирования: режим сканирования ионов в интервале 40–400 ат. ед. массы. Запись хроматограммы спустя 3 минуты после ввода пробы.

О-Производные 5,7-дибром-8-оксихинолина **2-6** (схема 1) получены по методу [6].

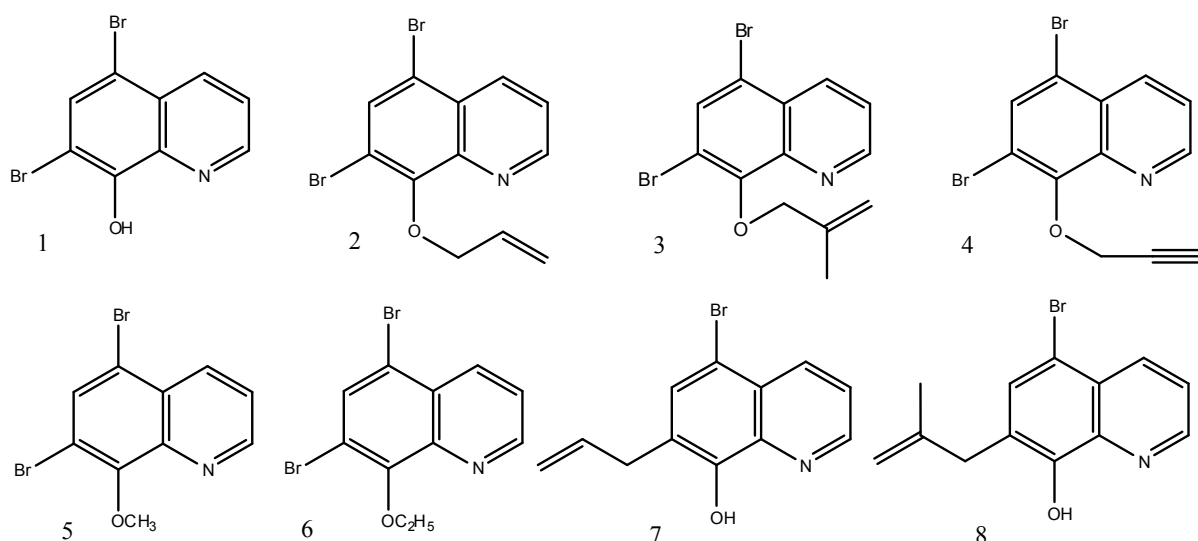


Схема 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Обсуждение результатов

При исследовании методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) вещество подвергается термическому воздействию при 200–250 °С. При этих температурах в аллилариловых эфирах происходит перегруппировка Кляйзена [7].

При исследовании 5,7-дибром-8-аллилоксихинолина методом ХМС нами неожиданно, помимо соединения 2, обнаружено вещество, содержащее один атом брома и соответствующее 5-бром-7-аллил-8-гидроксихинолину.

Об этом свидетельствуют пики изотопных молекулярных ионов с $m/z=265$ и 263 одинаковой интенсивности, пик иона $[M-CO]^+$ и пик иона $[M-HCO]^+$, характерные для фенолов [7].

Аналогично при исследовании 5,7-дибром-8-металлилоксихинолина (рис. 1) нами обнаружен 5-бром-7-металлил-8-гидроксихинолин с $m/z=279$ и 277 (рис. 2).

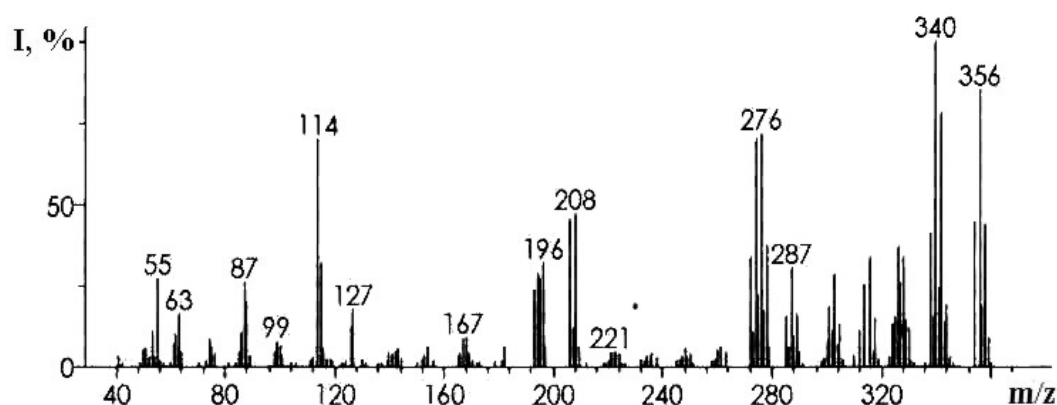


Рис. 1. Масс-спектр 5,7-дибром-8-металлилоксихинолина

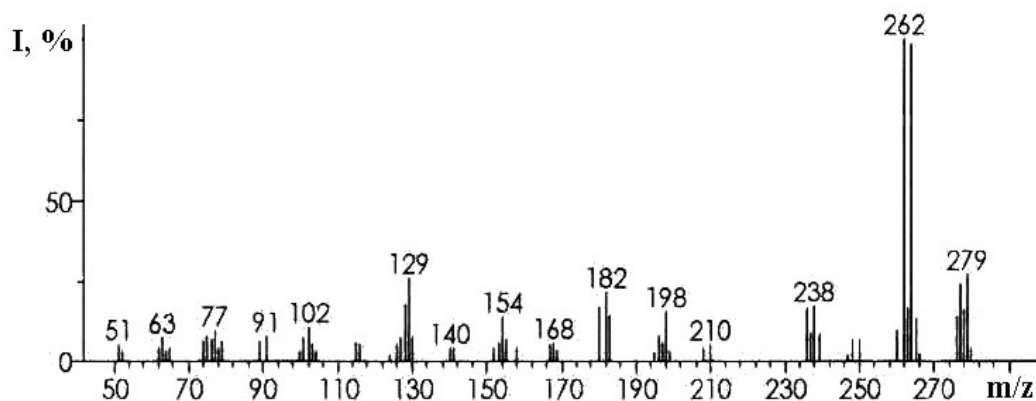


Рис. 2. Масс-спектр 5-бром-7-металлил-8-гидроксинолина

По-видимому, вначале из эфира **2** образуется 5,7-дибром-7-аллил-7,8-дигидро-8-хинолон (**9**), который превращается в 5-бром-7-аллил-8-бромоксинолин (**10**), и далее, под действием протонсодержащих растворителей (вода, 2-пропанол) превращается в 5-бром-7-аллил-8-гидроксинолин (схема 2).

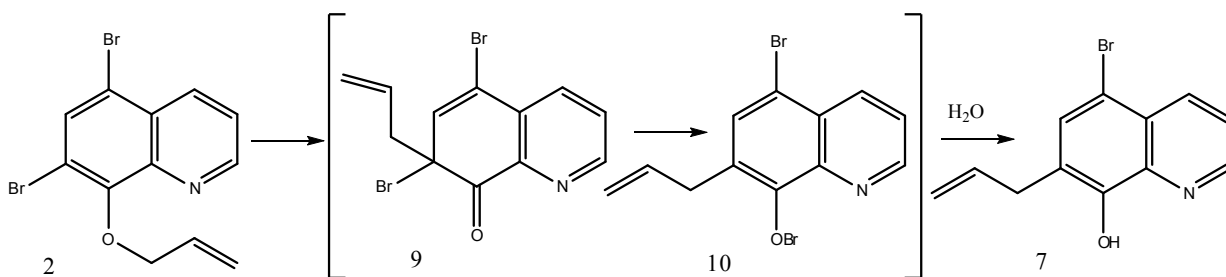


Схема 2. Перегруппировка 5,7-дибром-8-оксихинолина

В отличие от 5,7-дибром-8-аллилоксинолина и 5,7-дибром-8-металлиоксинолина, 5,7-дибром-8-метоксинолин, 5,7-дибром-8-этоксинолин и 5,7-дибром-8-пропаргил-оксинолин, не содержащие аллильную группу, не дают при исследовании методом ХМС монобромпроизводные 8-гидроксинолина.

Масс-спектрометрические данные приведены в таблице.

Данные масс-спектров исследованных соединений

Соединение	Характеристики ионов: m/z ($I, \%$)
1 ($C_9H_5NOBr_2$)	305 (51), 303 (100), 301 (51) $[M]^+$, 275 $[M-CO]^+$ (15), 195 $[C_8H_5NBr]^+$ (31), 143 $[M-Br_2]^+$ (10), 115 (33), 87 (13)
2 ($C_{12}H_9NOBr_2$)	345 (5), 343 (10), 341 (5) $[M]^+$, 342 $[M-H]^+$ (34), 328 $[M-CH_3]^+$ (20), 326 $[M-OH]^+$ (40), 314 $[M-CHO]^+$ (61), 287 $[C_9H_5NBr_2]^+$ (20), 274 $[C_8H_4NBr_2]^+$ (66), 262 $[M-Br]^+$ (31), 249 $[C_{12}H_9NBr]^+$ (47), 236 $[C_{10}H_6NOBr]^+$ (11), 208 (39), 195 $[C_8H_5NBr]^+$ (25), 182 $[C_{12}H_8NO]^+$ (14), 166 (14), 154 $[C_{11}H_8N]^+$ (31), 127 (29), 114 (100), 87 (46), 74 (17), 63 (44), 41 (39)
3 ($C_{13}H_9NOBr_2$)	359 (9), 357 (18), 355 (9) $[M]^+$, 356 $[M-H]^+$ (78), 342 $[M-CH_3]^+$ (77), 340 $[M-OH]^+$ (100), 287 $[C_9H_5NBr_2]^+$ (32), 276 $[M-C_3H_5O]^+$ (78), 207 $[C_9H_5Br]^+$ (66), 195 $[C_8H_5NBr]^+$ (38), 167 (10), 143 (10), 127 (28), 114 (100), 99 (12), 87 (41), 63 (28), 55 (50)
4 ($C_{12}H_7NOBr_2$)	343 (10), 341 (18), 339 (10) $[M]^+$, 340 $[M-H]^+$ (19), 312 $[M-CHO]^+$ (35), 287 $[M-C_3H_5O]^+$ (34), 274 $[M-C_4H_5O]^+$ (54), 261 $[M-Br]^+$ (35), 232 $[C_{11}H_6NBr]^+$ (14), 207 $[C_9H_5Br]^+$ (30), 195 $[C_8H_5NBr]^+$ (28), 154 $[M-C_2H_5Br]^+$ (26), 127 (20), 114 (100), 87 (39), 74 (11), 63 (33), 50 (10), 39 (35)

Соединение	Характеристики ионов: m/z (I , %)
5 ($C_{10}H_7NOBr_2$)	319 (18), 317 (33), 315 (18) $[M]^+$, 289 $[M-CO]^+$ (32), 287 $[M-CH_2O]^+$ (65), 236 $[M-Br]^+$ (13), 207 $[C_9H_5Br]^+$ (64), 195 $[C_8H_5NBr]^+$ (15), 143 (14), 128 (47), 114 (85), 104 (33), 87 (46), 74 (28), 63 (100), 50 (37), 40 (21)
6 ($C_{11}H_9NOBr_2$)	333 (2), 331 (4), 329 (2) $[M]^+$, 316 $[M-CH_3]^+$ (100), 303 $[M-CO]^+$ (35), 301 $[M-C_2H_5]^+$ (35), 275 $[C_8H_5NBr_2]^+$ (15), 206 $[C_9H_5Br]^+$ (22), 194 $[C_8H_5NBr]^+$ (20), 114 (23), 87 (11)
7 ($C_{12}H_{10}NOBr$)	265 (28), 263 (33) $[M]^+$, 249 $[M-CH_3]^+$ (17), 248 $[M-OH]^+$ (100), 236 $[M-C_2H_4]^+$ (13), 182 $[C_{12}H_8NO]^+$ (16), 166 $[C_{12}H_9N]^+$ (19), 154 $[M-C_2H_5Br]^+$ (26), 129 (22), 102 (15), 77 (13)
8 ($C_{13}H_{10}NOBr$)	279 (26), 277 (27) $[M]^+$, 262 $[M-CH_3]^+$ (100), 237 $[M-C_3H_5]^+$ (17), 198 (33), 182 $[C_{12}H_8NO]^+$ (38), 128 (21), 91 (14), 77 (24), 50 (14)

*Указаны пики с интенсивностями выше 10 %, за исключением пиков молекулярных ионов.

В масс-спектрах всех исследуемых соединений **1-8**, присутствуют пики молекулярных ионов $[M]^+$. В спектрах соединений **2, 3, 7 и 8**, наблюдается сигналы иона $[M-H]^+$, и иона $[M-CH_3]^+$. что связано с образованием устойчивых тиазинохинолиниевых систем **11 и 12** (схема 3).

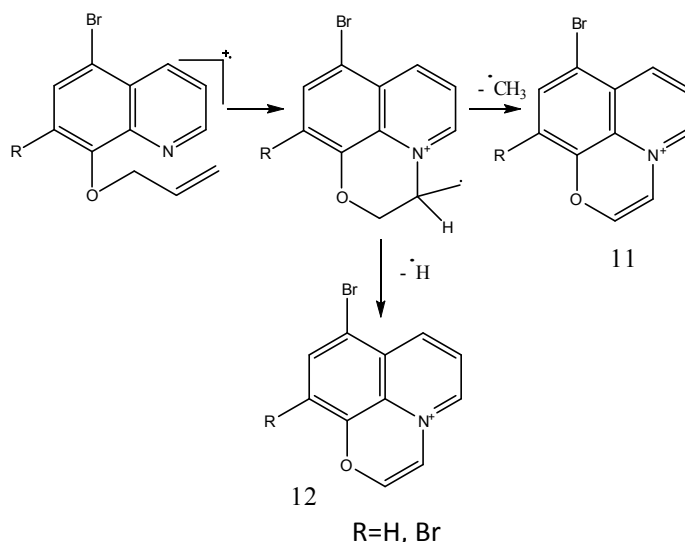


Схема 3. Фрагментация 5,7-дибром-8-аллилоксихинолина и 5-бром-7-аллил-8-гидроксихинолина

В масс-спектре 5,7-дибром-8-пропаргилоксихинолина также имеется пик $[M-H]^+$, что, на наш взгляд, связано с образованием устойчивой оксопиридохинолиниевой системы **13** (схема 4).

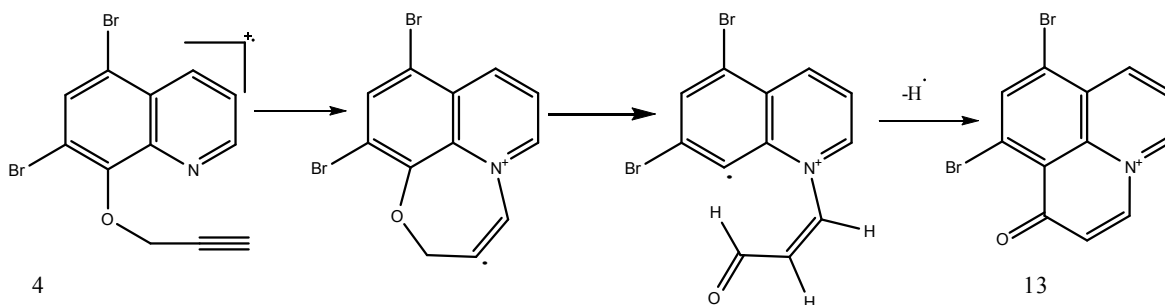


Схема 4. Фрагментация 5,7-дибром-8-пропаргилоксихинолина

Во всех соединениях, за исключением 5,7-дибром-8-оксихинолина, имеются пики, соответствующие разрывам алифатической и ароматической связей С-О. Для соединений **1**, **5** и **6** характерен сигнал иона $[M-CO]^+$ с $m/z=275$, $m/z=289$ и $m/z=303$ соответственно.

В спектрах соединений **2**, **3** и **7** присутствует сигнал иона $[M-OH]^+$ ($m/z=326$, $m/z=340$ и $m/z=248$ соответственно), которые свидетельствуют об образовании пиридохинолиниевых систем **14 a-b** (схема 5). Для 5,7-дибром-8-аллилоксихинолин и 5,7-дибром-8-металлилоксихинолина эти пики максимальны.

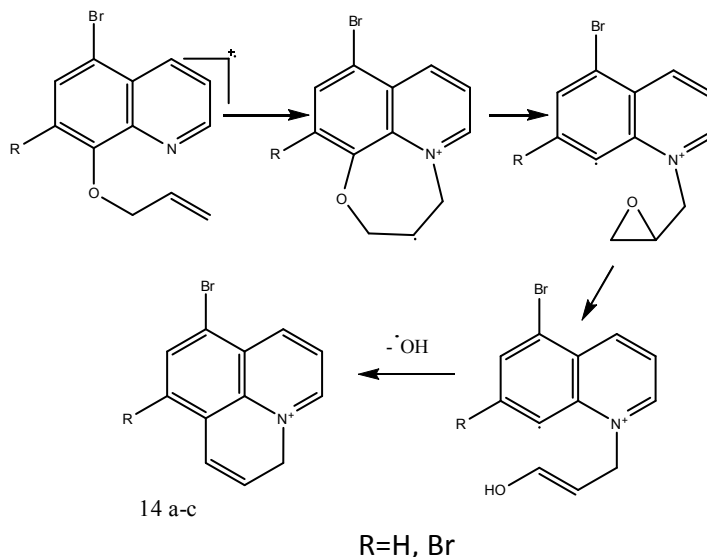


Схема 5. Фрагментации с элиминированием гидроксильного радикала

В спектрах соединений **2**, **3**, **4** и **8** имеется сигнал иона $[M-OCH_3]^+$ обусловленное образованием пирроло[3,2,1-*ij*]хинолиниевых систем **15 a-d** (схема 6).

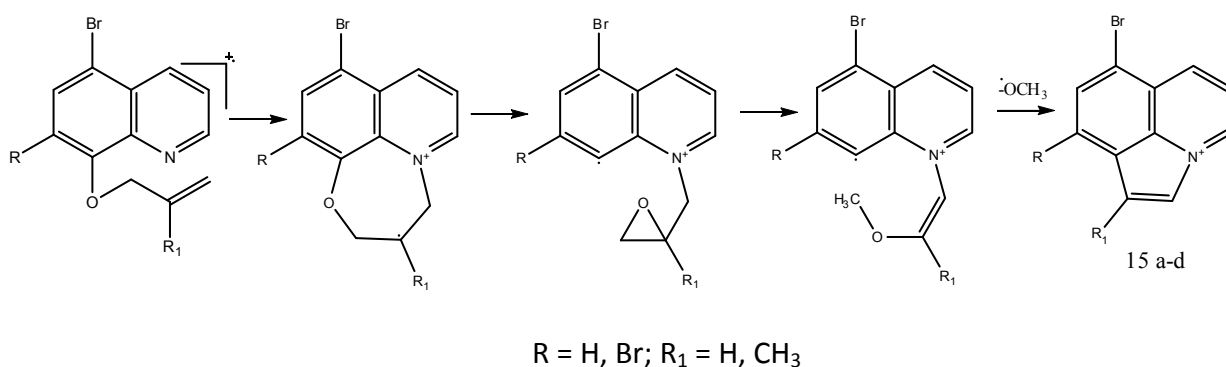


Схема 6. Фрагментация с элиминированием метоксильного радикала

Заключение

Найдено, что 5,7-дибром-8-аллилоксихинолин и 5,7-дибром-8-металлилоксихинолин в условиях хроматомасс-спектрометрических исследований превращаются в 5-бром-7-аллил-8-гидроксихинолин и 5-бром-7-металлил-8-гидроксихинолин соответственно. Установлено, что соединения **4**, **5** и **6**, не содержащие аллильную группу, не претерпевают в аналогичных условиях превращений.

Литература

1. Машковский, М.Д. Лекарственные средства. В 2 ч. / М.Д. Машковский. – 12-е изд. – М.: Медицина, 1993. – Ч. 2. – 345 с.
2. Солдатенков, А.Т. Основы органической химии лекарственных веществ / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, И.В. Шендрик. – 2-е изд. – М.: Мир, 2003. – 192 с.
3. Synthesis and antiproliferative activity of 8-hydroxyquinoline derivatives containing a 1,2,3-triazole moiety / L.B. de O.Freitas, T.F. Borgati, R.P. de Freitas et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2014. – V. 84. – P. 595–604.
4. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
5. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: Бином, 2003. – 493 с.
6. Ким, Д.Г. Галогенциклизация 8-аллилоксихинолинов / Д.Г. Ким, Э.Р. Закирова // Известия вузов. Сер. «Химия и химическая технология». – 1993. – Вып. 3 – С. 46–48.
7. Темникова, Т.И. Молекулярные перегруппировки в органической химии / Т.И. Темникова, С.Н. Семенова. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

Ким Дмитрий Гыманович – 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

Василенко Анна Владимировна – соискатель ученой степени кандидата наук кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: LAV_chem@mail.ru

Мелентьев Алексей Борисович – кандидат химических наук, заведующий судебно-химическим отделением Челябинского областного бюро судебно-медицинской экспертизы. 454076, г. Челябинск, ул. Варненская, 4-б. E-mail: amelentyev@sme74.ru

Поступила в редакцию 9 декабря 2015 г.

DOI: 10.14529/chem160102

STUDY OF 5,7-DIBROMO-8-HYDROXYQUINOLINE O-DERIVATIVES BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

D.G. Kim¹, kim_dg48@mail.ru

A.V. Vasilenko¹, LAV_chem@mail.ru

A.B. Melentyev², amelentyev@sme74.ru

¹ *South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

² *Chelyabinsk Regional Forensic Medicine Bureau, Chelyabinsk, Russian Federation*

It has been found that under conditions of gas chromatography-mass spectrometry study both 8-allyloxy-5,7-dibromoquinoline and 5,7-dibromo-8-methallyloxyquinoline are decomposed to form 7-allyl-5-bromo-8-hydroxyquinoline and 5-bromo-7-methallyl-8-hydroxyquinoline, respectively.

Keywords: 5,7-dibromo-8-allyl(methallyl)hydroxyquinoline, 5-bromo-7-allyl(methallyl)-8-hydroxyquinoline, 5,7-dibromo-8-methyl(ethyl)hydroxyquinoline, 5,7-dibromo-8-propargyloxyquinoline, chromatography-mass spectrometry, thermal reaction.

References

1. Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennye sredstva* [Chemistry Drugs]. 2 part. 12th ed. Moscow, Medicina Publ., 1993, p. 345.
2. Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V. *Osnovy organicheskoy khimii lekarstvennykh sredstv* [Fundamentals of Organic Chemistry Drugs]. Moscow, Mir Publ., 2003. 192 p.
3. De O. Freitas L.B., Borgati T.F., de Freitas R.P., Ruiz A.L.T.G., Marchetti G.M., de Carvalho J.E., da Cunha E.F.F., Romalho T.C., Alves R.B. Synthesis and Antiproliferative Activity of 8-Hydroxyquinoline Derivatives Containing a 1,2,3-triazole Moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. no. 84, pp. 595-604. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.07.061.
4. Wul'fson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass Spectrometry of Organic Compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 312 p.
5. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii* [Mass Spectrometry in Organic Chemistry]. Moscow, Binom Publ., 2003. 493 p.
6. Kim D.G., Zakirova E.R. [Halogenocyclization of 8-Allyloxyquinolines] *Chemistry and Chemical Technology*, 1993. no. 3, pp. 46-48. (in Russ.)
7. Temnikova T.I., Semenova S.N. *Molekulyarnye peregrupirovki v organicheskoy khimii* [Molecular Regroupings to Organic Chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 256 p.

Received 9 December 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ким, Д.Г. Исследование о-производных 5,7-дибром-8-оксихинолина методом хроматомасс-спектрометрии / Д.Г. Ким, А.В. Василенко, А.Б. Мелентьев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 13–19. DOI: 10.14529/chem160102

FOR CITATION

Kim D.G., Vasilenko A.V., Melentyev A.B. Study of 5,7-Dibromo-8-Hydroxyquinoline O-Derivatives by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 13–19. DOI: 10.14529/chem160102

SYNTHESIS OF BUTYL METHACRYLATE COPOLYMERS WITH THE USE OF COMPENSATE POLYMERIZATION METHOD

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

E.V. Geraskina, geraskinaev@mail.ru

Yu.O. Matkivskaya, yulia-univer@mail.ru

A.A. Moikin, moykin@mail.ru

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Butyl methacrylate copolymers with vinyl alkyl ethers and styrene have been obtained by compensate polymerization method. The properties of copolymers have been determined with the use of gel-penetration chromatography, IR- and ¹H NMR-spectroscopy.

Keywords: butyl methacrylate, vinyl butyl ether, vinyl isobutyl ether, structurally uniform polymers, molecular weight characteristics.

