

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 24, випуск 3(71) 2019

Одеса

ОНУ

2019

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

І. М. Коваль, д-р політ. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глебов, канд. іст. наук; Л. М. Голубенко, канд. філол. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморов, канд. біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; В. Є. Круглов, канд. фіз.-мат. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Солдаткіна, канд. хім. наук; В. І. Труба, канд. юрид. наук; В. М. Хмарський, д-р іст. наук; Є. А. Черкез, д-р геол.-мінерал. наук; Є. М. Черноіваненко, д-р філол. наук.

Редакційна колегія журналу:

І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В. М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; В. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук, доцент (відповідальний секретар); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар)

Закордонні члени редакційної колегії журналу:

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; Lukov Vladimir, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; Muratov Eugen, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; Nefedov Sergey, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; Panyushkin Viktor, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації

Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 1 від 10 вересня 2019 р.

Відповідно до наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»).

ЗМІСТ

О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко СПРЯМОВАНИЙ СИНТЕЗ РІЗНОЛІГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТІВ Co(II) З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ	6
С. В. Бельтюкова, О. И. Теслюк, Е. О. Ливенцова ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВИНОГРАДНЫХ ВИНАХ	17
О. В. Величко, О. А. Голіченко, О. В. Штеменко КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ДИРЕНІЮ(III) З ІМІДАЗОЛОМ ТА БЕНЗІМІДАЗОЛОМ.....	26
О. М. Чеботарьов, Ю. П. Жукова, Я. І. Студеняк, Д. В. Снігур КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ НОВИХ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ НА ОСНОВІ 1-ОКТИЛПІРИДИНІЮ	39
І. І. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, І. А. Кравченко, Б. В. Куншенко СИНТЕЗ ФТОРОВМІСНИХ АНАЛОГІВ НОВОКАЇНАМІДУ	50
А. М. Сторчак, Т. Я. Великанова, Л. В. Артюх, М. А. Турчанін, П. Г. Агравал, В. М. Петюх ПОВЕРХНЯ ЛІКВІДУСА І ДІАГРАМА ПЛАВКОСТІ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ni-Ti-Zr В БАГАТІЙ НА НІКЕЛЬ ОБЛАСТІ СКЛАДІВ	60
О. В. Перлова, К. І. Текменжи, Н. О. Перлова, О. П. Полікарпов ВОЛОКНИСТІ ІОНІТИ ФІБАН ЯК СОРБЕНТИ СПОЛУК УРАНУ (VI), ПРИСУТНІХ У СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНАХ	75
А. А.-А. Еннан, Р. Є. Хома, Р. М. Длубовський, Н. М. Абрамова, Т. В. Михайлова ВОЛОКНИСТІЙ ХЕМОСОРБЕНТ-АМФОЛІТ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ХЛОРИДУ НІКЕЛЮ (II) З ЕТИЛЕНДІАМНОМ	90
М. А. Кожемяк, О. О. Гурова СОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ	103
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	115

СОДЕРЖАНИЕ

Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ РАЗНОЛИГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТОВ Co(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,2'-БИПИРИДИНОМ.....	6
С. В. Бельтюкова, О. И. Теслюк, О. О. Ливенцова ЛЮМИНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУЛОВОЇ КИСЛОТИ У ВИНОГРАДНИХ ВИНАХ	17
Е. В. Величко, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИРЕНИЯ(III) С ИМИДАЗОЛОМ И БЕНЗИМИДАЗОЛОМ.....	26
А. Н. Чеботарев, Ю. П. Жукова, Я. И. Студеняк, Д. В. Снигур КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ НОВЫХ 4-ГИДРОКСИСТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1-ОКТИЛПИРИДИНИЯ	39
И. И. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, И. А. Кравченко, Б. В. Куншенко СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ НОВОКАИНАМИДА	50
А. М. Сторчак, Т. Я. Великанова, Л. В. Артюх, М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, В. М. Петюх ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА И ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ni-Ti-Zr В БАГАТОЙ НА НИКЕЛЬ ОБЛАСТИ СОСТАВОВ	60
О. В. Перлова, Е. И. Текменжи, Н. А. Перлова, А. П. Поликарпов ВОЛОКНИСТЫЕ ИОНИТЫ ФИБАН КАК СОРБЕНТЫ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI), ПРИСУТСТВУЮЩИХ В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ	75
А. А. Эннан, Р. Е. Хома, Р. М. Длубовский, Н. Н. Абрамова, Т. В. Михайлова ВОЛОКНИСТЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ-АМФОЛИТ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ (II) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ	90
М. А. Кожемяк, О. О. Гурова СОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ	103
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	115

CONTENT

E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, E. E. Martsinko DIRECTED SYNTHESIS OF MIXED-LIGAND-HETEROMETALLIC XYLARATOGERMANATES OF Co(II) WITH 1,10-PHENANTHROLINE AND 2,2'-BIPYRIDINE	6
S. V. Beltyukova, O. I. Teslyuk, E. O. Liventsova LUMINESCENT DETERMINATION OF FERULIC ACID IN GRAPES WINE	17
O. V. Velychko, O. A. Golichenko, O. V. Shtemenko THE DIRHENIUM(III) COMPLEX COMPOUNDS WITH IMIDAZOLE AND BENZIMIDAZOLE.....	26
A. N. Chebotarev, Yu. P. Zhukova, Ya. I. Studenyak, D. V. Snigur ACID-BASE EQUILIBRIA IN SOLUTIONS OF NEW 4-HYDROXYSTYRYL DYES BASED ON 1-OCTILPIRIDINIUM.....	39
I. I. Gaidarzhy, L. A. Motnyak, I. A. Kravchenko, B. V. Kunshenko SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING ANALOGS OF PROCAINAMIDE.....	50
A. M. Storchak, T. Ya. Velikanova, L. V. Artyukh, M. A. Turchanin, P. G. Agraval, V. M. Petyukh LIQUIDUS SURFACE AND MELTING DIAGRAM OF THE TERNARY Ni–Ti–Zr SYSTEM IN RICH IN NICKEL AREA OF CONTENTS	60
O. V. Perlova, K. I. Tekmenzi, N. A. Perlova, A. P. Polikarpov FIBROUS ION EXCHANGERS FIBAN AS SORBENTS OF URANIUM(VI) COMPOUNDS PRESENT IN SULFATE SOLUTIONS	75
A. A. Ennan, R. E. Khoma, R. M. Dlubovskiy, N. N. Abramova, T. V. Mikhaylova FIBROUS CHEMISORBENT-AMFOLITE BASED ON THE COMPLEX COMPOUNDS OF NICKEL (II) CHLORIDE AND ETHYLENEDIAMINE	90
M. A. Kozhemiak, O. O. Gurova SORPTION OF IONS LANTHANUM BY CLINOPTILITE	103
 INFORMATION FOR AUTHORS	115

УДК 546.289:547.476: 547.83:541.49:548.73

О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. МарцинкоОдеський національний університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: lborn@ukr.net**СПРЯМОВАНИЙ СИНТЕЗ РІЗНОЛІГАНДНО-
ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТІВ Со(II)
З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ**

Вперше синтезовано та досліджено методами елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії різнолігандно-гетерометалічні ксиларатогерманати кобальту(II) з 1,10-фенантроліном (2,2'-біпіридином). На основі сукупності результатів фізичних та хімічних методів дослідження встановлено склад та будову отриманих сполук. Запропонована схема їх будови.

Ключові слова: германій, кобальт, ксиларова кислота, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин, координаційні сполуки.

Інтенсивний розвиток сучасної біокоординаційної хімії завдячує активному пошуку науковцями нових методів управління фізіологічною активністю органічних біомолекул, в тому числі, субстанцій лікарських засобів (лігандів), шляхом зв'язування їх з «есенціальними» йонами металів в складі відповідних комплексів. Останні за природою найбільш близькі до існуючих в живому організмі ендогенних сполук, тому менш токсичні і більш ефективні. З кожним роком зростає число фармакологічних препаратів різних напрямів, що створюються на їх основі, наприклад, з відомим мікроелементом Германієм [1], комплекси якого проявляють протипухлинну, імунотропну, церебропротекторну активність тощо [2, 3].

В останній час зростає інтерес вчених до різнолігандних сполук «металів життя» з нітрогенвмісними бідентатними хелатуючими лігандами, такими як 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy) [4-17]. Вони проявляють біологічну активність, зокрема антибактеріальну та протипухлинну [18]. Відомо, що Со(II) є мікроелементом, що виконує різноманітні функції: утворює каталітично активні центри ферментів, необхідних для синтезу ДНК і метаболізму амінокислот. Його комплекси з білками приймають участь в перенесенні молекулярного кисню. Кобальт входить до складу вітаміну В₁₂ (C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄PCo) та впливає на вуглеводний, білковий, мінеральний обміни, а також бере участь у процесі кровотворення. Комплекс кобальту з нікотиною кислотою (коамід) використовують для лікування анемії [19].

В орбіту досліджень все більше залучаються складно організовані в структурному відношенні гетерометалічні змішанолігандні комплекси, різноманітність властивостей яких, зокрема фармакологічної дії, визначаються комбінацією складових і способів їх з'єднання.

Значний ряд саме таких каркасних структур було вперше одержано нами на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І. І. Мечникова на основі цитрато-, малато-, тартрато-, ксиларатогерманатних аніонів і різних катіонів – протонуваних молекул 1,10-фенантроліну, 2,2'-біпіридину та їх комплексів з d-металами [20-28].

Спрогнозувати їх структуру без всебічного попереднього вивчення умов утворення, властивостей, практично неможливо. Перспективи спрямованого створення подібних об'єктів з заданою структурою відкриваються тільки в результаті накопичення певного досвіду. При цьому залишається важлива задача вибору місткового ліганду, геометрія якого здатна забезпечити стійкість і постійність способів з'єднання структурних блоків поліядерних металофрагментів. В цьому плані нашу увагу привернула ксиларова кислота (тригідроксидикарбонова) – біологічно активна речовина, подібна за властивостями до цитратної, малатної, тартратної [29]. На її основі нами вперше було синтезовано п'ять поліядерних сполук з однаковим тетрамерним ксиларатогерманатним аніоном: $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ і різними катіонами: Hphen^+ , $\text{M}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{M}(\text{bipy})_3^{2+}$, де $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Fe^{2+} (відповідно **1-5**) [27, 28]. Їх структури задепоновано в Кембриджському банку структурних даних ((CCDC 1883675 (**1**), 1883676 (**2**), 1883677 (**3**), 1569266 (**4**), 1569267 (**5**)) [27, 28].

Незмінність складу, структури вказаного комплексного аніону незалежно від катіону свідчили про можливість спрямованого синтезу структурних аналогів сполук **1-5**.

Таким чином, була сформульована мета даної роботи: одержати координаційні сполуки з такими ж комплексними катіонами Co^{2+} з 1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином і тетрамерним ксиларатогерманатним аніоном.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу координаційних сполук були використані наступні реактиви: GeO_2 (99,999%) фірми Sigma-Aldrich, ксиларова кислота (H_5Xylar) ($\geq 97\%$), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,9\%$), 1,10-фенантролін (phen), 2,2'-біпіридин (bipy) ($\geq 98\%$, Fluka).

$[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (I). Синтез комплексу проводили в два етапи. На першому етапі до 100 мл гарячої води ($t=80-90^\circ\text{C}$) додавали суміш наважок GeO_2 (0.1046 г, 1 ммоль) та H_5Xylar (0.18 г, 1 ммоль). Отриманий розчин упарювали на водневій бані при $t=60-70^\circ\text{C}$ до 10 мл і охолоджували до кімнатної температури. На другому етапі до нього додавали 10 мл 95%-го етанолу, що містив 0.5 ммоль $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і 1.5 ммоль phen. Через три доби з отриманого розчину кристалізувався осад світло-рожевого кольору. Вихід продукту – 70%.

ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 3443 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3056 $\nu_s(\text{C-H})$, 1686 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1582, 1518 $\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$, 1426 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1319 $\nu(\text{C-N})$, 1143 $\delta(\text{C-OH})$, 1068 $\nu(\text{C-O})$, 1225, 904, 867 $\delta(\text{C-H})$, 849 $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, 821 $\delta(\text{Ge-OH})$, 720 $\nu(\text{Ge-O})$.

$[\text{Co}(\text{bipy})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (II). Комплекс синтезували аналогічно **I**, з додаванням на другому етапі 10 мл 95%-го етанолу, що містив 0.5 ммоль $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і 1.5 ммоль bipy. Через 2 доби з отриманого розчину випадав кристалічний осад рожевого кольору. Вихід продукту – 60%.

ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 3424 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3074 $\nu_s(\text{C-H})$, 1683 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1598, 1567 $\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$, 1427 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1315 $\nu(\text{C-N})$, 1144 $\delta(\text{C-OH})$, 1069 $\nu(\text{C-O})$, 1249, 860 $\delta(\text{C-H})$, 851 $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, 820 $\delta(\text{Ge-OH})$, 737 $\nu(\text{Ge-O})$.

Елементний аналіз виконували на напіваавтоматичному C,N,H-аналізаторі. Вміст германію та кобальту визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі Perkin Elmer. Optima 2000 DV.

Для $C_{92}H_{92}N_{12}O_{44}Ge_4Co_2$ (**I**): розраховано (%): C 44,59; H 3,72; N 6,78; Ge 11,73; Co 4,76; знайдено (%): C 44,40, H 3,55, N 6,65, Ge 11,55, Co 4,57;

для $C_{80}H_{108}N_{12}O_{52}Ge_4Co_2$ (**II**): розраховано (%): C 38,77; H 4,36; N 6,78; Ge 11,73; Co 4,76; знайдено (%): C 38,50, H 4,21, N 6,55, Ge 11,61, Co 4,67.

ІЧ спектри поглинання ($400-4000\text{ см}^{-1}$) комплексів в вигляді пігулок з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. **Термогравіметричний аналіз** (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500Д (повітряна атмосфера, інтервал температур $20-1000^\circ\text{C}$, швидкість нагрівання 10 град/хв).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно результатів елементного аналізу в комплексах **I**, **II** мольне співвідношення Ge : ксиларат : phen(bipy) : Co^{2+} становить відповідно 1:1:1,5:0,5, що співпадає з таким же мольним співвідношенням в сполуках **2-5**.

Інтерпретацію ІЧ-спектрів **I**, **II** було проведено порівнянням зі спектрами вихідних лігандів (ксиларова кислота, 1,10-фенатроліну (**I**), 2,2'-біпіридину (**II**)) та різнометально-різнолігандними ксиларатогерманатами Ni(II), Fe(II) (**2-5**) [27, 28] (табл. 1, рис. 1).

Таблиця 1

Характеристичні частоти поглинання в ІЧ-спектрах комплексів **2-5**, **I**, **II**

Table 1

Characteristic absorption frequencies in IR spectra of complexes **2-5**, **I**, **II**

	2	3	4	5	I	II
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3372	3420	3400		3443	3424
$\nu_s(\text{C-H}_{\text{аром}})$	3054	3060	3070	3072	3056	3074
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1685, 1659	1689	1683	1685	1686	1683
$\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$	1580	1587, 1517	1587, 1565	1585, 1559	1582, 1518	1598, 1567
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1428, 1413	1497, 1426	1440	1438	1426	1442
$\nu(\text{C-N}_{\text{аром}})$	1310	1318	1355с	1348	1319	1315
$\delta(\text{C-H})$	1235, 902	1242, 905	1249, 910	1245, 908	1225, 904	1249, 904
$\nu(\text{C-O})$	1066	1068	1070	1069	1068	1069
$\delta(\text{C-OH})$	1140	1144	1147	1145	1143	1144
$\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$	842	849	845	848	849	851
$\delta(\text{Ge-OH})$	824	820	820	823	821	820
$\nu(\text{Ge-O})$	722	726	735	733	720	737

В спектрах **I**, **II**, як і в **2-5** відсутня смуга валентних коливань характерна для вільної карбоксильної групи $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1732 \text{ см}^{-1}$ і присутні смуги асиметричних $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, симетричних $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ валентних коливань карбоксилатних груп. Наявність смуги алкоголятного типу $\nu(\text{C}-\text{O})$ та смуги $\delta(\text{C}-\text{OH})$, що характерна для ксиларової кислоти вказує на те, що не всі гідроксильні групи ліганду H_5Xylar депротоновані [30]. Виявлено смуги поглинання $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, що свідчать про зв'язування германію з ксиларовою кислотою і утворення містка $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ [31]. Смуга $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$ вказує на реалізацію в комплексах гідролізованої форми германію. Наявність в сполуках **I-II** молекул кристалізаційної води та 1,10-фенантроліну (**I**), 2,2'-біпіридину (**II**) свідчать наступні смуги: $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_{\text{аром}})$, $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, $\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{аром}})$, $\delta(\text{C}-\text{H})$ [32, 33].

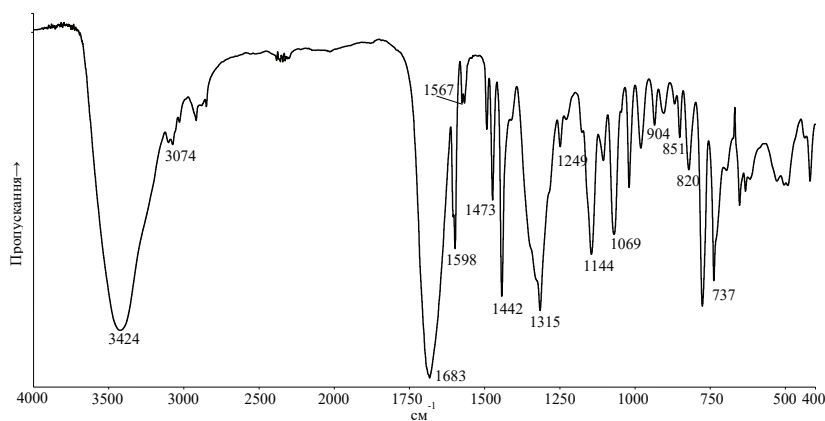


Рис. 1. ІЧ-спектр сполуки **II**

Fig. 1. IR spectra of compound **II**

Таким чином, аналіз даних наведених в табл. 1 показав, що набір смуг функціональних груп, що відповідають за координацію ксиларатного аніону до германію, а також його форми як комплексоутворювача, у них, практично, не відрізняються. Таке спостерігається тільки у випадку реалізації у всіх розглянутих комплексах однакового за складом та будовою ксиларатогерманатного аніону, схема будови якого наведена на рис. 2, яка відповідає структурам комплексів **1-5** (CCDC 1883675 (**1**), 1883676 (**2**), 1883677 (**3**), 1569266 (**4**), 1569267 (**5**)).

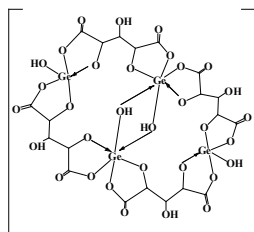


Рис. 2. Схема будови комплексного аніону в **I, II**

Fig. 2. The scheme of structure of the complex anion **I, II**

Його заряд відповідно результатам елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії компенсують катіони, схеми яких (рис. 3) також відповідають структурам **2-5**. В **I**, **II** та **2-5** відбувається формування однакової молекулярної структури.

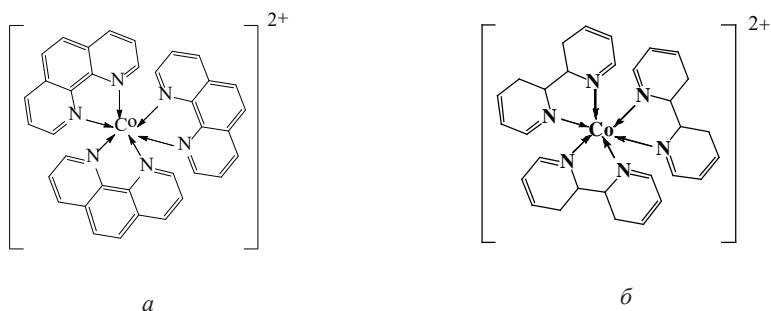


Рис. 3. Схеми будови комплексних катіонів в **I** (*a*), **II** (*б*)

Fig. 3. Schemes of structure of the complex cations **I** (*a*), **II** (*б*)

Термоліз комплексів **I**, **II** протікає подібно (табл. 2, рис. 4).

Таблиця 2

Результати дослідження термічної стійкості комплексів **I**, **II**

Table 2

The results of a study of the thermal stability of complexes **I**, **II**

№ к-са	Характер і температурні інтервали процесів					
	- nH ₂ O		Окисна деструкція		Залишок CoO + GeO ₂	
	t _{max} [*] (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	80-270 (110↓)	8,75 n=12	310-380 (330↑) 310-480 (400↑) 480-720 (630↑) 720-840 (800↑)	66.25	25,00	22,96
II	80-260 (100↓)	14,50 n=20	310-390 (340↑) 400-550 (580↑) 560-880 (610↑)	63.00	22,5	22,96

*↓ – ендотермічний ефект, *↑ – екзотермічний ефект, **Р – розраховане значення.

*↓ – endothermic effect, *↑ – exothermic effect, **Р – calculated value.

Він розпочинається ендотермічним ефектом з широким температурним інтервалом 80-270 (110↓) (**I**), 80-260 (100↓) (**II**), убуток маси якого відповідає видаленню 12 ($\Delta m = 8.75\%$, **I**), 20 ($\Delta m = 14.5\%$, **II**) кристалізаційних молекул води пов'язаних розгалуженою системою водневих зв'язків, що корелює з результатами ІЧ-спектроскопії (табл. 1). В результаті подальшого термічного розкладу **I**, **II** відбуваються процеси їх руйнування та окисної деструкції, які супроводжуються серією екзофектів: чотири для **I** і три для **II**. Згідно убутку маси по термогравіметричній кривій при 900°C, утворюються кінцеві продукти терморозкладу суміші $\text{CoO} + \text{GeO}_2$.

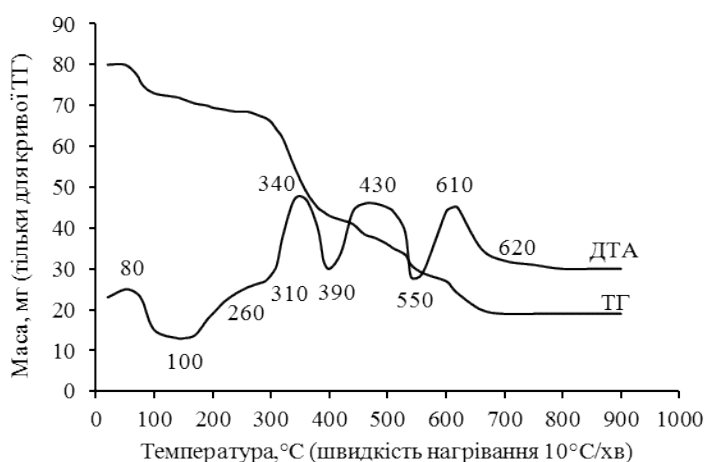


Рис. 4. Термогравіграма комплексу **II**

Fig. 4. Thermogravigram of the complex **II**

З урахуванням результатів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії для комплексів **I**, **II** запропоновано відповідні молекулярні формули:



Скоріш за все, що при однаковій молекулярній структурі комплексів **I**, **II**, 2-5 їх кристалічна також буде подібною: зберігаються окремі металофрагменти, які з'єднує містковий ксиларатний аніон, утворюються водневі зв'язки, а гетероциклічні бідентатні N-донорні phen і bipy, завершують формування стійких каркасів за рахунок внутрішньо- та міжмолекулярної π - π -стекинг взаємодії, що в сполученні з карбоксилатними лігандами є для них взагалі типовим [34].

В підсумку проведеного дослідження доведено, що коли не вдається отримати монокристали, існує можливість за умов наявності модельних споріднених всебічно охарактеризованих сполук визначити тип, будову складних комплексних об'єктів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Киселев Ю. М. Химия координационных соединений. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
2. Lu P., Yao S., Cai J., Yang P. H. Synthesis and synergetic anti-tumor activity evaluation of dihydroartemisinin-organogermanium(IV) compound // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 24, N 22. – P. 5294–5297. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.09.048>.
3. Nakamura T., Takeda T., Tokuji Y. The oral intake of organic germanium, Ge-132, elevates α -tocopherol levels in the plas-ma and modulates hepatic gene expression profiles to promote immune activation in mice // *Int. J. Vitam. Nutr. Res.* – 2014. – Vol. 84, N 3–4. – P. 183–95. <https://doi.org/10.1024/0300-9831/a000205>.
4. Carballoa R., Covelo B., Va'zquez-Lo'peza E.-M. Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with α -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol. 631. – P. 785-792. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400444>.
5. Balbo S., Carballo R., Casti'neiras A. Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of Cu^{II} ions, mandelic acid and diimine ligands // *Polyhedron.* – 2008. – Vol. 27. – P. 2921-2930. <https://doi.org/10.1021/ja0009121>.
6. Xin-Wen Z., Juan-Juan D., Shu-Zhang X. Solid and solution study of tetranuclear zinc citrates with N-donor chelates // *J. Coord. Chem.* – 2014. – Vol. 67, N 14. – P. 2470-2478. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.944174>.
7. Cai J.-H., Jiang Y.-M., Weng S. 2-Aminoethanesulfonato-k₂N,O)bis(1,10-phenanthroline- k²N,N')cobalt(II) perchlorate monohydrate // *Acta Cryst. E.* – 2006. – Vol. 62. – P. m3059-m3061. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536806041584>.
8. Vreshch O. V., Nesterova O. V., Kokozay V. N., Dyakonenko V. V. Sodium Nitroprusside as a Source of Metalloligand in Direct Synthesis of Cu/Fe Complexes // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – Vol. 635. – P. 2316-2323. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200900017>.
9. Hua A.-Y., Chen X., Chen Y.-Y., Zhou H. Time-of-diffusion dependent structural diversity in the M^{II}-phen-tetracyanometalates (M = Zn, Mn) supramolecular system // *J. Mol. Struct.* – 2013. – Vol. 1037. – P. 301-304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.010>.
10. Pruchnik F. P., Urszula D., Kochel A. Structure and properties of the dinuclear complex [Co₂(μ -OAc)₂(OAc)₂(μ -H₂O)(phen)₂] // *Polyhedron.* – 2006. – Vol. 25. – P. 3647–3652. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2006.07.023>.
11. Rusanov J. A., Kozachuk O. V., Dyakonenko V. V. Bis[chloridobis(1,10-phenanthroline)copper(II)] pentacyanido-nitrosferrate(II) dimethylformamide monosolvate // *Acta Cryst. E.* – 2013. – Vol. 69. – P. m391-m392. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536813015547>.
12. Chen J., Chai W., L. Song, Yang Y. A double salt of iodobismuthate: cis-aqua-iodidobis(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) tris(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) trans-hexa-12-iodido-hexa-iodidobismuthate(III) // *Acta Cryst. E.* – 2011. – Vol. 67. – P. m1284–m1285. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811033460>.
13. Xu W. Catena-Poly[[[aqua(formato-kO)(1,10-phenanthroline-k₂N,N')manganese(II)]- μ -formato-k₂O:O'] monohydrate] // *Acta Cryst. E.* – 2011. – Vol. 67. – P. m893. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811020575>.
14. Li-Min L., Yu-Feng L., Liu L., Zeng-Hui Z. Tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II) bis(trichloroacetate) // *Acta Cryst. E.* – 2011. – Vol. 67. – P. m973. <http://dx.doi.org/10.1107/S160053681102410X>.
15. Zi-Lu C., Yu-Zhen Z., Fu-Pei L. A novel nickel(II) coordination polymer incorporating 1,4-phenylene-diacetic acid and 1,10-phenanthroline // *Acta Cryst. C.* – 2006. – Vol. 62. – P. m48-m50. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270105042575>.
16. Uvarova M. A., Kushan E. V., Nefedov S. E. Structure of Reaction Products of Hydrous and Anhydrous Zinc Acetates with 1,10-Phenanthroline // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 57, N 4. – P. 515-524. <https://doi.org/10.1134/S0036023612040249>.
17. Timothy J. P., Rujiwatra A., Chimupala Y. Ni(1,10-phenanthroline)₂(H₂O)₂(NO₃)₂: A Simple Coordination Complex with a Remarkably Complicated Structure that Simplifies on Heating // *Russ. Cryst.* – 2011. – Vol. 1, N 3. – P. 178-194. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst1030178>.
18. McCann M., Geraghty M., Devereux M., O'Shea D., Mason J., O'Sullivan L. Insights into the mode of action of the anti-Candida activity of 1,10-phenanthroline and its metal chelates // *Met.-Based Drugs.* – 2000. – Vol. 7, N 4. – P. 185-193. <http://dx.doi.org/10.1155/MBD.2000.185>.
19. Аляутдин Р. Н., Преферанский Н. Г., Преферанская Н. Г. Фармакология. – М.: «ГЭОТАР-Медия», 2010. – 42 с.

20. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Supramolecular organization and structure of Cu(II) and Ni(II), 2,2'-bipyridine cations with tartratogermanate anions // Polyhedron. – 2019. – Vol. 169. – P. 261-265. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061>
21. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Afanasenko E. V., Shishkina S. V., D'yakonenko V. V. Complex Formation Products in the GeO₂-Tartaric Acid-CuCl₂-1,10-Phenanthroline System: Syntheses and Structures // Russ. J. Coord. Chem. – 2019. – Vol. 45, N 7. – P. 496-504. <https://doi.org/10.1134/S0132344X19060069>.
22. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis and crystal structure of bis(citrato)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation // Chemistry Journal of Moldova – 2018. – Vol. 13, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>.
23. Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Сейфуллина И.И., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Модификация бис(цитрато)германатов с гексааквакатионами кобальта(II) и марганца(II) 1,10-фенатролином // Вопросы химии и хим. технологии. – 2018. – № 6. – С. 1472-1477. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>.
24. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. Structure of bis(citrato)germinates with different types of cations: (Hphen)₂[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)₂]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O], where H₄Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // J. Struct. Chem. – 2017. – Vol. 58, N 3. – P. 577-583. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476617030143>.
25. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10-phenanthroline // Chemistry Journal of Moldova. – 2017. – Vol. 12, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>.
26. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. Synthesis, thermal stability, and structure of bis(citrato)germanates: [Co(Phen)₃][Ge(HCit)₂·2H₂O], [Fe(Phen)₃][Ge(HCit)₂·4H₂O] (H₄Cit = citric acid, Phen = 1,10-phenanthroline) // Russ. J. Coord. Chem. – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 476-481. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>.
27. Chebanenko E. A., Seifullina I. I., Martsinko E. E., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. Synthesis and Structure of Frame Xylaratogermanate Salts with Protonated Phenanthroline and Its Complexes with Fe(III) and Ni(II) as Cations // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 64, N 9. – P. 951-956. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023619090043>.
28. Chebanenko E. A., Martsinko E. E., Seifullina I. I., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. Structural features and properties of heteronuclear germanium(IV) and some 3d metal complexes with xylaric acid and 2,2'-bipyridine // J. Struct. Chem. – 2019. – Vol. 59, N 6. – P. 1462-1468. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476618060318>.
29. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallogr. B. – 2002. – Vol. 58B, N 3. – P.380-388. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003890>.
30. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
31. Гар Т. К., Минаева Н. А., Миронов В. Ф., Чумаевский Н. А. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. – М: Наука, 1977. – 464 с.
32. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
33. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
34. Medina G., Gasque L., BerneAs S. Aqua [μ-lactate-O,O'](1,10-phenanthroline-κ²N,N')copper(II) nitrate // Acta Cryst. – 2002. – Vol. 58. – P. m765 – m767. <https://doi.org/10.1107/S1600536802021591>.

Стаття надійшла до редакції 25.07.2019

Е. А. Чебаненко, І. І. Сейфулліна, О. Э. Марцинко

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина e-mail: lborn@ukr.net

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ РАЗНОЛИГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТОВ Co(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,2'-БИПИРИДИНОМ

Впервые синтезированы и исследованы методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК спектроскопии разнолигандно-гетерометаллические ксиларатогерманаты кобальта(II) с 1,10-фенантролином (2,2'-бипиридином). На основании совокупности результатов физических и химических методов исследования установлены состав и строение полученных соединений. Предложена схема их строения.

Ключевые слова: германий, кобальт, ксиларовая кислота, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, координационные соединения.

E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, E. E. Martsinko

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

DIRECTED SYNTHESIS OF MIXED-LIGAND-HETEROMETALLIC XYLARATOGERMANATES OF Co(II) WITH 1,10-PHENANTHROLINE AND 2,2'-BIPYRIDINE

Coordination compounds with complex cations of Co^{2+} with 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and tetrameric xylaratogermanate anion were obtained. Their composition and structure were established by the methods of elemental analysis, IR-spectroscopy and thermogravimetric analysis. In the IR-spectrum of **I**, **II** bands of asymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ($\sim 1686 \text{ cm}^{-1}$) and symmetric $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ($\sim 1442 \text{ cm}^{-1}$) valence vibrations of carboxylate groups are presented. The presence of $\nu(\text{C-O})$ ($\sim 1069 \text{ cm}^{-1}$) band (alcoholic type) and $\delta(\text{C-OH})$ ($\sim 1144 \text{ cm}^{-1}$) band, which is typical for the xylaric acid, indicates that not all hydroxyl groups of the H_3Xylar ligand are deprotonated. Absorption bands $\nu(\text{Ge-O})$ ($\sim 737 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$ ($\sim 851 \text{ cm}^{-1}$) are also detected. They indicate the binding of germanium to xylaric acid and formation of the Ge-O-Ge bridge. The deformation vibration band of the Ge-O-H ($\sim 821 \text{ cm}^{-1}$) indicates the implementation of the hydrolyzed form of germanium. There also appear $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{arom}})$, $\nu(\text{C-C}_{\text{arom}})$, $\nu(\text{C-N}_{\text{arom}})$, $\delta(\text{C-H})$ bands, that are typical for crystallization water molecules and 1,10-phenanthroline (**I**), 2,2'-bipyridine (**II**). The thermal destructions of the both compounds are similar. On the thermograms of both compounds one low-temperature effect is presented at 80-270 °C (for **I**) and 80-260 °C (for **II**) respectively. According to the temperature of elimination and the weight loss (8,75% for **I** and 14,5% for **II**), crystallization water molecules were calculated (**I** – 12, **II** – 20). Due to the mass loss along the thermogravimetric curve at 900 °C, the final products of thermal destruction is a mixture of $\text{CoO} + \text{GeO}_2$. The molecular formulas of complexes **I**, **II** are proposed in the accordance of the results of elemental analysis, IR spectroscopy and thermogravimetric analysis:

$[\text{Co}(\text{phen})_3][(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**I**),

$[\text{Co}(\text{bipy})_3][(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**II**).

Their scheme of structure were suggested.

Keywords: germanium, cobalt, xylaric acid, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, coordination compounds.

REFERENCES

1. Kiselev Yu. M. *Chemistry of coordination compounds*. Moscow, Integral-Press, 2008, 728 p. (in Russian)
2. Lu P., Yao S., Cai J., Yang P. H. *Synthesis and synergetic anti-tumor activity evaluation of dihydroartemisinin-organogermanium(IV) compound*. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2014, vol. 24, no 22, pp. 5294–5297. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.09.048>.
3. Nakamura T., Takeda T., Tokui Y. *The oral intake of organic germanium, Ge-132, elevates α -tocopherol levels in the plas-ma and modulates hepatic gene expression profiles to promote immune activation in mice*. Int. J. Vitam. Nutr. Res., 2014, vol. 84, no 3–4, pp. 183–95. <https://doi.org/10.1024/0300-9831/a000205>.
4. Carballoa R., Covelo B., Va'zquez-Lo'peza E.-M. *Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with α -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, vol. 631, pp. 785–792. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400444>.
5. Balbo S., Carballo R., Castiñeiras A. *Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of Cu^{II} ions, mandelic acid and diimine ligands*. Polyhedron., 2008, vol. 27, pp. 2921–2930. <https://doi.org/10.1021/ja0009121>.
6. Xin-Wen Z., Juan-Juan D., Shu-Zhang X. *Solid and solution study of tetranuclear zinc citrates with N-donor chelates*. J. Coord. Chem., 2014, vol. 67, no 14, pp. 2470–2478. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.944174>.
7. Cai J.-H., Jiang Y.-M., Weng S. *2-Aminoethanesulfonato- k_2N,O)bis(1,10-phenanthroline- k^2N,N')cobalt(II) perchlorate monohydrate*. Acta Cryst. E., 2006, vol. 62, pp. m3059–m3061. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536806041584>.
8. Vreshch O. V., Nesterova O. V., Kokozay V. N., Dyakonenko V. V. *Sodium Nitroprusside as a Source of Metalloligand in Direct Synthesis of Cu/Fe Complexes*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2009, vol. 635, pp. 2316–2323. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200900017>.
9. Hua A.-Y., Chen X., Chen Y.-Y., Zhou H. *Time-of-diffusion dependent structural diversity in the M^{II}-phen-tetracyanometalates (M = Zn, Mn) supramolecular system*. J. Mol. Struct., 2013, vol. 1037, pp. 301–304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.010>.
10. Pruchnik F. P., Urszula D., Kochel A. *Structure and properties of the dinuclear complex [Co₂(μ -OAc)₂(OAc)₂(μ -H₂O)(phen)₂]*. Polyhedron, 2006, vol. 25, pp. 3647–3652. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2006.07.023>.
11. Rusanov J. A., Kozachuk O. V., Dyakonenko V. V. *Bis[chloridobis(1,10-phenanthroline)copper(II)] pentacyanido-nitrosoferrate(II) dimethylformamide monosolvate*. Acta Cryst. E., 2013, vol. 69, pp. m391–m392. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536813015547>.
12. Chen J., Chai W., L. Song, Yang Y. *A double salt of iodobismuthate: cis-aqua-iodidobis(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) tris(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) trans-hexa-12-iodido-hexa-iodotribismuthate(III)*. Acta Cryst. E., 2011, vol. 67, pp. m1284–m1285. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811033460>.
13. Xu W. *Catena-Poly[[[aqua(formato- kO)(1,10-phenanthroline- k_2N,N')manganese(II)]- μ -formato- $k_2O:O'$] monohydrate]*. Acta Cryst. E., 2011, vol. 67, pp. m893. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811020575>.
14. Li-Min L., Yu-Feng L., Liu L., Zeng-Hui Z. *Tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II) bis(trichloroacetate)*. Acta Cryst. E., 2011, vol. 67, pp. m973. <http://dx.doi.org/10.1107/S160053681102410X>.
15. Zi-Lu C., Yu-Zhen Z., Fu-Pei L. *A novel nickel(II) coordination polymer incorporating 1,4-phenylene-diacetic acid and 1,10-phenanthroline*. Acta Cryst. C., 2006, vol. 62, pp. m48–m50. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270105042575>.
16. Uvarova M. A., Kushan E. V., Nefedov S. E. *Structure of Reaction Products of Hydrous and Anhydrous Zinc Acetates with 1,10-Phenanthroline*. Russ. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 4, pp. 515–524. <https://doi.org/10.1134/S0036023612040249>.
17. Timothy J. P., Rujiwatra A., Chimupala Y. *Ni(1,10-phenanthroline)₂(H₂O)₂](NO₃)₂: A Simple Coordination Complex with a Remarkably Complicated Structure that Simplifies on Heating*. Russ. Cryst., 2011, vol. 1, no 3, pp. 178–194. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst1030178>.
18. McCann M., Geraghty M., Devereux M., O'Shea D., Mason J., O'Sullivan L. *Insights into the mode of action of the anti-Candida activity of 1,10-phenanthroline and its metal chelates*. Met.-Based Drugs., 2000, vol. 7, no 4, pp. 185–193. <http://dx.doi.org/10.1155/MBD.2000.185>.
19. Alyautdin R.N., Preferansky N.G., Preferanskaya N.G. *Pharmacology*. Moscow, «GEOTAR-Media», 2010, 42 p. (in Russian)
20. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Supramolecular organization and structure of Cu(II) and Ni(II), 2,2-bipyridine cations with tartratogermanate anions*. Polyhedron, 2019, vol. 169, pp. 261–265. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061>

21. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Afanasenko E. V., Shishkina S. V., D'yakonenko V. V. *Complex Formation Products in the GeO_2 -Tartaric Acid- $CuCl_2$ -1,10-Phenanthroline System: Syntheses and Structures*. Russ. J. Coord. Chem., 2019, vol. 45, no 7, pp. 496-504. <https://doi.org/10.1134/S0132344X19060069>.
22. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and crystal structure of bis(citrate)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation*. Chemistry Journal of Moldova, 2018, vol. 13, no 2, pp. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>.
23. Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Seyfullina I. I., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. *Modification of bis(citrate)germanates with hexaquacations of cobalt (II) and manganese (II) 1,10-phenatrolin*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii., 2018, no 6, pp. 1472-1477. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>.
24. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. *Structure of bis(citrate)germinates with different types of cations: $(Hphen)_2[Ge(HCit)_2 \cdot 3H_2O]$, $[CuCl(phen)_2][Ge(HCit)_2 \cdot 6H_2O]$, where H_2Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 577-583. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476617030143>.
25. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10-phenanthroline*. Chem. J. Moldova, 2017, vol. 12, no 2, pp. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>.
26. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. *Synthesis, thermal stability, and structure of bis(citrate)germanates: $[Co(Phen)_3][Ge(HCit)_2 \cdot 2H_2O]$, $[Fe(Phen)_3][Ge(HCit)_2 \cdot 4H_2O]$ (H_2Cit = citric acid, Phen = 1,10-phenanthroline)*. Russ. J. Coord. Chem., 2017, vol. 43, no 8, pp. 476-481. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>.
27. Chebanenko E. A., Seifullina I. I., Martsinko E. E., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. *Synthesis and Structure of Frame Xylaratogermanate Salts with Protonated Phenanthroline and Its Complexes with Fe(III) and Ni(II) as Cations*. Russ. J. Inorg. Chem., 2019, vol. 64, no 9, pp. 951-956. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023619090043>.
28. Chebanenko E. A., Martsinko E. E., Seifullina I. I., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. *Structural features and properties of heteronuclear germanium(IV) and some 3d metal complexes with xylaric acid and 2,2'-bipyridine*. J. Struct. Chem., 2019, vol. 59, no 6, pp. 1462-1468. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476618060318>.
29. Allen F.H. *The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising*. Acta Crystallogr. B., 2002, vol. 58B, no 3, pp.380-388. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003890>.
30. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnye soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
31. . Gar T. K., Minaeva N. A., Mironov V. F., Chumaevsky N. A. *Infrared absorption spectra of germanium compounds*. Moscow, Nauka, 1977, 464 p.
32. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London, Chapman and Hall, 1975, 433 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
33. Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54 p. (in Russian)
34. Medina G., Gasque L., BerneAs S. *Aqua $[\mu$ -lactate-O,O'](1,10-phenanthroline- $\kappa 2N,N'$)copper(II) nitrate*. Acta Cryst., 2002, vol. 58, pp. m765 – m767. <https://doi.org/10.1107/S1600536802021591>.

УДК 543.426;546.661;541.49

С. В. Бельтюкова¹, О. И. Теслюк², Е. О. Ливенцова¹¹Одесская национальная академия пищевых технологий, кафедра пищевой химии и экспертизы, 65039, г.Одесса, Канатная, 112, e-mail: liventsova.helen@gmail.com²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, отдел аналитической химии и физико-химии координационных соединений, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86, e-mail: olgateslyuk@rambler.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВИНОГРАДНЫХ ВИНАХ

Изучены люминесцентные свойства представителя группы оксикоричных кислот – феруловой кислоты (ФК), являющейся маркером качества виноградных вин. Установлено, что в тонком слое сорбента ФК обладает интенсивной собственной люминесценцией, усиленной в присутствии ионов иттрия (III) и неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Неонол 9-12. Исследовано влияние концентрации ионов иттрия (III), кислотности среды, поверхностно-активных и донорно-активных веществ на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов. Найдены оптимальные условия хроматографического выделения феруловой кислоты. В качестве проявляющего предложено использовать раствор хлорида иттрия (III) и ПАВ Неонол 9-12. На основании проведенных исследований разработана методика твердофазного люминесцентного определения феруловой кислоты в винах различных производителей.

Ключевые слова: твердофазная люминесценция, иттрий, феруловая кислота.

Феруловая кислота (3-метокси-4-гидроксикоричная кислота) относится к фенолкарбоновым кислотам, а именно к группе оксикоричных кислот [1]. Содержится в семенах многих растений, таких как рис, пшеница, овес, а также кофе, яблоках, артишоках, апельсинах, ананасах, кедровых орехах. Является сильным антиоксидантом. Ее антиоксидантные свойства усиливаются под действием ультрафиолетового облучения, что делает ее ценным компонентом в защитных косметических средствах. Фенолкарбоновые кислоты содержатся также в винах, где играют важную роль в формировании органолептических свойств (букет и вкус), участвуют в биохимических процессах, протекающих при изготовлении и хранении виноградных вин [1]. Знание состава и концентрации присутствующих в винах кислот, в том числе и феруловой, позволяет судить о качестве и правильности технологии приготовления продукта, а также о натуральности виноградных вин [2].

Известны методы определения фенолкарбоновых кислот и идентификации показателей – маркеров качества вина. В настоящее время в качестве маркеров предложены стабильные изотопы [3]. Исследуя соотношение изотопов водорода (дейтерия и протия), углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) можно выявить возможные фальсификации. Однако это сложный и дорогой метод оценки качества и подлинности вин, требующий применения ядерно-магнитного резонанса или хромато-масс-спектрометрии. Определение обобщенных показателей, таких как массовая концентрация титруемых или летучих кислот [4], не всегда позволяет установить подлинность вина. Идентификацию и количественное определение

ФК проводят в основном хроматографическими методами, как тонкослойной, так и высокоэффективной жидкостной хроматографии [1, 2, 5, 6, 10]. Описаны методики хемилюминесцентного определения ФК с использованием проточно-инжекционного анализа [7, 8]. Предложено определение ФК методом плазменного резонанса с применением наночастиц серебра [9]. Электрохимический сенсор на основе пленки полиглутаминовой кислоты применен для определения ФК в китайской патентованной медицине [11]. В основном, все предлагаемые методики требуют специальной пробоподготовки, длительного времени выполнения и сложного аппаратного оформления.

Ввиду большого интереса к фенолкарбоновым кислотам, как важным антиоксидантам (АО), обладающим биологической активностью, которые в значительном количестве содержатся в винах и могут служить маркерами их качества и подлинности, разработка простых экспрессных и воспроизводимых методик определения АО в винах представляет собой актуальную задачу. Весьма перспективными являются тест-методы, которые позволяют дать предварительную полуколичественную или количественную оценку присутствия химического компонента в образце, а также провести предварительный скрининг, отбраковку и установление подлинности образца. Это особенно важно в процессе контроля качества вина, которое часто подвергается фальсификации.

Целью настоящей работы являлась разработка методики твердофазного люминесцентного определения феруловой кислоты в винах, основанной на регистрации собственной люминесценции кислоты в тонком слое сорбента, усиленной в присутствии ионов иттрия (III) и неионного поверхностно-активного вещества Неонол 9-12.

Аппаратура и техника эксперимента. В работе использовали стандартные растворы хлорида иттрия ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл), которые готовили из соответствующего оксида марки «ОСЧ», путем растворения его в хлористоводородной кислоте (1:1), с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию иттрия (III) контролировали комплексонометрическим титрованием раствором комплексона III с индикатором арсеназо I в присутствии уротропина. Стандартные растворы феруловой кислоты («Sigma-Aldrich») ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл) и Неонол 9-12 («Sigma-Aldrich») ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили растворением точных навесок в этаноле и дистиллированной воде соответственно. Использовали растворители (бензол, хлороформ, ацетон, метанол, этанол, этилацетат, диоксан), уксусную кислоту и аммиак марки х. ч. Для хроматографирования применяли пластинки для ТСХ марки Sorbfil (сорбент силикагель, связывающее вещество – силиказоль, подложка – алюминиевая фольга), Silufol, СТХ-1А, фирмы Merck.

Люминесценцию комплекса феруловой кислоты с иттрием регистрировали в области 440-570 нм с помощью спектрометра ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1, а также спектрофлуориметра Fluorolog 3-22 «Horbia Jobin Yvon» (Франция) (беззоновая Хе-лампа 450W).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Этанольный раствор феруловой кислоты при облучении УФ-светом ртутной лампы с $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм проявляет люминесцентные свойства, однако интенсив-

ность ее люминесценции невелика. Известно, что $I_{\text{люм}}$ лиганда в некоторых случаях может возрастать при комплексообразовании с ионами металлов, не имеющих собственного поглощения в видимой области спектра. В связи с этим было рассмотрено влияние на $I_{\text{люм}}$ феруловой кислоты ионов иттрия (III), лантана (III), скандия (III), европия (III), тербия (III). Наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы с ионами Y(III), который и был выбран для дальнейших исследований. Ионы Y(III) вызывают увеличение $I_{\text{люм}}$ феруловой кислоты в 3 раза.

Спектр поглощения феруловой кислоты характеризуется широкой полосой поглощения от 200 нм до 340 нм с максимумами при 215 нм, 292 нм, 318 нм.

Феруловую кислоту из вина выделяли методом тонкослойной хроматографии. С целью выбора оптимальных условий и режимов хроматографирования исследован ряд неподвижных фаз, различающихся по своим свойствам: хроматографические пластинки Silufol, Sorbfil, Merck TLC Aluminium Plates, CTX-1A. Наилучшие результаты достигнуты в случае применения пластинок Merck, на которых изображение пятен ФК было более четким и пригодным для количественного анализа.

В качестве подвижных фаз исследовано несколько систем кислотного характера: бензол-метанол-уксусная кислота (100:50:1), этилацетат-уксусная кислота (95:5), бензол-диоксан-уксусная кислота (90:25:4), n-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:2). В качестве оптимальной выбрана система n-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:2). Подвижность ФК при этом составила $R_f = 0,52$.

Изучение влияния объема наносимой на пластинку пробы показало, что наилучший результат достигается при нанесении 2 мкл. При меньших или больших количествах пробы пятна либо очень малы, либо приобретают вытянутую форму. В качестве проявляющего использовали раствор хлорида иттрия (III) и ПАВ Неонол 9-12. Интенсивность люминесценции на пятне хроматограммы зависит от концентрации иона металла. Наибольшая $I_{\text{люм}}$ обнаруживается при использовании в проявляющем растворе хлорида иттрия (III) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Наибольшая интенсивность люминесценции комплекса ФК с ионами Y (III) наблюдается в растворах при pH 6,5-6,9. Эта зависимость сохраняется и для твердой фазы, поэтому проявление ФК на пластинках проводили в присутствии 4%-ного раствора уротропина.

Присутствие в проявляющем растворе катионных, анионных, неионогенных поверхностно-активных веществ и поливинилового спирта практически не оказывает влияния на интенсивность люминесценции комплекса Y(III)-ФК (рис. 1). Наибольшее возрастание $I_{\text{люм}}$ комплекса (в 2,5 раза) в фазе сорбента вызывает нейтральное ПАВ Неонол 9-12.

Можно предположить, что в данном случае происходит гидрофобизация и дегидратация комплекса, которая способствует снижению безызлучательных потерь энергии возбуждения за счет гидроксильных связей молекул воды. В результате происходит увеличение интенсивности люминесценции комплекса. Неонол 9-12 был использован в дальнейшем в качестве компонента проявляющего раствора.

Спектр люминесценции феруловой кислоты в фазе сорбента (рис. 2) характеризуется полосой с максимумом при $\lambda_{\text{изл}} = 485$ нм, в присутствии иттрия (III)

$I_{\text{люм}}$ возрастает, однако максимум люминесценции не изменяется. В присутствии Неонол 9-12 сдвиг максимума люминесценции также не наблюдается, увеличивается только $I_{\text{люм}}$.