Introduction

The most commonly encountered industrial method to obtain copolymers is by radical initiation. In spite of diversity of the modern molecular design methods, such as complex-radical processes, pseudo-living radical polymerization, etc. [1–3], the problem of characteristics modification for polymer materials using development of copolymer synthesis without additives, with classical radical initiators, is of as great importance as before. One of such methods is compensate copolymerization, which involves fractional introduction of one of the monomers into the reaction sphere. In this way it is possible to obtain copolymers differing in composition from the monomer mixture, therefore, possessing new characteristic features. In the series of papers [4–7] the results were presented, concerning application of the compensate copolymerization method to obtain structurally uniform copolymers of vinyl alkyl ethers (VAE) with alkyl(meth)acrylates (AMA). The advantages of the chosen method were shown compared to synthesis from a monomer mixture, enabling the synthesis of gradient copolymers. Butyl acrylate (BA) was mostly used as the model monomer couple in order to study the synthesis features.

The aim of the present paper is the investigation of compensate radical copolymerization of vinyl monomers demonstrated by the example of monomer couples including butyl methacrylate (BMA), specifically, BMA – vinyl butyl ether (VBE), BMA – vinyl isobutyl ether (ViBE), BMA – styrene.

Experimental

Commercial reagents were used throughout.

In order to determine relative reactivity of comonomers BMA–VBE and BMA–ViBE the synthesis of copolymers from a monomer mixture was performed in vacuumed ampoules. During the experiment monomer mixtures with various ratios were used: from 5 to 95 % (mol) VAE. The copolymers were isolated at 5–7 % conversion. Relative reactivities were calculated by Kelen-Tudos method [8].

In order to synthesize copolymers in ampoules the exact amounts of monomers and initiator were placed into glass ampoules, freed from oxygen by freezing the reaction mixture in liquid nitrogen and pumping out to residual pressure < 1.3 Pa. The ampoules were glass-sealed, then polymerization was carried out at strictly determined temperature. For that an ampoule was placed into a thermostat for preset time, after which the ampoule was taken out and frozen in liquid nitrogen to stop polymerization. The copolymer was isolated by recrystallization from solution [4]. Monomer conversion was gravimetrically determined.

The synthesis of copolymers by compensate polymerization method was performed in a four-necked flask with a reflux condenser, a paddle-type agitator, a thermocouple, and an outlet for reagent injection, placed in a thermostat. An exactly weighed sample of one monomer or its solution was placed into the flask, the mixture was brought to boil while stirring. Through the outlet for reagent injection a solution of exactly weighed sample of another monomer was measured in doses with the use of a dropping funnel. After preset synthesis time the flask was cooled in water bath (40 °C). (Unreacted mono-

mers were pumped out at low pressure (to 0.5 mm of mercury). Under vacuumization conditions the polymer was dried in the flask to constant weight at $T=20-25$ °C.

Molar masses and molecular mass distribution of the copolymers were determined at the set of 5 styrogel columns with pore diameters 10^5 , $3 \cdot 10^4$, 10^4 , 10^3 , and 250 Å (Waters, USA). Detection was performed by differential refractometer R-403 and UV-detector UV-101 (Waters). Tetrahydrofuran was used as the eluent. Calibration was carried out with the use of narrow-dispersed polystyrene (PST) standards [9].

The calculation of molar masses for styrene copolymers was carried out in conformity with PST standards, while for AMA copolymers it was accomplished by the standard formula (1) using Kuhn–Mark–Houwink constants for AMA and styrene.

$$\log M(\text{copolymer}) = \frac{1 + \alpha(\text{PST})}{1 + \alpha(\text{PAMA})} \times \log M(\text{PST}) + \frac{1}{1 + \alpha(\text{PAMA})} \times \log \frac{K(\text{PST})}{K(\text{PAMA})} \quad (1)$$

IR spectra of the synthesized copolymers were recorded on the Fourier-transform IR spectrometer Shimadzu FTIR-8400S in KBr cuvettes with pathlength 0.26 mm in chloroform solution. The range of wavenumbers was $5500-550$ cm^{-1} , determination error did not exceed ± 0.05 cm^{-1} . The copolymer composition was determined with the use of calibrating curve by characteristic peak area. The analytical bands were the following: the band at 1727 cm^{-1} for carbonyl group (acrylate fraction); the band at 1100 cm^{-1} for C–O–C group of ether (VAE fraction); the band at 1600 cm^{-1} for C=C vibrations of styrene aromatic ring (styrene fraction).

^1H NMR spectra were recorded on the Agilent DD2 400 spectrometer (solutions in CDCl_3), at operating frequency 400 MHz. Chemical shifts are given in ppm in relation to the solvent residual signal (chloroform: 7.26 ppm). All spectra are recorded at temperature 25 °C.

Results and Discussion

According to the radical copolymerization theory [10], the copolymer composition at radical initiation is determined by relative reactivity of monomers. In the case of greatly different relative reactivities – which is true in the case of AMA and VAE copolymerization – high rate of polymer formation from a monomer mixture is observed at the excess of the reactive monomer, and the formed copolymer is richer in the reactive monomer. The method using uniform introduction of the reactive monomer (compensate copolymerization) at any moment provides conditions of yielding a polymer with greater VAE content from the couple "reactive monomer – non-reactive monomer": due to its high reactivity the introduced AMA leaves the reaction sphere, forming copolymerization product, while VAE is in significant excess again. The formed copolymer, e.g. BA–VBE [4, 5, 7], has high degree of structural uniformity, which is ensured, among other things, by VAE inability for homopolymerization at the radical initiation conditions. It has been considered interesting to obtain copolymer of BMA and VAE at the similar conditions.

For monomer couples BMA–VBE and BMA–ViBE the values of relative reactivities are not described in the literature, it was necessary to find them experimentally. Table 1 shows the ratios of monomer mixtures BMA (M_1) with VBE and ViBE (M_2), as well as copolymers (m) obtained from the given monomer mixture at low conversion.

Table 1
Data on copolymer composition in relation to monomer mixture composition for BMA–VBE and BMA–ViBE

$[M_2]$	$[M_1]$	$[m_2]$	$[m_1]$
1	2	3	4
ViBE–BMA			
5	95	0.9	99.1
20	80	2.2	97.8
35	65	5.1	94.9
50	50	11.4	88.6
60	40	14.2	85.8

Table 1 (end)

1	2	3	4
70	30	22.1	77.9
80	20	26.8	73.2
90	10	33.1	66.9
95	5	35.2	64.8
VBE–BMA			
5	95	1.1	98.9
20	80	5.7	94.3
35	65	12.0	88.0
50	50	14.7	85.3
60	40	22.3	77.7
70	30	27.4	72.6
80	20	35.2	64.8
90	10	40.6	59.4
95	5	42.7	57.3

The calculation has given values for comonomers BMA–ViBE $r_1 = 7.8$ and $r_2 \approx 0$; BMA–VBE $r_1 = 4.1$ and $r_2 \approx 0$. If the obtained values are compared to those for BA (BA–ViBE $r_1 = 5.2$ and $r_2 \approx 0$; BA–VBE $r_1 = 1.43$ and $r_2 \approx 0$), it is obvious that the tendency of BMA for addition of its monomer is much higher than such of BA. This difference cannot but be reflected in experimental data at copolymerization. Indeed, compensate copolymerization of BMA with VAE (at comparable conditions for BA) leads to lower conversion, and the formed copolymer is characterized by slightly higher acrylate content (Table 2, rows 1, 2 and 4, 5, respectively). Nevertheless, there are strong grounds for affirmation that – unlike the copolymerization from a monomer mixture, leading to structurally nonuniform gradient copolymer [10] – formation of predominantly structurally uniform copolymer, nearing equimolar composition, takes place.

Table 2

Composition of copolymers synthesized by compensate polymerization

	AMA	Second monomer	AMA dosing time, min	Copolymer yield in reactive monomer, %	Content of acrylate units, mol %, according to data		
					gravimetry	IR spectroscopy	¹ H NMR spectroscopy
1	BMA	VBE	20–30	74	57	54	56
2		ViBE		53	68	68	65
3		styrene		~50	–	39	41
4	BA	VBE*		~100	52	52	51
5		ViBE		~100	64	70	61

* Data [4].

In the case of the couple BMA–styrene, as well as BA–styrene, as opposed to compositions BA–VAE, BMA–VAE, both monomers have similar relative reactivities: BMA–styrene 0.64–0.54 [10] and BA–styrene 0.20–0.88 [11]. At initial monomer mole ratio 1:1 the polymerization proceeds at high rate due to gel effect, at that the copolymer composition at deep conversion stages is practically the same as the initial one, and by the example of BA–styrene it has been shown that mostly the structurally uniform copolymer is formed [11]. In the present study compensate copolymerization method has been used in the first stage of BMA–styrene copolymerization (Table 2), lest the polymerized mixture would be intensively heated due to gel effect. Toluene has been chosen with the intent of dissolving the formed copolymer; heptane has been used in order to maintain the synthesis temperature close to the VBE boiling point, for the purpose of nearing the polymerization conditions to the previous studies, carried out at the VBE boiling point. (VBE $T_{bp} = 94$ °C; heptane $T_{bp} = 94$ °C; it does not form any azeotrope mixture with

toluene.) In the dosing time ~30 min the conversion amounts to ~8 %, and after the following stirring during 2.5 h the copolymerization proceeds to conversion ~50 %, at that the polymerization process runs smoothly without gel effect. It can be seen (Table 2, row 3) that the formed copolymer is near to equimolar composition.

Table 3
Data on composition of acrylate and styrene copolymers and their molecular mass characteristics

No.	Monomer in the reaction mixture	Monomer in the doser	Content of acrylate units, mol %, according to data		M_n , Da	M_w , Da	M_w/M_n
			IR	NMR			
1	BA	Styrene	48	47	15000	28300	1.9
2	Styrene	BA	53	54	13400	29600	2.2
3	Styrene	BMA	39	40	21200	54400	2.6
4	Styrene	EHA*	35	–	18100	37900	2.1

*The sample is shown for comparison, EHA – ethylhexyl acrylate.

The study of the molecular mass characteristics of the newly synthesized copolymers BMA–VAE and BMA–styrene has shown that curves of molecular mass distribution are unimodal for all samples. As in the case of BA–VAE copolymers, molar masses are greater for BMA–ViBE than for BMA–VBE (Table 3, rows 1, 2 and 4, 5, respectively).

Table 4
Molecular mass characteristics of the copolymers obtained by compensate polymerization method

No.	Monomer couple	M_n , kDa	M_w , kDa	M_w/M_n
1	BMA–VBE	35	77	2.2
2	BMA–ViBE	38	130	2.8
3	BMA–styrene	21	54	2.6
4	BA–VBE	18	55	2.9
5	BA–ViBE	21	93	4.3

Conclusions

Butyl methacrylate copolymers with vinyl alkyl ethers and styrene have been obtained by compensate polymerization method. The properties of copolymers have been characterized with the use of gel-penetration chromatography, IR- and ¹H NMR-spectroscopy. The values of relative reactivity have been found for the couples BMA–VBE and BMA–ViBE.

Acknowledgments

The research was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (assignment No. 2014/134, agreement dated 27 August 2013 No. 02.B.49.21.0003 between the Ministry and UNN) with the use of equipment of the center "New materials and resource-saving technologies" (project RFMEFI59414X0005).

References

1. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and precision Polymer Synthesis. *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, pp. 4963–5050. DOI:10.1021/cr900234b.
2. Lena F., Matyjaszewski K. Transition Metal Catalysts for Controlled Radical Polymerization. *Progress in Polymer Science*, 2010, vol. 35, pp. 959–1021. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.05.001.
3. Rzaev Z.M.O. Complex-Radical Alternating Copolymerization. *Progress in Polymer Science*, 2000, vol. 25, pp. 163–217. DOI:10.1016/S0079-6700(99)00027-1.

4. Semenycheva L.L., Bogatova E.I., Vins V.V. Copolymers of Butyl Acrylate with Vinyl Alkyl Ethers as Thickening Additives to Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2008, vol. 81, pp. 1638–1641. DOI: 10.1134/S1070427208090310.
5. Semenycheva L.L., Vins V.V., Bogatova E.I., Malysheva E.V., Khoroshen'kov G.V., Zav'yalova E.A., Shavyrin A.S., Moikin A.A. A New Procedure for Preparing Butyl Acrylate-Vinyl n-Butyl Ether Copolymer as Effective Thickening Additive to Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, pp. 1644–1647. DOI: 10.1134/S1070427209090249.
6. Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Moikin A.A., Semenycheva L.L. Viscosity Modifiers Based on Vinyl Isobutyl Ether Copolymers for Lubricating Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 1609–1614. DOI: 10.1134/S1070427214110135.
7. Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Moikin A.A. Influence of the Molecular Weight on the Properties of Alkyl Methacrylate–Vinyl Butyl Ether Copolymers as Thickening Additives to Petroleum Oils. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, pp. 225–230. DOI: 10.1134/S1070427214020177.
8. Tudos F., Kelen T., Foldes-Berezhnykh T., Turcsanyi B. Evaluation of High Conversion Copolymerization Data by a Linear Graphical Method. *React. Kinet. Catal. Letter.*, 1975, vol. 2, no. 4, pp. 439–447. DOI: 10.1007/BF02062350.
9. Beuermann S., Paquet D.A., McMinn J.H., Hutchinson R.A. Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization. *Macromol.*, 1996, vol. 29, pp. 4206–4215. DOI: 10.1002/macp.1997.021980518
10. Ham G.E. *Copolymerization*. N.Y.: Interscience Publishers, 1964, 939 p.
11. Ziaee F., Nekoomanesh M. Kinetic Investigation and Characterization of Styrene-Butyl Acrylate Solution Copolymerization. *Iranian Polymer Journal*, 1999, vol. 8, no. 2, pp. 83–90.

Received 12 November 2015

УДК 54.057+54.062

DOI: 10.14529/chem160103

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЕНСАЦИОННОГО СПОСОБА

**Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина,
Ю.О. Маткиевская, А.А. Мойкин**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Сополимеры бутилметакрилата с винилалкиловыми эфирами и стиролом получены с использованием компенсационного способа. Свойства сополимеров определены с использованием методов ГПХ, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: бутилметакрилат, винилбутиловый эфир, винилизобутиловый эфир, композиционно-однородные сополимеры, молекулярно-массовые характеристики.

Литература

1. Ouchi, M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and precision Polymer Synthesis / M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – P. 4963–5050.
2. Lena, F. Transition Metal Catalysts for Controlled Radical Polymerization / F. Lena, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science.* – 2010. – V. 35. – P. 959–1021.
3. Rzaev, Z.M.O. Complex-Radical Alternating Copolymerization / Z.M.O. Rzaev // *Prog. Polym. Sci.* – 2000. – V. 25. – P. 163–217.

4. Семенычева, Л.Л. Соплимеры бутилакрилата с винилалкиловыми эфирами как загущающие присадки к маслам / Л.Л. Семенычева, Е.И. Богатова, В.В. Винс // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 9. – С. 1563–1566.
5. Семенычева, Л.Л. Особенности синтеза сополимера бутилакрилата с винил-н-бутиловым эфиром для получения эффективной загущающей присадки к маслам / Л.Л. Семенычева, В.В. Винс, Е.И. Богатова и др. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 9. – С. 1542–1545.
6. Гераськина, Е.В. Модификаторы вязкости на основе сополимеров винилизобутилового эфира для смазочных масел. / Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская, Е.П. Чухманов и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 11. – С. 1609–1614.
7. Семенычева, Л.Л. Влияние молекулярной массы на свойства сополимеров винилбутилового эфира и алкил(мет)акрилатов как загущающих присадок к нефтяным маслам. / Л.Л. Семенычева, Е.В. Гераськина, О.А. Казанцев и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 2. – С. 244–249.
8. Evaluation of High Conversion Copolymerization Data by a Linear Graphical Method / F. Tudos, T. Kelen, T. Foldes-Berezhnykh et al. // React. Kinet. Catal. Letter. – 1975. – V. 2, N. 4. – P. 439–447.
9. Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization / S. Beuermann, D.A. Paquet, J.H. McMinn et al. // Macromol. – 1996. – V. 29. – P. 4206–4215.
10. Ham, G.E. *Copolymerization* / G.E. Ham. – N.Y.: Interscience Publishers, 1964. – 939 p.
11. Ziaee, F. Kinetic Investigation and Characterization of Styrene-Butyl Acrylate Solution Copolymerization / F. Ziaee, M. Nekoomanesh // Iranian Polymer Journal. – 1999. – V. 8, N. 2. – P. 83–90.

Семенычева Людмила Леонидовна – зав. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: llsem@yandex.ru

Гераськина Евгения Викторовна – аспирант лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: geraskinaev@mail.ru

Маткивская Юлия Олеговна – аспирант лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: yulia-univer@mail.ru

Мойкин Алексей Анатольевич – докторант лаборатории нефтехимии НИИ химии Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: moykin@mail.ru

Поступила в редакцию 12 ноября 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Synthesis of butyl methacrylate copolymers with the use of compensate polymerization method / L.L. Semenycheva, E.V. Geraskina, Yu.O. Matkivskaya, A.A. Moikin // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 20–25. DOI: 10.14529/chem160103

FOR CITATION

Semenycheva L.L., Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Moikin A.A. Synthesis of butyl methacrylate copolymers with the use of compensate polymerization method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2016, vol. 8, no. 1, pp. 20–25. DOI: 10.14529/chem160103

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF METHYL METHACRYLATE AND BUTYL VINYL ETHER IN THE PRESENCE OF THE SYSTEM TRIBUTYLBORON – 2,5-DI-*TERT*-BUTYL-*P*-BENZOQUINONE

Yu.L. Kuznetsova, kyul@yandex.ru

N.A. Abramova, naticabr@yandex.ru

D.V. Ludin, dymass@rambler.ru

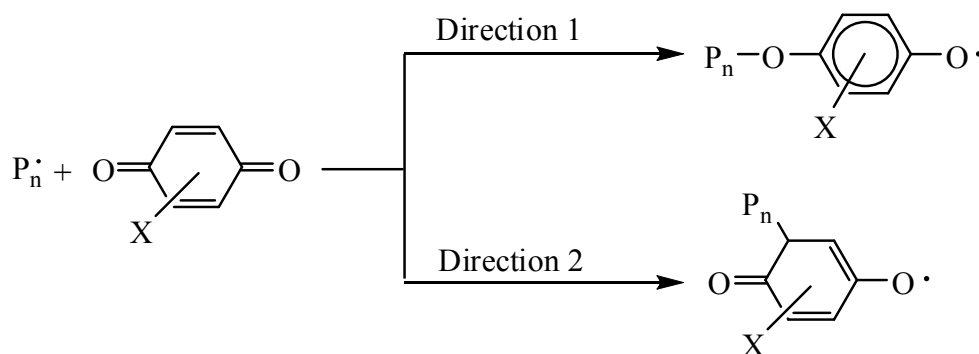
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The synthesis of copolymers of methyl methacrylate and butyl vinyl ether using the system tributylboron – 2,5-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone has been carried out. This system does not influence the reactivity ratios of these monomers. Predominantly, the terminal unit of butyl vinyl ether reacts with *p*-quinone. Controlled radical polymerization is realized along with the conventional process.

*Keywords: methyl methacrylate, butyl vinyl ether, azobisisobutyronitrile, tri-*n*-butylboron, 2,5-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone, UV spectroscopy, controlled radical polymerization.*

Introduction

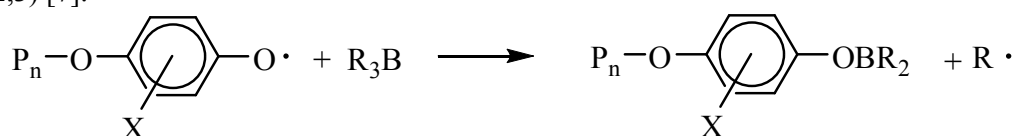
p-Quinones are inhibitors of radical polymerization. The inhibitory action is based upon acceptance of propagation radicals by the *p*-quinone molecule at C=O or C=C bonds, which leads to formation of stable radicals (Scheme 1) [1]:



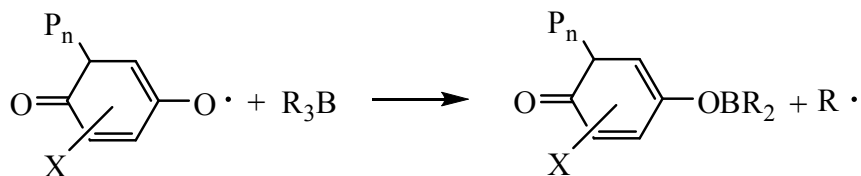
Scheme 1

The direction of reaction (1) is determined by the structure of a monomer and *p*-quinone [2–5]. Thus, polystyrene propagation radicals are added to the *p*-quinone molecule only at the C=O bond (Scheme 1, direction 1) [2], independently of its structure. Both directions (Scheme 1) are realized for methyl methacrylate (MMA), the ratio of the products is determined by electronic and steric characteristics of *p*-quinone substituents X [3, 6].

Introduction to the polymerization of styrene, MMA, vinyl acetate trialkyl boron in combination with *p*-quinone removes the inhibitory action of the latter, as oxygen-centered radicals (Scheme 1) enter S_R2 -substitution reaction at the boron atom of the trialkyl boron molecule with high rate constant (Scheme 2,3) [7]:

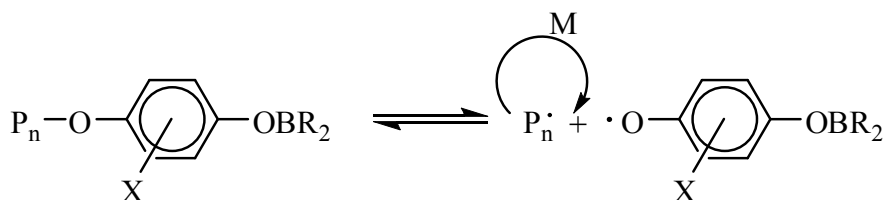


Scheme 2



Scheme 3

The macromolecules that are formed in compliance with Scheme 2, are macroinitiators, they are instrumental in re-initiation of the polymerization according to the reversible inhibition mechanism (Scheme 4) [4, 8]:



Scheme 4

Statistical and block copolymerization of (meth)acrylates and styrene [9, 10] in the presence of the system tributylboron – *p*-quinone is performed by the mechanism of "living" chains subject to the condition that the interaction of the propagation radical with *p*-quinone is carried out at the C=O bond (Scheme 1, direction 1).

The aim of the present study is the investigation of MMA copolymerization with butyl vinyl ether (BVE) in the presence of the system tributylboron (TBB) – 2,5-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone (2,5-DTBBQ). The use of BVE as comonomer is caused by the fact that it does not form the homopolymer during radical polymerization, and its reactivity in copolymerization $r_{\text{BVE}} = 0$ [11]. Besides, the polymer products obtained on its basis are bio-compatible [12], which opens up strong possibilities for creation of materials with biomedical purpose.

Experimental

Organic solvents were purified by commonly accepted procedures [13]. MMA was washed free from the inhibitor by 10 % aqueous solution of alkali, then by distilled water until neutral pH of washings was reached; it was dried over sodium sulfate and distilled at reduced pressure; the fraction with boiling point 25 °C / 2.93 kPa was collected. BVE of the analytical grade was used without prerefining. Azobisisobutyronitrile (AIBN) was recrystallized from methyl *tert*-butyl ether and dried to constant weight. TBB was obtained by interaction of boron trifluoride etherate with *n*-butyl magnesium bromide in ether [14] and distilled at reduced pressure (90 °C/1.07 kPa). 2,5-DTBBQ was synthesized by oxidizing of the corresponding hydroquinone, then it was purified by recrystallization from light petroleum. Purity of the used substances was controlled by NMR spectroscopy.

For (co)polymerization of MMA and BVE the solution of AIBN and 2,5-DTBBQ in the monomer mixture was placed into an ampoule, degassed by triple freezing until residual pressure 0.13 Pa, then 0.8 % mol. of TBB was added by means of a dosing unit. The ampoule was unsealed and placed into a thermostat at temperature 60 °C. When the desired conversion was achieved, the ampoules were removed from the thermostat and cooled in liquid nitrogen. The obtained polymers were purified by double reprecipitation by isopropyl alcohol from the chloroform solution and dried under vacuum at room temperature until constant weight was reached. Monomer conversion was determined gravimetrically. To ensure post-polymerization the macroinitiator solution (5 % m/m) in the monomer was poured into the ampoule, degassed and kept at temperature 60 °C for the preset time interval.

Analysis of molecular weight characteristics of the polymers was performed by gel permeation chromatography in THF at 40 °C on the liquid chromatograph "Shimadzu" with the columns filled by polystyrene gel with pore size $1 \cdot 10^6$ and $1 \cdot 10^5$ Å. The differential refractometer was used for detection. The chromatograms were treated by the software routine "LCsolution". Narrow-disperse polymethyl methacrylate (PMMA) standards were used for calibration.