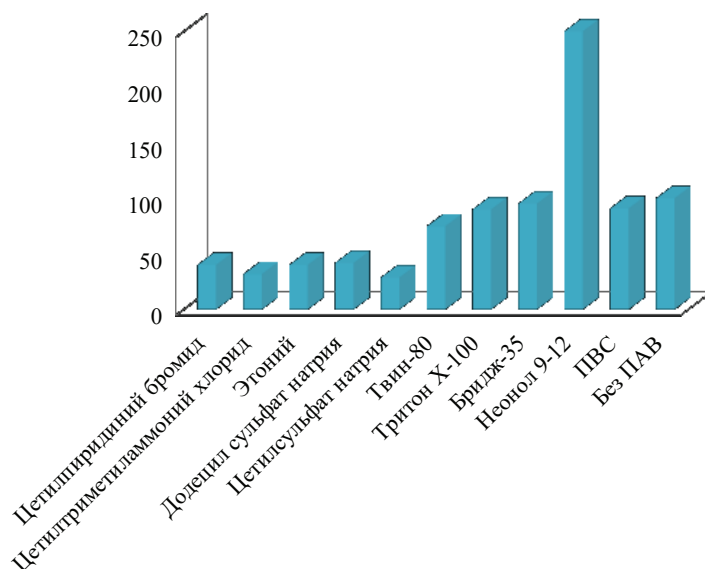


Рис. 1. Влияние поверхностно-активных веществ на интенсивность люминесценции сорбата комплекса $Y(III)$ -ФК; $C_{Y(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

Fig 1. Effect of surfactants on luminescence intensity of $Y(III)$ -FA complex sorbate; $C_{Y(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm.

Изучена кинетика затухания люминесценции феруловой кислоты в фазе сорбента. Время жизни возбужденного состояния ФК составляет 221 мкс, в комплексе $Y(III)$ -ФК эта величина увеличивается на 50% и составляет 300 мкс. В мицеллярной среде Неонол 9-12 время жизни возбужденного состояния комплекса возрастает и составляет 480 мкс, что является подтверждением уменьшения безызлучательных потерь энергии возбуждения.

На основании проведенных исследований разработана методика твердофазного люминесцентного определения феруловой кислоты в винах различных производителей.

Методика определения

Анализируемую пробу вина предварительно разбавляли этанолом в соотношении 1:10. На линию старта хроматографической пластинки Merck TLC Aluminium Plates наносили микрошприцем 2 мкл исследуемого образца. Параллельно на пластинку наносили стандартный раствор феруловой кислоты, содержащий $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л ФК в зависимости от предполагаемого содержания в пробе. Пластинку подсушивали и помещали в хроматографическую камеру в подвижную фазу (смесь

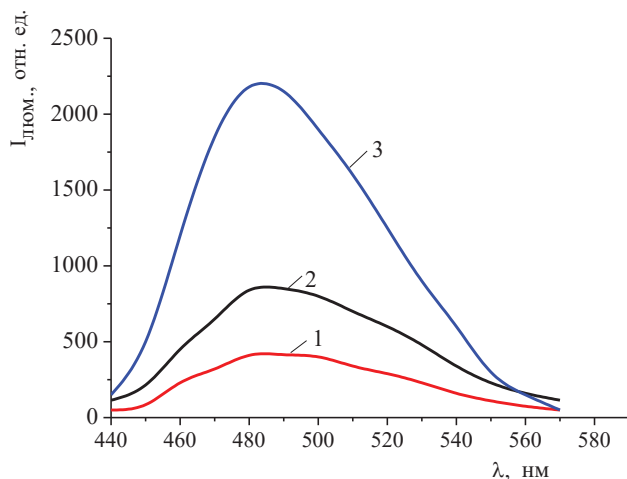


Рис. 2. Спектры люминесценции сорбатов ФК (1) в присутствии Y(III) (2) в мицелярной среде Неонол 9-12 (3); $C_{Y(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Неонол 9-12}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

Fig. 2. Luminescence spectra of sorbates of FA (1) in presence of Y (III) (2) in micellar medium Neonol 9-12 (3); $C_{Y(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $C_{\text{Neonol 9-12}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm.

растворителей n-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:2)). Хроматографирование проводили восходящим способом. При достижении линии фронта растворителей, пластинку извлекали из камеры. Полученную хроматограмму высушивали в сушильном шкафу при температуре 40°C в течение 2 минут или на воздухе при комнатной температуре в течение 10 минут. Идентификацию ФК проводили по стандартному образцу вещества-свидетеля. Для проявления пятен феруловой кислоты пластинку равномерно и последовательно обрабатывали раствором хлорида Y(III) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, Неонол 9-12 с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и 4 %-ным раствором уротропина. Идентификацию ФК на пластинке проводили по появлению люминесценции пятна ФК в УФ свете с $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм визуально сравнивая $I_{\text{люм}}$ пробы и стандарта. Проявленные пятна, соответствующие феруловой кислоте ($R_f = 0,52$), вырезали из пластинки и регистрировали $I_{\text{люм}}$ при $\lambda_{\text{излуч}} = 485$ нм. Количественное определение ФК проводили по градуировочному графику, построение которого выполняли следующим образом. На пластинку наносили различные количества стандартного раствора ФК и проводили хроматографирование и проявление хроматограммы, как описано выше. Затем из пластинки вырезали пятна с ФК, помещали в кювету для твердых образцов и измеряли интенсивность люминесценции при $\lambda_{\text{излуч}} = 485$ нм. По полученным данным строили градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию ФК, а на оси ординат значение интенсивности люминесценции. Предел обнаружения феруловой кислоты составляет 0,03 мкг/мл.

Результаты определения феруловой кислоты методом добавок в винах разных производителей приведены в таблице.

Таблица

Результаты определения феруловой кислоты в винах

Table

Results of ferulic acid determination in wines

Объект анализа	Введено мг/л	Найдено в пробе с добавкой мг/л	Найдено в пробе мг/л	S _r , %
Вино Киндзмараули, Тов. «Братья Асканели», Грузия	0,5	3,93±0,06	3,43	5,2
	1,0	4,43±0,08	3,43	4,5
Вино «Ашпан» «Лопез Моренас» Испания	0,5	1,11±0,03	0,61	6,3
	1,0	1,62±0,06	0,62	5,5
Сухое красное вино «Мер- ло» ТМ «Французский бульвар», Украина	0,5	0,90±0,02	0,40	6,9
	1,0	1,40±0,06	0,40	7,8
«Кагор» ТМ «Вина Комрата», Мол- дова	0,5	2,75±0,06	2,25	5,6
	1,0	3,26±0,09	2,26	4,8

Предлагаемая методика определения ФК в винах характеризуется удовлетворительными метрологическими характеристиками и простотой выполнения. При $n = 5$, $P = 0,95$ величины относительного стандартного отклонения S_r составляет 4,5 – 7,8%.

ВЫВОДЫ

Изучены люминесцентные свойства феруловой кислоты, являющейся маркером качества виноградных вин. Установлено, что в тонком слое сорбента ФК обладает интенсивной собственной люминесценцией, усиленной в присутствии ионов иттрия (III) и неионного поверхностно-активного вещества Неонол 9-12. На основании проведенных исследований разработана методика твердофазного люминесцентного определения феруловой кислоты в винах различных производителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Положишников М.А., Перелигин О.Н. Определение биологической ценности и идентификация красных виноградных вин по содержанию флавонолов и фенолкарбоновых кислот // Виноделие и виноградарство. – 2005. – № 6. – С. 22-23.
2. Бержуашвили М.Г., Месхи М.Н., Бостоганашивили М.В., Маланья М.А. Антиоксидантная активность винноматериалов для вин кахетинского типа // Виноделие и виноградарство. – 2005. – № 6. – С. 28-29.
3. Оганесянц Л.А., Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Песчанская В.А., Харламова Л.Н. Определение подлинности коньяков на основе установления природы спирта // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 2. – С. 14–15.
4. Селиверстова И.В., Иванов А.А., Северов В.В. Ионноэксклюзионное определение оксикоричных и оксibenзойных кислот в виноградных винах // Вестн. Моск. ун-та. – 2004. – Т. 45, №1. – С. 47–50.
5. Saygi K. Determination of Some Phenolic Compounds from Commercial Wine Vinegar Samples in Turkey by High Performance Liquid Chromatography. // J. New Res. Sci. – 2017. – Vol. 6, N 2. – P. 41–46.
6. Ertan Anh R., Vural N., Kizilet E. An Alternative Method for the Determination of Some of the Antioxidant Phenolics in Varietal Turkish Red Wines. // J. Inst. Brew. – 2008. – Vol. 114, N 3. – P. 239–245.

7. Wang J.P., Li N.B., Luo H.Q. Chemiluminescence determination of ferulic acid by flow-injection analysis using cerium(IV) sensitized by rhodamine 6G. // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. – 2008. – Vol. 71, N 1. – P. 204–208.
8. Li L.N., Li N.B., Luo H.Q. Permanganate-based chemiluminescence analysis of ferulic acid using flow injection. // Anal Sci. – 2005. – Vol. 21, N 8. – P. 963–966.
9. Wang H.Y., Li Y.F., Huang C.Z. Detection of ferulic acid based on the plasmon resonance light scattering of silver nanoparticles // Talanta. – 2007. – Vol. 72, N. – P. 1698–1703.
10. Стасевич О.В., Лихтарович Е.С., Шемет С.Н. Анализ феруловой кислоты в растениях, содержащих фенилпропаноиды. // Труды БГТУ. – 2014. – № 4. – С. 200–203.
11. Ван С.Г., Ли Дж., Фан Я-Дж, Жан С. Определение феруловой кислоты в китайской патентованной медицине с помощью сенсора на основе пленки полиглутаминовой кислоты // Электрохим. – 2012. – Т. 48, № 12. – С. 1272–1279.

Стаття надійшла до редакції 24.06.2019

С. В. Бельтюкова¹, О. І. Теслюк², О. О. Лівенцова¹

¹Одесская національна академія харчових технологій, кафедра харчової хімії та експертизи, 65039, м.Одеса, Канатна, 112, e-mail: liventsova.helen@gmail.com

²Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, відділ аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86, e-mail: olgateslyuk@rambler.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУЛОВУЇ КИСЛОТИ У ВИНОГРАДНИХ ВИНАХ

Вивчено люмінесцентні властивості представника групи оксікоричних кислот – ферулової кислоти (ФК), яка є маркером якості виноградних вин. Встановлено, що в тонкому шарі сорбенту ФК має інтенсивну власну люмінесценцію, посилену в присутності іонів ітрію (III) і неіонної поверхнево-активної речовини (ПАР) Неонол 9-12. Знайдено оптимальні умови комплексоутворення сорбату. Досліджено вплив концентрації іонів ітрію (III), кислотності середовища, поверхнево-активних і донорно-активних речовин на люмінесцентні властивості сорбату комплексу. Встановлено, що максимальне збільшення інтенсивності люмінесценції комплексу (в 2,5 рази) у фазі сорбенту досягається в міцелярному середовищі Neonol 9-12. З метою вибору оптимальних умов і режимів хроматографування досліджений ряд нерухомих фаз, які розрізняються за своїми властивостями (Silufol – UV 254, Sorbfil – UV 254, Merck TLC Aluminium Plates, СТХ-1А). Найкращим виявилось застосування хроматографічних пластинок марки Merck TLC Aluminium Plates, на яких зображення плям ФК було більш чітким і придатним для кількісного аналізу. У якості рухомої фази була обрана система n-бутанол-оцтова кислота-вода (4:1:2). Як проявляючий запропоновано використовувати розчин хлориду ітрію (III) і ПАР Неонол 9-12. Для досягнення оптимального значення рН (6,5-6,9) використовували 4% водний розчин уротропіну. Коефіцієнт відгуку ФК в цих умовах становить $R_L = 0,52$. На підставі проведених досліджень розроблена методика твердофазного люмінесцентного визначення ферулової кислоти в винах різних виробників. Вміст ФК у винах визначали за градуїрувальним графіком, при цьому реєстрували I_{lum} сорбатів комплексів ітрію (III) хлориду з ФК при $\lambda = 485$ нм ($\lambda_{збл} = 365$ нм). Правильність отриманих результатів перевіряли методом «введено-знайдено». Запропонована методика визначення ФК характеризується задовільними метрологічними характеристиками і простотою виконання. Відносне стандартне відхилення становить (Sr) 4,5 – 7,8%. Межа виявлення ФК становить 0,03 мкг/мл.

Ключові слова: твердофазна люмінесценція, ітрій, ферулова кислота.

S. V. Beltyukova¹, O. I. Teslyuk², E. O. Liventsova¹

¹ Odessa National Academy of Food Technologies, Department of Food Chemistry and Expertise, 65039, Odessa, Kanatnaya str, 112, Ukraine, e-mail: liventsova.helen@gmail.com

² A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry of Coordination Compounds, Lustdorskaya road, 86, Odessa, 65080, Ukraine, e-mail: olgateslyuk@rambler.ru

LUMINESCENT DETERMINATION OF FERULIC ACID IN GRAPES WINE

The luminescent properties of important phenolic compounds – ferulic acid (FA), which is a quality marker of grape wines, were studied. It has been established that in thin layer of sorbent, FA has an intense intrinsic luminescence enhanced in the presence of yttrium (III) ions and a non-ionic surfactant Neonol 9-12. Optimal conditions for the sorbate complexation were found. The influence of yttrium (III) chloride ions concentration in solution, the acidity of the medium, surface-active and donor-active substances on the luminescence intensity of the sorbates complexes were studied. The maximum increase of I_{lum} complex (2.5 times) in phase of sorbent is achieved in the micellar medium surfactant Neonol 9-12. The optimal conditions for chromatographic isolation of ferulic acid were found. The maximum increase of luminescence intensity was obtained on chromatographic plate Merck TLC Aluminum Plates. The n-butanol-acetic acid-water system (4: 1: 2) was chosen as the mobile phase. The yttrium (III) chloride in presence surfactant Neonol 9-12 was proposed as an enhanced solution. A 4% aqueous hexamine solution was used to achieve the optimal pH value (6,5-6,9). The response factor of FA in this conditions was $Rf = 0.52$. The method of solid-phase luminescent determination of ferulic acid in wines of different manufacturers has been developed on the base of conducted research. FA content in wines were determined as per calibration curve, while registering I_{lum} of sorbates complexes yttrium (III) chloride with FA at $\lambda = 485$ nm ($\lambda_{exit} = 365$ nm). Correctness of results obtained was checked by the “entered-found” method. The determination accuracy and reliability was verified by statistical processing of the findings obtained. The relative standard deviation is (S_r) 4,5 – 7,8%. The FA detection limit was 0.03 $\mu\text{g/ml}$.

Key words: solid-phase luminescence, yttrium, ferulic acid.

REFERENCES

1. Polozhishnikova M.A., Pereligin O.N. *Opredeleniye biologicheskoy tsennosti i identifikatsiya krasnykh vinogradnykh vin po sodержaniyu flavonolov i fenolkarbonovykh kislot*. Vinodeliye i vinogradarstvo, 2005, no 6, pp. 22-23. (in Russian)
2. Bezhuashvili M.G., Meskhi M.N., Bostoganashvili M.V., Malanmya M.A. *Antioksidantnaya aktivnost' vinomaterialov dlya vin kakhetinskogo tipa*. Vinodeliye i vinogradarstvo, 2005, no 6, pp. 28-29. (in Russian)
3. Oganesyants L.A., Panasyuk A.L., Kuz'mina Ye.I., Peschanskaya V.A., Kharlamova L.N. *Opredeleniye podlinnosti kon'yakov na osnove prirodnnykh spirtov*. Vinodeliye i vinogradarstvo, 2012, no 2, pp. 14-15. (in Russian)
4. Seliverstova I.V., Ivanov A.A., Severov V.V. *Ionoeksklyuzionnoye opredeleniye oksikorichnykh i oksibenzoynykh kislot v vinogradnykh vinakh*. Vestn. Mosk. Un-ta, 2004, vol. 45, no 1, pp. 47-50. (in Russian)
5. Saygi K. *Determination of Some Phenolic Compounds from Commercial Wine Vinegar Samples in Turkey by High Performance Liquid Chromatography*. J. New Res. Sci., 2017, vol. 6, no 2, pp. 41-46.
6. Ertan Anh R., Vural N., Kizilet E. *An Alternative Method for the Determination of Some of the Antioxidant Phenolics in Varietal Turkish Red Wines*. J. Inst. Brew, 2008, vol. 114, no 3, pp. 239-245. <http://doi.org.10.1002/j.2050-0416.2008.tb00334.x>

7. Wang J.P., Li N.B., Luo H.Q. *Chemiluminescence determination of ferulic acid by flow-injection analysis using cerium(IV) sensitized by rhodamine 6G*. Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc., 2008, vol. 71, no 1, pp. 204-208. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2007.12.005>.
8. Li L.N., Li N.B., Luo H.Q. *Permanganate-based chemiluminescence analysis of ferulic acid using flow injection*. Anal Sci. 2005, vol.21, no 8, pp. 963-966.
9. Wang H.Y., Li Y.F., Huang C.Z. *Detection of ferulic acid based on the plasmon resonance light scattering of silver nanoparticles*. Talanta. 2007, vol 72, N 5, pp. 1698-1703. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.02.028>.
10. Stasevich O.V., Likhtarovich Ye.S., Shemet S.N. *Pri analize ferulovoy kisloty v rasteniyakh byli polucheny fenilpropanoidy*. Trudy BGTU. 2014, no 4, pp. 200-203. (in Russian)
11. Van S.G., Li Dzh., Fan YA-Dzh., Zhan S. *Opredeleniye ferulovoy kisloty v zapatentovannom kitayskom lekarstvennom sredstve s ispol'zovaniyem plenochnogo sensora poliglutaminovoy kisloty*. Elektrokhim., 2012, vol. 48, no 12, pp. 1272-1279. (in Russian)

УДК: 546.719:54-386

О. В. Величко, О. А. Голіченко, О. В. ШтеменкоДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8,
м. Дніпро, 49005, Україна
email: lenavelichko87@gmail.com**КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ДИРЕНІЮ(III) З ІМІДАЗОЛОМ
ТА БЕНЗІМІДАЗОЛОМ**

У роботі досліджено взаємодію $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та транс-тетрахлориди- μ -алкілкарбоксилатів диренію(III) із представниками класу азолів – імідазолом та бензімідазолом за різних умов. Розроблено методики синтезу цис- $[\text{Re}_2(\text{X})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ (X – імідазол, бензімідазол) у середовищі електронодонорного органічного розчинника при нагріванні в інертній атмосфері. Як вихідні сполуки використано $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та обрані азоли у мольному співвідношенні 1 : 10. Показано, що реакція між низкою транс-тетрахлориди- μ -алкілкарбоксилатів диренію(III) та азолами у недонорному розчиннику в інертній атмосфері приводить до утворення комплексних сполук загальної формули $(\text{XH})_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, в яких вказані азоли виступають як катіони. Цільові речовини синтезовані, виділені в індивідуальному стані, досліджені їх спектральні властивості. Методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії на ^1H та ^{13}C , кондуктометрії та електронної абсорбційної спектроскопії підтверджені склад та будова одержаних речовин.

Ключові слова: кластер, реній, імідазол, бензімідазол, комплексні сполуки

Імідазол (Im) та його похідні є структурними фрагментами деяких ферментів, амінокислот, алкалоїдів та лікарських препаратів. Починаючи з 50-х років ХХ ст. хімія імідазолу отримала розвиток після синтезу антибіотику – 2-нітроімідазолу і нової амінокислоти – ізогістидину [1]. На сьогоднішній день доведена участь похідних імідазолу у метаболізмі людини, зокрема у біосинтезі природних пуринових компонентів РНК і ДНК [2]. Це відкриває шлях для синтезу на основі похідних азолів їх антиметаболітів, які за біотрансформації можуть затримувати біосинтез і тим самим пригнічувати ріст злоякісних пухлин [3]. Бензімідазол (Benzim) є однією з найзастосованіших сполук в медичній хімії для синтезу різноманітних похідних завдяки широкому спектру дій, включаючи анагетичну, протидіабетичну, протизапальну, протипухлинну та противірусну активності [4].

Також було показано, що імідазол та його похідні здатні координуватися до атомів металів різними способами: моноаксіально, цис- і транс-приєднання через піридиновий атом Нітрогену імідазольного кільця [5], що розширює координаційні можливості цих лігандів.

У зв'язку із вищеописаним, дослідження взаємодії представників класу азолів та сполук диренію(III), які за низької токсичності проявляють потужну біологічну активність [6], є досить актуальним.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як вихідну речовину для дослідження взаємодії з азолами використовували тетра-н-бутиламоній октахлоридиренат(III), який вже має у своєму складі клас-

терний фрагмент Re_2^{6+} та характеризується високою розчинністю в органічних розчинниках [7]. Крім того, екваторіально розташовані галогенідні ліганди у цій сполуці достатньо рухливі і можуть легко заміщуватись на інші ліганди [8].

Як ліганди було обрано імідазол (99,0% «Синбіас») та бензімідазол (98,0% Acros Organics), які розчинні у полярних розчинниках та нерозчинні у неполярних (бензолі, CCl_4). Для проведення взаємодії між вихідними сполуками, вказані азоли використовували у вигляді їх гідрохлоридів, що є необхідною умовою для підтримки кислотності реакційного середовища і попередження гідролізу вихідного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та продукту реакції [9].

Електронні спектри поглинання (ЕСП) реєстрували у діапазоні 25000–10000 cm^{-1} на спектрофотометрі Specord M 40. ІЧ-спектри записували у діапазоні 4000–400 cm^{-1} в таблетках KBr на Фур'є-спектрофотометрі ФСМ 1201. Спектри протонного магнітного резонансу зафіксували за допомогою Varian VXR-400 у розчиннику DMSO-d_6 . Елементний аналіз проведений за методикою [10] для визначення вмісту Ренію та за реакцією з аргентум(I) хлоридом – для визначення вмісту Хлору [11].

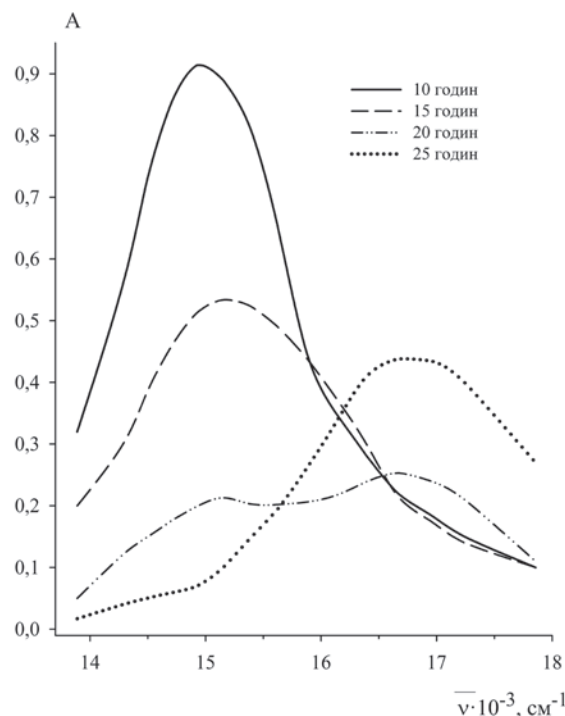
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження взаємодії між вихідними сполуками наважку $\text{Im} \cdot \text{HCl}$ масою 0,1 г ($9,56 \cdot 10^{-4}$ моль) вносили у колбу, розчиняли у 30 мл CH_3CN , потім додавали наважку $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ масою 0,1 г ($8,76 \cdot 10^{-5}$ моль) і одержаний розчин кип'ятили в атмосфері аргону протягом 10 год.

Після охолодження реакційного розчину, реєстрували його ЕСП у видимій області. Так, у ЕСП цього розчину спостерігали максимум поглинання при $\approx 14900 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про початок взаємодії вихідних речовин (максимум поглинання вихідного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ становить $\approx 14700 \text{ cm}^{-1}$ [8,12]). При подальшій взаємодії протягом 15 год, у спектральній картині реакційного розчину спостерігався поступовий зсув цього максимуму поглинання у більш короткохвильову область з одночасним зменшенням оптичної густини та появою піку при $\approx 16670 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), що вказує на утворення у реакційному розчині продукту взаємодії вихідних сполук [13,14].

Після проведення реакції протягом 25 год (рис. 1) у спектральній картині спостерігається лише один максимум при $\approx 16670 \text{ cm}^{-1}$. Така зміна у ЕСП свідчить про заміну екваторіально розташованих атомів Хлору у молекулі $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ на імідазольні залишки в екваторіальні положення кластерного фрагменту Re_2^{6+} . Можливість такого перетворення підтверджується літературними даними [15] згідно з якими, сполуки, що містять екваторіальні нітрогенвмісні ліганди мають максимум поглинання у більш високочастотній області (18000 – 17120 cm^{-1}), ніж тетрахлороди- μ -алкілкарбоксилати диренію(III) [13, 14]. Це може бути аргументом на користь утворення координаційної сполуки, в якій координаційні місця навколо кластера Re_2^{6+} займає імідазол.

В умовах проведення реакції наявність електронодонорного ацетонітрилу сприяє приєднанню молекул CH_3CN у аксіальні положення кластера Re_2^{6+} і утворенню комплексної сполуки саме з цис-розташуванням галогенідних і імідазольних лігандів [14].

Рис. 1. ЕСП реакційного розчину $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та Im в CH_3CN у часі.Fig. 1. EAS of reaction solution $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ and Im in CH_3CN in time.

Після випаровування розчинника, утворений осад був перекристалізований спочатку з ИПС для очищення від вихідного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, а потім кілька разів – в охолодженій суміші ИПС та дихлорметану (1:10) для очищення від непрореагованого імідазолу. Вихід склав 67%. (речовина I)

Синтез сполуки з Benzim·HCl проводили аналогічним чином: мольне співвідношення між вихідними сполуками також складало 1:10 на користь Benzim гідрохлориду. Реакцію проводили протягом 30 год в інертній атмосфері. Після охолодження і випаровування реакційного розчину, твердий продукт очищали від непрореагованого $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ шляхом перекристалізації з ИПС, а від вихідного Benzim – у дихлорметані та 1,2-дихлоретані. Вихід цільової сполуки склав 75%. (речовина II)

У видимій області ЕСП ацетонітрильних розчинів комплексів I та II (рис. 2 а, б) також спостерігається збереження єдиного максимуму поглинання при $\approx 16670 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про стійкість конфігурації з цис-розташуванням хлоридних та азольних лігандів в утворених сполуках. Додатковим підтвердженням цього є значення молярного коефіцієнту абсорбції максимуму поглинання, який дорівнює $\approx 461 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (рис. 2), що відповідає аналогічним величинам для цис-тетрахлориди- μ -алкілкабоксилатів диренію(III) [14].