The UV spectra of the solutions of (co)polymers MMA and BVE in chloroform were registered on the spectrometer "Shimadzu UV-1800" at wavelengths from 190 to 900 nm.

The ^1H NMR spectra were registered on the spectrometer "Agilent DD2 400" in CDCl_3 at 400.13 MHz. Chemical shifts are presented in the delta scale (δ , ppm) in relation to Me_4Si . The content of poly(butyl vinyl ether) (PBVE) in its copolymer with PMMA was calculated according to the formula:

$$F_{\text{PVBE}} = \frac{I_{\text{CH}_2\text{-CH-O}}}{I_{\text{CH}_2\text{-CH-O}} + I_{\text{MeO}}},$$

where $I_{\text{CH}_2\text{-CH-O}}$ and I_{MeO} are peak areas of the $-\text{CH}_2\text{-CH-O}-$ group in PBVE and the methoxy group in PMMA, respectively.

Results and Discussion

Copolymerization of MMA and BVE has been studied at 60 °C, with AIBN as initiator, in the presence of TBB and 2,5-DTBBQ. On the strength of the experimental data the copolymer composition curve has been plotted (Fig. 1, curve 2), which is nearing the MMA and BVE copolymer composition curve, presented in paper [11] (Fig. 1, curve 1), therefore the introduction of TBB and 2,5-DTBBQ into copolymerization does not influence the reactivity constants of the given monomer pair.

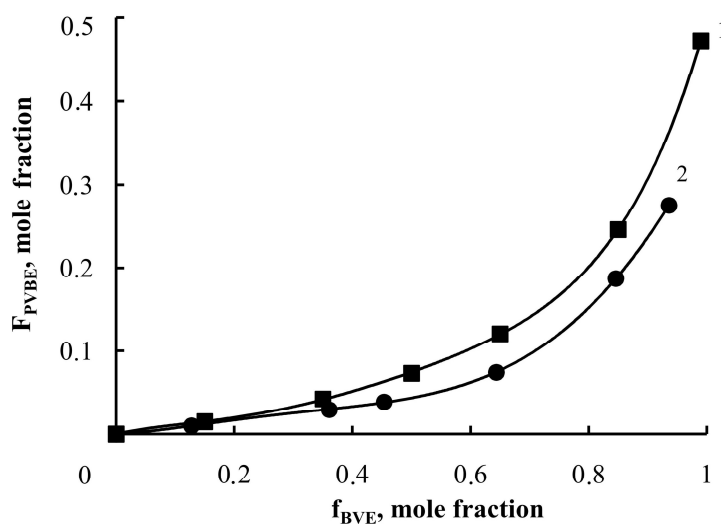


Fig. 1. The copolymer composition curve of PBVE – PMMA, synthesized in the presence of 0.6 % mol. AIBN [11] (1) and 0.1 % mol. AIBN, 0.8 % mol. TBB and 0.25 % mol. 2,5-DTBBQ (2)

Copolymerization of MMA and BVE in the presence of the system TBB – 2,5-DTBBQ is accompanied by decolorization of the polymerized mixture as early as the initial stages of the polymerization. The color change is related to the interaction of the propagation radical at the $\text{C}=\text{O}$ bond (Scheme 1, direction 1) and the following $\text{S}_{\text{R}2}$ substitution (Scheme 2), owing to it the quinoid structure is transformed into the aromatic one. The UV spectra of MMA and BVE copolymers are represented on Fig. 2. In the spectra of the copolymers there is the absorption band with the maximum at 292 nm (Fig. 2, curves 3 and 4), which can be related to the adjoint carbonyl group, distinct from the carbonyl group of 2,5-DTBBQ (Fig. 2, curve 1). The similar absorption band is present in the spectrum of PMMA homopolymer, synthesized under the same conditions (Fig. 2, curve 5). The absorption band shift suggests the rearrangement of the carbonyl group surroundings, which is possible if *p*-quinone is incorporated into the chain according to Scheme 1 (direction 2). The absence of the absorption band with the maximum at 292 nm in the BVE homopolymer spectrum (Fig. 2, curve 2) shows that the quinone incorporation into the polymer chains is carried out according to Scheme 1 (direction 1). When the BVE content in the polymerized mix increases, the absorption band (Fig. 2, curve 4), that is related to the incorporated quinoid structure, is transformed into a shoulder (Fig. 2, curve 3). Such a change in the spectrum is explained by the fact that basically the poly(butyl vinyl) macroradical reacts with *p*-quinone according to Scheme 1 (direction 1).

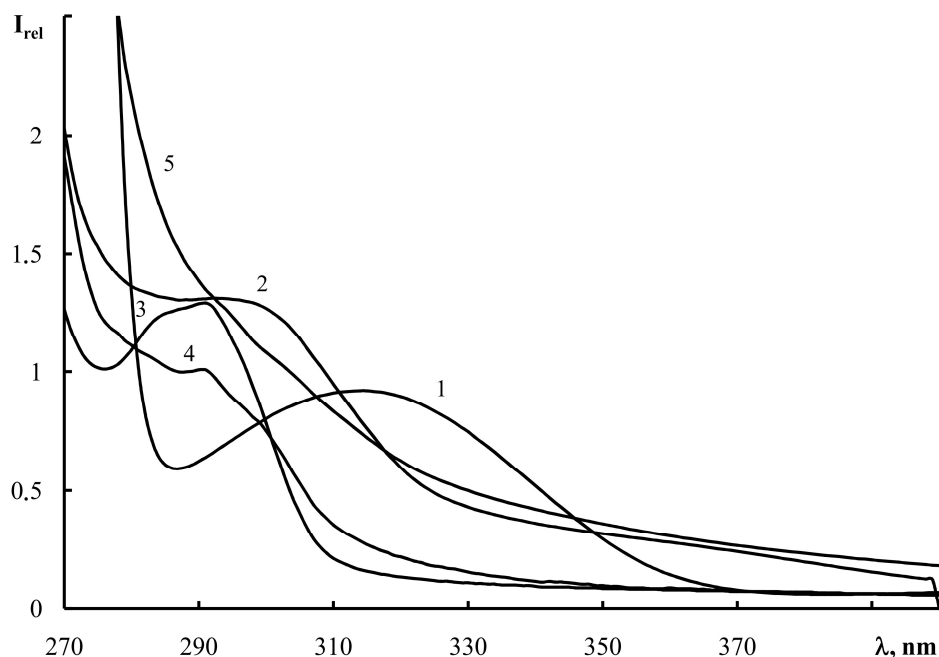


Fig. 2. UV spectra of chloroform solutions of 2,5-DTBBQ (1) and (co)polymers synthesized in the presence of 0.1% mol. AIBN, 0.8 % mol. TBB and 0.25 % mol. 2,5-DTBBQ: BVE homopolymer (2); the copolymer obtained from the monomer mixture 85 % mol. BVE and 15 % mol. MMA (3); the copolymer obtained from the monomer mixture 40 % mol. BVE and 60 % mol. MMA (4); MMA homopolymer (5)

As can be seen from Fig. 3, the BVE–MMA copolymerization rate (Fig. 3, curve 2) is significantly lower than the MMA homopolymerization (Fig. 3, curve 1) at the same conditions. The completion of copolymerization at 65 % conversion is due to the fact that BVE does not form the homopolymer in the radical way, and at this conversion practically entire MMA comes to an end. According to NMR spectroscopy data, the PBVE content in the copolymer equals 6.4 %. Appearance of gel effect is related to depletion of TBB and 2,5-DTBBQ, which furnish chain-transfer (Schemes 1–3), therefore, beginning from 20 % conversion, the indicators of the conventional radical polymerization appear, namely gel effect. The fraction of controlled radical polymerization is low, as the formation of the macroinitiator predominantly occurs if the BVE terminal unit participates. To prove the abovementioned suggestions the molecular weight characteristics of initial copolymerization and post-polymerization have been studied.

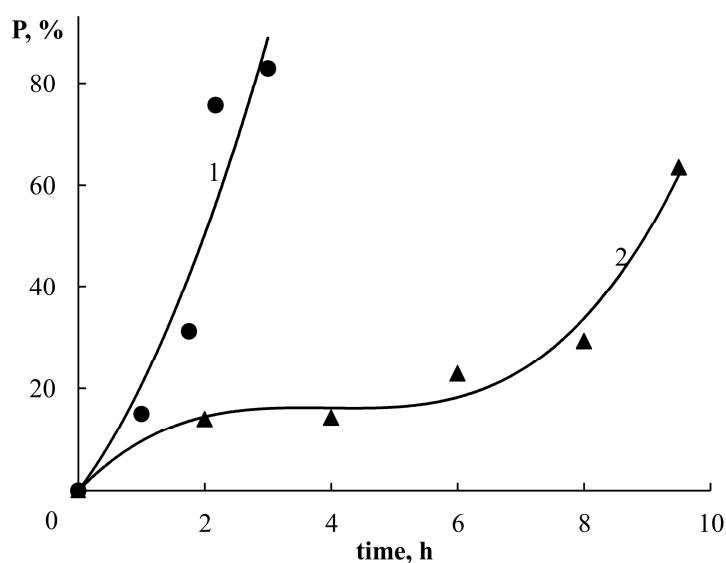


Fig. 3. Kinetic curves of MMA homopolymerization (1) and copolymerization of 40 % mol. BVE, 60 % mol. MMA (2) at 60 °C in the presence of 0.1 % mol. AIBN, 0.85 % mol. TBB, 0.25 % mol. 2,5-DTBBQ

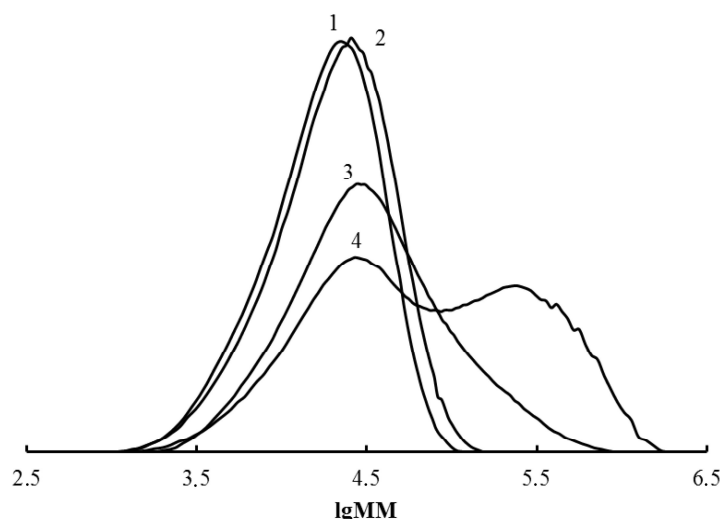


Fig. 4. The MWD curves of the copolymers obtained at 60 °C from the monomer mixture composed of 60 % mol. MMA, 40 % mol. BVE, in the presence of 0.1 % mol. AIBN, 0.8 % mol. TBB, 0.25 % mol. 2,5-DTBBQ at conversion level 14.0 % (1), 22.9 % (2), 29.3 % (3), 63.5 % (4)

Evolution of molecular weight distribution (MWD) of the copolymers with increasing conversion level is represented in Fig. 4. At the initial stages of the process the uniform displacement of MWD mode in the direction of greater molecular weights is observed (Fig. 4, curves 1, 2); beginning from 29.3 % (Fig. 4, curve 3) MWD broadens and the second mode appears (Fig. 4, curve 4). We believe that up to ~20 % conversion the macroinitiator is formed according to Schemes 1 and 2, then it becomes a source of radicals, favoring appearance of the additional mode. The similar dependence is revealed during the MMA homopolymerization in the presence of the studied system [15]. Concurrently, the copolymerization proceeds according to Scheme 1 (direction 2) and Scheme 3, as the result the macroinitiator is not formed, while the chain transfer occurs

through allyl radicals, which lead the polymer chain and promote the conventional radical polymerization. As is well known, the classic radical polymerization favors the characteristic gel effect and the sharp increase of molecular weight, observed in the present study (Fig. 3, curve 2 and Fig. 4, curve 4).

The MWD change in the process of BVE post-polymerization within 12 hours is moderate (Fig. 5, a), but is narrow, while M_n increases, as for conversion percent, it increases by the factor 1.2 only. The MMA post-polymerization in the presence of this macroinitiator (Fig. 5, b) proceeds at greater rate; it is characterized by significant MWD change: the second high molecular mode appears (Fig. 5, b, curve 2) related to PMMA obtained due to the spontaneous MMA polymerization (Fig. 5, b, curve 3). These results demonstrate weak initiating activity of the formed copolymers. We suppose that the preferential interaction of the poly(vinyl butyl ether) propagation radical with *p*-quinone causes fast release of the sufficiently reactive polymer radical, which hinders dissociation of the terminal fragment (Scheme 4).

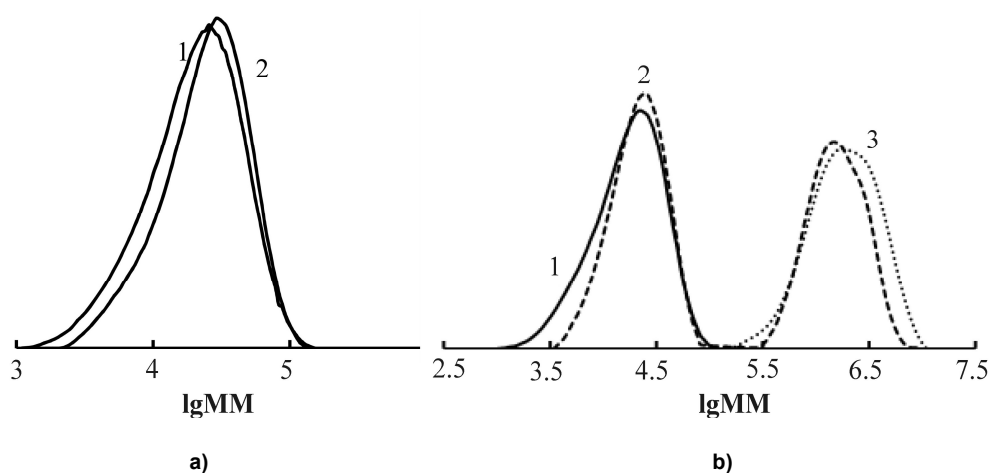


Fig. 5. The MWD curves: a) the macroinitiator synthesized from the monomer mixture of 60 % mol. MMA, 40 % mol. BVE, in the presence of 0.1 % mol. AIBN, 0.8 % mol. TBB, 0.25 % mol. 2,5-DTBBQ (1); the products of BVE post-polymerization (2); b) the macroinitiator synthesized from the monomer mixture of 60 % mol. MMA, 40 % mol. BVE, in the presence of 0.1 % mol. AIBN, 0.8 % mol. TBB, 0.25 % mol. 2,5-DTBBQ (1); the products of MMA post-polymerization (2); the MMA homopolymer obtained due to spontaneous polymerization at 60 °C (3). The macroinitiator concentration is 5 % m/m

Conclusion

Hence, the system TBB – 2,5-DTBBQ does not influence the MMA and BVE copolymerization constants. The process is carried out according to Schemes 1–4. At that *p*-quinone reacts basically with the terminal unit of BVE, which leads to synthesis of the macroinitiator, as the preferential direction of interaction for such macroradicals is at the C=O bond of quinone. However, such macroinitiator has low efficiency (Scheme 4) because of high reactivity of the corresponding propagation radicals. This results in the fact that the conventional radical polymerization with effective chain transfer according to Schemes 1–3 remains the main process.

Acknowledgements

The research was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (assignment No. 2014/134, agreement dated 27 August 2013 No. 02.B.49.21.003 between the Ministry and NNSU).

References

1. Bagdasar'yan H.S. *Teoriya radikal'noi polimerizatsii* [The Theory of Radical Polymerization]. Moscow, Nauka Publ., 1959. 299 p.
2. Simándy T.L., Tüdös F. Kinetics of Radical Polymerization. XLV Steric Effects in the Radical Reactivity of Quinones. *Europ. Polymer J.*, 1985, vol. 21, no. 10, pp. 865–869. DOI: 10.1016/0014-3057(85)90165-X.
3. Dodonov V.A., Kuznetsova Yu.L., Lopatin M.A., Skatova A.A. Reactions of Poly(methyl methacrylate) Radicals with Some *p*-Quinones in the Presence of Tri-*n*-butylboron in Methyl methacrylate Polymerization. *Russ. Chem. Bull.*, 2004, vol. 53, no. 10, pp. 2209–2014. DOI: 10.1007/s11172-005-0101-2.
4. Kuznetsova Yu.L., Chesnokov S.A., Zaitsev S.D., Ludin D.V. The Catalytic System Tri-*n*-butylboron – *p*-Quinone in the Free-radical Polymerization of Styrene. *Polym. Sci. B.*, 2012, vol. 54, no. 9–10, pp. 434–442. DOI: 10.1134/S1560090412090035
5. Ludin D.V., Kuznetsova Yu.L., Zaitsev S.D. [Synthesis of Gradient Copolymers of Styrene with Vinyl Acetate]. *Bulletin of Lobachevsky university of Nizhny Novgorod*, 2014, no. 1(2), pp. 214–218. (in Russ.)
6. Kuznetsova Yu.L., Egorova S.A., Skatova A.A., Lopatin M.A., Lopatina T.I. [Synthesis of Thermostable Polymethyl Methacrylate in the Presence of the System Tri-*n*-butylboron – *p*-Quinone]. *Bulletin of Lobachevsky university of Nizhny Novgorod, Ser. Chemistry*, 2004, no. 1, pp. 95–105. (in Russ.)
7. Ingold K., Roberts B. *Reaktsii svobodno-radikal'nogo zameshcheniya* [Free-Radical Substitution Reactions]. Moscow, Mir Publ., 1974. 167 p.
8. Dodonov V.A., Kuznetsova Yu.L., Vilkova A.I., Skuchilina A.S., Nevodchikov V.I., Beloded L.N. Uncontrolled Pseudoliving Free-radical Polymerization of Methyl methacrylate in the Presence of Butyl-*p*-benzoquinones. *Russ. Chem. Bull.*, 2007, vol. 56, no. 6, pp. 1162–1166. DOI: 10.1007/s11172-007-0176-z.
9. Ludin D.V., Kuznetsova Y.L., Zaitsev S.D. Tri-*n*-butylboron – *p*-Quinone as an Effective Catalyst System of Radical Copolymerization of Styrene with (Meth)acrylates. *Fourth International Symposium Frontiers in polymers science 20–22 May 2015*. Riva del Garda, Italy. – P3.007.
10. Ludin D.V., Kuznetsova Yu.L., Zaitsev S.D. Tri-*n*-butylboron–*p*-Quinone Catalytic System in Synthesis of Block Copolymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, no. 2, pp. 295–301. DOI: 10.1134/S1070427215020172
11. Khomutov A.M. Reactivity of Vinyl Ethers in Copolymerization. *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 1964, vol. 5, no. 2, pp. 181–187. DOI: 10.1016/0032-3950(64)90402-2
12. Shostakovskiy M.F. *Prostye vinilovye efiry* [Vinyl Ethers]. Moscow, Izd-vo Akad. Nauk SSSR, 1952. 280 p.
13. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organic Solvents. Physical Properties and methods Purification*. New York, Interscience Publishers, Inc., 1955. 520 p.

14. Mikhailov B.M., Bubnov Yu.N. *Bororganicheskiye soedineniya v organicheskom sinteze* [Organoboron Compounds in Organic Synthesis]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 516 p.

15. Kuznetsova Yu.L., Chesnokov S.A., Zaitsev S.D., Dodonov V.A. Photopolymerization of Methyl methacrylate in the Presence of the Tri-*n*-butylboron – *p*-Quinone System. *Polymer Science. Series B*, 2010, vol. 52, no. 3–4, pp. 129–135. DOI: 10.1134/S1560090410030024

Received 7 November 2015

УДК 54.057+678.7-1

DOI: 10.14529/chem160104

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ВИНИБУТИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ТРИБУТИЛБОР – 2,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-*p*-БЕНЗОХИНОН

Ю.Л. Кузнецова, Н.А. Абрамова, Д.В. Лудин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Осуществлен синтез сополимеров метилметакрилата и винилбутилового эфира с использованием системы трибутилбор – 2,5-дитретбутил-*p*-бензохинон. Данная система не оказывает влияние на константы сополимеризации указанных мономеров. С *p*-хиноном реагирует преимущественно концевое звено винилбутилового эфира. Наряду с традиционной реализуется контролируемая радикальная сополимеризация.

Ключевые слова: метилметакрилат, винилбутиловый эфир, динитрил азоизомасляной кислоты, три-*n*-бутилбор, 2,5-ди-трет-бутил-*p*-хинон, УФ-спектроскопия, контролируемая радикальная полимеризация.

Литература

1. Багдасарьян, Х.С. Теория радикальной полимеризации / Х.С. Багдасарьян. – М.: Наука, 1959. – 299 с.
2. Simándy, T.L. Kinetics of Radical Polymerization. XLV Steric Effects in the Radical Reactivity of Quinones / T.L. Simándy, F. Tüdös // *Europ. Polymer J.* – 1985. – V. 21, N 10. – P. 865–869. DOI: 10.1016/0014-3057(85)90165-X.
3. Взаимодействие полиметилметакрилатных радикалов с некоторыми *p*-хинонами в присутствии три-*n*-бутилбора при полимеризации метилметакрилата / В.А. Додонов, Ю.Л.Кузнецова, М.А. Лопатин и др. // *Изв. РАН.* – 2004. – Т. 53, № 10. – С. 2114–2117.
4. Каталитическая система три-*n*-бутилбор – *p*-хинон в радикальной полимеризации стирола / Ю.Л. Кузнецова, С.А. Чесноков, С.Д. Зайцев, Д.В. Лудин // *Высокомолек. соед. Б.* – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1466–1474.
5. Лудин, Д.В. Синтез градиентных сополимеров стирола с винилацетатом / Д.В. Лудин, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* – 2014. – № 1(2). – С. 214–218.
6. Синтез термостабильного полиметилметакрилата в присутствии системы три-*n*-бутилбор – *p*-хинон / Ю.Л. Кузнецова, С.А. Егорова, А.А. Скатова и др. // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия.* – 2004. – № 1. – С. 95–105.
7. Ингольд, К. Реакции свободно-радикального замещения / К. Ингольд, Б. Робертс. – М.: Мир, 1974. – 167 с.
8. Неконтролируемая псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии бутилзамещенных *N*-хинонов / В.А. Додонов, Ю.Л. Кузнецова, А.И. Вилкова и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2007. – № 6. – С. 1119–1122.
9. Ludin, D.V. Tri-*n*-butylboron – *p*-Quinone as an Effective Catalyst System of Radical Copolymerization of Styrene with (Meth)acrylates / D.V. Ludin, Y.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev //

Fourth International Symposium Frontiers in polymers science 20–22 May 2015. – Riva del Garda, Italy, 2015. – P3.007.

10. Лудин, Д.В. Каталитическая система три-*n*-бутилбор – *p*-хинон в синтезе блок-сополимеров / Д.В. Лудин, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 2. – С. 294–300.

11. Хомутов, А.М. Реакционная способность простых виниловых эфиров при сополимеризации / А.М. Хомутов // Высокомолек. соед. – 1963. – Т. 5, № 8. – С. 1121–1126.

12. Шостаковский, М.Ф. Простые виниловые эфиры / М.Ф. Шостаковский. – М.: Академия наук СССР, 1952. – 280 с.

13. Organic Solvents. Physical Properties and methods Purification / A. Weissberger, E. Proskauer, J. Riddick, E. Toops. – New York: Interscience publishers, ink., 1955. – 520 p.

14. Михайлов, Б.М. Борорганические соединения в органическом синтезе / Б.М. Михайлов, Ю.Н. Бубнов. – М.: Наука, 1977. – 516 с.

15. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии системы три-*n*-бутилбор-*p*-хинон / Ю.Л. Кузнецова, С.А. Чесноков, С.Д. Зайцев, В.А. Додонов // Высокомолек. соед. Б. – 2010. – Т. 52, № 3. – С. 498–505.