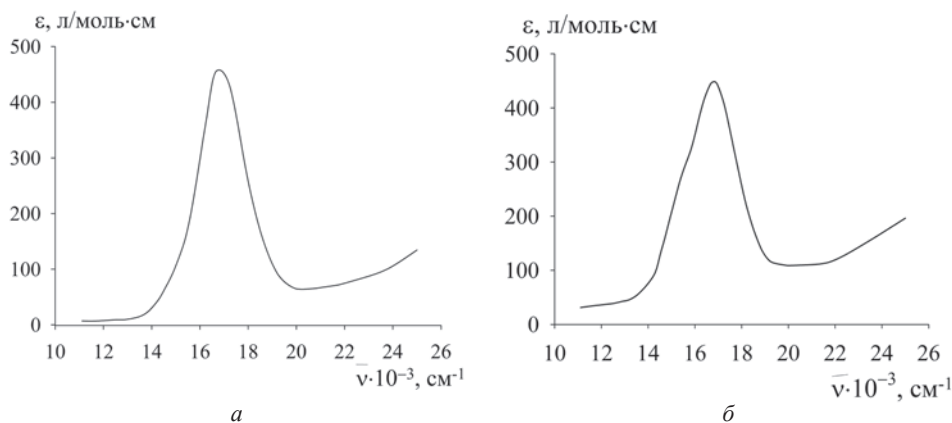


Рис. 2. ЕСП розчинів **I** (а) та **II** (б) у CH_3CN .

Fig. 2. EAS of solutions of **I** (a) and **II** (b) in CH_3CN .

Встановлення складу та будови одержаних сполук **I** та **II** зроблено за допомогою елементного аналізу. Визначено, %: Re – 38,2; Cl – 21,4. Для цис- $[\text{Re}_2(\text{Im})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ розраховано, %: Re – 39,6; Cl – 22,7. Визначено, %: Re – 28,9; Cl – 21,4. Для цис- $[\text{Re}_2(\text{Benzim})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ розраховано, %: Re – 32,6; Cl – 18,7.

В ІЧ – спектрах одержаних речовин (рис. 3 а, б) спостерігаються смуги коливань при: $\approx 3446 \text{ см}^{-1}$, яка відноситься до валентних коливань $\nu(\text{N}(3)\text{-H})$, інтенсивні смуги при $\approx 2964 \text{ см}^{-1}$ та 2931 см^{-1} , які відносяться до валентних коливань C-H в CH_3 -групах у молекулах аксіального ліганду CH_3CN .

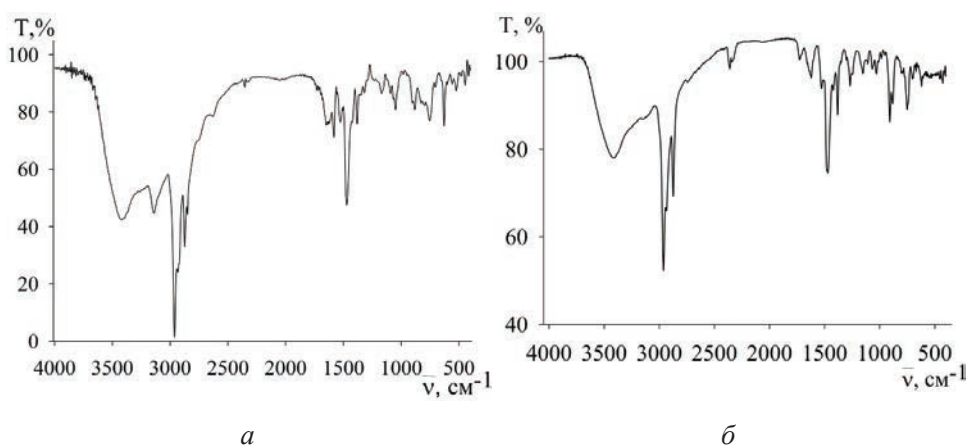


Рис. 3. ІЧ-спектр **I** (а) та **II** (б) в KBr.

Fig. 3. IR spectrum of **I** (a) and **II** (b) in KBr.

У спектрі ПМР в ДМСО- d_6 (рис. 4) для комплексу **I** спостерігаються два синглета при 7,68 та 9,13 м.ч., розташування та площа яких відповідає сигналам протонів при атомах Карбону у молекулі імідазолу [17].

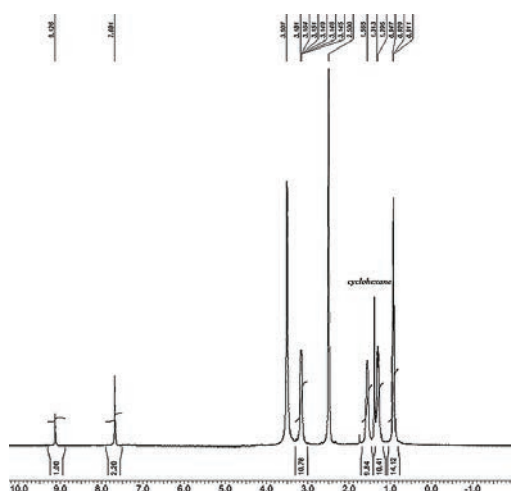


Fig. 4. PMR spectrum in DMSO-d₆ for complex compound I.

У спектрі ПМР у дейтерованому хлороформі для комплексу **II** наявні сигнали протонів бензімідазольного ядра (синглети при 8.64, 7.34 м.ч.) та сигнали розчинників: недейтерованого хлороформу (7.3 м.ч.) та дихлорметану, з якого висалювалась комплексна сполука **II** (5.3 м.ч.).

Дані елементного аналізу вказують на те, що у складі одержаних комплексних сполук присутні 6 атомів Хлору. Як відомо, кластер Re_2^{6+} має 10 координаційних місць [7,8]. За результатами елементного аналізу та ЯМР-спектроскопії встановлено, що молекули азолів займають 4 координаційні місця, ще 2 координаційних місця займає CH_3CN , що показано за результатами абсорбційної спектроскопії та елементного аналізу. Отже, можна припустити, що 4 атоми Хлору входять у внутрішню координаційну сферу, а два – у зовнішню сферу комплексних сполук **I** та **II**. Таким чином, заряд внутрішньої сфери має становити 2+. Для перевірки цих

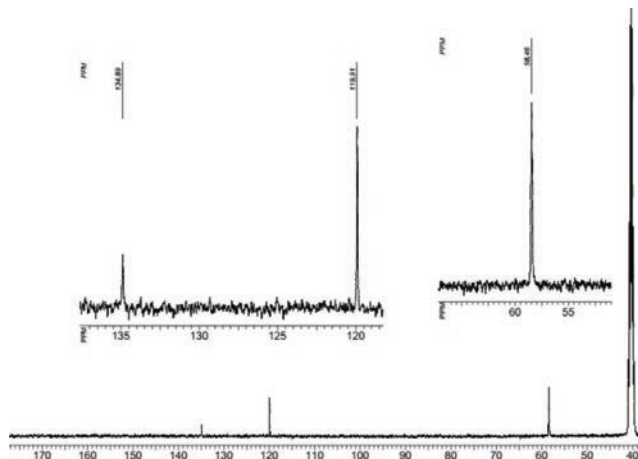


Рис. 5. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C в DMSO-d_6 для сполуки **I**.

Fig. 5. Fragment of ^{13}C NMR spectrum in DMSO-d_6 for compound **I**.

припущень було визначено молярну електропровідність водного розчину синтезованих сполук. Результати визначення молярної електропровідності показані на прикладі сполуки **I** (рис. 6).

Одержані значення електропровідності при безкінечному розведенні потрапляють у діапазон $230\text{--}268 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ та узгоджується з усередненими даними для електролітів типу 1:2, наведеними у [18] для різних видів комплексних сполук.

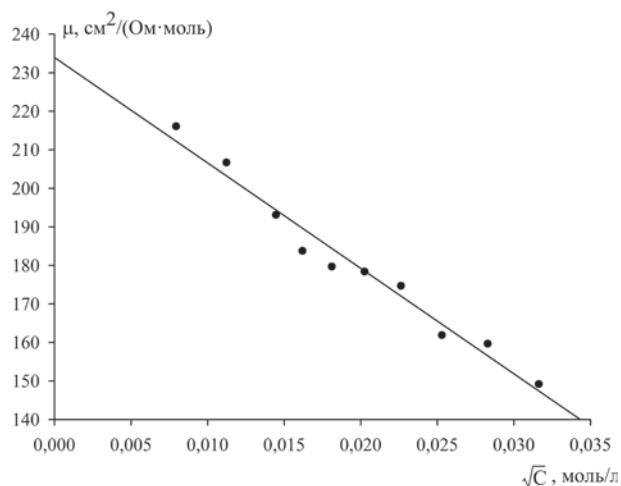


Рис. 6. Молярна електропровідність водного розчину сполуки **I**.

Fig. 6. The molar conductivity of aqueous solution of compound **I**.

Таким чином, результати проведених фізико-хімічних досліджень підтверджують наступну загальну формулу комплексних сполук,

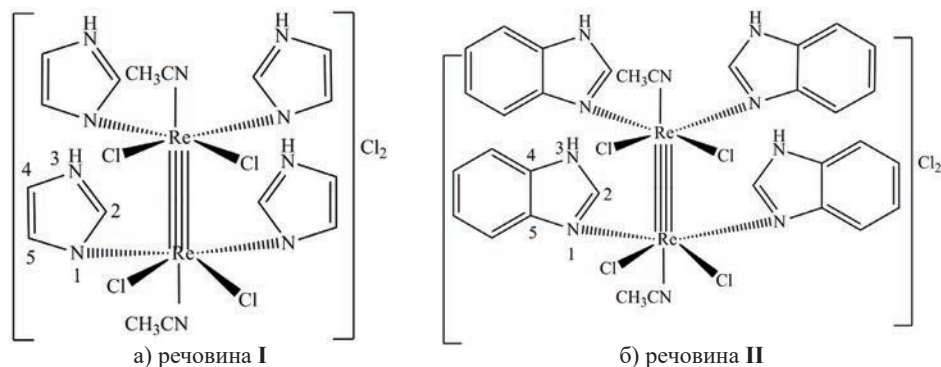
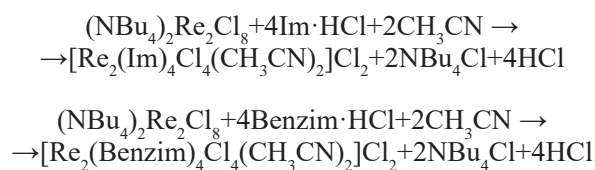


Рис. 7. Графічні формули комплексних сполук диренію(III) I і II.

Fig. 7. Graphic formulas of dirhenium(III) complex compounds I and II.

а утворення цільових продуктів I та II можна представити схемами:



Одержані комплексні сполуки розчинні у полярних електронодонорних розчинниках (ацетонітрил, ДМСО) і у деяких недонорних розчинниках (наприклад, 1,2-дихлоретан), дуже гігроскопічні, розчинні у воді, де гідролізують з періодами напівперетворення ≈ 8 діб (рис. 8)) [9] та не розчиняються у циклогексані, бензолі, CCl_4 , діетиловому ефірі.

Для вивчення взаємодії похідних класу азолів з кластерними сполуками диренію(III), які вже містять у своєму складі карбоксилатні групи, була обрана низка найбільш реакційно здатних карбоксилатів диренію(III) – транс-тетрахлориди- μ -алкілкарбоксилати транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$, де $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ [19]. Реакції проводили у розчиннику, який містить надлишки хлорид-іонів для зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції та гідроген-іонів для запобігання гідролізу вихідних сполук диренію(III), потім додавали наважку Im або Benzim.

Експериментально встановлені оптимальні умови проведення реакції: у 40 мл 1,2-дихлоретану, насиченого газоподібним хлороводнем, розчиняли транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$, де $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, потім додавали наважку Im або Benzim (мольне співвідношення реагуючих речовин складає 1:20) та нагрі-

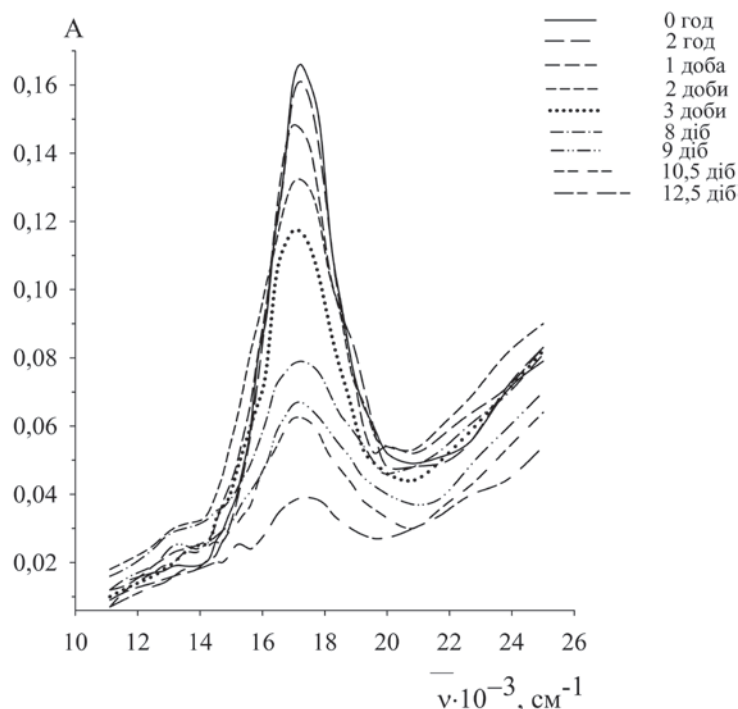


Рис. 8. ЕСП у видимій області водного розчину комплексної сполуки **I** у часі ($C_0 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Fig. 8. EAS in the visible region of aqueous solution of complex compound **I** in time ($C_0 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

вали при 60°C одержаний розчин протягом 6 годин при додаванні Im та 15 год – за реакції з Benzim. За допомогою електронної абсорбційної спектроскопії доведено, що подальше нагрівання не призводить до змін у ЕСП реакційних розчинів, що свідчить про повноту проходження реакції. Після цього, одержані розчини охолоджували, розчинник випаровували, а продукти реакції відмивали ІПС від вихідних речовин. Вихід продуктів склав 83-87%.

Для сполук, одержаних, наприклад, при взаємодії транс- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4$ з обраними азолами, в ЕСП також спостерігається максимум поглинання при $\approx 14700 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 9), що підтверджує заміщення пропіонатних екваторіальних лігандів на хлоридні групи та утворення $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -аніону.

Можливість утворення $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -аніону у аналогічних умовах була показана у наших попередніх роботах [8,20]. В ЕСП для розчинів в органічних розчинниках таких комплексних сполук спостерігається максимум поглинання при $\approx 14700 \text{ cm}^{-1}$.

В умовах проведення реакцій відбувається протонування молекул азолів та перехід у $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -аніон, отже, для утворених октахлородиренатів(III) вони можуть виступати катіонами, таким чином закріплюючи октахлородиренат(III) – аніон за наступною схемою 1:

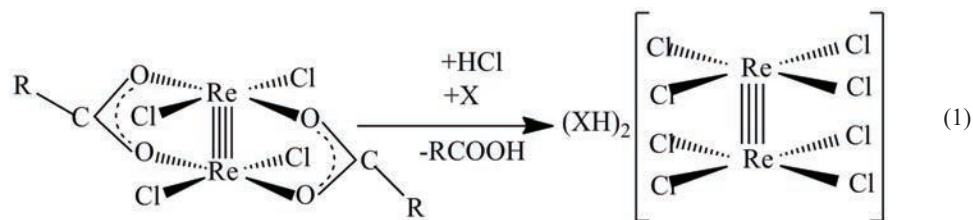


Схема синтезу октачлородиренатів(III), де R – CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, (CH₃)₃C, C₁₀H₁₅;
X – Im (речовина III), Benzim (речовина IV)

The scheme of synthesis for octachlorodirenates(III), where R – CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, (CH₃)₃C, C₁₀H₁₅;
X – Im (substance III), Benzim (substance IV)

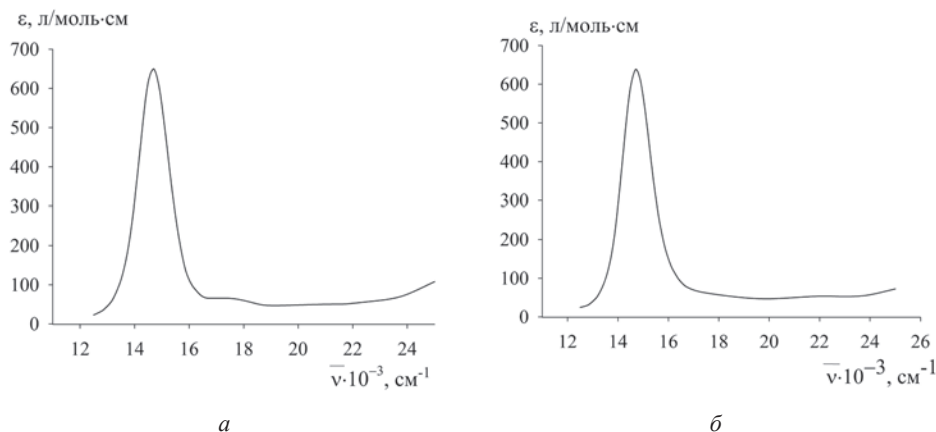


Рис. 9. ЕСП у видимій області розчинів сполук III (а) і IV (б) у CH₃CN.

Fig. 9. EAS in the visible region of the solutions of compounds III (a) and IV (b) in CH₃CN.

В ІЧ-спектрі сполуки III (рис. 10) наявні інтенсивні смуги коливання при 3413, 3132, 2988, 2856 см⁻¹ та смуги середньої інтенсивності при 1584, 1440, 1050, 766, 628 см⁻¹, які належать коливанням молекули імідазолу [16]. ІЧ-спектр сполуки IV містить подібні сигнали коливань молекули бензімідазолу.

Отже, одержані результати вказують на утворення октагалогенодиренатів(III) з протонованими Im або Benzim як катіонами, як це було показано на прикладі схеми 1.

Таким чином, була досліджена взаємодія галогенідів та галогенокарбоксилатів диренію(III) з похідними класу азолів. Показано, що у випадку проведення реакцій між вихідними сполуками в електрондонорному розчиннику відбувається входження молекул азолів у внутрішню координаційну сферу та спостерігається монодентатна координація до кластеру Re₂⁶⁺ імідазолу або бензімідазолу з утворенням комплексних сполук диренію(III) загальної формули [Re₂(X)₄Cl₄(CH₃CN)₂]Cl₂

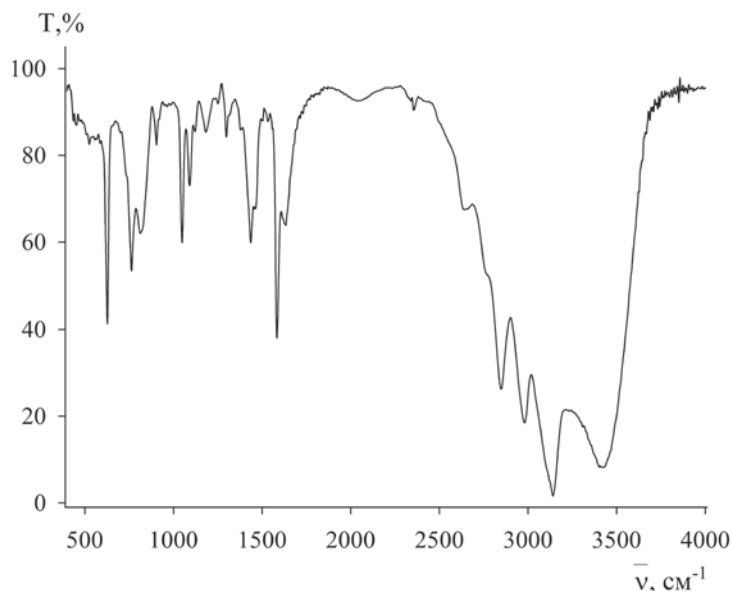


Рис. 10. ІЧ-спектр сполуки **III** в KBr

Fig. 10. IR spectrum of compound **III** in KBr

(X – Im, Benzim). При проведенні реакції між вихідними сполуками у недонорно-му розчиннику утворюються сполуки $(\text{XH})_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, в яких вказані азоли виступають як катіони.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пожарский А.Ф., Гарновский А.Д., Симонов А.М. Успехи химии имидазола // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, № 2. – С.261-302.
2. Iradyan M.A., Iradyan N.S., Arsenyan F.G., Stepanyan G.M. Search for new drugs imidazole derivatives and their antitumor activity (review) // Pharm. Chemistry J. – 2009. – Vol. 43, N 8. – P.439-443.
3. Riduan S.N. and Zhang Y. Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, № 23. – P. 9055-9070. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60169b>.
4. Salahuddin, Shaharyar M., Mazumder A. Benzimidazoles: A biologically active compounds // Arab. J. Chem. – 2017. – № 10. – P. S157–S173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017>.
5. Ritterskamp N., Sharples K., Richards E., Folli A., Chiesa M., Platts J.A., Murphy D.M. Understanding the Coordination Modes of $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{imidazole})_{n-1,2}]$ Adducts by EPR, ENDOR, HYSCORE, and DFT Analysis // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56, № 19. – P. 11862-11875. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01874>.
6. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. Rhenium–platinum antitumor systems // Ukr. Biochem. J. – 2017. – Vol. 89, N 2. – P.5–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
7. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. Tetrabutylammonium octachlorodirhenate(III) // Inorg. Synth. – 1985. – Vol. 23. – P. 116–118. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470132548.ch22>.
8. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Domasevitch K.V. New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion / Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1547-1552. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00288-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00288-2).
9. Голіченко О.А., Штеменко О.В. Гідроліз комплексних сполук ренію(III) // Укр. хім. журн. – 2019. – Т. 85, № 3. – С. 27-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.3.2019.27-34>.
10. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.

11. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу : ред. и пер. Лурье Ю. Ю. – М. : Химия, 1966. – 1111 с.
12. Голованева И.Ф., Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Штеменко А.В. Исследование методом электронной спектроскопии восстановления перрената калия в солянокислом растворе // Журн. неорг. хим. – 1986. – Т. 31, № 4. – С. 911-916.
13. Голованева И.Ф., Бовыкин Б.А., Штеменко А.В., Котельникова А.С., Мисаилова Т.В., Шрам В.П. Спектрофотометрическое исследование процесса образования биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) при восстановлении $KReO_4$ в смеси кислот // Журн. неорг. хим. – 1986. – Т. 32, № 2. – С. 387-393.
14. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties // Russ. J. Coord. Chem. – 2006. – Vol. 32, N 4. – P. 242–249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
15. Dequeanta M.Q., Fanwick Ph.E., Ren T. Synthesis and structural characterization of several dirhenium(III) compounds // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 359. – P. 4191–4196. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.06.044>.
16. Ten G.N., Burova T.G., Baranov V.I. On the mechanism of proton transfer in imidazole // J. Struct. Chem. – 2007. – Vol. 48, N 4. – P. 623-633. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0095-8>.
17. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
18. Geary W.J. the use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – Vol. 7. – P. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).
19. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. Тетрагалогендиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс-конфигурации // Журн. неорг. химии. – Т. 26, № 1. – 1981. – С. 111–114.
20. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Часова Э.В. Комплексные соединения рения(V) с бензимидазолом // Ко-орд. химия. – 1996. – Т. 22, № 6. – С. 458-461.

Стаття надійшла до редакції 21.08.2019

Е. В. Величко, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина, email: lenavelichko87@gmail.com

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИРЕНИЯ(III) С ИМИДАЗОЛОМ И БЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Имидазол и его производные являются структурными фрагментами некоторых ферментов, аминокислот, алкалоидов и лекарственных препаратов. На сегодняшний день доказано участие имидазола в метаболизме человека, особенно в биосинтезе природных пуриновых оснований РНК и ДНК. Бензимидазол является одним из наиболее применяемым соединением в медицинской химии. На его основании были синтезированы разнообразные производные вещества, которые проявляют анагетическую, противо-диабетическую, противовоспалительную, противоопухолевую и противовирусную активности. Это открывает путь для синтеза антиметаболитов, которые при биотранс-формации могут задерживать биосинтез и тем самым угнетать рост злокачественных опухолей.

Таким образом, в представленной работе было исследовано взаимодействие комплекс-ных соединений, которые содержат единый кластерный фрагмент $Re_2^{6+}(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и транс-тетрахлороди-μ-алкилкарбоксилатов дирения(III) с представителями класса азолов – имидазолом и бензимидазолом при различных условиях. В результате про-веденных опытов были разработаны методики синтеза цис- $[Re_2(X)_4Cl_4(CH_3CN)_2]Cl_2$ (X – имидазол, бензимидазол) в среде электронодонорного органического растворите-ля – CH_3CN при нагревании в инертной атмосфере. Исходными веществами выступали $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и выбранные азолы при мольном соотношении 1:10. Выход целевых со-единений составил 67-75%.

Также была исследована реакция между транс-тетрахлороди-μ-алкилкарбоксилатами дирения(III) и указанными азолами в недонорном растворителе (1,2-дихлорэтано) в

инертной атмосфере при мольном соотношении реагирующих веществ 1:20. Установлено, что в результате взаимодействия образуются комплексные соединения общей формулы $(XH)_2Re_2Cl_8$ (X – имидазол, бензимидазол), в которых азолы выступают как катионы. Выход продуктов реакции составил 83-87%. Все целевые вещества синтезированы, выделены в индивидуальном состоянии, исследованы их спектральные свойства. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии на 1H та ^{13}C , кондуктометрии и электронной абсорбционной спектроскопии были подтверждены состав и строение полученных комплексных соединений.

Ключевые слова: кластер, рений, имидазол, бензимидазол, комплексные соединения

O. V. Velychko, O. A. Golichenko, O. V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine, email: lenavelichko87@gmail.com

THE DIRHENIUM(III) COMPLEX COMPOUNDS WITH IMIDAZOLE AND BENZIMIDAZOLE

Imidazole and its derivatives are structural fragments of certain enzymes, aminoacids, alkaloids and drugs. To date, the participation of imidazole in human metabolism, especially in the biosynthesis of natural purine bases of RNA and DNA, has been proven. Benzimidazole is one of the most used compound in medical chemistry. The various derivatives of substances, that exhibit analgesic, antidiabetic, anti-inflammatory, antitumor and antiviral activities were synthesized based on benzimidazole. This fact paves the way for the synthesis of antimetabolites, which can delay biosynthesis during biotransformation and inhibit the growth of malignant tumors. Thus, in the present work, the interaction of complex compounds with a single cluster fragment of Re_2^{6+} ($NBu_4)_2Re_2Cl_8$ and trans-tetrachlorodimethylcarboxylates of dirhenium(III) with representatives of theazole class – imidazole and benzimidazole was studied under various conditions. As a result of the experiments, methods for the synthesis of $cis-[Re_2(X)_4Cl_4(CH_3CN)_2]Cl_2$ (X is imidazole, benzimidazole) in an electron-donating organic solvent – CH_3CN under heating in an inert atmosphere were developed. The starting materials were $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ and the selected azoles at a molar ratio of 1:10. The yield of the target compounds was 67-75%. We also investigated the reaction between trans-tetrachlorodimethylcarboxylates of dirhenium(III) and indicated azoles in a non-donor solvent (1,2-dichloroethane) in inert atmosphere at a molar ratio of reactants of 1:20. As a result of the interaction, complex compounds of the general formula $(XH)_2Re_2Cl_8$ (X – imidazole, benzimidazole) are formed, in which azoles are cations. The yield of reaction products was 83-87%. All target substances are synthesized, isolated in individual state, their spectral properties are investigated. The composition and structure of the obtained complex compounds were confirmed by IR- and NMR- spectroscopy on 1H and ^{13}C , conductometry, and electronic absorption spectroscopy.

Key words: cluster, rhenium, imidazole, benzimidazole, complex compounds.

REFERENCES

1. Pozharsky A.F., Garnovsky A.D., Simonov A.M. *Advances in imidazole chemistry*. Advances in Chemistry, 1966, vol. 35, no 2, pp. 261-302. (in Russian)
2. Iradyan M.A., Iradyan N.S., Arsenyan F.G., Stepanyan G.M. *Search for new drugs imidazole derivatives and their antitumor activity (review)*. Pharm. Chemistry J., 2009, vol. 43, no 8, pp.439-443.
3. Riduan S.N. and Zhang Y. *Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications*. Chem. Soc. Rev, 2013, vol. 42, no 23, pp. 9055-9070. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60169b>.

4. Salahuddin, Shaharyar M., Mazumder A. *Benzimidazoles: A biologically active compounds*. Arab. J. Chem., 2017, no 10, pp. S157-S173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017>.
5. Ritterskamp N., Sharples K., Richards E., Folli A., Chiesa M., Platts J.A., Murphy D.M. *Understanding the Coordination Modes of [Cu(acac)₂(imidazole)_{n=1,2}] Adducts by EPR, ENDOR, HYSCORE, and DFT Analysis*. Inorg. Chem., 2017, vol. 56, no 19, pp. 11862-11875. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01874>.
6. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. *Rhenium–platinum antitumor systems*. Ukr. Biochem. J., 2017, vol. 89, no 2, pp. 5–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
7. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. *Tetrabutylammonium octachlorodirhenate(III)*. Inorg. Synth., 1985, vol. 23, pp. 116–118. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470132548.ch22>.
8. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Domasevitch K.V. *New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the [Re₂Cl₈]²⁻ ion*. Polyhedron, 2003, vol. 22, pp. 1547-1552. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00288-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00288-2).
9. Golichenko O.A., Shtemenko A.V. *Hydrolysis of rhenium(III) complex compounds*. Ukr. Biochem. J., 2019, vol. 85, no 3, pp. 27-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.3.2019.27-34>. (in Ukrainian)
10. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analytical chemistry of rhenium*. Nauka, Moscow, 1974, 319 p. (in Russian)
11. Hillebrand W.F., Lundell G.E., Bright H.A., Hoffman J.I. *A Practical Guide to Inorganic Analysis* : ed. and transl. Lurie Yu.Yu. Chemistry, Moscow, 1966, 1111 p. (in Russian)
12. Golovaneva I.F., Misailova T.V., Kotelnikova A.S., Shtemenko A.V. *Electron spectroscopy study of the reduction of potassium perrenate in hydrochloric acid solution*. Rus. J. of Inorg. Chem., 1986, vol. 31, no 4, pp. 911-916. (in Russian)
13. Golovaneva I.F., Bovykin B.A., Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S., Misailova T.V., Shram V.P. *Spectrophotometric study of the process of reversal of binuclear rhenium(III) halogenocarboxylates in the reduction of KReO₄ in mixture of acids*. Rus. J. Inorg. Chem., 1986, vol. 32, no 2, pp. 387-393. (in Russian)
14. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 4, pp. 242–249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
15. Dequeanta M.Q., Fanwick Ph.E., Ren T. *Synthesis and structural characterization of several dirhenium(III) compounds*. Inorg. Chim. Acta, 2006, vol. 359, pp. 4191–4196. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.06.044>.
16. Ten G.N., Burova T.G., Baranov V.I. *On the mechanism of proton transfer in imidazole*. J. Struct. Chem., 2007, vol. 48, no 4, pp. 623-633. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0095-8>.
17. Prech E., Bulmann F. *Determination of the structure of organic compounds*. Mir, Moscow, 2006, 440 p. (in Russian)
18. Geary W.J. *the use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev., 1971, vol. 7, pp. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).
19. Shtemenko A.V., Bagirov Sh.A., Kotelnikova A.S. *Tetrahalogendiacetate complexes Re₂⁶⁺ trans configuration*. Rus. J. Inorg. Chem., 1981, vol. 26, no 1, pp. 111–114. (in Russian)
20. Shtemenko A.V., Bovykin B.A., Chasova E.V. *Complex compounds of rhenium(V) with benzimidazole*. Russ. J. Coord. Chem., 1996, vol. 22, no 6, pp. 458-461. (in Russian).

УДК 546.06:543.48

А. Н. Чеботарев¹, Ю. П. Жукова², Я. И. Студеняк², Д. В. Снигур¹¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65082; email: alexch@ukr.net²Ужгородский национальный университет,
ул. Подгорная, 46, г. Ужгород, 88000; email: yulyazhukova@i.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ НОВЫХ 4-ГИДРОКСИСТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1-ОКТИЛПИРИДИНИЯ

В данной работе цветометрическим и спектрофотометрическим методами изучены кислотно-основные свойства ряда новых 4-гидроксистириловых красителей на основе 1-октилпиридиния в водно-этанольных растворах. Исследуемые соединения получены при взаимодействии эквивалентных количеств соответствующих солей гетероциклических метиленовых оснований с 4-гидроксисальдегидами в ацетонитриле. Показано, что использование данных об изменении величин цветометрических функций в зависимости от кислотности среды позволяет определить константы ионизации функциональных групп 4-гидроксистириловых красителей, правильность которых подтверждена методом спектрофотометрии с итерационными алгоритмами обработки данных. Отмечено, что количественное описание цвета объектов различной природы путем расчета их цветовых координат на основании спектрофотометрических данных позволяет получать информацию об их состоянии в растворах. Использование величин цветометрических функций ионно-молекулярных форм 4-гидроксистириловых красителей в качестве аналитического сигнала позволяет получить информацию о существующих кислотно-основных равновесиях в широком диапазоне кислотности среды и зафиксировать таутомерию. На основе экспериментальных данных предложена вероятная схема кислотно-основных равновесий в водных растворах 4-гидроксистириловых красителей. Установлено, что в умеренно кислой среде 4-гидроксистириловые красители существуют в протонированной однозарядной (катионной) форме, а при повышении pH происходит диссоциация фенольного гидроксила и таутомеризация с образованием депротонированной (мероцианиновой) формы. Построены соответствующие диаграммы распределения ионно-молекулярных форм 4-гидроксистириловых красителей в зависимости от кислотности среды.

Ключевые слова: цветометрия, спектрофотометрия, 4-гидроксистириловые красители, кислотно-основные равновесия, константы ионизации.

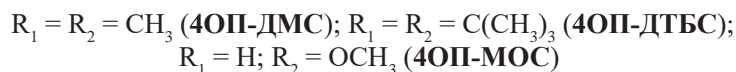
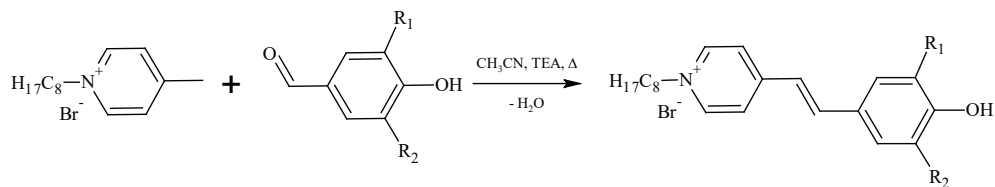
В настоящее время неуклонно растет количество органических красителей. В связи с этим изучение их химических свойств и, прежде всего, кислотно-основных представляет теоретический и практический интерес. С нашей точки зрения, наряду с классическими методами (спектрофотометрия, потенциометрия, кондуктометрия), альтернативным методом исследования протолитических равновесий в растворах красителей является цветометрия [1-4]. В основе цветометрического метода лежит расчет координат цвета анализируемых объектов, исходя из их спектров поглощения [1, 2]. Получаемые таким образом величины координат цвета позволяют рассчитать значения функций насыщенности цвета, а также удельного и полного цветового различия в равноконтрастной системе цветовых координат.

нат CIELAB, что является эффективным подходом при определении показателей констант ионизации (pK_a) функциональных групп органических красителей.

Среди большого числа синтезируемых красителей особое место занимают так называемые мероцианиновые красители, которые обладают высокими молярными коэффициентами поглощения и уникальными сольватохромными свойствами [5-7]. Мероцианин Брукера, обладающий уникальной сольватохромией, является наиболее изученным мероцианиновым красителем. Вероятно, одной из первых попыток синтеза и изучения свойств аналогов мероцианина Брукера, у которых фенокси-группа экранирована объемными трет-бутильными радикалами, является работа [8]. Авторами [8] установлено, что спектры красителя в большинстве органических растворителей являются структурированными и содержат набор из не менее трех составляющих. Определены величины pK_a в водно-метанольных (52 об.%) растворах, и показано, что при переходе от незамещенного к дитрет-бутил производному происходит увеличение pK_a до 10,00 [8]. В работе [9] для N-додецилпиридиний-дитрет-бутилпроизводного аналога мероцианина Брукера установлено $pK_a = 9,53$ (50 об.% метанола). В последнее время наблюдается повышенное внимание к 4-гидроксистироловым красителям (ГСК), обусловленное их нелинейно-оптическими [10] и перихромными свойствами [11, 12]. С использованием ГСК создаются различные высокочувствительные хемосенсоры и молекулярные зонды, например для определения цианидов [13] или внутриклеточные биомаркеры [14]. Однако применение ГСК в практике химического анализа ограничено, причиной чего, вероятно, можно считать противоречивость данных о методах их синтеза и состоянии в растворах в широком интервале pH [15, 16]. Ранее был синтезирован ряд ГСК, производных индоленина, 2-хинолина, бензтиазола, и установлены их кислотно-основные и спектрофотометрические характеристики [17-19]. Представленная работа является продолжением исследований в области синтеза новых 4-гидроксистироловых красителей на основе 1-октилпиридиния с целью изучения их состояния в водных растворах в широком интервале кислотности среды методами цветометрии и спектрофотометрии с итерационными алгоритмами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Используемые в работе ГСК синтезировали путем взаимодействия эквивалентных количеств бромида 1-октилпиридиния с соответствующими 4-гидроксиальдегидами при нагревании в ацетонитриле до кипения в присутствии каталитических количеств триэтиламина (TEA) согласно схеме:



После охлаждения реакционной массы кристаллический осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали. В случае отсутствия кристаллического осадка избыток растворителя отгоняли, а остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из метанола. Оценку чистоты полученных красителей проводили методом тонкослойной хроматографии, а подтверждение структуры – методом ¹H ЯМР спектроскопии (400 МГц, DMSO-d₆):

4ОП-ДТБС: δ, м.д.: 0.84 (т, 3H, CH₃); 1.25 (м, 10H, 5CH₂), 1.39 (с, 18H, 2 t-butyl), 1.85 (м, 2H, CH₂), 4.34 (т, 2H, -CH₂-N), 7.08 (д, J=16 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.45 (с, 2H arom), 7.91 (д, J=16 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.99 (д, J=6,5 Гц, 2H pyr), 8.67 (д, J=6,6 Гц, 2H pyr).

4ОП-ДМС: δ, м.д.: 0.84 (т, J = 6.6 Гц, 3H), 1.25 (м, 10H, 5CH₂), 1.89 (м, 2H), 2.21 (с, 6H, 2CH₃), 4.47 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 7.29 (д, J = 16.2 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.37 (с, 2H arom), 7.90 (д, J=16.2 Гц, 1H, -CH=CH-), 8.15 (д, J = 6.4 Гц, 2H pyr), 8.90 (д, J = 6.5 Гц, 2H pyr).

4ОП-МОС: δ, м.д.: 0.84 (т, 3H, CH₃), 1.25 (м, 10H, 5CH₂), 1.88 (м, 2H, CH₂), 3.85 (с, 3H, O-CH₃), 4.45 (т, 2H, N-CH₂-), 6.87 (д, 1H arom), 7.18 (д, 1H arom), 7.34 (д, J=16.4 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.36 (с, 1H arom), 7.94 (д, J=16.4 Гц, 1H, -CH=CH-), 8.13 (д, 2H pyr), 8.88 (д, 2H pyr).

Исходные растворы ГСК с концентрацией 1·10⁻³ М готовили растворением точных навесок в этаноле. Кислотность среды создавали универсальным буферным раствором или добавлением растворов серной кислоты и гидроксида калия. Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Для определения рK_a в ряд мерных колб емкостью 10 мл вносили по 0,1-0,5 мл раствора красителя, создавали соответствующую кислотность среды в диапазоне pH 1 ÷ 12 (ΔpH 0,1) и доводили до метки. В случае 4ОП-ДТБС вводили этанол до его содержания 50 об.% для предотвращения агрегации и выпадения осадка красителя. Использовали следующие цветометрические функции: X, Y, Z – координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие (SCD). Методика расчетов подробно описана в работе [20]. Для определения рK_a спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обрабатывали по методу сдвига равновесия.

Электронные спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-2600 и СФ-56 в кюветах с толщиной поглощающего слоя l = 1 см в диапазоне 380÷780 нм относительно раствора холостого опыта. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, откалиброванным по стандартным буферным растворам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что спектры поглощения структуроподобных красителей 4ОП-ДМС, 4ОП-МОС и 4ОП-ДТБС в целом подобны, поэтому для обсуждения на рис. 1 приведены спектры последнего.

Из рис. 1 видно, что повышение pH среды приводит к постепенному переходу ГСК из катионной формы в мероцианиновую, который сопровождается батохром-

ным сдвигом (≈ 180 нм) полосы поглощения при наличии изобестической точки около 460 нм. Полоса поглощения мероцианиновой формы 4ОП-ДТБС характеризуется четко выраженным максимумом при 580 нм. Следует отметить, что в отличие от растворов красителя в индивидуальных органических растворителях, в 50% водно-этанольных растворах расщепления спектров на составляющие почти не наблюдается. В щелочной среде интенсивность светопоглощения не изменяется по крайней мере в течение 1 часа.

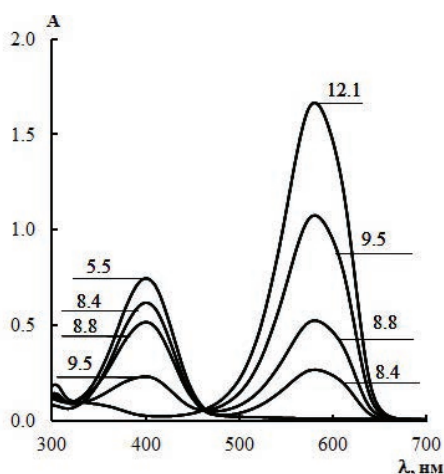


Рис. 1. Спектры светопоглощения красителя 4ОП-ДТБС (числа на кривых соответствуют значениям pH); $C=2 \cdot 10^{-5}$ М; 50 об.% этанола; $l = 1$ см.

Fig. 1. The absorption spectra of the dye 4OP-DTBS (the numbers on the curves correspond to pH values); $C=2 \cdot 10^{-5}$ M; 50 (w/w)% ethanol; $l = 1$ cm.

Для определения величин pK_a (таблица) исследуемых ГСК полученный массив спектрофотометрических данных обрабатывали по методу сдвига равновесия, а также рассчитывали изменения величины SCD в зависимости от pH среды. На рис. 2 и рис. 3 представлены полученные зависимости на примере 4ОП-ДТБС.

Из рис. 2 видно, что тангенс угла наклона прямой представленной зависимостью близок к единице, что указывает на участие одного протона в процессе депротонирования как 4ОП-ДТБС, так и остальных изученных ГСК, а рассчитанные величины pK_a обобщены в таблице.

Вид кривой (рис. 3) в исследуемом диапазоне pH указывает на существование в растворе двух кислотно-основных форм 4ОП-ДТБС, находящихся в динамическом равновесии в исследуемом диапазоне pH. Нахождением абсциссы максимума на зависимости $SCD=f(pH)$ получено значение pH, которое численно равно соответствующей pK_a (таблица). Наблюдаемая некоторая асимметричность пика свидетельствует о наложении таутомерных равновесий на процесс диссоциации 4ОП-ДТБС. В случае красителей 4ОП-МОС и 4ОП-ДМС полученные графические зависимости аналогичны представленным на рис. 2 и рис. 3.

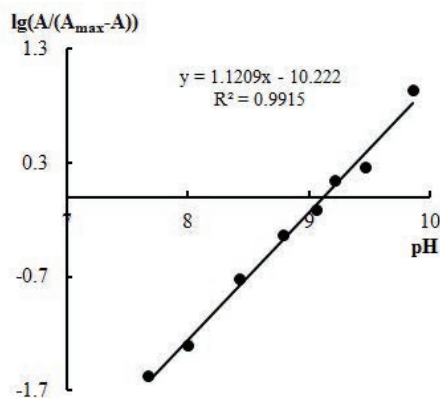


Рис. 2. Графическое определение значений pK_a и числа протонов участвующих в процессе диссоциации 4ОП-ДТБС; $C=2 \cdot 10^{-5}$ М; 50 об.% этанола; $l = 1$ см.

Fig. 2. Graphic determination of pK_a values and the number of protons involved in the 4OP-DTBS dissociation process; $C=2 \cdot 10^{-5}$ M; 50 (w/w)% ethanol; $l = 1$ cm.

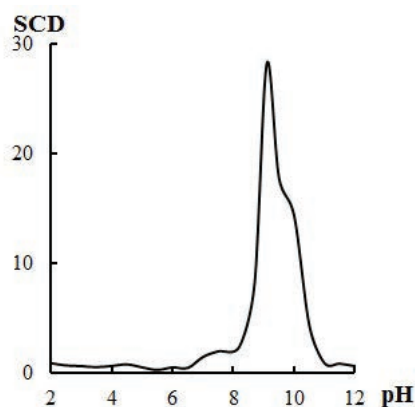


Рис. 3. Изменение величины цветометрической функции SCD растворов 4ОП-ДТБС в зависимости от pH среды; $C=2 \cdot 10^{-5}$ М; 50 об.% этанола; $l=1$ см.

Fig. 3. The change in the value of specific color discrimination of 4OP-DTBS solutions depending on the pH; $C=2 \cdot 10^{-5}$ M; 50 (w/w)% ethanol; $l=1$ cm.

Как следует из приведенной таблицы, величины pK_a ГСК, полученные с использованием методов цветометрии и спектрофотометрии близки между собой, что свидетельствует об их правильности. Необходимо заключить, что определенные в данной работе величины pK_a ГСК согласуются с установленным ранее для ряда гидроксистириловых красителей спектрофотометрически [17, 19, 21]. Следует отметить, что среди изученных структуроподобных ГСК наиболее отчетливо видно влияние природы заместителя в случае 4ОП-ДТБС, что связано

с индуктивным и стерическим эффектами, вызванными введением двух *трет*-бутильных заместителей в орто-положения к фенольной ОН группе.

Таблица

Величины показателей констант ионизации 4-гидроксистироловых красителей на основе 1-октилпиридина (n=3; P=0,95)

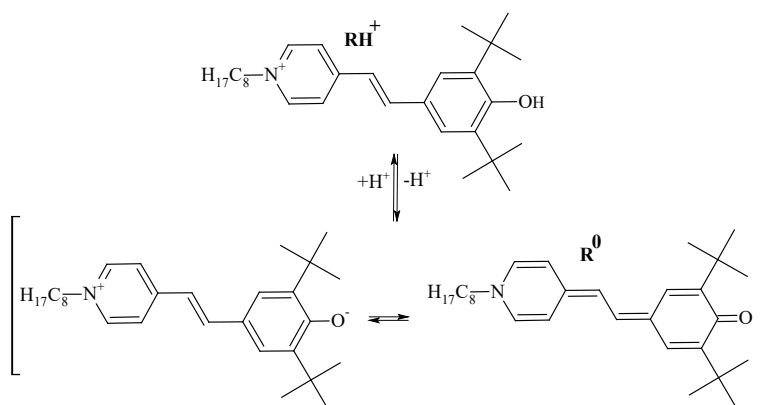
Table

The logarithm ionization constants values of 4-hydroxystyryl dyes based on 1-octylpyridine (n = 3; P = 0,95)

Краситель	Цветометрия	Спектрофотометрия
4ОП-ДТБС*	9,1±0,14	9,2±0,15
4ОП-ДМС**	8,6±0,19	8,7±0,14
4ОП-МОС**	8,5±0,13	8,4±0,12

* водно-этанольные растворы (50 об.% этанола); ** водные растворы (<5 об.% этанола)

На основании полученных экспериментальных данных и результатах предыдущих исследований кислотно-основные и таутомерные равновесия 4-гидроксистироловых красителей на основе 1-октилпиридиния можно описать следующей схемой (на примере 4ОП-ДТБС):



В умеренно кислой среде 4ОП-ДТБС и другие изученные ГСК существуют в катионной форме RH^+ , повышение pH среды приводит к диссоциации гидроксильной группы и сопровождается таутомерным превращением в мероцианиновую форму красителя R^0 , что подтверждается наблюдаемым батохромным сдвигом полосы поглощения (рис. 1) и видом цветометрической кривой (рис. 3). Согласно представленной схеме и определенным величинам pK_a (таблица) построены диаграммы распределения равновесных кислотно-основных форм ГСК (рис. 4).

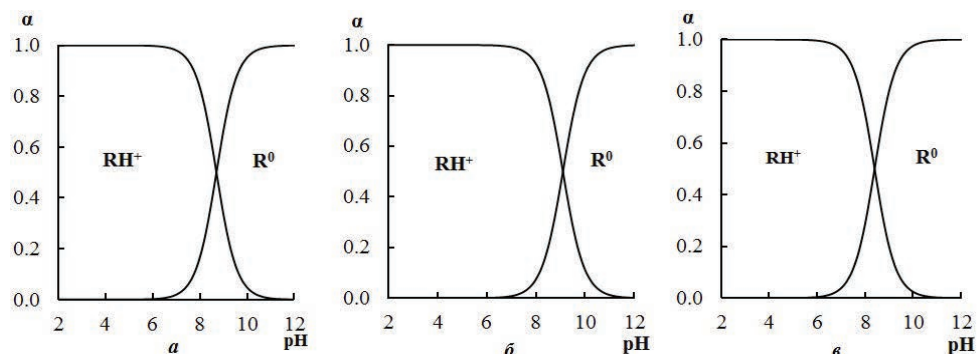


Рис. 4. Диаграммы распределения ионно-молекулярных форм 4-гидроксистироловых красителей: а) 4ОП-ДМС; б) 4ОП-ДТБС; в) 4ОП-МОС.

Fig. 4. The distribution diagrams of ion-molecular forms of 4-hydroxystyryl dyes: а) 4OP-DMS; б) 4OP-DTBS; в) 4OP-MOS.