Кузнецова Юлия Леонидовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: kyul@yandex.ru

Абрамова Наталья Александровна – студент химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: naticabr@yandex.ru

Лудин Дмитрий Владимирович – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: dymass@rambler.ru

Поступила в редакцию 7 ноября 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Kuznetsova, Yu.L. Synthesis of copolymers of methyl methacrylate and butyl vinyl ether in the presence of the system tributylboron – 2,5-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone / Yu.L. Kuznetsova, N.A. Abramova, D.V. Ludin // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 26–33. DOI: 10.14529/chem160104

FOR CITATION

Kuznetsova Yu.L., Abramova N.A., Ludin D.V. Synthesis of Copolymers of Methyl Methacrylate and Butyl Vinyl Ether in the Presence of the System Tributylboron – 2,5-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2016, vol. 8, no. 1, pp. 26–33. DOI: 10.14529/chem160104

COMBINED APPROACH TO UV-VIS STUDY OF 2-ALLYL AND 2-ETHYLTHIOQUINOLINES IN VARIOUS SOLUTIONS

Yu.V. Matveychuk¹, *diff@inbox.ru*

M.V. Ilkaeva^{1,2}, *UO247496@uniovi.es*

E.A. Vershinina¹, *enka84@mail.ru*

V.I. Batalov¹, *batalov87@gmail.com*

E.V. Bartashevich¹, *kbartash@yandex.ru*

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² University of Oviedo, Oviedo, Spain

Combined approach to analysis of 2-allylthioquinoline and 2-ethylthioquinoline solutions has been performed on the basis of UV-Vis spectroscopy. Experimental and calculated electronic absorption spectra of these compounds in various solvents: acetone, benzene, carbon tetrachloride, dichloromethane, ethanol have been considered. The negative solvatochromic effect has been observed. The results of our calculations have revealed that the spectra of various conformers of 2-allylthioquinoline differ more essentially than the spectra of 2-ethylthioquinoline conformers. It has been shown that the location of λ_{\max} band doesn't drastically depend on allyl or alkyl substitution at the sulfur atom.

Keywords: electronic absorption spectra, substituted 2-thioquinolines, solvatochromic effect, TD DFT calculation.

Introduction

The studies of theoretical electronic spectra of organic heterocycles with the use of TD-DFT method [1, 2] are widely used at present. For example, in [3] the spectra of azoalkanes were observed, attempts to improve initial conditions of calculations and to explain differences in theoretical and experimental data were made. In work [4] along with comprehensive experimental research of benzodithiazol derivatives the calculations of electron density were performed, as well as of spectra and reaction activity of the synthesized substances, which proved to be consistent with the measured data. In [5] with the help of calculations the changing of fluorescence ability of phosphonate derivatives of 8-oxyquinoline and their complexes with zinc was explained. It should be noted that functional B3LYP [6, 7] and all-electron basis sets of 6-311G family [8, 9] are most frequently used at present for characterization of organic molecules.

As a rule, in order to account for medium (solvent) influence on features of electronic spectra of the investigated compounds, refining models are used; in them the different types of interactions of a solvate and a solvent are considered [10]. The precise numerical continual polarization model (PCM) [11, 12] has been developed in the past decade. The widespread usage of PCM model is related to speed of electron state calculation in an environment of solvent molecules, which is somewhat slower in comparison with gas phase calculations. In such a case theoretical results and tendencies in the change of compound spectra, obtained with use of a given model, most adequately correlate with experimental spectra of these compounds in solutions and explain their features, the fact that was noted by many researchers [3]. In particular, the results of experimental investigation of 2-amino-5-bromobenzoic acid were in good approximation to calculations of the Raman activities and UV spectra in solutions [13], and the authors explained some features with due regard for conformers' existence and differences of their energy characteristics.

It is obviously important to study the spectral characteristics of S-substituted thioquinolines as the initial compounds for halocyclization reaction leading to biologically active compounds. The prime aim of the work is the research of the characteristic features of alkenyl- and alkyl-substituted 2-thioquinoline with the use of UV-Vis spectra, both experimental and calculated. For this purpose, the following objective points have been achieved:

– The analysis of the experimental UV-Vis spectra of 2-allylthioquinoline and 2-ethylthioquinoline solutions in various solvents has been carried out.

- The modeling of 2-allylthioquinoline and 2-ethylthioquinoline conformers has been carried out.
- The comparison of calculated wavelengths corresponding to the basic electronic transitions and experimental UV-Vis characteristics has been made under solvent change conditions.

Experimental

2-Allylthioquinoline and 2-ethylthioquinoline compounds were synthesized according to [14, 15] in order to investigate their spectral properties. Dichloromethane, carbon tetrachloride, benzene, acetone, ethanol (analytical grade) were used as solvents. Concentration of solution of the compounds was 10^{-4} M. UV-Vis spectra of the prepared solutions were registered by means of the Shimadzu UV-2700 spectrophotometer in the range of 220-850 nm at the recording speed of 450 nm/min.

Calculations

It is mentioned above that the functional B3LYP [6, 7] in a combination with basis sets of 6-311G family [8, 9] is most frequently used at present. However, comparative calculations of electronic spectra were also carried out [16, 17] with the use of functional PBE0 [18] and similar basis sets. Thus, the calculated lines, obtained at level B3LYP, reproduce the experimental absorption bands of phenothiazine in the best way, and the lines, obtained at level PBE0, reproduce the absorption bands of halogen-substituted azo-compounds. Also, we have previously noted [19] that the electronic spectra, calculated with the use of functional B3LYP, better correspond to experimental spectra of 2- and 8-thioquinoline, in comparison with the spectra, calculated on level PBE0. So we have carried out the optimization of structure geometry of 2-allylthioquinoline and 2-ethylthioquinoline at level B3LYP/6-311G(d,p). These compounds were considered as several conformation isomers. Optimization of structure was performed in necessary number of steps up to the stationary point with the greatest magnitude of the energy gradient, not more than $1E-5$ (in Hartree/Bohr units). In such case there were no imaginary frequencies in the Hessian obtained for all structures.

We took account of the solvent influence with the use of model D-PCM (dielectric PCM) [11, 12] in its basic variant with the following parameters: the same coefficient for all tesserae of a cavity, without calculation of energies of cavitation, repulsion and dispersion, at standard temperature 298 K. Van der Waals radii of atoms were taken in [20].

Energies of excited states and the corresponding electronic spectra of the optimized structures were obtained by method TD-DFT [1, 2] at the same level, also with allowance made for solvent influence. We carried out such calculation for 10–30 excited states with the necessary number of iterations and the convergence criteria in energy for each state (not more than $3E-5$ in Hartree/Bohr units), so that the spectrum range had the lower boundary of 250 nm.

All the calculations of the optimized structures and their energy characteristics were made with software package Firefly v.8 [21]. Graphical representation of molecular structures was obtained with the use of software package Chemcraft [22].

Discussion

The influence of interaction of the investigated compounds with a solvent has made itself evident in the common shift trend of the solution absorption bands and absorption lines in the calculated spectra to the long-wave side as the polarity of a solvent decreases. The negative solvatochromic effect is observed. The data for experimental spectra and the data for calculations are listed in Tables 1 and 2, correspondingly. The experimental spectra of 2-allylthioquinoline solutions are shown on Fig. 1 and the calculated spectra of the different stable conformers of 2-allylthioquinoline in benzene, dichloromethane and ethanol are performed on Fig. 2. According to experimental UV-Vis spectra the shift in the range 310...390 nm equals 4-5 nm for λ_{\max} ; for the lines in the range 230...300 nm the shift is 11–22 nm. The calculated absorption lines have exhibited a similar shift with the experimental absorption lines, but they are less pronounced – an average of 3 nm for lines within stated ranges.

Solvatochromic effect was described in detail in [23]; the dipole moments in solvent media essentially increased at molecule transition from the ground state into the first excited state for most compounds described by the authors. As a rule, such a change of dipole moments causes the positive solvatochromic effect. For 2-allyl and 2-ethylthioquinoline we can note, that possible development of the positive solvatochromic effect (as the calculated dipole moments of molecules increase at excitation) is neu-

Физическая химия

tralized by influence of other factors. Effect of stabilization of the ground state at solvation by the polar solvents can manifest more efficiently. It can be the result of steric difficulties or direction change of the dipole moment in a complex with a solvent. It is supposed that the influence of proton solvents and formation of hydrogen bonds with a solvent is inessential in this case, as the spectra in ethanol medium are consistent with the common trend.

Table 1
Absorption maxima in the experimental spectra of solutions of the compounds in various solvents, nm

Solvent / Compound	Acetone	Ethanol	Dichloro- methane	Benzene	Carbon tetrachloride
2-allylthioquinoline	337.5 326.5	339 328 255.5	339 328 257	342 328 277.5	–
2-ethylthioquinoline	–	339.5 329 255.5	343 257	–	343 330 266

Table 2
Most intensive absorption lines in the calculated spectra in various solvents, nm (oscillator strength is in the brackets)

Solvent / Compound	Acetone	Ethanol	Dichloro- methane	Benzene	Carbon tetrachloride
2-allylthioquinoline	318.5 (0.098)	319.5 (0.098)		321.4 (0.094)	321.4 (0.094)
2-allylthioquinoline (conformer "A")	246.3 (0.390)	253.8 (0.098) 245.6 (0.365)	–	251.7 (0.237) 241.0 (0.277)	251.7 (0.238) 241.0 (0.278)
2-allylthioquinoline (conformer "B")	314.7 (0.115) 248.6 (0.483)	315.5 (0.117) 248.8 (0.518)	315.4 (0.115) 248.9 (0.496)	318.5 (0.115) 250.2 (0.530)	318.7 (0.115) 250.4 (0.530)
2-ethylthioquinoline	316.9 (0.109) 248.4 (0.516)	316.7 (0.109) 248.3 (0.517)	316.9 (0.108) 248.3 (0.517)	318.3 (0.106) 248.7 (0.516)	318.3 (0.106) 248.7 (0.516)

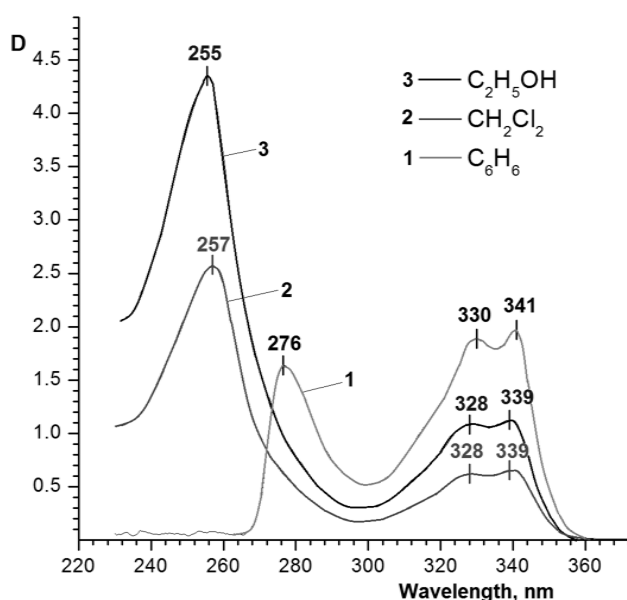


Fig. 1. Electronic absorption spectra of 2-allylthioquinoline solutions in benzene, dichloromethane, ethanol

Calculated spectra of various 2-ethylthioquinoline conformers are shown to be identical to each other, with the shift of absorption lines to one side or another by 1–10 nm. Thus, the bathochromic shift 1–6 nm of absorption line λ_{\max} for conformer with the smaller total energy was observed. The calculated spectra of various 2-allylthioquinoline conformers differ more essentially (Table 2). Such features can provide possible explanations of experimentally observable spread of absorption bands.

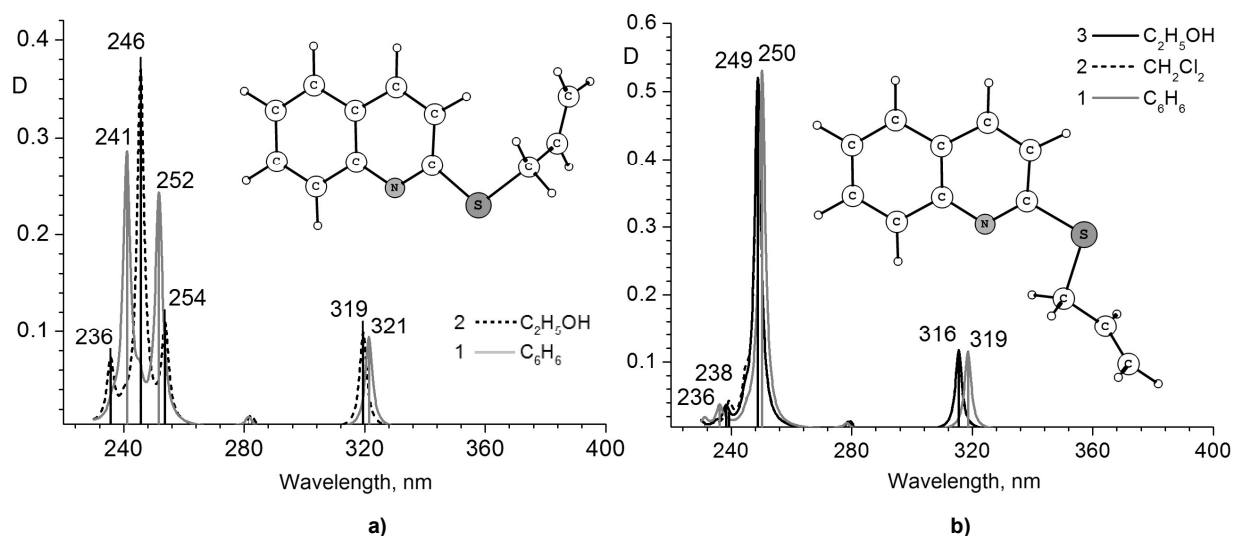


Fig. 2. Calculated electronic spectra of 2-allylthioquinoline: (a) conformer "A" in ethanol and benzene solutions; (b) conformer "B" in ethanol, dichloromethane and benzene solutions

Calculated absorption lines λ_{\max} for all solutions of 2-ethylthioquinoline and 2-allylthioquinoline are within the limits of experimental absorption band 310...350 nm. The width of all these bands is similar for all experimental spectra. As a whole, it can be stated that both the calculated spectra and the spectra of solutions of studied compounds are similar and do not significantly depend on the character of a substituent at the sulfur atom, within limits of observable absorption bands.

Comparing of the electron transitions between molecular orbitals (MO) that define the excited states of a molecule and the corresponding absorption lines in UV-Vis spectra, we can conclude the following. The calculated value λ_{\max} , which always determined by transition HOMO-LUMO for the presented compounds, is within the narrow range 315...325 nm. We classify the given transition as $n \rightarrow \pi^*$, which affects interaction of the lone electron pairs of the sulfur atom with the delocalized electrons of the quinoline heterocycle conjugated with the sulfur atom. It explains the fact that the λ_{\max} value is very weakly influenced by the alkyl substituent at the sulfur atom changing into alkenyl group. The calculations confirm (Table 3) that $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ for the presented compounds varies not more than 0.1 eV, if the allyl group was replaced by the ethyl group. This value does not exceed the range of $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ for various conformers of the same compound.

Table 3

Calculated energy characteristics of HOMO-LUMO electron transitions in various solvents, eV

Solvent	Ethanol			Dichloromethane			Benzene		
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
2-allylthioquinoline (conformer "A")	-6.316	-1.894	4.422	—			-6.155	-1.761	4.394
2-allylthioquinoline (conformer "B")	-6.324	-1.850	4.474	-6.335	-1.859	4.476	-6.174	-1.739	4.435
2-ethylthioquinoline	-6.272	-1.820	4.452	-6.240	-1.793	4.447	-6.120	-1.690	4.43

For the calculated structure of 2-allylthioquinoline (in benzene media) it has been established that the distance between the nitrogen atom and the double bonded atoms of the allyl group in different conformers varies slightly. However, while for conformer "A" (Fig. 2) in the range 240...260 nm the calculated spectrum shows two intensive absorption lines, in the spectrum of conformer "B" there is only one intensive line. It is caused by sharp decreasing of oscillator strength ($\lambda=241$ nm) associated with the electron transition HOMO-3 \rightarrow LUMO, in which the orbitals of π -bond of the allyl group and the quinoline ring are involved. Thus, the influence of the spatial arrangement of the double bond of allyl substituent on changing atomic contributions into some electron transitions is shown. In such a case for con-

former "A" the increasing media polarity promotes the change of the basic contribution into HOMO-3 from the allyl group carbon to the orbitals of nitrogen and carbon in the quinoline. This modification also decreases the oscillator strength $\lambda=241$ nm. For conformer "B" no active contributions to electron transitions depend on a solvent, and all calculated spectra are virtually the same.

The typical experimental and calculated electronic spectra of 2-ethylthioquinoline are shown in Fig. 3. Apparently absent effect of solvent polarity on the set of active contributions into MO is observed for 2-ethylthioquinoline. The contributions into MO of various conformers are identical for polar and nonpolar media, and the patterns of absorption lines are practically identical. Thus, the spectral characteristics of 2-allylthioquinoline depend on conformational variety and polarity of a solvent greater, than the spectra of 2-ethylthioquinoline, as follows from the calculation data.

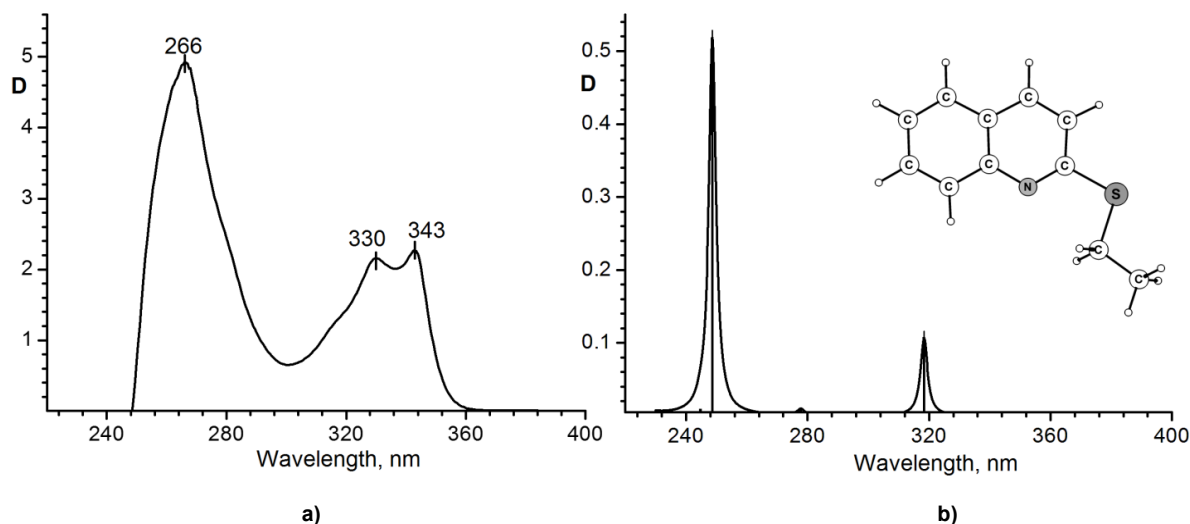


Fig. 3. (a) Electronic absorption spectrum of 2-ethylthioquinoline solution in tetrachloromethane. (b) Typical calculated electronic spectrum of 2-ethylthioquinoline (in tetrachloromethane)

Conclusion

Comparative analysis of experimental and calculated electronic absorption spectra of 2-allylthioquinoline and 2-ethylthioquinoline solutions has been performed. It has been found that in both cases the absorption band of 310...350 nm corresponds to λ_{\max} in the calculated spectra. Due to the fact that only molecular orbitals with contributions of sulfur atom and atoms of the quinoline ring are involved in this electron transition, the replacement of the alkyl group by the alkenyl one does not influence drastically on the energy characteristics of the considered electron transition. This observation has been verified in the analysis of various conformational states of the compounds. We have also found that the decrease of solvent polarity in the series ethanol – dichloromethane – benzene is accompanied by the negative solvatochromic effect.

Acknowledgements

The work was supported by the Russian Ministry for Education and Science GZ729 and was carried out on a supercomputer "TORNADO".

References

1. Runge E., Gross E.K.U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters*, 1984, vol. 52, pp. 997–1000. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.997
2. Dreuw A., Head-Gordon M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews*, 2005, vol. 105, pp. 4009–4037. DOI: 10.1021/cr0505627
3. Jacquemin D., Perpète E.A., Ciofini I., Adamo C. On the TD-DFT UV/Vis Spectra Accuracy: the Azoalkanes. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, vol. 120, pp. 405–410. DOI: 10.1007/s00214-008-0424-9

4. Makarov A.Yu., Chulanova E.A., Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Lonchakov A.V., Bogomyakov A.S., Ittegova I.G., Vasilieva N.V., Lork E., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Ovcharenko V.I., Zibarev A.V. A Novel Sulfur-nitrogen π -heterocyclic Radical Anion, (6H-1,2,3-benzodithiazol-6-ylidene)malononitrilidyl, and its Homo- and Heterospin Salts. *Polyhedron*, 2014, vol. 72, pp. 43–49. DOI: 10.1016/j.poly.2014.01.027
5. Siud Pui Man, Benoit D.M., Buchaca E., Fola Esan, Motevalli M., Wilson J., Sullivan A. Synthesis, Structural Characterization, Experimental, and Computational Spectrophotometric Studies of 8-Quinolinyloxymethylphosphonate Compounds. *Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 45, pp. 5328–5337. DOI: 10.1021/ic052085g
6. Becke A.D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 98, pp. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913
7. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, 1988, vol. 37, pp. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
8. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, vol. 72, No. 1, pp. 650–654. DOI: 10.1063/1.438955
9. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11–18. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, vol. 72, No. 10, pp. 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980
10. Klant A. Calculation of UV/Vis Spectra in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, pp. 3349–3353. DOI: 10.1021/jp950607f
11. Mennucci B., Tomasi J., Cammi R., Cheeseman J.R., Frisch M.J., Devlin F.J., Gabriel S., Stephens P.J. Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 106, pp. 6102–6113. DOI: 10.1021/jp020124t
12. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*, 2005, vol. 105, pp. 2999–3094. DOI: 10.1021/cr9904009
13. Karabacak M., Cinar M. FT-IR, FT-Raman, UV Spectra and DFT Calculations on Monomeric and Dimeric Structure of 2-Amino-5-bromobenzoic Acid. *Spectrochimica Acta A*, 2012, vol. 86, pp. 590–599. DOI: 10.1016/j.saa.2011.11.022
14. Kim D.G. Synthesis and Halocyclization of 2-Alkenylthioquinolines. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2008, vol. 44, pp. 1355–1358. DOI: 10.1007/s10593-009-0195-9
15. Kim D.G., Vershinina E. A. Synthesis of the Thiazolo[3,2-a]quinolinium System. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2010, vol. 46, pp. 773–774. DOI: 10.1007/s10593-010-0585-z
16. Bremond E., Kieffer J., Adamo C. A Reliable Method for Fitting TD-DFT Transitions to Experimental UV-visible Spectra. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2010, vol. 954, pp. 52–56. DOI: 10.1016/j.theochem.2010.04.038
17. Bremond E., Le Bahersc T., Riccid G., Ciofinia I., Adamo C. In Silico Assessment of the HPLC–UV Response Coefficients. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014, vol. 1040–1041, pp. 1–5. DOI: 10.1016/j.comptc.2014.03.028
18. Adamo C., Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 110, pp. 6158–6170. DOI: 10.1063/1.478522
19. Matveychuk Yu. V., Ilkaeva M.V., Krivtsov I.V., Bartashevich E.V. Comparative Analysis of Theoretical and Experimental UV-Spectra of 2- and 8-Thioquinoline. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, No. 2, pp. 45–55.
20. Emsley J. *The Elements (3rd ed.)*. Oxford, Oxford University Press, 1998. 300 p.
21. Granovsky A.A. *Firefly version 8*. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed 2 January 2016).
22. Andrienko G.A. *Chemcraft v.1.6*. Available at: <http://www.chemcraftprog.com/index.html> (accessed 2 January 2016).
23. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry (2nd Ed.)*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940, 1988. 750 p.

Received 12 January 2016

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ УФ-ВИД СПЕКТРОВ 2-АЛЛИЛ И 2-ЭТИЛТИОХИНОЛИНОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ю.В. Матвейчук¹, М.В. Илькаева^{1,2}, Е.А. Вершинина¹,
В.И. Баталов¹, Е.В. Барташевич¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

² Университет Овьедо, Овьедо, Испания

Комбинированный подход к анализу растворов 2-аллилтиохинолина и 2-этилтиохинолина выполнен на основе УФ-Вид спектроскопии. Рассмотрены экспериментальные и расчётные электронные спектры поглощения этих соединений в различных растворителях: ацетоне, бензоле, четырёххлористом углероде, дихлорметане, этаноле. Наблюдался отрицательный сольватохромный эффект. Результаты наших расчётов показали, что спектры разных конформеров 2-аллилтиохинолина отличаются более существенно, чем спектры конформеров 2-этилтиохинолина. Показано, что положение полосы поглощения λ_{\max} значимо не зависит от типа (аллильного или алкильного) заместителя при атоме серы.

Ключевые слова: электронные спектры поглощения, замещённые 2-тиохинолины, сольватохромный эффект, TD DFT расчёты.

Матвейчук Юрий Васильевич – кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры экологии и природопользования, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: diff@inbox.ru

Илькаева Марина Викторовна – аспирант, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, Университет Овьедо, Овьедо, Испания. 76. E-mail: UO247496@uniovi.es

Вершинина Евгения Анатольевна – инженер кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: Batalov87@gmail.com

Баталов Владимир Игоревич – инженер кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: Batalov87@gmail.com

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kbartash@yandex.ru

Поступила в редакцию 12 января 2016 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Combined approach to UV-Vis study of 2-allyl and 2-ethylthioquinolines in various solutions / Yu.V. Matveychuk M.V. Ilkaeva, E.A. Vershinina et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 34–40. DOI: 10.14529/chem160105

FOR CITATION

Matveychuk Yu.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A., Batalov V.I., Bartashevich E.V. Combined approach to UV-Vis study of 2-allyl and 2-ethylthioquinolines in various solutions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 34–40. DOI: 10.14529/chem160105

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF AROXY-TETRA-*P*-TOLYLANTIMONY (4-MeC₆H₄)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(*t*-Bu)-4

P.V. Andreev¹, andreev@phys.unn.ru

V.V. Sharutin², vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina², sharutinao@mail.ru

¹ Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russian Federation,

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Penta-*p*-tolylantimony interaction with 2,6-dibromo(4-*tert*-butyl)phenol has led to synthesis of the complex tetra-*p*-tolylantimony 2,6-dibromo(4-*tert*-butyl)phenoxide, whose structure has been established by X-ray diffraction. The antimony atom in the molecule (4-MeC₆H₄)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(*t*-Bu)-4 has distorted trigonal-bipyramidal coordination with the aroxy group in axial position. The bond Sb–O is 2.229(2) Å, the axial angle CSbO is 176.82(10)°.

Keywords: tetra-*p*-tolylantimony 2,6-dibromo(4-*tert*-butyl)phenoxide, synthesis, molecular structure, X-ray analysis.

Introduction

It is well known that in antimony derivatives of the general formula R₄SbX the coordination polyhedron of the central atom and the character of its bonding with the electronegative ligand X is determined by the nature of this ligand and the organic radicals R. In the vast majority of R₄SbX compounds the antimony atoms have trigonal-bipyramidal coordination in various degrees of distortion. Such compounds are of indisputable interest, as they make it possible to reveal the factors that determine the transition of SbC₄ fragment into the tetrahedral structure. The analysis of the published structural data for aroxy-tetra-phenylantimony Ph₄SbOAr has shown that the distortion of the central atom coordination polyhedron in them increases if in aroxy group there are electron-donating substituents [1–5].

In continuation of the study how the nature of phenol and aryl radicals at the antimony atom influences the geometric characteristics of aroxy-tetra-arylantimony molecules we have synthesized and established the structure of new aroxy-tetra-*p*-tolylantimony: (4-MeC₆H₄)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(*t*-Bu)-4 (**1**).

Experimental

Synthesis of tetra-*p*-tolylantimony 2,6-dibromo(4-*tert*-butyl)phenoxide (1**).** The mixture of 0.29 g (0.5 mmol) penta-*p*-tolylantimony, 0.15 g (0.5 mmol) 2,6-dibromo(4-*tert*-butyl)phenol and 5 mL toluene was allowed to stand for 24 h at room temperature, then it was reduced to 1 mL and cooled. The yield was 0.35 g (87 %) of colorless crystals **1** with m.p. 209 °C. IR spectrum (ν , cm⁻¹): 1592, 1299, 1251, 1212, 1189, 1061, 1015, 866, 830, 797, 729, 575, 553, 486. Found, %: C 57.38; H 5.07; Br 20.05. Calculated for C₃₈H₃₉OBr₂Sb, %: C 57.50; H 4.92; Br 20.18.

IR spectrum was recorded with the use of the IR spectrometer Bruker Tensor 27 in KBr pellet in the range 4000–400 cm⁻¹.

X-ray diffraction analysis of the complex **1** crystal was performed on the Bruker D8 QUEST automatic four-circle diffractometer (Mo K α -emission, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator). The data were collected and analyzed, the unit cell parameters were refined, and the absorption correction was applied using the SMART and SAINT-Plus programs [6]. All calculations for structure determination and refinement were performed using the SHELXL/PC programs [7,8]. The structure **1** was determined by the direct method and refined by the least-squares method in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms. The position of hydrogen atoms was refined according to riding model ($U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$). The main crystallographic data and refinement results for structure **1** are listed in Table 1, the geometric characteristics of the antimony atom coordination tetrahedron are given in Table 2.

Crystallographic data and the experimental and structure refinement parameters for compound 1

Parameter	Value
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₉ Br ₂ OSb
Formula weight	793.26
<i>T</i> , K	273(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> 1
<i>a</i> , Å	10.7287(17)
<i>b</i> , Å	13.0075(18)
<i>c</i> , Å	14.446(2)
α , deg	74.905(7)
β , deg	75.639(8)
γ , deg	66.692(7)
<i>V</i> , Å ³	1763.5(5)
<i>Z</i>	2
ρ (calcd.), g/cm ³	1.494
μ , mm ⁻¹	3.075
<i>F</i> (000)	792
Crystal size, mm	0.690 x 0.590 x 0.240
Range of refraction indices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Measured reflections	19747
Independent reflections	5586 (<i>R</i> _{int} = 0.0345)
Refinement variables	402
<i>GOOF</i>	1.031
<i>R</i> factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ =0.0337, <i>wR</i> ₁ =0.0808
<i>R</i> factors for all reflections	<i>R</i> ₁ =0.0498, <i>wR</i> ₁ =0.0870
Residual electron density (min/max), e/Å ³	0.882/-0.658

Table 2

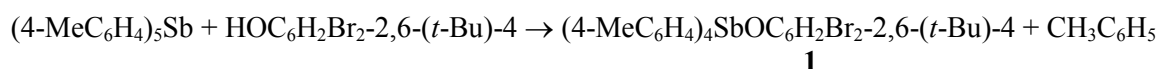
Selected bond lengths (*d*) and bond angles (ω) in the structure of compound 1

Bond	<i>d</i> , Å	Angle	ω , deg
Sb(1)–C(1)	2.114(3)	C(1)Sb(1)O(31)	176.82(10)
Sb(1)–C(11)	2.112(3)	C(11)Sb(1)C(1)	108.58(12)
Sb(1)–C(21)	2.111(3)	C(21)Sb(1)C(1)	126.19(12)
Sb(1)–C(31)	2.174(3)	C(1)Sb(1)C(31)	94.38(12)
Sb(1)–O(1)	2.229(2)	C(21)Sb(1)C(11)	123.25(12)
O(1)–C(41)	1.320(4)	C(1)Sb(1)O(1)	84.75(10)
		C(41)O(1)Sb(1)	126.96(19)

The full tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1048264; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Results and Discussion

Aroxy-tetra-*p*-tolylantimony **1** has been produced *via* dearylation of penta-*p*-tolylantimony by 2,6-dibromo(4-*tert*-butyl)phenol at mild conditions with 87 % yield:



Compound **1** was crystallized from the toluene solution directly in the process of concentration.

According to X-ray diffraction analysis, in **1** the antimony atom has a distorted trigonal-bipyramidal coordination, trigonality degree $\tau=0.84$ [9], with the oxygen atom of the aroxy group in axial position (Fig. 1).

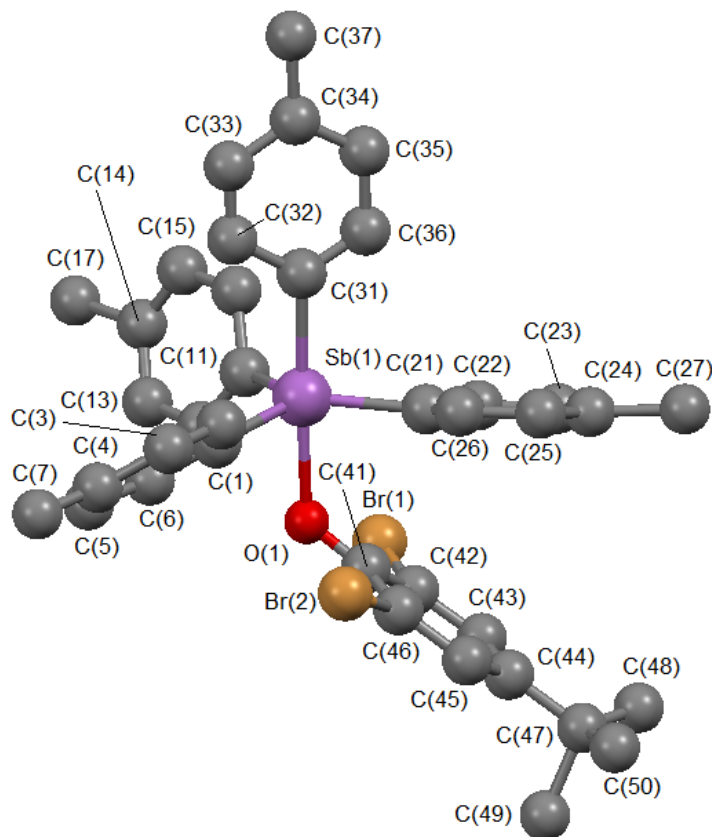


Fig. 1. The structure of compound 1

The atoms of the *tert*-butyl group C(48)–C(50) are disordered, they displace two positions with the ratio 0.62/0.38. The angle between the positions of the disordered fragment is equal to approximately 62° in relation to the bond C(44)–C(47). The axial angle OSbC equals 176.82(10)°, the sum of the angles CSbC in equatorial plane is equal to 358.0(3)°. The antimony atom deviates from the equatorial plane [C₃] towards the axial carbon atom for 0.172 Å, which causes departure of the angle values between axial and equatorial bonds from the theoretical value 90°. The angles OSbC_{eq} and C_{ax}SbC_{eq} change within the range 84.62(10)°–86.83(10)° and 93.46(12)°–96.35(12)°, respectively, the bonds Sb–C_{eq} coincide within the measurement accuracy and equal 2.111(3)–2.114(3) Å. The lengths Sb–C_{ax} [2.174(3) Å] are longer than equatorial ones, which is typical for trigonal-bipyramidal structures. The length Sb–O equals 2.229(2) Å, much higher than the sum of covalent radii of antimony and oxygen atoms (2.07 Å [10]).

All observed geometrical parameters for the molecule of compound 1 (decrease of the sum of equatorial angles, significant deviation of the antimony atom from the equatorial plane, approximation of the values for axial and equatorial bonds) point at the tendency of the antimony trigonal-bipyramidal coordination to transform into tetrahedral one [11].

It should be noted that unlike compound 1, tetraphenylantimony picrate (2) is an ionic compound.

Changing of the antimony atom coordination polyhedron in the series of tetraarylantimony aroxides can be explained by consideration of the Sb–O bond nature in respect to the phenolate anion basicity, which is determined by electron density redistribution in the aroxy group, depending on the substituent nature in it. The lower is the phenolate anion basicity, the less strong is the coordination bond Sb–O, and the structure of the compound Ar₄SbOAr' approaches ionic character to a greater extent. Three nitro groups in 2, with their negative inductive effect, contribute to stabilization of phenolate anion and decrease in its basicity, at that the group Ph₄Sb transforms into the stable tetrahedral cation.

Conclusions

To summarize, the distortion of trigonal-bipyramidal configuration of aroxy-tetraarylantimony compounds and the lengthening of the Sb–O bond are both determined by electron acceptor properties of the aroxy group, which strengthen with increasing number of electron acceptor substituents in the aromatic ring.

References

1. Sharutin V.V., Zhidkov V.V., Muslin D.V., Lyapina N.S., Fukin G.K., Zaharov L.N., Yanovskiy A.I., Struchkov Yu.T. [Aroxytetraarylantimony Compounds. Synthesis, Structure and Thermal Decomposition]. *Izvestiya AN SSSR. Ser. Khim.*, 1995, no. 5, pp. 958–963. (in Russ.)
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Pushilin M.A., Muslin D.V., Lyapina N.S., Zhidkov V.V., Bel'skij V.K. [Reactions of Pentaarylantimony with *Ortho*-substituted Phenols]. *Zhurn. obshch. himii*, 1997, vol. 67, iss. 9, pp. 1528–1530. (in Russ.)
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Vorob'eva E.B., Muslin D.V., Bel'skij V.K. Aroxytetraaryl antimony compounds. Synthesis, structure and thermolysis. *Russian Journal of General Chemistry*, 2000, vol. 70, no. 6, pp. 867–872.
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Platonova T.P., Pakusina A.P., Fukin G.K., Zakharov L.N. Synthesis and structure of 2-tert-butylphenoxytetraphenylantimony. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2001, vol. 27, no. 7, pp. 483–485.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Subacheva O.V., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Sergienko S.S. Synthesis and structure of (4-acetyl-3-hydroxyphenoxy)tetraphenylantimony. *Russian Journal of General Chemistry*, 2003, vol. 73, no. 3, pp. 350–353. DOI: 10.1023/A:1024993400389
6. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
7. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
8. Sheldrick G.M. A Short History of Shelx. *Acta Cryst. A*, 2008, vol. 64, pp. 112–122. DOI:10.1107/S0108767307043930
9. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Rijn J., Verschoor G.C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen–Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper(II) Perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1984, no. 7, pp. 1349–1356. DOI: 10.1039/DT9840001349.
10. 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. (in Russ.)
11. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnye struktury organicheskikh soedineniy sur'my* (V) [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012, 395 p.

Received 5 November 2015

УДК 546.865+547.53.024+547.563.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem160106

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРОКСИДА ТЕТРА-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ (4-MeC₆H₄)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(t-Bu)-4

П.В. Андреев¹, В.В. Шарутин², О.К. Шарутина²

¹ Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород,

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием пента-пара-толилсурьмы с 2,6-дибром(4-трет-бутил)фенолом в толуоле синтезирован 2,6-дибром(4-трет-бутил)феноксид тетра-пара-толилсурьмы, строение которого установлено методом РСА. Атом Sb в молекуле (4-MeC₆H₄)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(t-Bu)-4 имеет искаженную тригонально-бипирамидальную

координацию с ароксигруппой в аксиальном положении. Связь Sb–O равна 2.229(2) Å, аксиальный угол CSbO составляет 176.82(10)°.

Ключевые слова: 2,6-дибром(4-трет-бутил)феноксид тетра-пара-толилсурьмы, синтез, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Литература

1. Синтез, строение и термическое разложение арокситетрафенилстиборанов / В.В. Шарутин, В.В. Жидков, Д.В. Муслин и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1995. – № 5. – С. 958–963.
2. Реакции пентаарилсурьмы с орто-замещенными фенолами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67. – № 9. – С. 1528–1530.
3. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 931–936.
4. Синтез и строение 2-третбутилфенокситетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 7. – С. 518–520.
5. Синтез и строение 3-гидокси-4-ацетилфенокситетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 376–379.
6. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
7. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
8. Sheldrick, G.M. A Short History of Shelx / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. A. – 2008. – V. 64. – P. 112–122.
9. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen–Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – № 7. – P. 1349–1356.
10. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, вып. 12. – С. 3015–3037.
11. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.

Андреев Павел Валерьевич – аспирант, младший научный сотрудник НИЛ кафедры кристаллографии и экспериментальной физики. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23А. E-mail: andreev@phys.unn.ru.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, 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 аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Поступила в редакцию 5 ноября 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Andreev, P.V. Synthesis and structure of aroxy-tetra-p-tolylantimony (4-MeC₆H₄)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(t-Bu)-4 / P.V. Andreev, V.V. Sharutin, O.K. Sharutina // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 41–45. DOI: 10.14529/chem160106

FOR CITATION

Andreev P.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and structure of aroxy-tetra-p-tolylantimony (4-MeC₆H₄)₄SbOC₆H₂Br₂-2,6-(t-Bu)-4. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 41–45. DOI: 10.14529/chem160106

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF IODOTRIS(TRIPHENYLSTIBINE)SILVER [(Ph₃Sb)₃AgI]

V.V. Sharutin¹, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina¹, sharutinao@mail.ru

V.S. Senchurin¹, senvl@rambler.ru

A.N. Neudachina¹, neudachina.a@yandex.ru

P.V. Andreev², andreev@phys.unn.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russian Federation

Interaction of silver iodide with triphenylstibine in dimethyl sulfoxide has led to the neutral complex iodotris(triphenylstibine)silver (1), whose structure has been established by X-ray diffraction analysis. The silver atom has distorted tetrahedral coordination. The angles SbAgSb and SbAgI equal 106.501(13)°, 109.644(13)°, 111.099(13)° и 103.063(13)°, 111.594(14)°, 114.337(14)°, the bond lengths Ag–Sb and Ag–I equal 2.7291(4), 2.7326(4), 2.8087(4) и 2.7600(4) Å.

Keywords: iodotris(triphenylstibine)silver, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

Introduction

Synthesis and structure of molecular complexes of silver that contain the bonds Sb–Ag and Ag–Hal, obtained from silver halide and triphenylstibine in water-alcohol solution, are described in the literature [1–2]. In the present paper the interaction of silver iodide with triphenylstibine in dimethyl sulfoxide has been studied; the characteristic structural features of the obtained Sb-, I-containing silver complex have been investigated.

Experimental

Synthesis of iodotris(triphenylstibine)silver (1). The mixture of 0.529 g (1.50 mmol) triphenylstibine, 0.117 g (0.5 mmol) silver iodide and 10 mL dimethyl sulfoxide was stirred for 1 h at room temperature, the volume was reduced to 0.5 mL, then the mixture was cooled. The yield was 0.520 g (80%) of colorless crystals 1 with decomposition temperature 118 °C. Found, %: C 49.87; H 3.55. Calculated for C₅₄H₄₅Sb₃AgI, %: C 50.08; H 3.48.

X-ray diffraction analysis of the crystal **1** was performed on the Bruker D8 QUEST automatic four-circle diffractometer (Mo K_α-emission, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator). The data were collected and analyzed, the unit cell parameters were refined, and the absorption correction was applied using the SMART and SAINT-Plus programs [3]. All calculations for structure determination and refinement were performed using the SHELXL/PC programs [4,5]. The structure **1** was determined by the direct method and refined by the least-squares method in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms. The position of hydrogen atoms was refined according to the riding model (*U*_{iso}(H) = 1.2*U*_{eq}(C)). The main crystallographic data and refinement results for structure **1** are listed in Table 1, the geometric characteristics of the antimony atom coordination tetrahedron are given in Table 2.

Table 1
Crystallographic data and the experimental and structure refinement parameters for compound 1

Parameter	Value
Empirical formula	C ₅₄ H ₄₅ Sb ₃ AgI
Formula weight	1293.92
<i>T</i> , K	296(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	17.7497(6)

Table 1 (end)

Parameter	Value
b , Å	14.4787(4)
c , Å	19.6167(7)
α , deg	90.00
β , deg	98.2820(10)
γ , deg	90.00
V , Å ³	4988.8(3)
Z	4
ρ (calcd.), g/cm ³	1.723
μ , mm ⁻¹	2.646
$F(000)$	2488
Crystal size, mm	0.52 × 0.28 × 0.19
2 θ Range of data collection, deg	3.449 – 27.189
Range of refraction indices	$-22 \leq h \leq 22$, $-18 \leq k \leq 18$, $-25 \leq l \leq 25$
Measured reflections	82314
Independent reflections	11060 ($R_{int} = 0.0294$)
Refinement variables	533
$GOOF$	1.100
R factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0321$, $wR_1 = 0.0648$
R factors for all reflections	$R_1 = 0.0436$, $wR_1 = 0.0725$
Residual electron density (min/max), e/Å ³	0.824/–0.673

Table 2

Selected bond lengths and bond angles in the structure of compound 1

Bond	d , Å	Angle	ω , deg.
Sb(1)–C(1)	2.132(4)	C(1)Sb(1)C(11)	101.16(15)
Sb(1)–C(11)	2.131(4)	C(1)Sb(1)C(21)	97.96(16)
Sb(1)–C(21)	2.126(4)	C(11)Sb(1)C(21)	101.78(17)
Sb(2)–C(31)	2.128(4)	C(1)Sb(1)Ag(1)	122.48(10)
Sb(2)–C(41)	2.129(4)	C(11)Sb(1)Ag(1)	117.10(11)
Sb(2)–C(51)	1.140(4)	C(21)Sb(1)Ag(1)	112.92(12)
Sb(3)–C(61)	2.137(4)	Sb(1)Ag(1)I(1)	111.594(14)
Sb(3)–C(71)	2.143(4)	Sb(2)Ag(1)I(1)	114.337(14)
Sb(3)–C(81)	1.125(4)	Sb(3)Ag(1)I(1)	103.063(13)
Ag(1)–Sb(1)	2.7291(4)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	111.099(13)
Ag(1)–Sb(2)	2.7326(4)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	106.501(13)
Ag(1)–Sb(3)	2.8087(4)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	109.644(13)
Ag(1)–I(1)	2.7600(4)	C(31)Sb(2)Ag(1)	114.86(11)

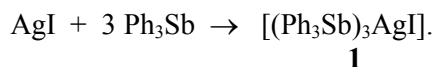
The full tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1440827; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Results and Discussion

It is known that mixing aqueous solutions of silver halides with the methanol solution of triphenylstibine (1:3 mol) leads to formation of colorless crystals of addition complexes with the general formula $[(Ph_3Sb)_3AgHal]$ (Hal = Cl, Br, I) [1]. The interaction of silver iodide with triphenylstibine in dimethyl sulfoxide, a strong n-donor solvent, has not been studied previously. The choice of the solvent is due to the fact that in the presence of two n-donor ligands in the reaction mixture, containing silver iodide, competition between them arises together with the possibility of complex formation, in which the coordination sphere of the metal atom would include one of them or both at once.

Химия элементоорганических соединений

We have established that at mixing silver iodide with triphenylstibine in dimethyl sulfoxide the solven molecules are not coordinated with the metal atom, so the sole product of the reaction is the molecular complex **1**:



The structure **1** is proven by the X-ray diffraction method. The silver atom in **1** has distorted tetrahedral coordination (Fig. 1).

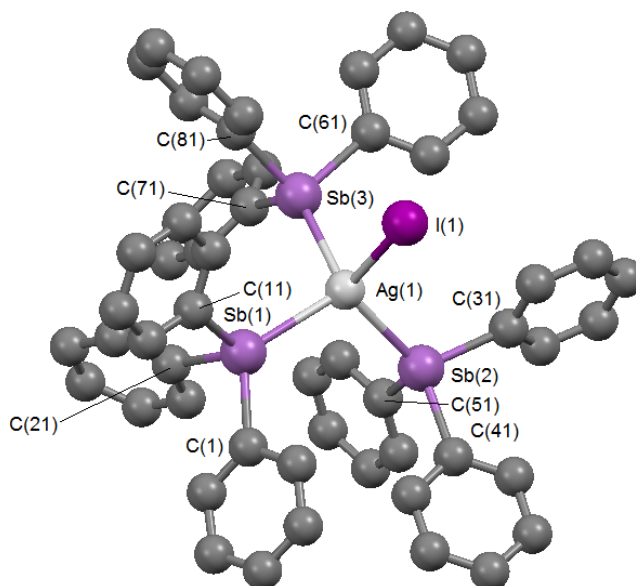


Fig. 1. The structure of compound **1**

The angles SbAgSb and SbAgI equal $106.501(13)^\circ$, $109.644(13)^\circ$, $111.099(13)^\circ$ and $103.063(13)^\circ$, $111.594(14)^\circ$, $114.337(14)^\circ$. The bond lengths Ag–Sb and Ag–I equal 2.7291(4), 2.7326(4), 2.8087(4) and 2.7600(4) Å, which exceed the sums of the covalent radii of atoms Ag, Sb (2.67 Å [6]) and Ag, I (2.58 Å [6]). Note that in a similar chlorine-containing complex $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgCl}$ the bond lengths Ag–Sb are smaller (2.720, 2.722, 2.764(4) Å) [1]. In the complex of silver iodide with morpholine $[\text{AgI}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]$, in which the coordination sphere is formed by nitrogen and three iodine atoms, the lengths Ag...I equal 2.824(6), 2.845(6) and 2.908(6) Å [7].

The atoms Sb(1,2,3) are tetracoordinated, at that the angles CSb(1)C ($97.96(16)^\circ$ – $101.78(17)^\circ$), CSb(2)C ($98.20(16)^\circ$ – $102.28(16)^\circ$), CSb(3)C ($97.22(16)^\circ$ – $99.70(15)^\circ$) are less than the ideal values, while CSb(1)Ag ($112.92(12)^\circ$ – $122.48(10)^\circ$), CSb(2)Ag ($114.18(11)^\circ$ – $124.41(12)^\circ$), CSb(3)Ag ($111.91(11)^\circ$ – $128.03(11)^\circ$) are greater than them. The lengths Sb–C (2.125(4)–2.143(4) Å) are smaller than in the molecule of free triphenylstibine (2.140(4)–2.168(4) Å) [8].