Таким образом, в данной работе в широком интервале кислотности среды изучены кислотно-основные свойства ряда новых 4-гидроксистироловых красителей на основе 1-октилпиридиния. Методами цветометрии и спектрофотометрии определены константы ионизации фенольного гидроксила красителей. Отмечено влияние природы заместителя на величины pK_a 4-гидроксистироловых красителей. Предложена вероятная схема кислотно-основных и таутомерных равновесий в водных растворах 4-гидроксистироловых красителей и построены соответствующие диаграммы распределения их ионно-молекулярных форм в зависимости от pH среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // Talanta. – 1996. – Vol. 43, N 8. – P. 1187-1206. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1)
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Russ. Chem. Rev. – 2001. – Vol. 70, N 5. – P. 357-373. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05ABEH000636>
3. Чеботарёв А.Н., Снугур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, №1. – С. 4-11.
4. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid-base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry // J. Appl. Spectr. – 2018. – Vol. 85, N 1. – P. 21-26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
5. Ishchenko A. A., Kulnich A. V., Shishkina S. V. Effect of donor terminal group and polymethine chain length on structure of merocyanine dyes in the crystal state // Dyes and Pigments. – 2017. – Vol. 145. – P. 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.009>
6. Tanaka Y., Yoshida N., Nakano H. Three-dimensional reference interaction site model self-consistent field analysis of solvent and substituent effects on the absorption spectra of Brooker's merocyanine // J. Comput. Chem. – 2015. – Vol. 36, N 22. – P. 1655-1663. <https://doi.org/10.1002/jcc.23980>

7. Kulinich A. V., Kurdyukov V. V., Ishchenko A. A. Effect of bulky substituents in the donor and acceptor terminal groups on solvatochromism of Brooker's merocyanine // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43, N 19. – P. 7379-7385. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00831D>
8. Gruda I., Bolduc F. Spectral properties and basicity of stilbazolium betaines containing bulky substituents on the quinoid ring // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol. 49, N 18. – P. 3300-3305. <https://doi.org/10.1021/jo00192a010>
9. Hisamoto H., Tohma H., Yamada T., Yamauchi K. I., Siswanta D., Yoshioka N., Suzuki K. Molecular design, characterization, and application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes and their fundamental spectral characteristics // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 373. – P. 271-289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00421-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00421-8)
10. Van Bezouw S., Campo J., Lee S.H., Kwon O.P., Wenseleers W. Organic Compounds with Large and High-Contrast pH-Switchable Nonlinear Optical Response // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, N 37. – P. 21658-21663. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06968>
11. Reichardt C. Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80, N 7. – P. 1415-1432. <https://doi.org/10.1351/pac200880071415>
12. Fidale L.C., Heinze T., El Seoud O.A. Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 93, N 1. – P. 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.061>
13. Nandi L.G., Nicoletti C.R., Bellettini I.C., Machado V.G. Optical chemosensor for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with brooker's merocyanine // *Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 86, N 10. – P. 4653-4656. <https://doi.org/10.1021/ac501233x>
14. Krieg R., Eitner A., Günther W., Halbhuber K.J. Optimization of heterocyclic 4-hydroxystyryl derivatives for histological localization of endogenous and immunobound peroxidase activity // *Biotech. Histochem.* – 2007. – Vol. 82, N 4-5. – P. 235-262. <https://doi.org/10.1080/10520290701714013>
15. Prukala D., Prukala W., Gierszewski M., Karolczak J., Khmelinskii I., Sikorski M. The effects of pH and hydrogen bonds on photophysical properties of N-(4-bromobenzyl) substituted hydroxystilbazolium hemicyanine and merocyanine // *Dyes and Pigments.* – 2014. – Vol. 108. – P. 126-139. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.013>
16. Prukala D., Prukala W., Gierszewski M., Karolczak J., Khmelinskii I., Sikorski M. Influence of pH on photophysical properties of (E)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4-hydroxystyryl)pyridinium chloride // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2012. – Vol. 11, N 9. – P. 1454-1464. <https://doi.org/10.1039/C2PP25063B>
17. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Протолітичні та спектрофотометричні характеристики 4-гідроксистирилових барвників // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.).* – 2014. – № 2 (32). – С. 38-42.
18. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Сольватохромні та протонохромні властивості 4-гідроксистирилових барвників // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.).* – 2015. – № 2 (34). – С. 40-44.
19. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Bevziuk K.V., Studeniyak Ya.I., Bazel Ya.R. Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – Vol. 87, N 2. – P.196-203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
20. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // *J. Analyt. Chem.* – 2015. – Vol. 70, N 1. – P. 55-59. <https://doi.org/10.1134/S1061934815010062>
21. Zhukova Yu., Studeniyak Ya., Fetjko L., Pogan D. Assessment of the composition of aqueous-organic mixtures by solvatochromism of 4-[(octylpyridinium)ethenyl]phenolate dyes // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.).* – 2018. – № 1 (39). – С. 45-51.

Стаття надійшла до редакції 16.06.2019

О. М. Чеботарьов¹, Ю. П. Жукова², Я. І. Студеняк², Д. В. Снігур¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: alexch@ukr.net, yulyazhukova@i.ua

²Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000;

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ НОВИХ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ НА ОСНОВІ 1-ОКТИЛПІРИДИНІЮ

У даній роботі кольориметричним і спектрофотометричним методами вивчені кислотно-основні властивості ряду нових 4-гідроксистирилових барвників на основі 1-октилпіридинію у розчинах. Досліджувані сполуки отримані при взаємодії еквівалентних кількостей відповідних солей гетероциклічних метиленових основ з 4-гідроксиальдегідами в ацетонітрилі. Відзначено переваги кольориметричного методу при дослідженні кислотно-основних рівноваг у водних розчинах барвників. Показано, що використання даних про зміну величин кольориметричних функцій в залежності від кислотності середовища дозволяє визначити константи іонізації функціональних груп 4-гідроксистирилових барвників. Показано, що кількісний опис кольору об'єктів різної природи шляхом розрахунку їх колірних координат на основі спектрофотометричних даних дозволяє отримувати інформацію про їх стан в розчинах. Використання величин кольориметричних функцій іонно-молекулярних форм 4-гідроксистирилових барвників в якості аналітичного сигналу дозволяє отримати цілісну картину про існуючі кислотно-основні рівноваги в широкому діапазоні кислотності середовища. Ґрунтуючись на отриманих експериментальних даних, запропонована ймовірна схема кислотно-основних рівноваг у водних розчинах 4-гідроксистирилових барвників. Показано, що в помірно кислому середовищі 4-гідроксистирилові барвники існують в протонованій однозарядній катіонній формі, а при підвищенні рН відбувається дисоціація фенольного гідроксилу і таутомеризація з утворенням мероціанінової форми. Побудовано відповідні діаграми розподілу іонно-молекулярних форм 4-гідроксистирилових барвників залежно від кислотності середовища.

Ключеві слова: кольориметрія, спектрофотометрія, 4-гідроксистирилові барвники, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації.

A. N. Chebotarev¹, Yu. P. Zhukova², Ya. I. Studenyak², D. V. Snigur¹

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net, yulyazhukova@i.ua

²Uzhhorod National University,
Pidhirna str. 46, Uzhhorod, 88000

ACID-BASE EQUILIBRIA IN SOLUTIONS OF NEW 4-HYDROXYSTYRYL DYES BASED ON 1-OCTILPYRIDINIUM

In this paper, the acid-base properties of a number of new 4-hydroxystyryl dyes based on 1-octylpyridinium in solutions have been studied by tristimulus colorimetry and spectrophotometry. The studied dyes are obtained by the interaction of equivalent amounts of corresponding heterocyclic methylene bases salts with 4-hydroxyaldehydes in acetonitrile. The advantages of the tristimulus colorimetric method in the study of acid-base equilibria in dyes solutions were noted. It was shown that the use of data on the change in the values of colorimetric functions (specific color discrimination), depending on the medium acidity allows us to determine the constants of ionization of the functional groups of 4-hydroxystyryl dyes. It was shown that the quantitative description of the color of objects of different nature by calculating their color coordinates on the basis of spectrophotometric data allows obtaining information about their state in solutions. Using the values of the colorimetric functions of the ionic-molecular forms of 4-hydroxystyryl dyes as an analytical signal allows us to obtain a coherent picture of existing acid-base equilibria in a wide range of the medium acidity. Based on the obtained experimental data, a probable scheme of acid-base equilibrium in aqueous solutions of 4-hydroxystyryl dyes was proposed. It was shown that in the acidic medium 4-hydroxystyryl dyes exist in a protonated single-charged cationic form, and with pH rise dissociation of phenolic hydroxyl and tautomerization with the formation of a merocyanine form occurs. The corresponding diagrams for the distribution of ion-molecular forms of 4-hydroxystyryl dyes have been constructed, depending on the acidity of the medium.

Key words: tristimulus colorimetry, spectrophotometry, 4-hydroxystyryl dyes, acid-base equilibria, ionization constants.

REFERENCES

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. *Basic aspects and application of tristimulus colorimetry*. Talanta, 1996, vol. 43, no 8, pp. 1187-1206. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1)
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. Russ. Chem. Rev., 2001, vol. 70, no 5, pp. 357-373. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05ABEH000636>
3. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. *Analiz tendencij razvitiya metoda himicheskoy cvetometrii (Obzor)*. Methods and objects of chemical analysis, 2014, vol. 9, no 1, pp. 4 – 11. (in Russian).
4. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. *Acid-base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry*. J. Appl.Spectr., 2018, vol. 85, no 1, pp. 21-26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
5. Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Shishkina S. V. *Effect of donor terminal group and polymethine chain length on structure of merocyanine dyes in the crystal state*. Dyes and Pigments, 2017, vol. 145, pp. 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.009>
6. Tanaka Y., Yoshida N., Nakano H. *Three-dimensional reference interaction site model self-consistent field analysis of solvent and substituent effects on the absorption spectra of Brook's merocyanine*. J. Comput. Chem., 2015, vol. 36, no 22, pp. 1655-1663. <https://doi.org/10.1002/jcc.23980>
7. Kulinich A. V., Kurdyukov V. V., Ishchenko A. A. *Effect of bulky substituents in the donor and acceptor terminal groups on solvatochromism of Brook's merocyanine*. New J. Chem, 2019, vol. 43, no 19, pp. 7379-7385. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00831D>

8. Gruda I., Bolduc F. *Spectral properties and basicity of stilbazolium betaines containing bulky substituents on the quinoid ring*. J. Org. Chem., 1984, vol. 49, no 18, pp. 3300-3305. <https://doi.org/10.1021/jo00192a010>
9. Hisamoto H., Tohma H., Yamada T., Yamauchi K. I., Siswanta D., Yoshioka N., Suzuki K. *Molecular design, characterization, and application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes and their fundamental spectral characteristics*. Anal. Chim. Acta, 1998, vol. 373, pp. 271-289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00421-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00421-8)
10. Van Bezouw S., Campo J., Lee S.H., Kwon O.P., Wenseleers W. *Organic Compounds with Large and High-Contrast pH-Switchable Nonlinear Optical Response*. J. Phys. Chem. C., 2015, vol. 119, no 37, pp. 21658-21663. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06968>
11. Reichardt C. *Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings*. Pure Appl. Chem., 2008, vol. 80, no 7, pp. 1415-1432. <https://doi.org/10.1351/pac200880071415>
12. Fidale L.C., Heinze T., El Seoud O.A. *Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives*. Carbohydr. Polym., 2013, vol. 93, no 1, pp. 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.061>
13. Nandi L.G., Nicoletti C.R., Belletini I.C., Machado V.G. *Optical chemosensor for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with brooker's merocyanine*. Anal. Chem., 2014, vol. 86, no 10, pp. 4653-4656. <https://doi.org/10.1021/ac501233x>
14. Krieg R., Eitner A., Günther W., Halbhuber K.J. *Optimization of heterocyclic 4-hydroxystyryl derivatives for histological localization of endogenous and immunobound peroxidase activity*. Biotech. Histochem., 2007, vol. 82, no 4-5, pp. 235-262. <https://doi.org/10.1080/10520290701714013>
15. Prukala D., Prukala W., Gierszewski, M., Karolczak, J., Khmelinskii, I., Sikorski, M. *The effects of pH and hydrogen bonds on photophysical properties of N-(4-bromobenzyl) substituted hydroxystilbazolium hemicyanine and merocyanine*. Dyes and Pigments, 2014, vol. 108, pp. 126-139. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.013>
16. Prukala D., Prukala W., Gierszewski M., Karolczak J., Khmelinskii I., Sikorski M. *Influence of pH on photophysical properties of (E)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4-hydroxystyryl)pyridinium chloride*. Photochem. Photobiol. Sci., 2012, vol. 11, no 9, pp. 1454-1464. <https://doi.org/10.1039/C2PP25063B>
17. Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I. *Protolitychni ta spektrofotometrychni harakterystyky 4-gidroksistyrylovyh barvnykiv*. Sci. Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Chem.), 2014, no 2 (32), pp. 38-42. (in Ukrainian).
18. Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I. *Sol'vatohromni ta protonohromni vlastyvoli 4-gidroksistyrylovyh barvnykiv*. Sci. Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Chem.), 2015, no 2 (34), pp. 40-44. (in Ukrainian).
19. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Bevziuk K.V., Studenyak Ya.I., Bazel Ya.R. *Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 2, pp.196-203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
20. Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements*. J. Analyt. Chem., 2015, vol. 70, no. 1, pp. 55-59. <https://doi.org/10.1134/S1061934815010062>
21. Zhukova Yu., Studenyak Ya., Fetjko L., Pogan D. *Assessment of the composition of aqueous-organic mixtures by solvatochromism of 4-[(octylpyridinium)ethenyl]phenolate dyes*. Sci. Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Chem.), 2018, no 1(39), pp. 45-51.

УДК 547–32+661.744.14

І. І. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, І. А. Кравченко, Б. В. Куншенко
Одеський національний політехнічний університет, кафедра органічних
і фармацевтичних технологій, пр. Шевченка, 1, м. Одеса, 65044, Україна,
e-mail: i.i.gaidarzhy@onu.ua

СИНТЕЗ ФТОРОВМІСНИХ АНАЛОГІВ НОВОКАЇНАМІДУ

Розроблено методи синтезу (N,N-діетил-2-аміноетил)амідів *m*- та *p*-пентафторетоксibenзойних кислот, які є фторовмісними аналогами новокаїнамідів. Показано, що синтезовані аналоги мають більш високу місцевоанестезуючу активність, ніж анестезин.

Ключові слова: пентафторетоксигрупа, пентафторетоксibenзойні кислоти, β-діетил-аміноетиламін, місцеві анестетики.

Заміна в органічних сполуках атому водню на фтор зазвичай надає цим сполукам унікальних властивостей. Вони краще розчиняються в ліпідах, мають більшу метаболічну стабільність та незначну зміну в структурі молекули порівняно з нефторованими аналогами.

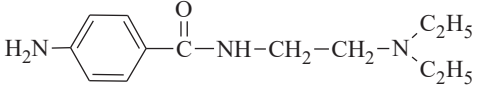
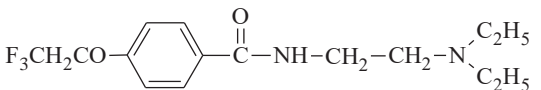
Раніше було показано [1], що заміна аміногрупи в молекулі новокаїнамідів на трифторетоксигрупу привела до різкого збільшення анестезуючої та антиаритмічної активностей одержаних сполук.

Таблиця 1

Антиаритмічна активність N-2-(діетиламіно)етиламідів
p-(2,2,2-трифторетокси)бензойної кислоти та новокаїнамідів [1]

Table 1

Antyarrhythmic activity of N-2-(diethylamino)ethylamide
of *p*-(2,2,2-trifluoroethoxy)benzoic acid and procainamide [1]

Речовина	ED ₅₀ , мг/кг
Новокаїнамід 	280
	170

Однак в літературі не описані аналоги новокаїнамідів, які містили би в ароматичному кільці групу –OC₂F₅, яка має більшу ліпофільність порівняно з групою –OCH₂CF₃.

Нами розроблені методи синтезу (N,N-діетил-2-аміноетил)амідів *m*- та *p*-пентафторетоксibenзойних кислот, які є фторовмісними аналогами новокаїнамідів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мас-спектри реєструвалися на пристрої MX-1321. Метод іонізації – електронний удар. Температура джерела іонів 220 °С. Енергія іонізації електронів 70 еВ.

Мас-спектри, одержані методом бомбардування швидкими атомами, реєструвалися на пристрої VG Analytical 7070. Метод іонізації – пучком прискорених атомів аргону з енергією 8 кеВ. В якості матриці використовували *m*-нітробензиловий спирт.

Для аналізу методом ГРХ використовували хроматограф Chrom 4. Сталева колонка (1000х3 мм) з 5% фазою SE-30 і (3000х3 мм) з 15% фазою ПЕГ-20000. Твердий носій Chromosorb WC AW-DMCS. Детектор – катарометр. Газ носій – гелій.

Дослідження методом хромато-мас-спектрометрії проводилися на комбінованій системі ВЕРХ-МС – рідинний хроматограф 1260 Infinity та детектор 6530 Accurate Mass Q-TOF (Agilent Technologies, США). Колонка з нержавіючої сталі розміром 25 см · 4,6 мм, заповнена силікагелем октадецилсілільним для хроматографії з розміром частинок 5 мкм; рухома фаза: ацетонітрил / розчин мурашиної кислоти 0,1% (70:30); швидкість елюювання 0,5 мл/хв; температура колонки 30 °С; об'єм інжекції 1 мкл; час проведення аналізу 10 хв; детектування: мас-детектор (за загальним іонним струмом); спосіб іонізації – подвійний електроспрей при атмосферному тиску, в позитивному електричному полі; температура газа-носія 250 °С; потужність фрагментації 150 Вт.

Пентафторетоксибензойні кислоти (III, IV)

Етиловий естер пентафторетоксибензойної кислоти масою 20 г розчиняють у 20 мл етилового спирту та нагрівають з надлишком 20% розчину гідроксиду натрію при температурі 90-95 °С до повного гідролізу естерної групи. Реакційну масу розбавляють 150 мл води і додають концентровану соляну кислоту до сильнокислої реакції. Білий осад, що випав, відфільтровують і сушать при температурі 80-100 °С.

Мета-пентафторетоксибензойна кислота (III). Вихід 17,3 г (96,15%), Т.пл.= 120 °С (розкл.). Мас-спектр (ЕУ) – *m/z* (I, %): 256 (100); 239 (84); 121 (9); 95 (38).

Пара-пентафторетоксибензойна кислота (IV). Вихід 17,5 г (97%), Т.пл.= 181-183 °С (розкл.). Мас-спектр (ЕУ) – *m/z* (I, %): 256 (78); 239 (100); 121 (9); 95 (38).

Хлорангідриди *мета*- та *пара*-пентафторетоксибензойних кислот (V, VI)

У колбу, оснащену магнітною мішалкою та зворотнім холодильником з встановленим на ньому лічильником бульбашок, завантажують 10,0 г пентафторетоксибензойної кислоти та 12 мл хлористого тіонілу. Реакційну суміш кип'ятять до припинення виділення газоподібних продуктів реакції. Надлишок хлористого тіонілу відганяють, хлорангідрид пентафторетоксибензойної кислоти переганяють у вакуумі.

Хлорангідрид *мета*-пентафторетоксибензойної кислоти (V). Вихід 8,39 г (78%), Т.кип.= 89-90 °С (15 мм рт. ст.). Мас-спектр (ЕУ) – *m/z* (I, %): 274 (5); 239 (100); 211 (12); 139 (6).

Хлорангідрид пара-пентафторетоксибензойної кислоти (VI). Вихід 7,5 г (73%), Т.кип. = 90-91 °С (16 мм рт. ст.). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 274 (10); 239 (100); 211 (15); 139 (8).

Взаємодія гідрохлориду β-діетиламіноетилхлориду (VIII) з аміаком

У двогорлий реактор (V=1000 мл), оснащений термометром та магнітною мішалкою, завантажують 250 мл охолодженого до 5 °С розчину аміаку (23,68%; ρ = 0,914 г/см³) та при постійному перемішуванні протягом 2 годин присипають 100 г гідрохлориду β-діетиламіноетилхлориду (VIII), підтримуючи температуру не вище 8 °С. Реакційну суміш нагрівають до температури 25-30 °С і залишають на ніч при кімнатній температурі без перемішування. Водний аміак відганяють у вакуумі, до упареного розчину додають 100 г сухого їдкого натру та перемішують 1 годину. Маслянистий шар, що сплив, відділяють, до водного шару додають 42% розчин їдкого натру, при цьому відділяється додаткова кількість масляного шару. Масляні шари об'єднують (загальна маса 46,16 г), сушать їдким натром та переганяють:

1 фракція: 120 – 144 °С	4,47 г;	2 фракція: 144 – 150 °С	19,44 г;
3 фракція: 150 – 155 °С (димить)	3,79 г;	Куб	18,46 г

Температурний інтервал 2 фракції відповідає приведену у літературі [2] для речовини (VII). Однак, хромато-мас-спектр цієї фракції вказує на наявність у ній не тільки первинного (VII), але й вторинного (IX) та третинного (X) амінів.

Взаємодія фталевого ангідриду з сумішшю амінів (VII, IX, X)

У колбу на 250 мл, оснащену магнітною мішалкою та прямим холодильником, завантажують 17,3 г подрібненого фталевого ангідриду та 13,6 г суміші амінів (VII, IX і X). Реакційну масу перемішують протягом години при температурі 170 °С, при цьому відганяється вода (загальна кількість 4,2 мл), а реакційна суміш темнішає до помаранчево-коричневого кольору. Продукт при охолодженні кристалізується. Маса неочищеного продукту (XI) 25,55 г. Одержаний фталімід (XI) перекристалізовують з гексану. Вихід 18,96 г (65,74%) , Т.пл. = 48-49 °С. Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 246 (10); 174 (18); 86 (100).

Взаємодія 2-(N,N-діетиламіно)етилфталіміду (XI) з гідразингідратом

У колбу на 500 мл з магнітною мішалкою та зворотнім холодильником завантажують 13,5 г 2-(N,N-діетиламіно)етилфталіміду (XI), 100 мл метанолу та 6,18 г гідразингідрату. Реакційну суміш кип'ятять 2 години, при цьому випадає білий малорухливий осад. Суміш охолоджують до 5 °С, додають 3М НСІ до сильно-кислої реакції та кип'ятять ще 2 години. Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури та залишають на ніч. Осад гідразиду фталевої кислоти, що випав, відфільтровують, фільтрат упарюють. До одержаного концентрату додають 20% розчин гідроксиду натрію до сильнолужної реакції, екстрагують метилтретбутиловим етером (МТБЕ). Органічний шар відділяють та сушать безводним сульфатом натрію. МТБЕ відганяють, продукт переганяють. Вихід 4,73 г (74,3%), Т.кип. = 145-146 °С. Хромато-мас-спектр – m/z (I, %): 116 (100); 100 (28).

Конденсація хлорангідридів мета- та пара-пентафторетоксибензойних кислот (V та VI) з β-діетиламіноетиламіном (VII)

У круглодонну колбу на 30 мл завантажують 1,27 г (N,N-дітил)етилендіаміну, 9 мл безводного дихлоретану та 1,16 г триетиламіну. До суміші при перемішуванні по

краплям додають розчин 1,5 г хлорангідриду *m*- або *n*-пентафторетоксибензойної кислоти в 9 мл безводного дихлоретану.

Після додавання хлорангідриду реакційну суміш кип'яють 2 години та охолоджують до кімнатної температури. Осад гідрохлориду триетиламонію відфільтровують. Фільтрат промивають водою (2x25 мл), сушать сульфатом натрію та відганяють дихлоретан при зниженому тиску.

2-(N,N-діетиламіно)етиламід *пара*-пентафторетоксибензойної кислоти (XIII) Вихід 1,90 г, (98,22%), Т.пл. = 130-134 °С (суміш гексану з хлористим метиленом). Мас-спектр (БША) – *m/z* (I, %): 355 (100); 282 (12); 239 (8); 85 (8).

2-(N,N-діетиламіно)етиламід *мета*-пентафторетоксибензойної кислоти (XIV) Вихід 1,75 г, (90,47%), масляниста рідина. Мас-спектр (БША) – *m/z* (I, %): 355 (100); 282 (15); 239 (8); 85 (8).

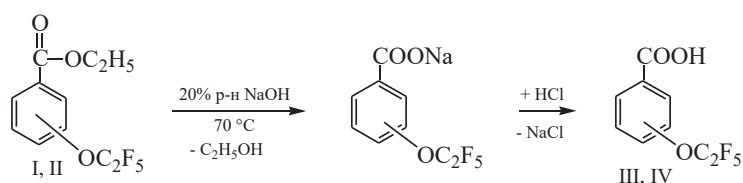
Визначення місцевоанестезуючої активності фторовмісних аналогів новокаїнаміду при хімічному подразненні в «капсаїциновому» тесті

Дослідження проводилося на білих безпородних мишах (самцях) віком 3 – 4 місяці та масою 18 – 22 г за описаною методикою [3]. Експериментальні тварини були отримані з віварію Одеського національного медичного університету, утримувалися в умовах вільного доступу до їжі і води при 12-годинному світловому режимі. Дослідження активності одержаних сполук проводилося на 24 тваринах у групах по 6 тварин.

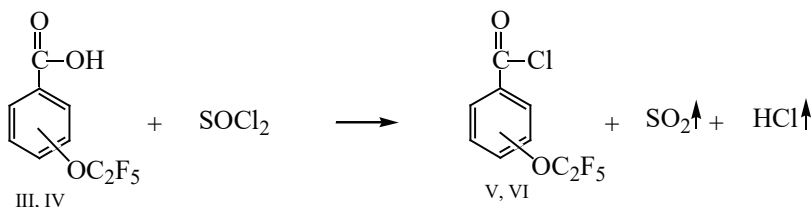
В ході дослідження тваринам на кінцівки наносили 70 мг мазі, що містила 2% (мас.) досліджуваної речовини. Мазева основа складалася з поліетиленгліколю-1500, поліетиленоксиду-400 і 1,2-пропіленгліколю в співвідношенні 4:2:3 (мас.) відповідно. Через 5 хвилин після нанесення мазі на кінцівку у експериментальних тварин індукували біль субплантарним введенням 20 мкл розчину капсаїцину в 1,2-пропіленгліколі (0,3 г/мл). Негайно після ін'єкції кожну тварину поміщали в прозорий бокс. За піддослідними тваринами спостерігали протягом 5 хвилин і фіксували час, витрачений на облизування ураженої кінцівки. Інтенсивність больової реакції оцінювали за тривалістю патернів облизування. Тваринам у контрольній групі наносили тільки мазеву основу без досліджуваної речовини.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У якості вихідних реагентів для синтезу фторовмісних аналогів новокаїнаміду були використані отримані нами раніше етилові естери *мета*- і *пара*-пентафторетоксибензойних кислот (I, II) [4]. Лужним гідролізом естерів (I, II) з подальшим підкисленням реакційної суміші з кількісними виходами одержані *мета*- і *пара*-пентафторетоксибензойні кислоти (III, IV).



Кислоти (III, IV) у м'яких умовах під дією тіонілхлориду з кількісним виходом перетворюються на відповідні хлорангідриди (V, VI).



Для одержання фторовмісних аналогів новокаїнаміду ми синтезували β -діетиламіноетиламін (VII) за методикою, описаною в роботі [2], із гідрохлориду β -діетиламіноетилхлориду (VIII) та аміаку. Однак, виявилося, що крім цільового первинного аміну (VII), у цій реакції утворюється також значна кількість вторинного (IX) і третинного амінів (X), які неможливо розділити перегонкою.