It is notable that the molecular and crystal structure of complex **1** was discussed previously in [1], but the experiment was carried out imperfectly.

Conclusions

Hence, the interaction of silver iodide with triphenylstibine in dimethyl sulfoxide solution leads to formation of iodotris(triphenylstibine)silver; dimethyl sulfoxide does not exhibit the properties of a ligand capable of coordination with the silver cation.

References

1. Effendy, Kildea J.D., White A.H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXVIII. Synthesis and Structural Systematics of Some 1 : 3 Adducts of Silver(I) Compounds with Triphenylstibine, $[(Ph_3Sb)_3AgX]$, X = Cl, I, SCN, NCS, CN, ONO_2 . *Aust. J. Chem.* 1997, vol. 50, no. 6, pp. 587–604. DOI: 10.1071/C96035.
2. Bowmaker G.A., Effendy, Silva E.N., White A.H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXXII† Synthesis, Spectroscopy and Structural Systematics of Some 1 : 2 Binuclear Complexes of Silver(I) Halides with Triphenylstibine, $[(Ph_3Sb)_2Ag(\mu-X)_2Ag(SbPh_3)_2]$, X = Cl, Br, I. *Aust. J. Chem.* 1997, vol. 50, no. 6, pp. 641–651. DOI: 10.1071/C96038.
3. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
4. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
5. Sheldrick G.M. A Short History of Shelx. *Acta Cryst.* 2008, vol. A64, no. 1, pp. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
6. 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. (in Russ.)
7. Ansell G. B. Crystal Structure of 1:1 Complex between Silver Iodide and Morpholine. *J. Chem. Soc., Perkin Trans., II.* 1976, no. 1, pp. 104–106. DOI: 10.1039/P29760000104.
8. Sobolev A.N., Romm I.P., Belskii V.K., Gur'yanova E.N. Structure Analysis of Triaryl Derivatives of the Group V Elements. Crystal and Molecular Structure of Tri-p-tolylantimony, $C_{21}H_{21}Sb$. *J. Organomet. Chem.*, 1979, vol. 179, no. 2, pp. 153–157. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)95217-3.

Received 12 December 2015

УДК 546.865+547.53.024+547.563.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem160107

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОДОТРИС(ТРИФЕНИЛСТИБИН)СЕРЕБРА $[(Ph_3Sb)_3AgI]$

В.В. Шарутин¹, О.К. Шарутина¹, В.С. Сенчури¹,
А.Н. Неудачина¹, П.В. Андреев²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,

² Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород

Взаимодействием иодида серебра с трифенилстибином в диметилсульфоксиде синтезирован нейтральный комплекс иодотрис(трифенилстибин)серебро (1), строение которого установлено методом РСА. Атом Ag имеет искаженную тетрагональную координацию. Углы SbAgSb и SbAgI составляют 106,501(13)°, 109,644(13)°, 111,099(13)° и 103,063(13)°, 111,594(14)°, 114,337(14)°, длины связей Ag–Sb и Ag–I равны 2,7291(4); 2,7326(4); 2,8087(4) и 2,7600(4) Å.

Ключевые слова: иодотрис(трифенилстибин)серебро, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Литература

1. Effendy. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXVIII. Synthesis and Structural Systematics of Some 1 : 3 Adducts of Silver(I) Compounds with Triphenylstibine, $[(Ph_3Sb)_3AgX]$, X = Cl, I, SCN, NCS, CN, ONO_2 / Effendy, J.D. Kildea, A.H. White // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50, № 6. – P. 587–604.

Химия элементоорганических соединений

2. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXXII† Synthesis, Spectroscopy and Structural Systematics of Some 1 : 2 Binuclear Complexes of Silver(I) Halides with Triphenylstibine, $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Ag}(\mu\text{-X})_2\text{Ag}(\text{SbPh}_3)_2]$, X = Cl, Br, I / G.A. Bowmaker, Effendy, E.N. Silva et al. // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50, № 6. – P. 641–651.

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

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

5. Sheldrick, G.M. A Short History of Shelx / G.M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – V. A64, № 1. – P. 112–122.

6. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорган. химии.* – 1991. – Т. 36, вып. 12. – С. 3015–3037.

7. Ansell, G.B. Crystal Structure of 1:1 Complex between Silver Iodide and Morpholine / G.B. Ansell // *J. Chem. Soc., Perkin Trans., II.* – 1976. – № 1. – P. 104–106.

8. Structure Analysis of Triaryl Derivatives of the Group V Elements. Crystal and Molecular Structure of Tri-*p*-tolylantimony, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Sb}$ / A.N. Sobolev, I.P. Romm, V.K. Belskii et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 179, № 2. – P. 153–157.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, 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 аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Сенчурин Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru

Неудачина Анастасия Николаевна – студент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: neudachina.a@yandex.ru

Андреев Павел Валерьевич – аспирант, младший научный сотрудник НИЛ кафедры кристаллографии и экспериментальной физики. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23А. E-mail: andreev@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 12 декабря 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Synthesis and structure of iodotris-(triphenylstibine)silver $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgI}]$ / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 46–50. DOI: 10.14529/chem160107

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N., Andreev P.V. Synthesis and structure of iodotris(triphenylstibine)silver $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgI}]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2016, vol. 8, no. 1, pp. 46–50. DOI: 10.14529/chem160107

DECOMPOSITION OF TRIPHENYLBISMUTH DICROTONATE IN LIGHT IN THE PRESENCE OF 2-METHYL-2-NITROSOPROPANE

A.V. Gushchin¹, gushchin@chem.unn.ru

O.S. Kalistratova¹, olga.kalistratova@yandex.ru

A.I. Maleeva¹, AlevtinaMaleeva@mail.ru

V.A. Kuropatov², viach@iomc.ras.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russian Federation

² G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhni Novgorod, Russian Federation

Triphenylbismuth dicrotonate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ in benzene solution in the presence of 2-methyl-2-nitrosopropane decomposes in light. The phenyl radicals formed as the result of $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ decomposition are confirmed by the spin-trapping method; they can initiate the methylmethacrylate polymerization at room temperature. In the absence of light the decomposition has not been observed.

Keywords: electron paramagnetic resonance, triphenylbismuth dicrotonate, 2-methyl-2-nitrosopropane.

Introduction

Previously, polymethylmethacrylate (PMMA) with addition of various Bi(V) organometallic compounds was obtained with the use of radical polymerization in the presence of initiators [1, 2]. It was established that Bi(V) acrylates accelerated the polymerization reaction. It was suggested that the acceleration was caused by decomposition of organometallic compounds on exposure to diffused light, as the polymerization slowed in the dark. The character of the process was not studied. When various diacyl derivatives of triphenylbismuth were used, no significant change in polymerization rate or molar mass was observed, indicating the predominant role of the $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{V})$ fragment. Besides, the previous study of the photo-induced cation polymerization of oxiranes and vinyl monomers was carried out with triaryl(1-pyrenyl)bismuth salts as initiators [3, 4]. When such compounds were irradiated by visible light, the homolysis of Bi–C(pyrene) bond occurred with the formation of pyrenyl radical and cation radical of triaryl bismuth, which subsequently initiated polymerization. It is also known that organometallic compounds of bismuth(III) can cause the controlled living radical polymerization [5, 6].

In this connection it seems interesting to study decomposition of Bi(V) compounds by the example of triphenylbismuth dicrotonate (TPBDCr) in diffused light by the spin-trapping method, as well as formation of metal-containing PMMA, with the use of this compound in the role of initiator. The structure of TPBDCr and other acyl derivatives of triphenylbismuth has recently been described in the literature [7, 8].

Experimental

Purification of solvents and reagents. Benzene, Et_2O and THF were dried over anhydrous calcium chloride, then distilled and kept over sodium wire. Chloroform was dried over anhydrous calcium chloride and distilled. Petroleum spirit was used without previous purification. Anhydrous BiCl_3 was purified by sublimation (350 °C, 0.5 torr).

Synthesis of Ph_3Bi . Triphenylbismuth was synthesized according to conventional procedure [9] from BiCl_3 and PhMgBr with the use of the benzene and THF (1:2) mixture as the solvent.

Synthesis of $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$. The synthesis of triphenylbismuth dicrotonate was carried out according to conventional procedure [10] by the oxidative addition reaction at room temperature in Et_2O from triphenylbismuth, crotonic acid and *tert*-butylhydroperoxide (reagent ratio 1:2:1). The product was purified by recrystallization from the medium petroleum spirit – chloroform (4:1). The yield of the purified reaction product equaled 73 %, melting point 153 °C.

Химия элементоорганических соединений

Synthesis of 2-methyl-2-nitrosopropane (MNP). MNP was synthesized by oxidation of *tert*-butylamine by 20 % aqueous solution of hydrogen peroxide in the presence of sodium tungstate as a catalyst [11].

Polymerization of MMA in the presence of TPBDCr. Solutions of TPBDCr (1–5 % m/m) were prepared in methylmethacrylate (MMA) without an initiator. The polymerization was carried out in degassed vacuumed ampoules both in diffused light and in the dark at temperature 19–24 °C.

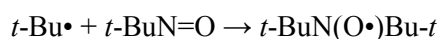
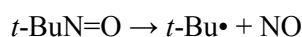
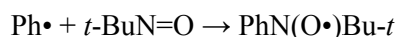
Photodecomposition of TPBDCr in the presence of MNP. The solutions for investigation of TPBDCr decomposition in diffused light were prepared as follows: in one elbow of H-ampoule for EPR a sample of MNP (0.2 mol/L) was placed, while the other elbow was filled by the benzene solution of TPBDCr. The ampoule was degassed, sealed, and after mixing the EPR spectrum was registered.

EPR spectra were registered on the Bruker ER200D-SRC apparatus with the operating frequency 9.5 GHz in degassed tubes.

Results and Discussion

We have investigated the decomposition of triphenylbismuth dicrotonate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ in benzene in the presence of MNP by EPR method. The choice of the solvent is due to its low activity in radical reactions at the chosen conditions. The concentrations of TPBDCr and MNP are 0.2 mol/L, the reaction has been carried out in light in a sealed and degassed ampoule.

The reaction has resulted in addition compounds of phenyl radicals formed by decomposition of triphenylbismuth dicrotonate, with the spin trap $\text{PhN}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$, as well as in di-*tert*-butylnitroxyl radicals $t\text{-BuN}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$ formed by decomposition of the spin trap itself, according to the following scheme:



The EPR spectrum of triphenylbismuth dicrotonate in benzene (with MNP as the spin trap) is shown in Fig. 1.

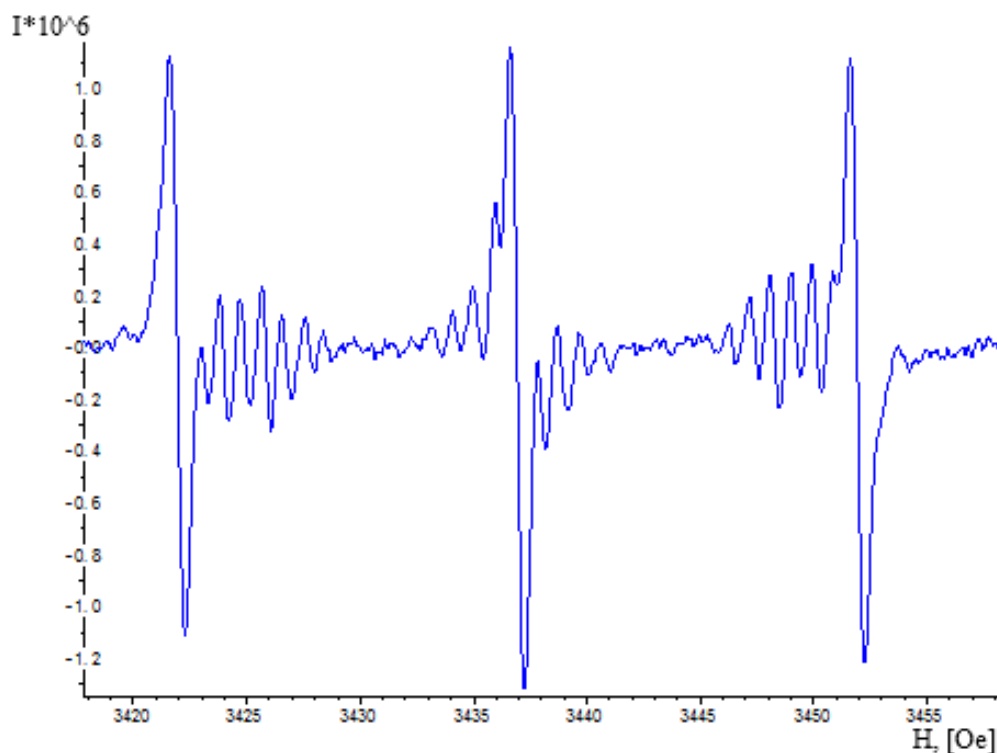


Fig. 1. The EPR spectrum of triphenylbismuth dicrotonate in benzene, the spin trap is MNP

For the addition compound $\text{PhN}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$ the values of hyperfine interaction constants have been determined: $a_{\text{N}} = 12.3$ Oe, $a_{\text{H1}} = 1.8$ Oe, $a_{\text{H2}} = 0.85$ Oe, $g = 2.0056$, which are in agreement with the literature data for the addition compound generated in benzene by photolysis of Ph_3Bi ($a_{\text{N}} = 12.0$ Oe, $a_{\text{H1}} = 1.8$ Oe, $a_{\text{H2}} = 1.0$ Oe), Ph_3Sb ($a_{\text{N}} = 11.9$ Oe, $a_{\text{H1}} = 1.8$ Oe, $a_{\text{H2}} = 0.9$ Oe), Ph_3As ($a_{\text{N}} = 11.8$ Oe, $a_{\text{H1}} = 1.8$ Oe, $a_{\text{H2}} = 0.9$ Oe) [12], as well as with the data obtained for other sources of phenyl radical in benzene ($a_{\text{N}} = 12.3$ Oe, $a_{\text{H1}} = 2.0$ Oe, $a_{\text{H2}} = 0.9$ Oe) [13]. For the addition compound $t\text{-BuN}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$ the values $a_{\text{N}} = 15.4$ Oe, $g = 2.0061$, which are also in agreement with the literature data for the corresponding addition compound generated in benzene by decomposition of α -isopropylazide ($a_{\text{N}} = 15.4$ Oe, $g = 2.0061$) [14] and by photolysis of 2-methyl-2-nitrosopropane ($a_{\text{N}} = 15.4$ Oe, $g = 2.0057$) [15].

Formation of phenyl radicals can also be confirmed by thermodynamic and X-ray diffraction data. It is known that the dissociation energy of the Bi–C(Ph) bond equals 46.2 kcal/mol for triphenylbismuth [16], while the dissociation energy of the Bi–O bond equals 80.6 kcal/mol for bismuth monoxide [17]. The X-ray diffraction analysis points at the bidentate character of acyl ligands binding with a bismuth atom; though the bond length of Bi–O is somewhat greater, the breaking occurs to the Bi–C bonds [5].

The fact of free radical formation was used by us to obtain PMMA. The polymerization of MMA, with various content of dissolved TPBDCr as an initiator, was carried out in diffused light at room temperature. Formation of the solid block was observed in less than 20 h. After storage of the ampoule for 30 days the obtained samples were yellow and opaque, practically insoluble in organic solvents, which indicated additional linking of macromolecules. Low solubility significantly hampered the subsequent analysis of such polymers. It is necessary to emphasize that storage of TPBDCr in methymethacrylate at similar conditions, but in the absence of light, did not lead to polymerization. Solidification of the solution was not observed even in 2 weeks. At present the study is on for production of transparent polymer samples, containing triphenylbismuth diacylates, at similar conditions.

Conclusions

1. Decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in diffused light in benzene solution in the presence of 2-methyl-2-nitrosopropane leads to formation of phenyl radicals that are registered in the form of the addition compound $\text{PhN}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$.

2. Polymerization of methymethacrylate with addition of triphenylbismuth dicrotonate (1–5 % m/m) as a radical initiator is carried out in diffused light at room temperature with formation of yellow-colored opaque polymethymethacrylate blocks that are insoluble in organic solvents. In the absence of light the polymerization does not occur.

The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Agreement No. 14-03-31625 mol_a).

References

1. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Kuznetsova J.L., Morugova V.A. [Triphenylbismuth and Triphenylantimony Diacrylates in the Synthesis of Metal-containing Polymethymethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2004, vol. 1, no. 4, pp. 86–94. (in Russ.)
2. Gushchin A.V., Shashkin D.V., Shcherbakova T.S., Somov N.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Rykalin V.I., Dodonov V.A. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Acrylate and its Insertion into Polymethymethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2010, vol. 6, pp. 68–72. (in Russ.)
3. Matano Y., Shinokura T., Yoshikawa O., Imahori H. Triaryl(1-pyrenyl)bismuthonium Salts: Efficient Photoinitiators for Cationic Polymerization of Oxiranes and a Vinyl Ether. *Org. Lett.*, 2008, vol. 10, no. 11, pp. 2167–2170. DOI: 10.1021/ol8005453.
4. Matano Y. Pentavalent Organobismuth Reagents in Organic Synthesis: Alkylation, Alcohol Oxidation and Cationic Photopolymerization. *Top. Curr. Chem.*, 2012, vol. 311, pp. 19–44. DOI: 10.1007/128_2011_167.

5. Yamago S. Development of Organotellurium-Mediated and Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization Reactions. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, vol. 44, pp. 1–12. DOI: 10.1002/pola.21154.
6. Yamago S. Precision Polymer Synthesis by Degenerative Transfer Controlled/Living Radical Polymerization Using Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Chain-Transfer Agents. *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, no. 11, pp. 5051–5068. DOI: 10.1021/cr9001269.
7. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Bis(but-2-enoato-κO)triphenylbismuth(V). *Acta Crystal. Section E*, 2013, vol. 69, no. 6, pp. m333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
8. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of Aryl Bismuth Compounds]. *Butlerov Communications*, 2004, vol. 5, no. 1, pp. 16–25.
9. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyanskii N.N. *Metody elementoorganicheskoi khimii. Sur'ma, vismut* [Methods of Organometallic Chemistry. Antimony, Bismuth]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 483 p.
10. Suzuki H. *Organobismuth chemistry*. Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, Elsevier, 2001. 619 p.
11. Smith R.J., Ragni R.M. Reaction of Di-tert-butyl nitroxide with Methyl Trifluoromethanesulfonate. Unexpected Formation of N-tert-butylhydroxylamine Radical Cation in Trifluoromethanesulfonic acid. *J. Org. Chem.*, 1981, vol. 46, no. 21, pp. 4307–4309. DOI: 10.1021/jo00334a048.
12. Xu G., Zhou J., Tang Y. Application of Spin Trapping Technique in Photolysis of Compounds Ph₃M (M = N, P, As, S, Bi). *Wuli Huaxue Xuebao*, 1985, vol. 1, no. 1, pp. 6–11. DOI: 10.3866/PKU.WHXB19850102.
13. Zubarev V.E., Belevsky V.N., Bugaenko L.T. [Use of Spin Traps to Study the Mechanism of Radical Processes]. *Russian Chemical Reviews*, 1979, vol. XLVIII, no. 8, pp. 1361–1392. DOI: 10.1070/RC1979v048n08ABEH002407. (in Russ.)
14. Cook M.D., Ng L.L., Roberts B.P. Spin-trapping of Alpha-azidoalkyl Radicals. *Tetrahedron Lett.*, 1983, no. 24, pp. 3761–3764. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)94528-3.
15. Joshi A., Yang G. Spin Trapping of Radicals Generated in the UV Photolysis of Alkyl Disulfides. *J. Org. Chem.*, 1981, vol. 46, no. 18, pp. 3736–3738. DOI: 10.1021/jo00331a035.
16. Freedman L.D., Doak G.O. Preparation, Reactions, and Physical Properties of Organobismuth Compounds. *Chem. Rev.*, 1982, vol. 82, pp. 15–57. DOI: 10.1021/cr00047a002.
17. Luo Y. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRS Press, 2007. 1687 p.

Received 12 November 2015

УДК 547.1'13 + 547.024

DOI: 10.14529/chem160108

РАСПАД ДИКРОТОНАТА ТРИФЕНИЛВИСМУТА НА СВЕТУ В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛ-2-НИТРОЗОПРОПАНА

А.В. Гуцин¹, О.С. Калистратова¹, А.И. Малеева¹, В.А. Куропатов²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

² Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, г. Нижний Новгород

Дикротонат трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CCH=CHCH₃)₂ в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана на свету распадается в бензоле. Образующиеся в результате распада Ph₃Bi(O₂CCH=CHCH₃)₂ фенильные радикалы подтверждены методом спиновых

ловушек и способны инициировать полимеризацию метилметакрилата при комнатной температуре. В отсутствие света распада не наблюдается.

Ключевые слова: ЭПР, дикротонат трифенилвисмута, 2-метил-2-нитропропан.

Литература

1. Диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы в синтезе металлсодержащего полиметилметакрилата / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Ю.Л. Кузнецова и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. «Химия». – 2004. – Т. 1, № 4. – С. 86–94.
2. Синтез и строение акрилата тетрафенилсурьмы и введение его в полиметилметакрилат / А.В. Гущин, Д.В. Шашкин, Т.С. Щербакова и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. «Химия». – 2010. – Т. 6. – С. 68–72.
3. Triaryl(1-pyrenyl)bismuthonium Salts: Efficient Photoinitiators for Cationic Polymerization of Oxiranes and a Vinyl Ether / Y. Matano, T. Shinokura, O. Yoshikawa et al. // Org. Lett. – 2008. – V. 10, № 11. – P. 2167–2170.
4. Matano, Y. Pentavalent Organobismuth Reagents in Organic Synthesis: Alkylation, Alcohol Oxidation and Cationic Photopolymerization / Y. Matano // Top. Curr. Chem. – 2012. – V. 311. – P. 19–44.
5. Yamago, S. Development of Organotellurium-Mediated and Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization Reactions / S. Yamago // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2006. – V. 44. – P. 1–12.
6. Yamago, S. Precision Polymer Synthesis by Degenerative Transfer Controlled/Living Radical Polymerization Using Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Chain-Transfer Agents / S. Yamago // Chem. Rev. – 2009. – V. 109, № 11. – P. 5051–5068.
7. Bis(but-2-enoato-κO)triphenylbismuth(V) / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // Acta Crystal. Section E. – 2013. – V. 69, № 6. – P. m333.
8. Шарутин, В.В. Синтез и строение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина // Бултеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 16–25.
9. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
10. Suzuki, H. Organobismuth Chemistry / H. Suzuki. – Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, Elsevier, 2001. – 619 p.
11. Smith, R.J. Reaction of Di-tert-butyl nitroxide with Methyl Trifluoromethanesulfonate. Unexpected Formation of N-Tert-butylhydroxylamine Radical Cation in Trifluoromethanesulfonic Acid / R.J. Smith, R.M. Ragni // J. Org. Chem. – 1981. – V. 46, № 21. – P. 4307–4309. DOI: 10.1021/jo00334a048.
12. Xu, G. Application of Spin Trapping Technique in Photolysis of Compounds Ph₃M (M = N, P, As, Sb, Bi) / G. Xu, J. Zhou, Y. Tang // Wuli Huaxue Xuebao. – 1985. – V. 1, № 1. – P. 6–11. DOI: 10.3866/PKU.WHXB19850102.
13. Зубарев, В.Е. Применение спиновых ловушек для исследования механизма радикальных процессов / В.Е. Зубарев, В.Н. Белевский, Л.Т. Бугаенко // Успехи химии. – 1979. – Т. XLVIII. – № 8. – С. 1361–1392. DOI: 10.1070/RC1979v048n08ABEH002407.
14. Cook, M.D. Spin-trapping of Alpha-azidoalkyl Radicals / M.D. Cook, L.L. Ng, B.P. Roberts // Tetrahedron Lett. – 1983. – № 24. – P. 3761–3764. DOI:10.1016/S0040-4039(00)94528-3.
15. Joshi, A. Spin Trapping of Radicals Generated in the UV Photolysis of Alkyl Disulfides / A. Joshi, G. Yang // J. Org. Chem. – 1981. – V. 46, № 18. – P. 3736–3738. DOI:10.1021/jo00331a035.
16. Freedman, L.D. Preparation, Reactions, and Physical Properties of Organobismuth Compounds / L.D. Freedman, G.O. Doak // Chem. Rev. – 1982. – V. 82. – P. 15–57.
17. Luo, Y. Comprehensive handbook of chemical bond energies / Y. Luo. – CRS Press, 2007. – 1687 p.