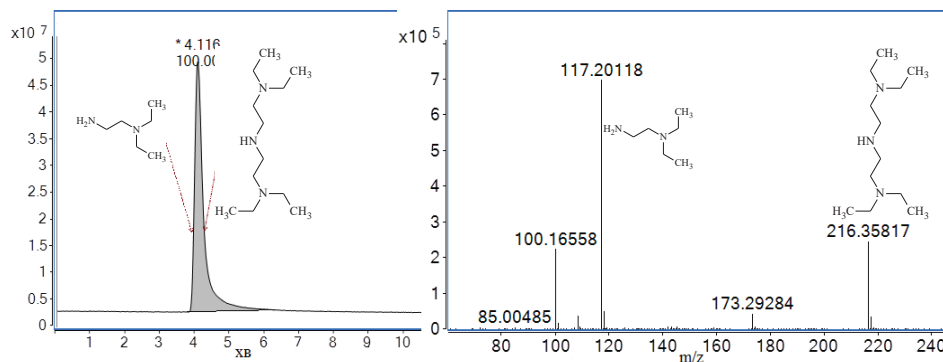
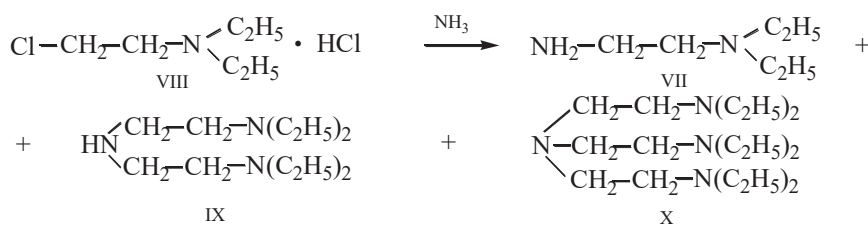


Рис. 1. Хромато-мас-спектр продукту, одержаного за методикою [2]

Fig. 1. LC/MS spectrum of the product obtained according to [2]

Для очистки цільового первинного аміну (VII) від домішок вторинного (IX) і третинного (X) амінів ми ввели одержану суміш в реакцію з фталевим ангідридом. При цьому тільки первинний амін (VII) прореагував з фталевим ангідридом і перетворився у 2-(N,N-діетиламіно)етилфталімід (XI). Вторинний амін (IX) і третинний амін (X) у реакцію з фталевим ангідридом не вступають.

Мас-спектр одержаного фталіміду (XI) представлено на рис. 2.

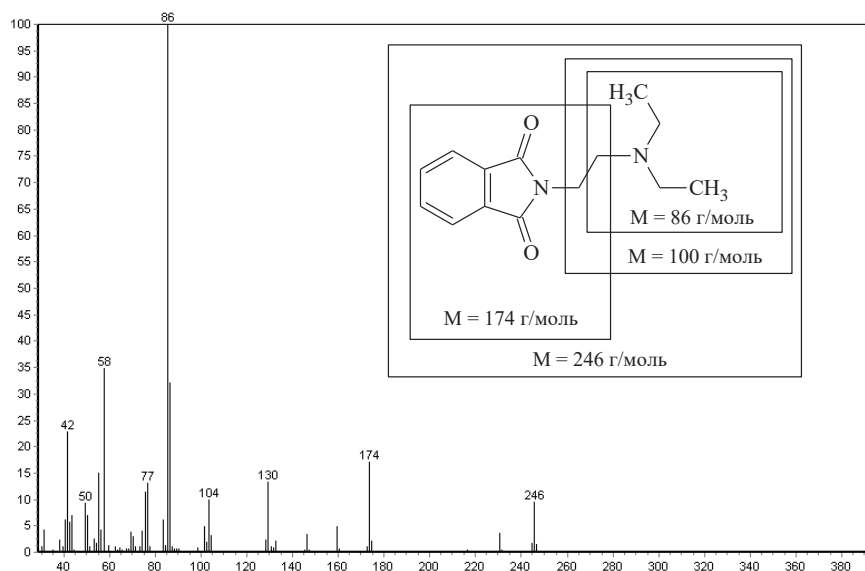
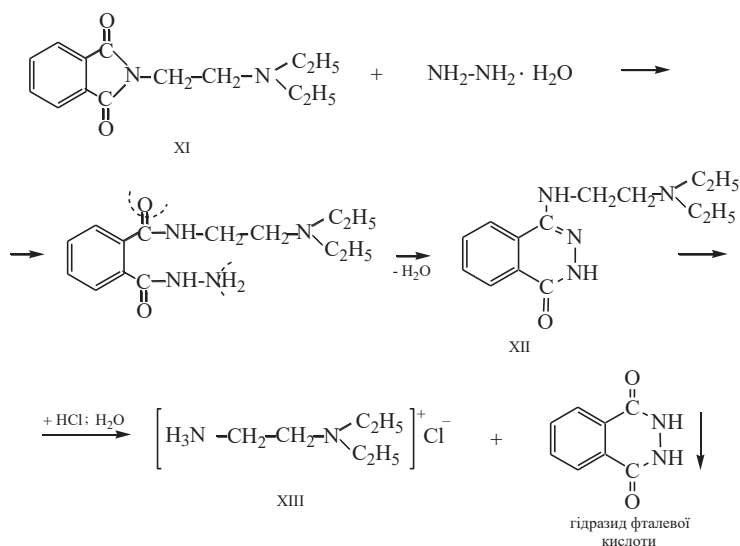


Рис. 2. Мас-спектр 2-(N,N-діетил)аміноетилфталіміду (XI)

Fig. 2. Mass spectrum of 2-(N,N-diethylamino)ethylphthalimide (XI)

Далі фталімід (XI) ми піддали гідразінолізу в розчині метанолу. При цьому утворюється С-заміщений фталілгідразид (XII), що легко розкладається соляною кислотою на солянокислу сіль первинного аміну (XIII) та гідразид фталевої кислоти:



Осад гідрозиду фталевої кислоти відфільтрували, розчин солянокислої солі (XIII) обробили лугом і після екстракції та перегонки одержали чистий β-діетиламіноетиламін (VII):

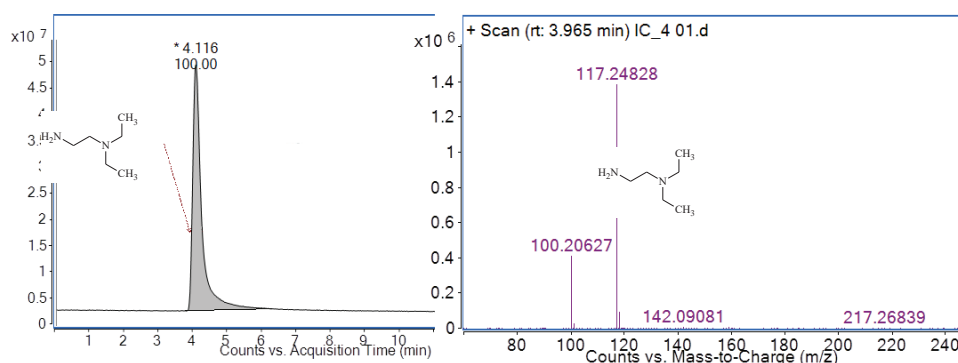
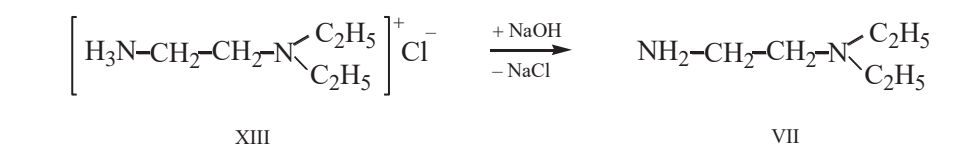


Рис. 3. Хромато-мас-спектр β-діетиламіноетиламіну (VII)

Fig. 3. LC/MS spectrum of β-diethylaminoethylamine(VII)

Для одержання фторовмісних аналогів новокаїнамід у ми проводили конденсацію хлорангідридів *мета*- та *пара*-пентафторетоксибензойних кислот (V, VI) з β-діетиламіноетиламіном (VII). Реакції конденсації проводили у розчині безводного дихлоретану у присутності триетиламіну. При цьому з високими виходами утворюються пентафторетоксисвісні аналоги новокаїнамід (XIV, XV) (Рис. 4).

Таблиця 2

Місцевоанестезуюча активність одержаних аналогів новокаїнамід

Table 2

Local anesthetic activity of synthesized analogues of procainamide

Досліджувана речовина	Час больової реакції, с
Контроль	72±6
Анестезин	47±8
β-діетиламіноетиламід <i>мета</i> -пентафторетоксибензойної кислоти (XIV)	18±4
β-діетиламіноетиламід <i>пара</i> -пентафторетоксибензойної кислоти (XV)	15±4

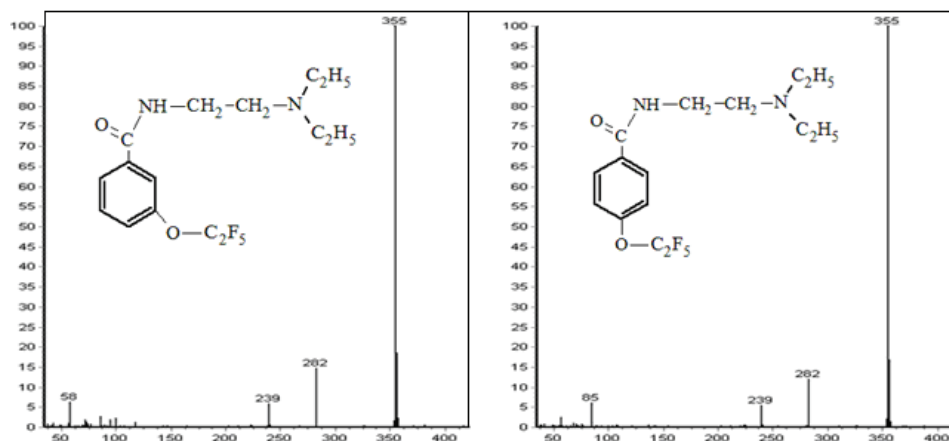


Рис. 4. Мас-спектри фторовмісних аналогів новокаїнамідів (XIV, XV)

Fig. 4. Mass spectra of fluorine-containing analogues of procainamide (XIV, XV)

Одержані β-діетиламіноетиламідів *мета*- та *пара*-пентафторетоксibenзойних кислот (XIV, XV) були попередньо проаналізовані на місцевоанестезуючу активність. Аналіз показав, що синтезовані нами фторовмісні аналоги новокаїнамідів (XIV, XV) мають більш високу місцевоанестезуючу активність, ніж анестезин.

ВИСНОВКИ

Вперше синтезовано β-діетиламіноетиламідів *мета*- та *пара*-пентафторетоксibenзойних кислот, які мають більш високу місцевоанестезуючу активність, ніж анестезин.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hudak J.M., Banitt E.H., Schmid J.R. Discovery and development of flecainide // Am. J. Cardiology. – 1984. – Vol. 53, N 5. – P. B17-B20. [https://doi.org/10.1016/0002-9149\(84\)90495-8](https://doi.org/10.1016/0002-9149(84)90495-8).
2. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. – М.: Медицина, 1971. – 328 с.
3. Nesterkina M., Kravchenko I. Synthesis and Pharmacological Properties of Novel Esters Based on Monocyclic Terpenes and GABA. // Pharm. – 2016. – Vol. 9, N 2. – P. 32. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fph9020032>
4. Гайдаржи І.І., Мотняк Л.А., Куниченко Б.В. Синтез фторовмісних аналогів анестезину та новокаїну // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 60-70. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2\(70\).169230](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2(70).169230).

Стаття надійшла до редакції 23.06.2019

И. И. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, И. А. Кравченко, Б. В. Кушненко

Кафедра органических и фармацевтических технологий Одесского национального политехнического университета, пр. Шевченко, 1, Одесса, Украина, 65044; e-mail: i.i.gaidarzhy@opu.ua

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ НОВОКАИНАМИДА

Разработаны методы синтеза (2-N,N-диэтиламиноэтил)амидов *m*- и *p*-пентафторэтоксibenзойных кислот, являющихся фторсодержащими аналогами новокаинамида. Показано, что синтезированные аналоги обладают более высокой местноанестезирующей активностью по сравнению с анестезином.

Ключевые слова: пентафторэтоксигруппа, пентафторэтоксibenзойные кислоты, β-диэтиламиноэтиламин, местные анестетики.

I. I. Gaidarzhy, L. A. Motnyak, I. A. Kravchenko, B. V. Kunshenko

Odessa National Polytechnic University, Department of Organic and Pharmaceutical Technologies, Shevchenko av., 1, Odessa, 65044, Ukraine, email: i.i.gaidarzhy@opu.ua

SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING ANALOGS OF PROCAINAMIDE

Methods for the synthesis of (2-N,N-diethylaminoethyl)amides of *meta*- and *para*-pentafluoroethoxybenzoic acids starting with respective ethyl pentafluoroethoxybenzoates have been developed. Firstly, ethyl *m*- and *p*-pentafluoroethoxybenzoates were treated with sodium hydroxide in aqueous-alcoholic solution. The mixture obtained was acidified with concentrated hydrochloric acid giving respective *meta*- or *para*-pentafluoroethoxybenzoic acids. The acids obtained were dried and treated with excess of thionyl chloride giving respective acid chlorides that further reacted with N,N-diethylethylenediamine. N,N-diethylethylenediamine was obtained by treating N,N-diethyl-2-chloro-ethylamine hydrochloride with aqueous ammonia solution (25%). The resulting product contained secondary and tertiary amines that could not be separated by distillation. In order to purify N,N-diethylethylenediamine the mixture was treated with phthalic anhydride, the desired product was separated in the form of respective phthalimide and then phthalimide protecting group was removed by hydrazinolysis. After such purification N,N-diethylethylenediamine contained no secondary or tertiary amines. The condensation of *meta*- and *para*-pentafluoroethoxybenzoic acid chlorides with N,N-diethylethylenediamine was conducted in 1,2-dichloroethane solution with a little molar excess of triethylamine that was used as HCl scavenger. The reaction mixture was heated for two hours, cooled to room temperature, the residue was filtered off and volatile compounds were removed under reduced pressure. It should be noted that triethylamine is necessary, because otherwise the reaction mixture gets dark brown color and the desired product can't be isolated. Procainamide analogues, obtained in the present paper, were tested for local anesthetic activity in capsaicin test. Both (2-N,N-diethyl-aminoethyl)amides of *meta*- and *para*-pentafluoroethoxybenzoic acids showed better local anesthetic activity, compared to anestheseine.

Key words: pentafluoroethoxygroup, pentafluoroethoxybenzoic acids, N,N-diethylethylenediamine, local anesthetics.

REFERENCES

1. Hudak J.M., Banitt E.H., Schmid J.R. *Discovery and development of flecainide*. Am. J. Cardiology, 1984, vol. 53, no 5, pp. B17-B20. [https://doi.org/10.1016/0002-9149\(84\)90495-8](https://doi.org/10.1016/0002-9149(84)90495-8).
2. Rubtsov M.V., Baychikov A.G. *Sinteticheskiye khimiko-farmatsevticheskiye preparaty* [Synthetic chemical-pharmaceutical preparations]. Moscow, Meditsina, 1971, 328 p. (In Russian)
3. Nesterkina M., Kravchenko I. Synthesis and Pharmacological Properties of Novel Esters Based on Monocyclic Terpenes and GABA. Pharm., 2016, vol. 9, no 2, pp. 32. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fph9020032>
4. Gaidarzhy I.I., Motnyak L.A., Kunshenko B.V. *Synthesis of fluorine-containing analogs of anesthesine and novokaine*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2019, vol. 24, no 2, pp. 60–70. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2\(70\).169230](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2(70).169230). (in Ukrainian)

УДК 669.017

А. М. Сторчак^{1*}, Т. Я. Великанова¹, Л. В. Артюх¹, М. А. Турчанін²,
П. Г. Агравал², В. М. Петюх¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, відділ фізичної хімії неорганічних матеріалів, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна

²Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра технологій та обладнання ливарного виробництва, вул. Академічна, 72, Краматорськ, 84313, Україна

*e-mail: asyaf@bigmir.net

ПОВЕРХНЯ ЛІКВІДУСА І ДІАГРАМА ПЛАВКОСТІ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ni–Ti–Zr В БАГАТІЙ НА НІКЕЛЬ ОБЛАСТІ СКЛАДІВ

За результатами експериментального дослідження побудовано проекцію поверхні ліквідуса і діаграму плавкості потрійної системи Ni–Ti–Zr в області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂. Поверхня складається із чотирьох полів первинної кристалізації – твердих розчинів <Ni>, <Ni₃Ti>, <Ni₅Zr> і <Ni₇Zr₂>. Температура ліквідуса знижується від обмежуючих подвійних систем у потрійну до мінімальної 1182 °C у точці Ni_{84.5}Ti_{7.9}Zr_{7.6} складу потрійної евтектики L_{E1} ↔ <Ni> + <Ni₃Ti> + <Ni₅Zr>. Встановлено також координати інваріантних точок на поверхні ліквідуса у фазових рівновагах: L_{U1} + <Ni₇Zr₂> ↔ <Ni₅Zr> + <Ni₃Ti> – Ni_{83.0}Ti_{8.5}Zr_{8.5} – 1190 °C; L_{E3} ↔ Ni + Ni₅Zr – Ni_{87.4}Ti_{4.5}Zr_{8.1}, 1187 °C; L_{E2} ↔ Ni₃Ti + Ni₇Zr₂ – Ni_{76.3}Ti_{13.2}Zr_{10.5}, 1288 °C.

Ключові слова: система Ni–Ti–Zr, первинна кристалізація, евтектика, ліквідус.

Багатокомпонентні сплави на основі системи Ni–Ti відомі як корозійностійкі високотемпературні матеріали, які володіють привабливою комбінацією механічних, хімічних і фізичних властивостей і використовуються як конструкційні і функціональні матеріали різнобічного призначення. Потрійні сплави системи Ni–Ti–Zr привертають увагу, зокрема, у зв'язку зі здатністю до кристалізації в аморфному стані при відносно малих швидкостях охолодження, тобто вони володіють здатністю до утворення т. зв. об'ємних аморфних сплавів. Тому будова діаграми стану системи Ni–Ti–Zr в області плавлення / кристалізації становить особливий інтерес. Проте, до останнього часу для цієї температурної області фазові рівноваги залишаються недостатньо з'ясованими. Експериментальні результати, отримані у 90-і роки [1-6] стосуються лише концентраційної області від 0 до 50% (ат.) Ni. При більшому вмісті нікелю фазові рівноваги досліджені при температурах 800, 1000 і 1200 °C [7-8], відповідно, а також на поверхні солідуса [9]. Результати цих експериментальних робіт, а також термодинамічного розрахунку [10], в цілому задовільно узгоджуються між собою лише для підсистеми Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂. Авторами [9], виходячи із даних про будову поверхні солідуса, зроблено висновки про фазові рівноваги за участю рідкої фази в підсистемі Ni–NiTi–NiZr, представлені у вигляді реакційної схеми. Склад рідкої фази в інваріантних рівновагах, на відміну від твердих фаз, залишається невідомим. Поверхня ліквідуса експериментально не досліджена.

Метою цієї роботи є побудова проекції поверхні ліквідуса і діаграми плавкості потрійної системи Ni–Ti–Zr в області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ за експериментальними даними про структуру і температури фазових перетворень сплавів у литому і відпаленому станах.

Діаграми стану подвійних обмежуючих систем прийнято за [11, 12] для Ni–Ti і за [13] для Ni–Zr (рис. 1).

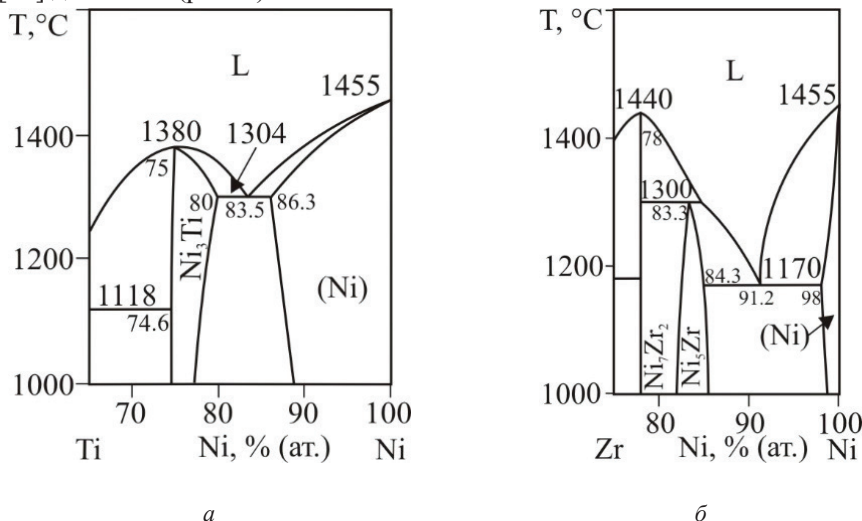


Рис. 1. Діаграми стану подвійних обмежуючих систем: а – Ni–Ti [11] і [12]; б – Ni–Zr [13] при вмісті нікелю понад 65 і 75% (ат.) відповідно.

Fig. 1. Binary phase diagrams: а) – Ni–Ti [11] and [12]; б) – Ni–Zr [13] at nickel content above 65 і 75% (at.) respectively.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сплави отримано дуговою плавкою в захисному середовищі аргону високої чистоти марки “А” із вихідних компонентів наступної чистоти: електролітичного нікелю (99,8% (мас.) Ni), додатково очищеного переплавом у дуговій печі, йодидних титану (99,94% (мас.) Ti) і цирконію (99,96% (мас.) Zr) із використанням безвитратного вольфрамового електроду. Для досягнення однорідності за хімічним складом зливки масою 10 г переплавляли кілька разів, перевертаючи. Оскільки втрати маси при плавлі не перевищували 0.1%, склад сплавів прийнято за шихтою. Швидкість охолодження на поду дугової печі $\leq 10^2$ °C/хв. Структуру сплавів досліджено методами растрової (сканувальної) електронної мікроскопії і локального рентгеноспектрального аналізу (СЕМ/ЛРСА) на приладі Superprobe JXA–8200 фірми “JEOL”. Температуру фазових перетворень визначили методом диференційного термічного аналізу (ДТА) із використанням датчика зі струнною термопарою вольфрам/ВР-20 конструкції Ю. О. Кочержинського [14] на литих та відпалених зразках масою від 0.5 до 1.0 г у захисному середовищі гелію високої чистоти марки “А”. Тиглі із хімічно чистих Al₂O₃ або Sc₂O₃. Швидкість нагріву /

оохолодження 20 °С/хв. Зразки відпалені при температурах на 30-70 °С нижчих від температур солідуса впродовж 10 год у вакуумних електричних печах опору у захисному середовищі аргону та оохолоджені з піччю зі швидкістю ~3°С/с [9].

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено сплави 10 складів (табл. 1) із області концентрацій Ni–Ni₃Ti–Ni₇Ti₂. Склад сплавів вибрано, виходячи із будови поверхні солідуса за [9], таким чином, щоб охопити області співіснування у рівновагах всіх стабільних на солідусі фаз (рис. 2).

Таблиця 1

Первинно кристалізовані фази, евтектична складова литих сплавів системи Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr за даними СЕМ/ІРСА

Table 1

Primary phases, eutectic component of as-cast alloys in the Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr system according to SEM / EPMA data

Сплав		Склад структурної складової сплаву, % (ат.)							
№	Склад, % (ат.)	Первинно кристалізована фаза				Закристалізована рідина			
		фаза	Ni	Ti	Zr	евтектика	Ni	Ti	Zr
38	Ni ₈₂ Ti ₁₈	⟨Ni ₃ Ti⟩	77.7	22.3	-	e ₁	-	-	-
36	Ni ₇₆ Ti ₁₆ Zr ₈	⟨Ni ₃ Ti⟩	74.9	21.5	3.6	e ₂ (max)	75.9	12.8	11.3
27	Ni _{77.7} Ti ₁₅ Zr _{7.3}	⟨Ni ₃ Ti⟩	76.0	21.0	3.0	e ₂	76.8	11.0	12.2
28	Ni ₈₂ Ti ₁₅ Zr ₃	⟨Ni ₃ Ti⟩	77.2	22.1	0.7	E ₁	84.7	7.6	7.7
32	Ni _{86.5} Ti _{3.5} Zr ₁₀	⟨Ni ₅ Zr⟩	82.9	0.8	16.3	e ₃ (max)	86.9	4.6	8.5
29	Ni ₉₁ Zr ₉	-	-	-	-	e ₄	91.1	-	8.9
3	Ni _{77.2} Ti ₄ Zr _{18.8}	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.2	1.0	21.8	e ₂ (max)	75.5	14.2	10.3
4	Ni ₇₇ Ti ₇ Zr ₁₆	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.2	1.6	21.2	e ₂ (max)	75.5	13.7	10.8
6	Ni ₇₉ Ti ₄ Zr ₁₇	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.8	1.0	21.2	E ₁	84.6	8.3	7.0
5	Ni _{82.5} Ti ₆ Zr _{11.5}	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.3	1.8	20.8	E ₁	84.1	8.7	7.2

Для побудови проекції поверхні ліквідуса використано дані металографічного дослідження структури литих сплавів методами СЕМ / ІРСА, а також дані про температури фазових рівноваг, отримані методом ДТА на зразках як у литому, так і у відпаленому станах (табл. 2–3). Характерні мікроструктури (у відбитих електронах) і криві диференційного термічного аналізу наведені на рис. 3–5.

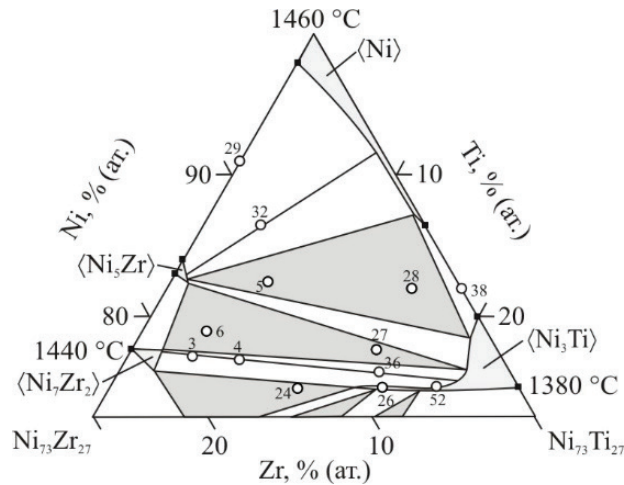


Рис. 2. Фазові рівноваги на поверхні солідуса підсистеми Ni–Ni₃Ti– Ni₇Zr₂ [9]
і склад досліджених сплавів

Fig. 2. Phase equilibria on the solidus surface in the Ni–Ni₃Ti– Ni₇Zr₂ [9]
subsystem and the composition of the investigated alloys

Таблиця 2

Температури початку і закінчення плавлення литих і відпалених при субсолідусних температурах сплавів системи Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr за даними ДТА

Table 2

Melting temperatures of as-cast and annealed at subsolidus temperatures alloys
in the Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr subsystem according to DTA data

Сплав		T, °C			
№	Склад, % (ат.)	Литі		Після субсолідусного відпалу*	
		Початок плавлення	Точка повернення	Початок плавлення	Точка повернення
38	Ni ₈₂ Ti ₁₈	1309	1353	1307	1349
36	Ni ₇₆ Ti ₁₆ Zr ₈	1285	1338	1277	1325
27	Ni _{77.7} Ti ₁₅ Zr _{7.3}	1198	1318	1190	1312
28	Ni ₈₂ Ti ₁₅ Zr ₃	1180	1309	1180	1299
32	Ni _{86.5} Ti _{3.5} Zr ₁₀	1190	1245	1187	1259
29	Ni ₉₁ Zr ₉	1170	1212	1180	1209
3	Ni _{77.2} Ti ₄ Zr _{18.8}	1258	1416	1274	1409
4	Ni ₇₇ Ti ₇ Zr ₁₆	1273	1376	1288	1373
6	Ni ₇₉ Ti ₄ Zr ₁₇	1206	1413	1191	1379
5	Ni _{82.5} Ti ₆ Zr _{11.5}	1180	1295	1185	1289

*) Температуру ліквідуса прийнято за точкою повернення останнього термічного ефекту на термічній кривій нагріву (згідно з [9]).