Химия элементоорганических соединений

Гущин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: gushchin@chem.unn.ru

Калистратова Ольга Сергеевна – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: olga.kalistratova@yandex.ru

Малеева Алевтина Игоревна – аспирант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: Alevtinamaleeva@mail.ru

Куропатов Вячеслав Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева. 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: viach@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 12 ноября 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in light in the presence of 2-methyl-2-nitrosopropane / A.V. Gushchin, O.S. Kalistratova, A.I. Maleeva, V.A. Kuropatov // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 51–56. DOI: 10.14529/chem160108

FOR CITATION

Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Maleeva A.I., Kuropatov V.A. Decomposition of Triphenylbismuth Dicrotonate in Light in the Presence of 2-Methyl-2-nitrosopropane. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 51–56. DOI: 10.14529/chem160108

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BIS(4-BROMOPHENOXY)TRIPHENYLANTIMONY

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of triphenylantimony with 4-bromophenol in the presence of *tert*-butylhydroperoxide in ether has led to the synthesis of *bis*(4-bromophenoxy)triphenylantimony, whose structure has been established by X-ray diffraction analysis. The antimony atom has distorted trigonal-bipyramidal coordination with aryloxy groups in axial positions. The bond lengths equal: 2.094(4), 2.108(5), 2.109(5) Å for Sb–C; 2.062(4) and 2.066(3) Å for Sb–O. The axial angle OSbO equals 172.41(1)°.

Keywords: *bis*(4-bromophenoxy)triphenylantimony, synthesis, molecular structure, X-ray analysis.

Introduction

It is known that reactions of triarylantimony with phenols in the presence of hydrogen peroxide lead to formation of triarylantimony diaroxyde [1, 2]. Oxidative addition reactions with the participation of phenols and some other oxidizing agent were not studied previously. In the present paper *bis*(4-bromophenoxy)triphenylantimony (**1**) has been obtained by way of the oxidative addition reaction with the use of *tert*-butylhydroperoxide as the oxidizing agent; its molecular and crystal structure has been investigated.

Experimental

Synthesis of *bis*(4-bromophenoxy)triphenylantimony (1**).** The mixture of 0.353 g (1.00 mmol) triphenylantimony, 0.346 g (2.00 mmol) 4-bromophenol and 0.128 g 70% aqueous solution of *tert*-butylhydroperoxide (1.00 mmol) in 10 mL ether was kept at room temperature for 24 h. The crystals formed were recrystallized from toluene. The yield was 0.391 g (85%) of compound **1** with m.p. 148 °C. IR spectrum (ν , cm^{-1}): 1577, 1484, 1436, 1278, 1243, 1166, 1098, 1071, 1023, 998, 845, 830, 745, 731, 693, 643, 625, 519, 482, 461. Found, %: C 51.53, H 3.65, Br 22.59. Calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Sb}$, %: C 51.65, H 3.30, Br 22.95.

IR spectrum of compound **1** was recorded by the Bruker Tensor 27 IR spectrometer in paraffin oil between KBr pellets in the range 4000–400 cm^{-1} .

X-ray diffraction analysis of the crystal **1** was performed on the Bruker D8 QUEST automatic four-circle diffractometer (Mo K_{α} -emission, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator). The data were collected and analyzed, the unit cell parameters were refined, and the absorption correction was applied using the SMART and SAINT-Plus programs [3]. All calculations for structure determination and refinement were performed using the SHELXL/PC programs [4]. The structures were determined by the direct method and refined by the least-squares method in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms. The position of hydrogen atoms was refined according to the riding model ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$). The main crystallographic data and refinement results for structure **1** are listed in Table 1, the geometric characteristics of the antimony atom coordination polyhedron are given in Table 2.

Table 1
Crystallographic data and the experimental and structure refinement parameters for compound 1

Parameter	Value
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Sb}$
Formula weight	697.05
T , K	296(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$

Parameter	Value
<i>a</i> , Å	15.5926(8)
<i>b</i> , Å	9.1094(4)
<i>c</i> , Å	20.5019(10)
α , deg	90.00
β , deg	111.894(2)
γ , deg	90.00
<i>V</i> , Å ³	2702.0(2)
<i>Z</i>	4
ρ (calcd.), g/cm ³	1.713
μ , mm ⁻¹	4.004
<i>F</i> (000)	1360.0
Crystal size, mm	0.29 × 0.28 × 0.05
2 θ Range of data collection, deg	6.08 – 52.78°
Range of refraction indices	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Measured reflections	36895
Independent reflections	0.0920
<i>R</i> _{int}	5523
Refinement variables	316
<i>GOOF</i>	1.045
<i>R</i> factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0.0484, <i>wR</i> ₂ = 0.1019
<i>R</i> factors for all reflections	<i>R</i> ₁ = 0.0839, <i>wR</i> ₂ = 0.1177
Residual electron density (min/max), e/Å ³	0.92/-0.66

Table 2

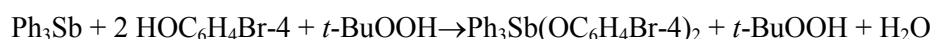
Selected bond lengths and bond angles in the structure of compound 1

Bond	<i>d</i> , Å	Angle	ω , deg
Sb(1)–O(1)	2.062(4)	O(1)Sb(1)O(2)	172.41(15)
Sb(1)–O(2)	2.066(4)	O(1)Sb(1)C(1)	94.96(19)
Sb(1)–C(1)	2.109(5)	O(1)Sb(1)C(11)	82.85(17)
Sb(1)–C(11)	2.108(5)	O(2)Sb(1)C(11)	90.24(17)
Sb(1)–C(21)	2.094(5)	O(2)Sb(1)C(21)	87.78(18)
Br(1)–C(34)	1.907(6)	C(11)Sb(1)C(1)	122.9(2)
Br(2)–C(44)	1.903(6)	C(21)Sb(1)C(1)	112.4(2)
O(1)–C(31)	1.355(6)	C(21)Sb(1)C(11)	124.7(2)
O(2)–C(41)	1.341(6)	C(31)O(1)Sb(1)	135.1(3)

The full tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1043441; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Results and Discussion

Compound **1** has been obtained from triphenylantimony and 4-bromophenol in the presence of *tert*-butylhydroperoxide (mole ratio 1:2:1, respectively) in ether (20 °C, 18 h).



In order to get monocrystals that are suitable for X-ray structure investigation, compound **1** has been recrystallized from toluene.

According to X-ray diffraction analysis data, the antimony atom in **1** has distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of phenolate ligands in axial positions (Fig. 1).

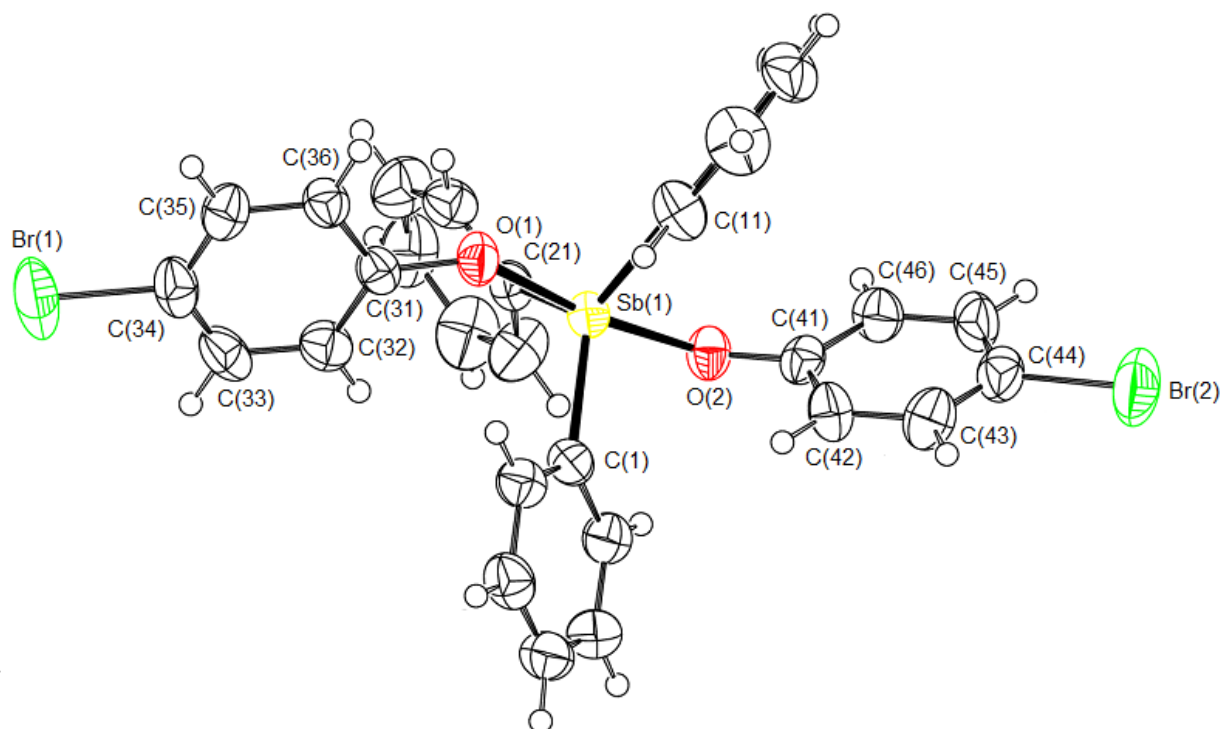


Fig. 1. The structure of compound 1

The axial angle OSbO equals $172.41(15)^\circ$. Three equatorial phenyl groups exist in the least sterically hindered propeller twist conformation. The antimony atom deviates from the equatorial plane [C_3] by 0.007 \AA . The sum of angles CSbC in the equatorial plane equal 360° , at that the values of individual equatorial angles ($112.4(2)^\circ$, $122.9(2)^\circ$, and $124.7(2)^\circ$) differ noticeably. The planes of aryloxy groups [$C(31)–C(36)$] and [$C(41)–C(46)$] make angles 81.45° and 53.22° with the equatorial plane [C_3], respectively.

The bond lengths Sb–C(1,11,21) equal $2.109(5)$, $2.108(5)$, $2.094(5) \text{ \AA}$; they approach the observed values of the equatorial bonds in the *bis*(2,4,6-tribromophenoxy)triphenylantimony molecule ($2.095(6)$, $2.105(4)$, $2.106(4) \text{ \AA}$ [1]). The lengths Sb–O(1,2) ($2.062(4)$ and $2.066(4) \text{ \AA}$) are less than the similar bonds in *bis*(2,4,6-tribromophenoxy)triphenylantimony ($2.091(6)$, $2.099(4) \text{ \AA}$ [1]), but more than those in *bis*(phenoxy)triphenylantimony ($2.046(6)$, $2.056(4) \text{ \AA}$ [5]). Note that the sum of the covalent radii of the O and Sb atoms comprises 2.07 \AA [6]. The distances O(1)–C(31) and O(2)–C(41) in **1** equal $1.355(6)$ and $1.341(5) \text{ \AA}$. In the *bis*(phenoxy)triphenylantimony and *bis*(2,4,6-tribromophenoxy)triphenylantimony molecules the similar bonds measure $1.353(2)$, $1.336(2) \text{ \AA}$ and $1.333(5)$, $1.334(5) \text{ \AA}$, respectively.

Conclusions

Hence, the distortion of trigonal-bipyramidal coordination of the central atom in molecule **1** manifests itself in the noticeable deviation of axial and equatorial angles from their theoretical values, which is probably caused not by existence of intramolecular interactions, but by peculiarities of crystal arrangement. In the series of compounds *bis*(phenoxy)triphenylantimony, *bis*(4-bromophenoxy)triphenylantimony, *bis*(2,4,6-tribromophenoxy)triphenylantimony the lengthening of the Sb–O bonds is observed, at that the expected regular shortening of the Sb–O bonds does not occur.

References

1. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Pushilin M.A., Subacheva O.V., Bukvetskii B.V., Popov D.Yu. Synthesis and Structure of Bis(2,4,6-Tribromophenoxy)triphenylantimony. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 6, pp. 380–383.
2. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Synthesis and structure of tris(4-*N,N*-dimethylaminophenyl) antimony(V) dicarboxylates and diaxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 7, pp. 1064–1070. DOI: 10.1134/S0036023611070254.
3. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
4. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
5. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Subacheva O.V., Sharutina O. K., Gerasimenko A. V. Synthesis and Structure of Diphenoxytriphenylantimony. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 6, pp. 390–394.
6. Batsanov S.S. [Atomic Radii of the Elements]. *Zhurn. Neorgan. Khimii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 12 December 2015

УДК 546.865+547.53.024+547.563.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem160109

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(4-БРОМФЕНОКСИ)ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием трифенилсурьмы с 4-бромфенолом в присутствии трет-бутилгидропероксида в эфире синтезирована бис(4-бромфенокси)трифенилсурьма, строение которой установлено методом РСА. Атом Sb имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с ароксигруппами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C 2.094(4), 2.108(5), 2.109(5); Sb–O 2.062(4) и 2.066(3) Å. Аксиальный угол OSbO составляет 172.41(1)°.

Ключевые слова: бис(4-бромфенокси)трифенилсурьма, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Литература

1. Синтез и строение бис(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, М.А. Пушилилин и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 6. – С. 408–411.
2. Синтез и строение дикарбоксилатов и диароксидов трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы(V) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1129–1135.
3. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
4. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
5. Синтез и строение дифенокситрифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.В. Субачева и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 6. – С. 418–422.
6. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, 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 аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Поступила в редакцию 12 декабря 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Sharutin, V.V. Synthesis and structure of *bis(4-bromophenoxy)triphenylantimony* / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 57–61. DOI: 10.14529/chem160109

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Bis(4-Bromophenoxy)Triphenylantimony*. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 57–61. DOI: 10.14529/chem160109

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ХЛОРИДА ИТТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОНА (ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ)

И.П. Анненкова, Е.П. Юдина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Представлены результаты исследования продуктов гидротермального синтеза кислородсодержащих соединений иттрия из хлоридов иттрия в присутствии комплексообразователя – лимонной кислоты. Методом сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции было зафиксировано образование пористых сферических фрагментов, имеющих аморфную структуру.

Ключевые слова: хлорид иттрия, гидротермальный синтез, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В настоящее время мировой рынок соединений, полученных на основе редкоземельных элементов, активно развивается и расширяется. Соединения иттрия, отдельно и в комплексе с другими редкоземельными элементами, всё более активно начинают применяться при получении нанокерамики, люминофоров, сверхпроводников, катализаторов. Высокое качество этих материалов обеспечивается, в первую очередь, развитой удельной поверхностью, поэтому многие исследования посвящены вопросу синтеза соединений с устойчивой однородной структурой субмикронных размеров.

Наиболее часто для синтеза подобных соединений иттрия используют нитраты и хлориды иттрия [1–6]. При этом синтез проводят как в условиях близких к атмосферным [1–3], так и в условиях гидротермального синтеза под вакуумом при повышенной температуре [4–6]. Следует отметить, что именно соединения, полученные из хлорида иттрия, проявляют тенденцию к формированию чёткой структуры субмикронных размеров [4]. Можно предположить, что наличие комплексона в растворе может способствовать устойчивости формирующихся фрагментов. В данной работе представлены результаты исследования продуктов, формирующихся в условиях гидротермального синтеза из хлорида иттрия при различных значениях рН.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали хлорид иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, полученный растворением оксида иттрия в соляной кислоте с концентрацией 3 моль/л. Гидролитический агент – водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л. Синтез проводили при различных рН растворов с введением лимонной кислоты после введения гидролитического агента. Значение рН синтеза образцов (8, 9 и 10) находилось ниже и выше рН точки нулевого заряда продуктов гидролиза солей иттрия, равного 9,2–9,3 ед. рН. Длительность синтеза – 24 ч, температура – 180 °С. Процесс осуществляли в термостате в автоклаве с саморегулирующимся давлением, ёмкостью 40 мл с заполнением 50 %. Образцы пятикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), затем сушили при 50 °С под вакуумом до постоянной массы.

Рентгеновские дифрактограммы записали на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV. SEM-изображения получили на сканирующем электроном микроскопе Jeol JSM-7001F.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов, синтезированных при различных рН. Образцы синтезированы при одинаковой температуре, давлении и времени; различие состояло только в значениях рН. Как видно из рис. 1, при данных условиях формируются полые частицы сферической формы.

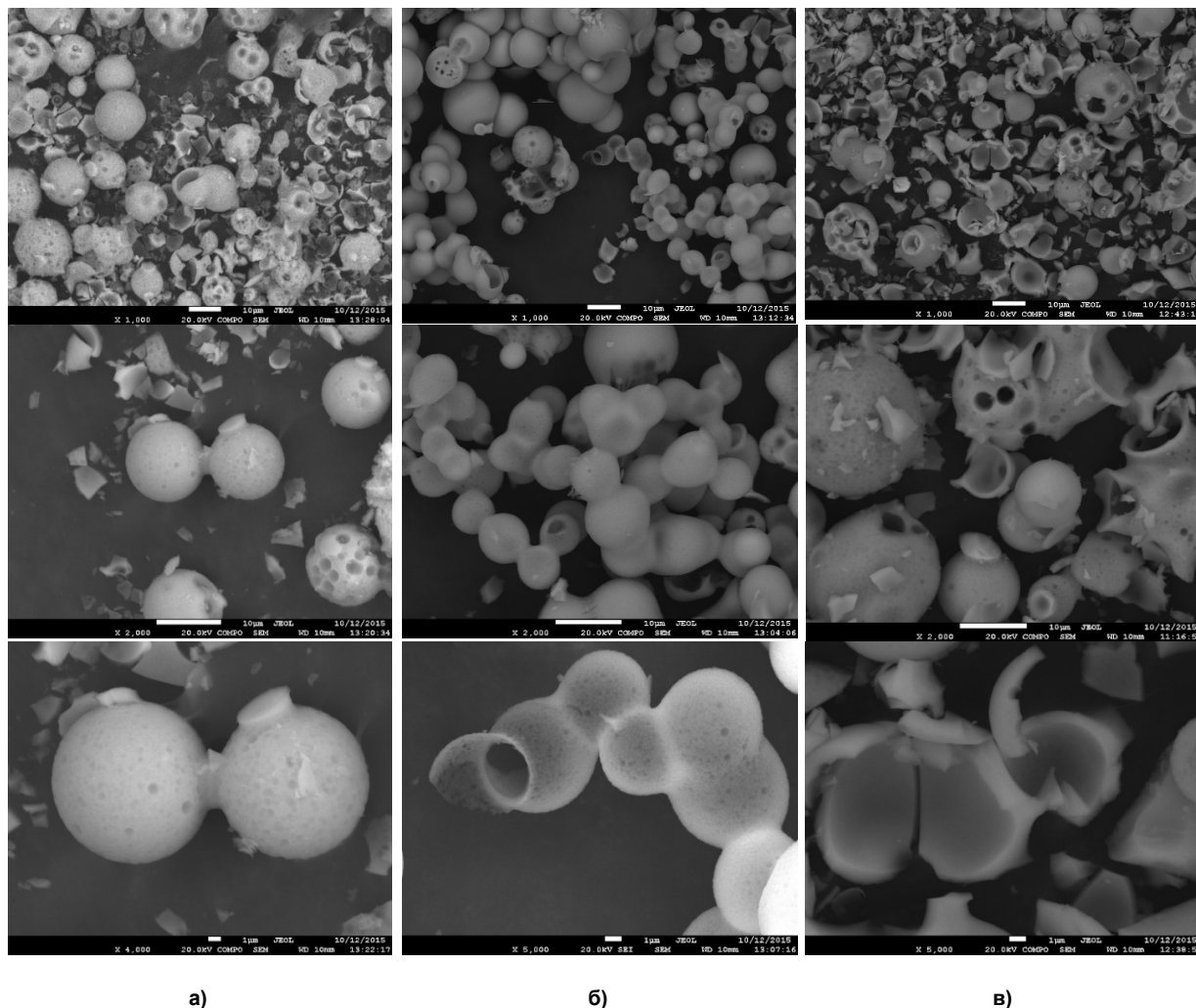


Рис. 1. Микрофотографии продуктов гидротермальной обработки хлоридов иттрия, полученных при различных рН: а) рН=8; б) рН=9; в) рН=10

Образующиеся частицы являются довольно хрупкими и растрескиваются при нанесении на подложку перед микроанализом. Наименьший диаметр (около 5 мкм) наблюдается для образцов, полученных при рН 9. При этих условиях сферические частицы наиболее устойчивы к механическим воздействиям и сохраняют свою форму в процессе пробоподготовки для сканирующего электронного микроскопа. На рис. 1 заметно, что образцы, полученные при всех использованных значениях рН, имеют в своих стенках поры. Но только при значениях рН, близких к точке нулевого заряда (рН 9), образуются поры наименьшего диаметра (1 мкм и менее).

Дифрактограммы образцов, полученных при различных значениях рН, представлены на рис. 2. Видно, что данные соединения имеют аморфный характер без выраженных признаков кристалличности. Существенных отличий между дифрактограммами, записанными для разных образцов, не наблюдается.

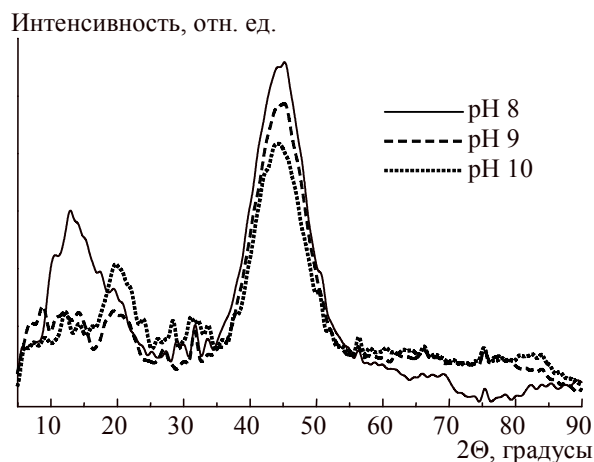


Рис. 2. Результаты порошковой рентгеновской дифракции продуктов гидротермальной обработки хлорида иттрия при различных значениях pH среды

Заключение

В присутствии лимонной кислоты в качестве комплексообразователя из хлорида иттрия в процессе гидротермального синтеза формируются пористые фрагменты сферической формы. Сферы наименьшего размера образуются в области значений pH, близких к pH точки нулевого заряда продуктов гидролиза водных растворов солей иттрия. Методом рентгеновской дифракции показано, что полученные продукты имеют аморфное строение.

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/К).

Литература/References

1. Mellado-Vázquez R., García-Hernández M., López-Marure A., López-Camacho P.Y., Morales-Ramírez A.J., Beltrán-Conde H.I. [Sol-Gel Synthesis and Antioxidant Properties of Yttrium Oxide Nanocrystallites Incorporating P-123]. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 6768–6778. DOI: 10.3390/ma7096768.
2. Shahroosvand H., Najafi L., Mohajerani E., Khabbazi A., Nasrollahzadeh M. Green [Near-Infrared Electroluminescence of Novel Yttrium Tetrazole Complexes]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, vol. 1, pp. 1337–1344. DOI: 10.1039/c2tc00411a.
3. Hannedouche J., Aillaud I., Collin J., Schulz E., Trifonov A. [Convenient Method For the Rapid Generation of Highly Active and Enantioselective Yttrium Catalysts For Asymmetric Hydroamination]. *Chem. Commun.*, 2008, pp. 3552–3554. DOI: 10.1039/b804745f.
4. Shiba F., Tamagawa T., Kojima T., Okawa Y. [Hydrothermal Synthesis of One-Dimensional Yttrium Hydroxide Particles by a Two-Step Alkali-Addition Method]. *Cryst. Eng. Comm*, 2013, vol. 15, pp. 1061–1067. DOI: 10.1039/C2CE26485D.
5. Gruar R.I., Tighe C.J., Muir J. [Continuous Hydrothermal Synthesis of Surface-Functionalised Nanophosphors for Biological Imaging]. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, pp. 10037–10047. DOI: 10.1039/c2ra21798h.
6. Brown P.D., Gill S.K., Hope-Weeks L.J. [Influence of Solvent on Porosity and Microstructure of an Yttrium Based Aerogel]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, pp. 4204–4208. DOI: 10.1039/c0jm03178j.

Анненкова Ирина Павловна – студент, кафедра экологии и природопользования, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mirbardak@yandex.ru

Юдина Екатерина Петровна – кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии и природопользования, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: yudinae@inbox.ru

Поступила в редакцию 22 декабря 2015 г.

ANALYSIS OF PRODUCTS FORMED IN HYDROTHERMAL PROCESSING OF YTTRIUM CHLORIDE IN THE PRESENCE OF COMPLEXING AGENT (CITRIC ACID)

I.P. Annenkova, mirbardak@yandex.ru

E.P. Yudina, yudinae@inbox.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The study of yttrium compounds on the result of hydrothermal processing of yttrium chloride in the presence of citric acid is presented. Powder X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy have been used to characterize the properties of the products. Porous spherical particles with an amorphous structure are formed.

Keywords: yttrium chloride, hydrothermal synthesis, scanning electron microscopy X-ray diffraction analysis.

Received 22 December 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Анненкова, И.П. Анализ продуктов гидротермальной обработки хлорида иттрия в присутствии комплексона (лимонной кислоты) / И.П. Анненкова, Е.П. Юдина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 62–65. DOI: 10.14529/chem160110

FOR CITATION

Annenkova I.P., Yudina E.P. Analysis of Products Formed in Hydrothermal Processing of Yttrium Chloride in the Presence of Complexing Agent (Citric Acid). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2016, vol. 8, no. 1, pp. 62–65. DOI: 10.14529/chem160110

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА НИТРАТА ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

К.А. Безбородов, Е.В. Петрова, А.В. Фролова
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Рассмотрено влияние pH на продукты гидролиза нитрата иттрия едким натром золь-гель методом. Установлено образование слабокристаллических продуктов гидролиза с различными физическими характеристиками. Показано, что при pH выше точки нулевого заряда формируются образцы, не содержащие поровой влаги.

Ключевые слова: нитрат иттрия, гидролиз, золь-гель метод, рентгенодифракционный анализ, термический кривые, масс-спектрометрия газообразных продуктов термолитиза.

Введение

Использование соединений иттрия как катализаторов для синтеза широкого спектра органических веществ [1, 2], при получении керамики, использующейся в ИК диапазоне и сверхпроводников способствует развитию исследования этих соединений, а также поиску новых методов синтеза. Для получения кристаллического оксида иттрия с заданной структурой как правило используют гидроксид иттрия в качестве прекурсора [3, 5]. Но при гидролизе солей иттрия гидроксид иттрия в чистом виде практически не образуется в силу склонности к образованию слоистой структуры [4]. В зависимости условий синтеза формируются различные типы соединений, идентифицированные методом рентгенодифракционного анализа (XRD): $Y_2(OH)_{5,14}(NO_3)_{0,86} \cdot H_2O$, гексагональный $Y(OH)_3$ и моноклинный $Y_4O(OH)_9(NO_3)$, кроме того, может образовываться небольшое количество моноклинного $Y(OH)_3$ хлопьевидной формы вместе с $Y_4O(OH)_9(NO_3)$ или гексагональным $YO(OH)$ при относительно высоких температурах и высоких значениях pH [3].

Систематического анализа закономерностей для золь-гель метода обработки солей иттрия при анализе литературы нами не найдено. Ранее нами исследовано структурообразование оксигидратов иттрия, полученных из нитрата иттрия золь-гель методом [6]. В настоящей работе для тех же концентраций солей и гидролитического агента получены образцы, подвергнутые созреванию и сушке в вакууме при температуре 70 °С. Выполнен термоаналитический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов термического разложения и рентгенодифракционный анализ.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали нитрат иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, полученный растворением оксида иттрия в азотной кислоте с концентрацией 3 моль/л. Гидролитический агент – водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л. Синтез проводили при различных pH растворов 8,5 и 9,5, что соответствует pH ниже и выше pH точки нулевого заряда ($pH_{т.н.з.}$) продуктов гидролиза нитрата иттрия, равного 9,2–9,3 ед. pH. Время смешения реагентов составило около 5 минут. Образцы пятикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), затем сушили при 70 °С под вакуумом (8 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Рентгеновские дифрактограммы записали на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медной трубки ($Cu\ K\alpha = 1,541 \text{ \AA}$). Термоаналитические кривые получены на термоанализаторе Netzsch 449F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона (40 мл/мин) при скорости нагрева 5 К/мин, масс-спектры сняты на масс-спектрометре AeolosQMS 403C.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны характерные дифрактограммы образцов, синтезированных из раствора нитрата иттрия при различных значениях pH растворов. Анализ дифрактограмм показывает, что в процессе гидролиза нитрата иттрия золь-гель методом образуются слабокристаллические соединения гидроксонитрата иттрия. Наличие уширения пиков может свидетельствовать о слоистой структуре материалов. Следует отметить, что высота пиков на дифрактограммах образца, полученного до $pH_{т.н.з}$ выше, чем у образца, синтезированного выше $pH_{т.н.з}$, что вероятно, обусловлено его большей кристаллическостью при комнатной температуре.

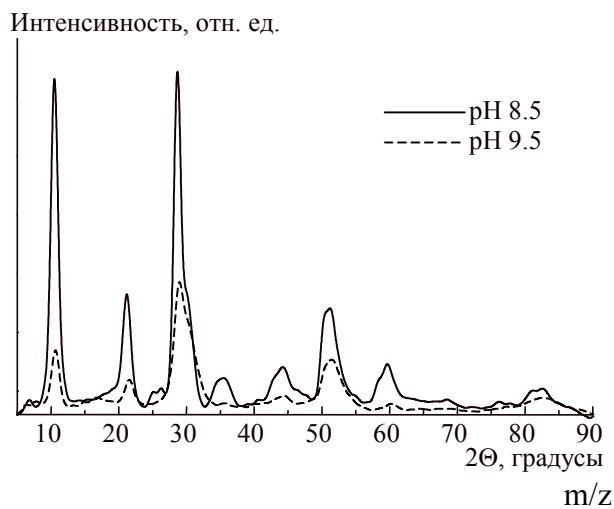


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов

нитрат- и карбонат-ионов, которые вероятно располагаются в межслойном пространстве образующихся структур. При pH 9,5 образуются соединения в которых фактически отсутствует поровая вода, о чем свидетельствует отсутствие пиков на масс-спектре в области до 230 °С. Удаление связанной воды для этого образца протекает в два этапа, в отличие от образца, полученного при pH 8,5. При этом удаление связанной воды для образца, полученного при pH 8,5, сопровождается частичным удалением нитрогрупп, о чём свидетельствует пик на масс-спектре для $M/Z = 30$ при температуре 300 °С. И в первом, и во втором случае удаление гидроксогрупп сопровождается удалением и нитрогрупп в области 510 °С.

На рис. 2 показаны кривые термического анализа и масс-спектры для образцов, полученных при различных значениях pH растворов. Анализ кривых ДСК для полученных образцов показывает наличие экзотермического эффекта для образца, полученного при pH 9,5 (выше точки нулевого заряда), что может свидетельствовать о появлении кристаллической фазы при температуре 250 °С. Анализ масс-спектров показывает наличие некоторого количества

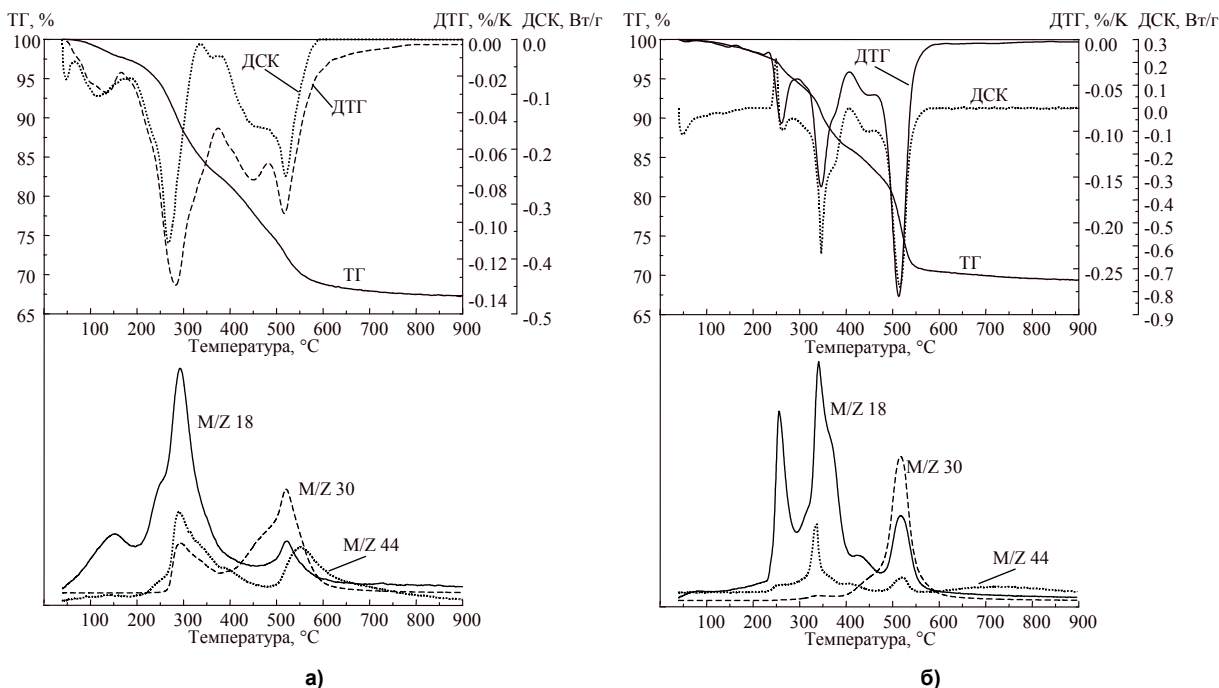


Рис. 2. Термоаналитические кривые и масс-спектры для образца, полученного при pH = 8,5 (а) и pH = 9,5 (б)

Заключение

Установлено, что образцы, полученные при pH выше и ниже $pH_{Т.н.з}$ существенно различаются по физико-химическим свойствам. В частности, для образца, полученного при pH 9,5 (выше $pH_{Т.н.з}$) наблюдается отсутствие поровой воды, а также экзотермический эффект на кривой ДСК в области 250 °С. Формирующиеся объекты, вероятно, являются слоистыми материалами, в которых противоионы входят в структуру матрицы и не удаляются при отмывке водой.

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/К).

Литература/References

1. Stephan J., Neville E. [*Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization*] United States Patent № 5028667. Application Number 07/414964. Publication date 07.02.1991.
2. Lenin R., Raju R.M., Venkateswarlu Y. [Yttrium (III) Chloride: A simple and an efficient catalyst for the synthesis of 1, 4-dihropyridines(Hantzsch pyridines)]. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2015, vol. 6, pp. 1788–1791.
3. Li N., Yanagisawa K. [Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, no. 181, pp. 1738–1743. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.03.031.
4. Yuanzhou X., Davis R.J. [Intercalation of Ethylene Glycol into Yttrium Hydroxide Layered Materials]. *Inorganic. Chem*, 2010, no. 49, pp. 3888–3895. DOI:10.1021/ic1000478.
5. Dupont A., Parent C., Garrec B. Le, Heintz J.M. [Size and morphology control of Y_2O_3 nanopowders via a sol-gel route]. *Solid State Chemistry*, 2008, vol. 171, pp. 152–160. DOI:10.1016/S0022-4596(02)00202-5.
6. Avdin V.V., Yudina E.P., Krivtsov I.V. [Preparation of layered yttrium oxide by hydrolysis of yttrium nitrate]. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 843, pp. 10–15. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.843.10

Безбородов Константин Александрович – студент, кафедра химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: chip-pi@mail.ru

Петрова Екатерина Викторовна – студент, кафедра экологии и природопользования, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail:chip-pi@mail.ru

Фролова Александра Владимировна – заведующий лабораторией НОЦ «Нанотехнологии», химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail:aleksandrai@bk.ru

Поступила в редакцию 22 декабря 2015 г.

PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF THE HYDROLYSIS PRODUCT OF YTTRIUM NITRATE, OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

K.A. Bezborodov, chip-pi@mail.ru

E.V. Petrova, chip-pi@mail.ru

A.V. Frolova, aleksandrai@bk.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Influence of pH on hydrolysis products of yttrium nitrate with sodium hydroxide using sol-gel method was discussed. The formation of weakly crystallinity hydrolysis products with different physical characteristics was found. It is shown that at a pH above the zero charge point are formed samples which do not contain pore water.

Keywords: yttrium nitrate, hydrolysis, a sol-gel method, XRD analysis, thermal curves, mass spectrometry of the gaseous products of thermolysis.

Received 22 December 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Безбородов, К.А. Физико-химический анализ продуктов гидролиза нитрата иттрия, полученных золь-гель методом / К.А. Безбородов, Е.В. Петрова, А.В. Фролова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 66–69. DOI: 10.14529/chem160111

FOR CITATION

Bezborodov K.A., Petrova E.V., Frolova A.V. Physical and Chemical Analysis of the Hydrolysis Product of Yttrium Nitrate, Obtained by Sol-Gel Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 66–69. DOI: 10.14529/chem160111

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА СУЛЬФАТА ИТТРИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С РАЗЛИЧНЫМИ ГИДРОЛИТИЧЕСКИМИ АГЕНТАМИ

К.А. Трунова, В.В. Авдин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Исследовано влияние гидролитических агентов на состав и свойства продуктов гидролиза сульфата иттрия. Установлено, что гидролиз сульфатов иттрия приводит к формированию образцов, содержащих значительные примеси сульфатов. Продукты гидролиза полностью аморфные. Применение водного аммиака в качестве гидролитического агента позволяет получить образцы, содержащие незначительные количества поровой и кристаллизационной воды.

Ключевые слова: сульфат иттрия, гидролиз, золь-гель метод, рентгенодифракционный анализ, термоаналитические кривые, масс-спектрометрия газообразных продуктов термолитиза.

Введение

Оксиды иттрия являются основой современных катализаторов, керамических изделий, применяемых для работы в инфракрасном диапазоне и люминофоров [1, 2]. Существенной проблемой при получении данных изделий является необходимость придания оксиду иттрия требуемой структуры на наноразмерном уровне. Известно, что кристаллический наноструктурированный оксид иттрия формируется при гидролизе его солей с образованием слоистой структуры [3–6]. Но вопросы управления структурообразованием продуктов гидролиза солей иттрия, влияния противоиона исходной соли на состав и свойства этих продуктов остаются малоизученными.

Гидролиз сульфата иттрия малоизучен в силу того, что сульфаты иттрия имеют невысокую растворимость в воде, а данные процессы как правило проводят в водной среде. Несколько работ, посвящённых гидролизу сульфатов иттрия, относятся к получению смешанных металлоксидных материалов [7, 8]. Таким образом, изучение свойств продуктов гидролиза сульфата иттрия является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали сульфат иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, полученный растворением оксида иттрия в серной кислоте с концентрацией 3 моль/л. Концентрацию раствора сульфата иттрия устанавливали титрованием стандартным раствором ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым и аммиачно-ацетатным буферным раствором. Гидролитические агенты – водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л и водный аммиак с концентрацией 1 моль/л. Синтез проводили при pH 9. Время смешения реагентов составило около 5 минут. Образцы пятикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), затем сушили при 70 °С под вакуумом (8 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Рентгеновские дифрактограммы записали на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медной трубки ($\text{Cu } K\alpha = 1,541 \text{ \AA}$). Термоаналитические кривые получены на термоанализаторе Netzsch 449F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона (40 мл/мин) при скорости нагрева 5К/мин, масс-спектры сняты на масс-спектрометре Aeolos QMS 403C.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны характерные термоаналитические кривые, а также масс-спектры газообразных продуктов термолитиза для образцов, полученных с разными гидролитическими агентами. Согласно данным, представленным в работе [5], масс-спектр для массового числа $M/Z = 18$ соответствует выделению паров воды, для $M/Z = 44$ – углекислому газу. Очевидно, что масс-спектр для $M/Z = 64$ соответствует SO_2 , то есть характеризует разложение сульфатов.

При использовании в качестве гидролитических агентов как гидроксида натрия, так и водного аммиака продукты гидролиза содержат значительные примеси сульфатов, разрушение которых происходит при температуре около 1100 °С. Примеси карбонатов в обоих видах образцов незначительные, но при использовании в качестве гидролитического агента едкого натра углекислый газ выделяется в три этапа – при температуре около 400, 700 и 1100 °С, а при применении водного аммиака – только при температуре около 400 °С.

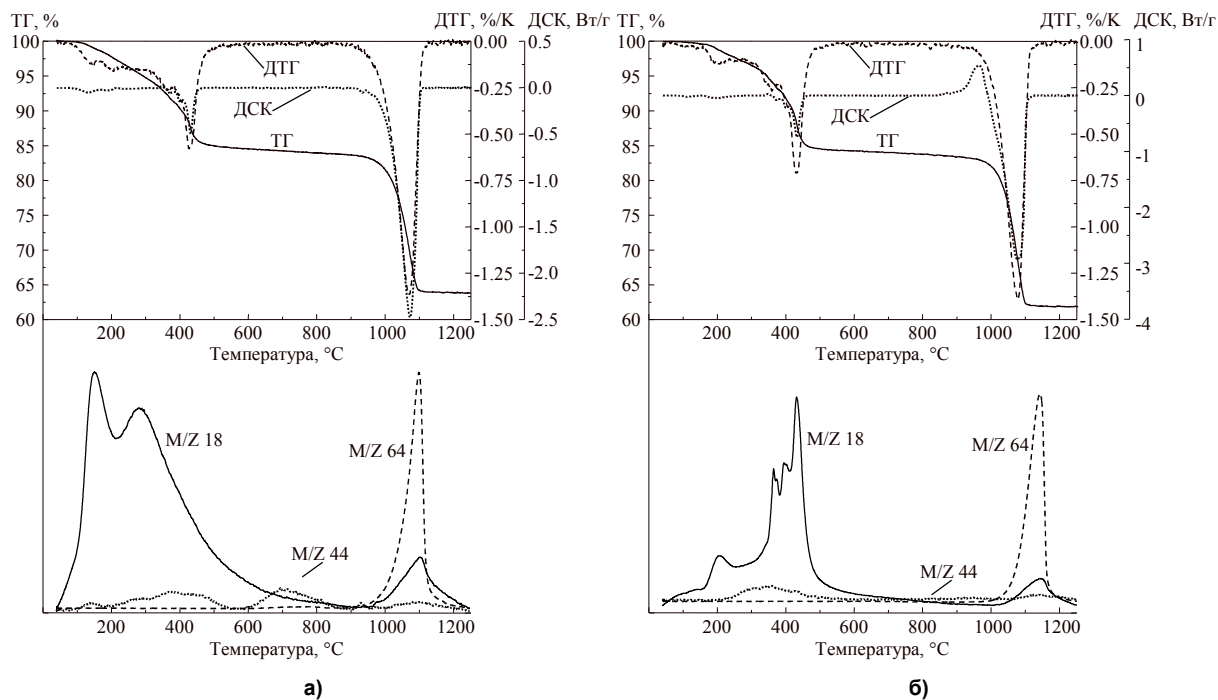


Рис. 1. Термоаналитические и масс-спектрометрические кривые продуктов гидролиза сульфата иттрия при помощи едкого натра (а) и водного аммиака (б)

Дегидратация в образцах, полученных с использованием разных гидролитических агентов, также протекает по-разному. В образцах, полученных с использованием гидроксида натрия, превалирует вода, удаляющаяся при температуре около 200 °С, а в образцах, синтезированных с использованием водного аммиака – вода, образующаяся при температуре около 400 °С. Кроме того, в последнем случае образцы практически не содержат поровой и кристаллизационной воды.

Если пренебречь небольшим количеством содержащихся в образцах карбонатов, то при использовании гидроксида натрия примерный брутто-состав продуктов гидролиза $Y_2O_3 \cdot 3,17H_2O \cdot 0,61SO_4$, а при использовании водного аммиака – $Y_2O_3 \cdot 3,35H_2O \cdot 0,83SO_4$. То есть при применении водного аммиака продукты гидролиза содержат больше и воды, и сульфатов. Кроме того, в последнем случае при температуре около 1000 °С наблюдается экзоэффект, не сопровождающийся потерей массы, и возможно соответствующий образованию кристаллического продукта.

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 2) показывает, что при гидролизе сульфата иттрия образуются аморфные соединения.

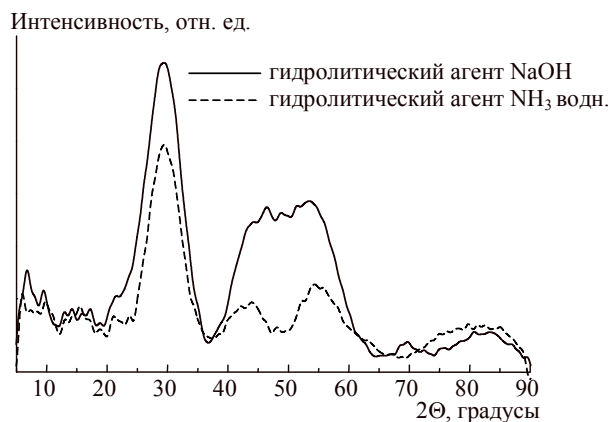


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных с разными гидролитическими агентами

Заключение

Установлено, что гидролиз сульфатов иттрия приводит к формированию образцов, содержащих значительные (до 20 % масс.) количества сульфатов. Продукты гидролиза полностью аморфные. Применение водного аммиака в качестве гидролитического агента позволяет получить образцы, содержащие незначительные количества поровой и кристаллизационной воды (не более 2 % масс.).

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/К).

Литература/References

1. Stephan J., Neville E. Yttrium and Rare Earth Compounds Catalyzed Lactone Polymerization. United States Patent № 5028667. Application Number 07/414964. Publication date 07.02.1991.
2. Lenin R., Raju R. M., Venkateswarlu Y. [Yttrium (III) Chloride: A simple and an efficient catalyst for the synthesis of 1, 4-dihropyridines (Hantzsch pyridines)]. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2015, vol. 6, pp. 1788–1791.
3. Li N., Yanagisawa K. [Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, no. 181, pp. 1738–1743. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.03.031
4. Yuanzhou X., Davis R.J. [Intercalation of Ethylene Glycol into Yttrium Hydroxide Layered Materials]. *Inorg. Chem*, 2010, no. 49, pp. 3888–3895. DOI: 10.1012/ic1000478
5. Dupont A., Parent C., Le Garrec B., Heintz J.M. [Size and morphology control of Y₂O₃ nanopowders via a sol-gel route]. *J. Solid State Chemistry*, 2008, vol. 171, pp. 152–160. DOI: 10.1016/S0022-4596(02)00202-5
6. Avdin V.V., Yudina E.P., Krivtsov I.V. [Preparation of layered yttrium oxide by hydrolysis of yttrium nitrate]. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 843, pp. 10–15. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.843.10
7. Wang X., Liu L., Jacobson A.J. [Synthesis and Structures of Yttrium–Transition Metal Sulfates YM(OH)₃(SO₄), M = Ni, Cu]. *J. Solid State Chemistry*, 1999, vol. 147, pp. 641–646. DOI: 10.1006/jssc.1999.8432
8. Wang X., Liu L., Ross K., Jacobson A.J. [Synthesis and crystal structures of yttrium sulfates Y(OH)(SO₄), Y(SO₄)F, YNi(OH)₃(SO₄)-II and Y₂Cu(OH)₃(SO₄)₂F·H₂O]. *Solid State Sciences*, 1998, vol. 2, pp. 109–118. DOI: 10.1016/S1293-2558(00)00107-2

Трунова Валерия Владимировна – студент, кафедра аналитической и элементоорганической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: valeriya74ru@mail.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

Поступила в редакцию 29 декабря 2015 г.

ANALYSIS OF THE HYDROLYSIS PRODUCT OF YTTRIUM SULFATE, OBTAINED BY SOL-GEL METHOD WITH VARIOUS HYDROLYTIC AGENT

V.V. Trunova, valeriya74ru@mail.ru

V.V. Avdin, avdinvv@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Influence of hydrolytic agent on composition and properties of hydrolysis products of yttrium sulfate was investigated. It established that the hydrolysis of yttrium sulfate leads to formation of samples which contain considerable impurity of sulfate group. The hydrolysis products are completely amorphous. The use of aqueous ammonia as the hydrolytic agent enables to obtain samples containing minor amounts of water of crystallization and pore water.

Keywords: yttrium sulfate, hydrolysis, sol-gel method, XRD analysis, thermal curves, mass spectrometry of the gaseous products of thermolysis.

Received 29 December 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Трунова, В.В. Анализ продуктов гидролиза сульфата иттрия золь-гель методом с различными гидролитическими агентами / В.В. Трунова, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 70–73. DOI: 10.14529/chem160112

FOR CITATION

Trunova V.V., Avdin V.V. Analysis of the Hydrolysis Product of Yttrium Sulfate, Obtained by Sol-Gel Method with Various Hydrolytic Agent. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 70–73. DOI: 10.14529/chem160112

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.

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук».

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

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.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

Редакторы *А.Ю. Федерякин, А.Н. Ивашкина*

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 25.01.2016. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 8,83. Тираж 500 экз. Заказ 1/3.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.

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