*) Liquidus temperature is accepted by the return point on the thermal heating curve (according to [9]).

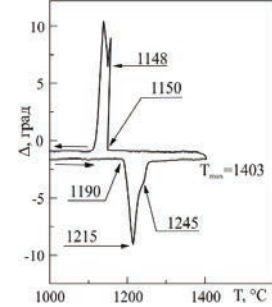
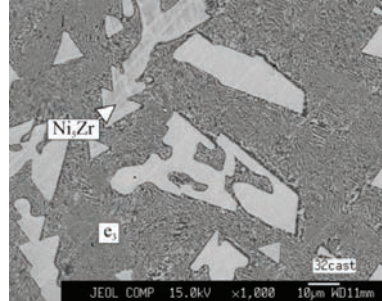
Таблиця 3

Склад рідкої фази у інваріантних трифазних і чотирифазних процесах плавлення / кристалізації сплавів системи Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Ti

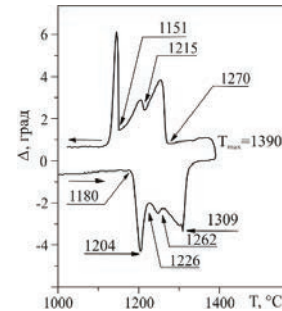
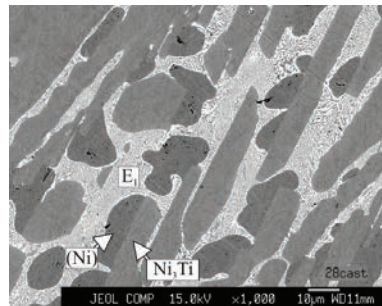
Table 3

Liquid phase composition in the invariant three- and four-phase melting / crystallization processes of alloys in the Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Ti system

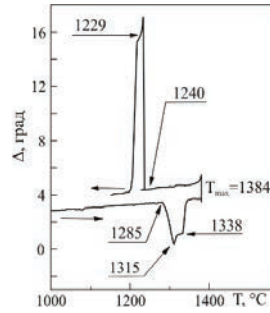
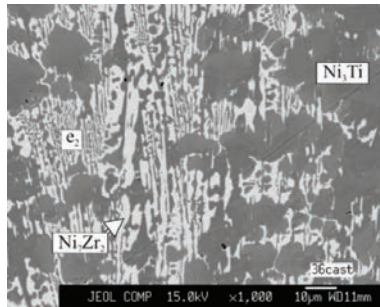
Інваріантний процес	Тип	T, °C	Склад рідкої фази, % (ат.)			Коментар
			Ni	Ti	Zr	
$L \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$	e_1	1307	-	-	-	(ц.р.)
		1304	83.5	16.5	-	[13]
$L \leftrightarrow \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$	$e_2(\text{max})$	1288	76.3	13.2	10.5	(ц.р.)
$L \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$	$e_3(\text{max})$	1187	87.4	4.5	8.1	(ц.р.)
$L \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$	e_4	1170	91.0	-	9.0	(ц.р.)
		1170	91.0	-	9.0	[13]
$L + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle \leftrightarrow \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$	U_1	1190	83.0	8.5	8.5	(ц.р.)
		1066	82.3	9.6	8.1	[10]
$L \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$	E_1	1182±2	84.5	7.9	7.6	(ц.р.)
		1062	82.9	9.4	7.7	[10]



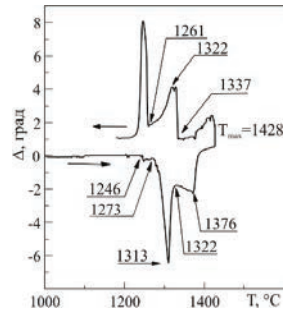
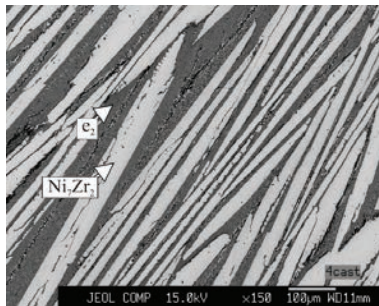
a



б



б



в

Рис. 3. Мікроструктура у відбитих електронах і криві диференційного термічного аналізу литих сплавів: а) $\text{Ni}_{86.5}\text{Ti}_{3.5}\text{Zr}_{10}$ (№ 32); б) $\text{Ni}_{82}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_3$ (№ 28); в) $\text{Ni}_{76}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_8$ (№ 36); г) $\text{Ni}_{77}\text{Ti}_7\text{Zr}_{16}$ (№ 4); E_1 – евтектика $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$; e_2 – евтектика $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$; e_3 – евтектика $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$

Fig. 3. Microstructure in reflected electrons and curves of differential thermal analysis of as-cast alloys: а) $\text{Ni}_{86.5}\text{Ti}_{3.5}\text{Zr}_{10}$ (№ 32); б) $\text{Ni}_{82}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_3$ (№ 28); в) $\text{Ni}_{76}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_8$ (№ 36); г) $\text{Ni}_{77}\text{Ti}_7\text{Zr}_{16}$ (№ 4); E_1 – eutectic $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$; e_2 – eutectic $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$; e_3 – eutectic $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$

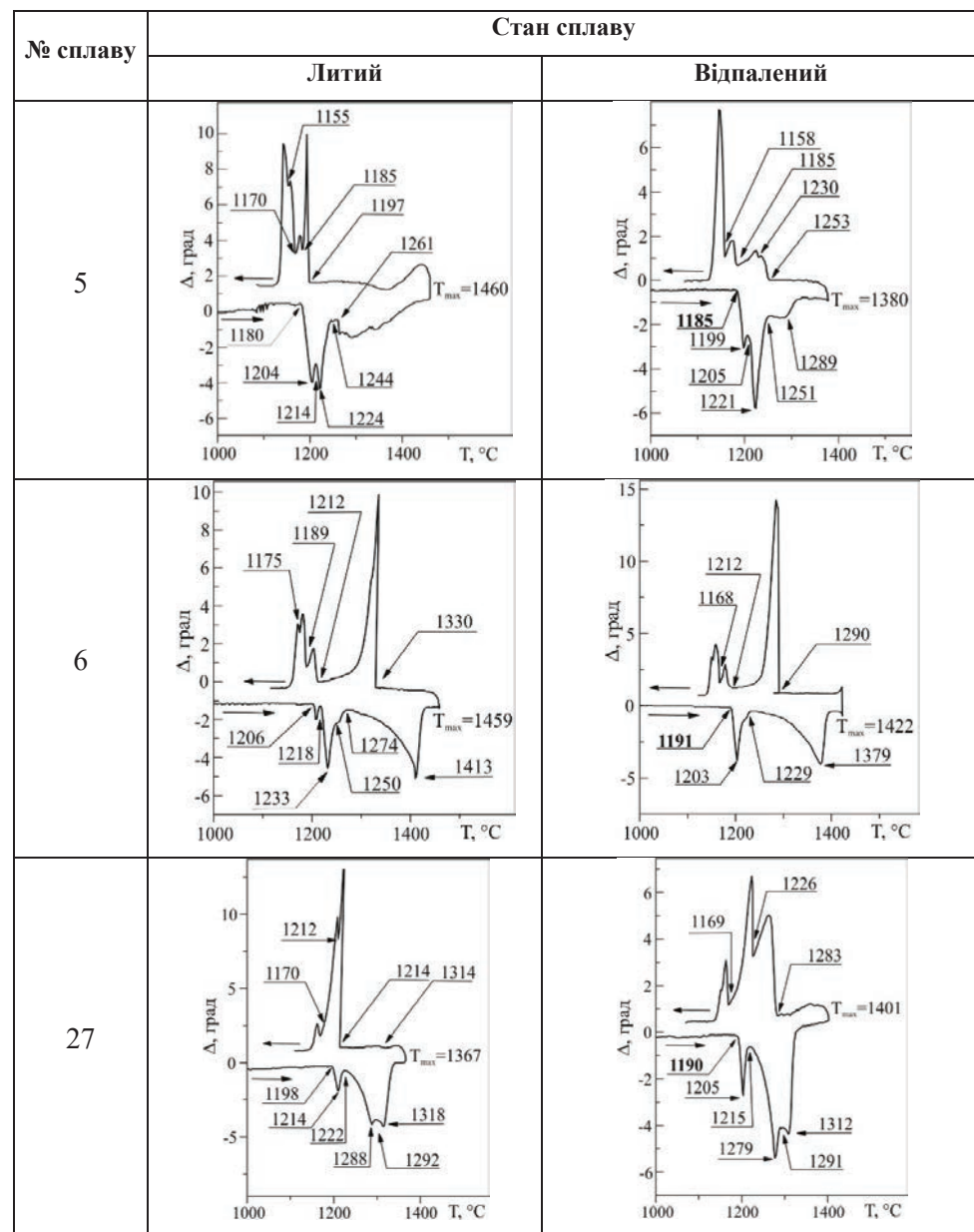


Рис. 4. Криві диференційного термічного аналізу литих і відпалених сплавів № 5, 6 та 27.

Fig. 4. Curves of differential thermal analysis of as-cast and annealed alloys № 5, 6 and 27.

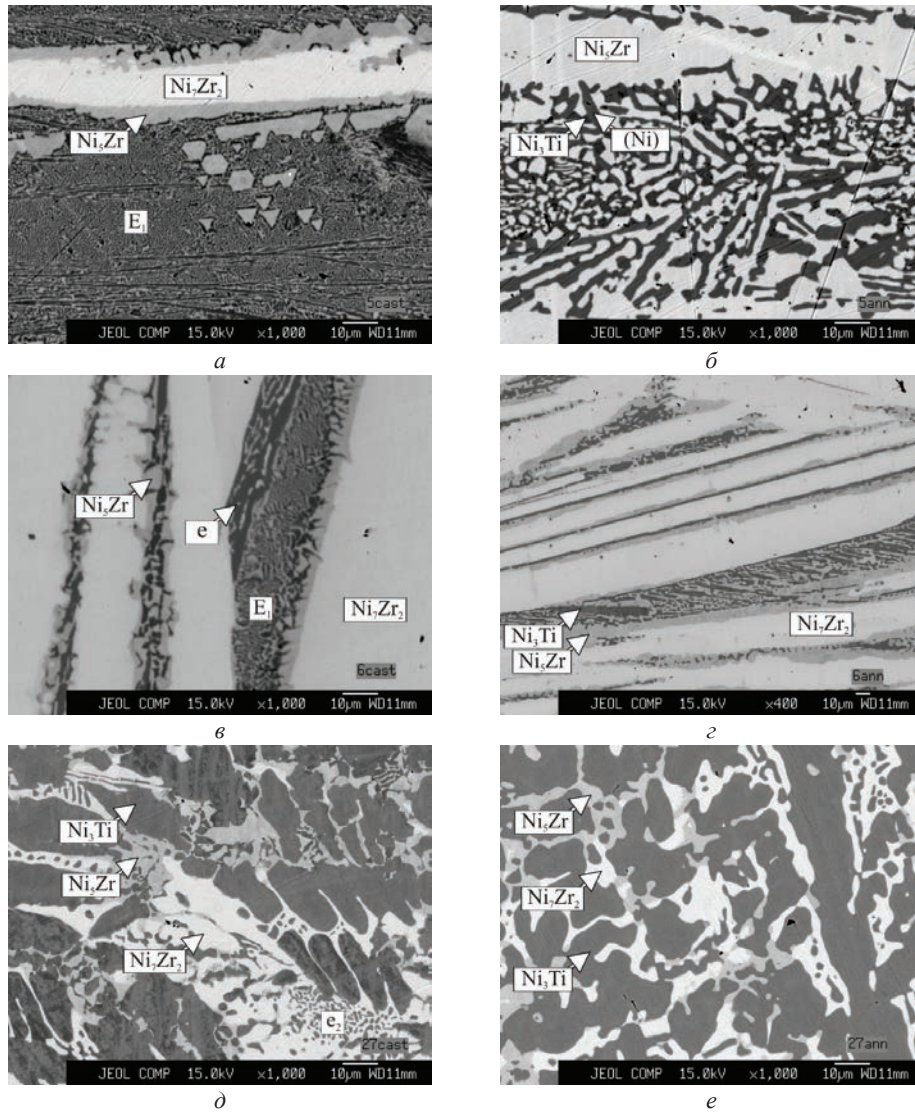


Рис. 5. Мікроструктура у відбитих електронах литих і відпалених сплавів:

- а) $\text{Ni}_{82.5}\text{Ti}_6\text{Zr}_{11.5}$ (№ 5) литий; б) $\text{Ni}_{82.5}\text{Ti}_6\text{Zr}_{11.5}$ (№ 5) 1150 °C / 8 год.;
 в) $\text{Ni}_{79}\text{Ti}_4\text{Zr}_{17}$ (№ 6) литий; г) $\text{Ni}_{79}\text{Ti}_4\text{Zr}_{17}$ (№ 6) 1130 °C / 10 год.;
 д) $\text{Ni}_{77.7}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{7.3}$ (№ 27) литий; е) $\text{Ni}_{77.7}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{7.3}$ (№ 27) 1160 °C / 10 год.;
 E₁ – евтектика (Ni) + (Ni₃Zr) + (Ni₃Ti); e, e₂ – евтектика (Ni₃Ti) + (Ni₇Zr₂).

Fig. 5. Microstructure in reflected electrons of as-cast and annealed alloys:

- а) $\text{Ni}_{82.5}\text{Ti}_6\text{Zr}_{11.5}$ (№ 5) as-cast; б) $\text{Ni}_{82.5}\text{Ti}_6\text{Zr}_{11.5}$ (№ 5) 1150 °C / 8 h;
 в) $\text{Ni}_{79}\text{Ti}_4\text{Zr}_{17}$ (№ 6) as-cast; г) $\text{Ni}_{79}\text{Ti}_4\text{Zr}_{17}$ (№ 6) 1130 °C / 10 h;
 д) $\text{Ni}_{77.7}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{7.3}$ (№ 27) as-cast; е) $\text{Ni}_{77.7}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{7.3}$ (№ 27) 1160 °C / 10 h;
 E₁ – eutectic (Ni) + (Ni₃Zr) + (Ni₃Ti); e, e₂ – eutectic (Ni₃Ti) + (Ni₇Zr₂).

За даними структурних досліджень первинно кристалізовані фази у потрійних сплавах, як і очікувалось, виходячи із будови поверхні солідуса, представлені твердими розчинами на основі нікелю і подвійних сполук, які кристалізуються із розплаву за діаграмами стану систем Ni–Ti та Ni–Zr у згаданій області концентрацій, а саме $\langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$, $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$.

Кристалізація всіх досліджених зразків завершується утворенням евтектичної матриці. Однорідну – у межах металографічного шліфа – високодисперсну структуру евтектики $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$ (e_4 у табл. 1, 3 і на рис. 6 згідно позначень у реакційній схемі [9]), демонструє двокомпонентний литий сплав $\text{Ni}_{82}\text{Ti}_{18}$ (№ 29), підтверджуючи літературні дані про будову діаграми стану системи Ni–Zr [13].

Первинно-кристалізовані дендрити твердих розчинів $\langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$, $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ у зразках $\text{Ni}_{86.5}\text{Ti}_{3.5}\text{Zr}_{10}$ (№ 32, рис. 3а), $\text{Ni}_{82}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_3$ (№ 28, рис. 3б), $\text{Ni}_{76}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_8$ (№ 36, рис. 3в), спостерігаються на тлі високодисперсних евтектик e_3 , E_1 і e_2 (табл. 1), відповідно, або розмежовані евтектичними прошарками, як, наприклад, у двофазних $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ на солідусі сплавів $\text{Ni}_{77.2}\text{Ti}_4\text{Zr}_{18.8}$ (№ 3) та $\text{Ni}_{77}\text{Ti}_7\text{Zr}_{16}$ (№ 4, рис. 3з), що залежить від співвідношення вмісту структурних складових. Фазовий склад евтектик у литих сплавах №№ 29, 32, 28, 3, 4 і 36 відповідає положенню точок складу сплавів на поверхні солідуса (рис. 2). Десятигодинний відпал зразків при субсолідусних температурах викликає лише певне укрупнення евтектичної структури, не змінюючи фазового складу. Практично не відрізняється вигляд ДТА-кривих для зразків у литому (рис. 3) і відпаленому станах, також близькі температури початку і кінця плавлення литих і термооброблених зразків (табл. 2). Із цих фактів можна зробити висновок, що процес кристалізації відбувається за сценарієм, близьким до рівноважного, і, таким чином, склад евтектик у литих зразках (табл. 1) можна розглядати як такий, що відповідає твердо-рідким рівновагам у потрійній системі.

Координати інваріантних точок на поверхні ліквідуса у конгруентних процесах плавлення/кристалізації зведені у табл. 3. Склад потрійної евтектики E_1 ($L_E \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$) і її температуру 1182 °C прийнято за результатом усереднення значень, отриманих на литих зразках сплавів №№ 28, 5 і 6, у литій структурі яких вона спостерігається (рис. 3б, 5а, 5в), а температуру – за результатом усереднення температур солідуса сплавів № 28 і № 5, які трифазні $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ на поверхні солідуса (рис. 5б).

Евтектичний спосіб кристалізації двофазних $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ сплавів №№ 3, 4 і 36, як згадано вище, підтверджено даними металографічного дослідження литих зразків. Температура квазібінарної евтектики – $e_2(\text{max})$ ($L_e \leftrightarrow \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$) 1288 °C прийнята за даними для сплаву $\text{Ni}_{77}\text{Ti}_7\text{Zr}_{16}$ (№ 4), який серед досліджених сплавів двофазної області $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ має найвищу температуру солідуса (табл. 2).

Висновок про існування температурного максимуму на лінійчастій поверхні солідуса $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$ [9] було зроблено, виходячи із невеликого перевищення (на 5÷10 °C) температури початку плавлення відпаленого зразка $\text{Ni}_{86.5}\text{Ti}_3\text{Zr}_{10}$ (№ 32) відносно евтектик e_4 у подвійному сплаві системи Ni–Zr, з одного боку, і E_1 у потрійних, з другого. Існування максимуму підтверджено при дослідженні литого зразка. Дані вимірів його температури початку плавлення не відрізняються від

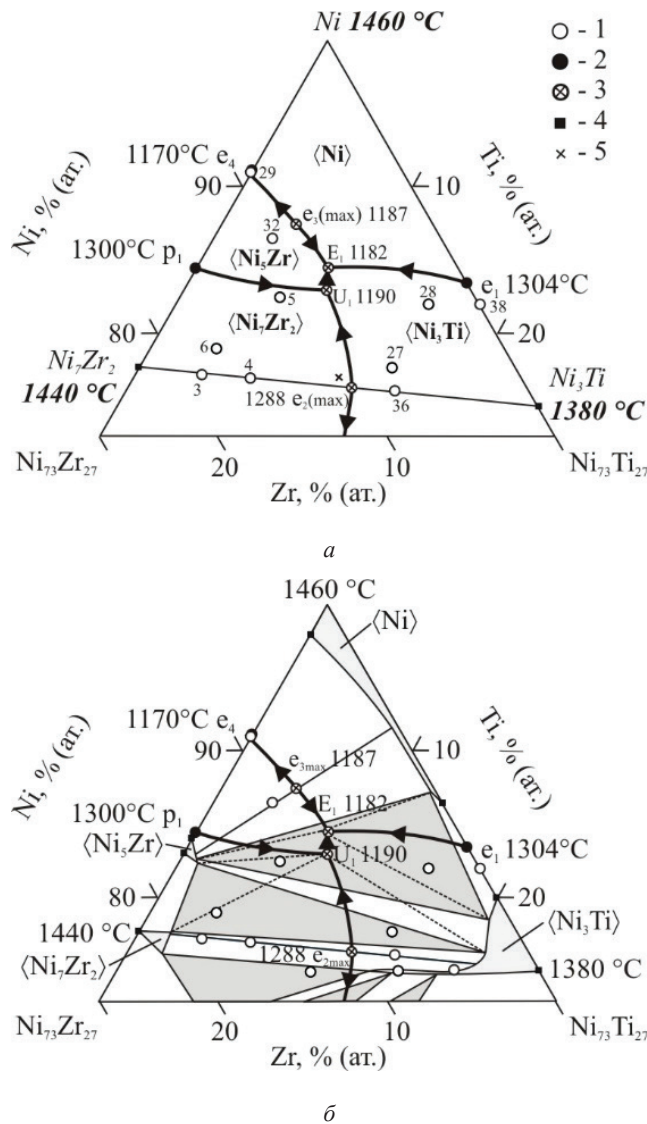


Рис. 6. Діаграма стану підсистеми Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂: а) проекція поверхні ліквідуса і б) діаграма плавкості: 1 – склад досліджених сплавів; інваріантні точки на поверхні ліквідуса: 2 – за літературними даними (див. рис. 1), 3 – за даними цієї роботи; 4 – точки конгруентного плавлення фаз та максимальної розчинності за літературними даними (див. рис. 1); 5 – метастабільна евтектика e_2 у сплаві №27.

Fig. 6. Alloy phase diagram of the Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ subsystem: а) liquidus surface projection and б) melting diagram: 1 – alloy composition; invariant points on the liquidus surface: 2 – after the literature data (see Fig. 1), 3 – after the present work data; 4 – points of congruent melting of the phases and the maximum solubility after the literature data (see Fig. 1); 5 – metastable eutectic e_2 in the alloy No. 27.

таких для відпаленого стану (табл. 2). Таким чином, точки складу сплаву і евтектики повинні належати до виродженого конодного трикутника інваріантної рівноваги $L_e \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle [e_3(\text{max})]$, який співпадає із лінією через ці точки. За даними ЛРСА для литого зразка склад квазібінарної евтектики $e_3(\text{max})$ становить $\text{Ni}_{87.4}\text{Ti}_{4.5}\text{Zr}_{8.1}$, а температура – 1187 °С (дані для гомогенізованого підсолідусним відпалом зразка (табл. 1 і 2).

Надійшла інформація про склад рідкої фази в інваріантних процесах спільної кристалізації твердого розчину на основі нікелю із суміжними фазами $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (e_1 , E_1 , $e_3(\text{max})$ і e_4) дозволила окреслити межі існування поля первинної кристалізації цієї фази по моноваріантних лініях e_1E_1 і $E_1e_3(\text{max})e_4$, відповідно, як показано на рис. 6а. А із факту перетину цих кривих у точці E_1 випливає необхідність існування третьої моноваріантної рівноваги – конгруентної спільної кристалізації фаз $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (e), яка передуює кристалізації потрійної евтектики. Утворення останньої підтверджено даними металографічного дослідження структури литого сплаву $\text{Ni}_{79}\text{Ti}_4\text{Zr}_{17}$ (№ 6) (рис. 5е). На фото мікроструктури литого зразка ясно видно кайму, утворену двофазною сумішшю $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$, яка обволікає поверхню первинно виділених дендритів $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$, на межі із колоніями потрійної евтектики, або лежить у міжзеренному просторі. Як потрійна евтектика (за хімічним складом і температурою плавлення) кристалізуються залишки розплаву, перенасиченого нікелем (табл. 1). Мікроструктура відпаленого сплаву візуально подібна такій для литого стану (рис. 5з). Проте, за даними ЛРСА і ДТА в результаті відпалу зникає $\langle \text{Ni} \rangle$ ізоколоній E_1 і зразок набуває рівноважного фазового складу $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ (рис. 2). Після відпалу у сплаві зберігаються залишки первинних дендритів $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ і суміш $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$, в той час як колонії потрійної евтектики перетворюються на дисперсну двофазну суміш $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ (рис. 5з). Сплав досягає стану рівноваги – $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ – на поверхні солідуса при 1190 °С.

Протяжність моноваріантної кривої e обмежена точками складу рідкої фази у процесах чотирифазних інваріантних рівноваг – E_1 , відомого складу, і U_1 – інконгруентного перехідного типу $L_U + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle \leftrightarrow \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$. Склад рідини U_1 , на відміну від евтектик, не може бути визначеним безпосередньо методом ЛРСА. Його оцінено за перетином моноваріантних кривих p_1U_1 і $e_2(\text{max})U_1$, які обмежують поле первинної кристалізації фази $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ (рис. 6). У першому випадку, який стосується розташування кривої p_1U_1 , враховано, що вміст нікелю у точці перетину не може виходити за межі значень від 77 (у фазі $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ для сплаву № 5) до 84,5 % (ат.) (у евтектиці E_1) (табл. 1, 3). У другому (стосовно кривої $e_2(\text{max})U_1$) – що співвідношення вмісту титану і цирконію у евтектиці e_2 незначно зменшується із підвищенням вмісту нікелю: від ~13/11 (при 75,5 % (ат.) Ni) у сплавах № 3, 4 і 36 до 11/12 при ~77,0 % (ат.) Ni у метастабільній евтектиці e_2 , невеликі вкраплення якої наявні у литому сплаві № 27 (табл. 1, рис. 5д).

Із отриманим таким способом складом рідкої фази $U_1 - \text{Ni}_{83.0}\text{Ti}_{8.5}\text{Zr}_{8.5}$ – добре узгоджуються висновки про характер і послідовність реакцій, що мають місце при кристалізації сплавів № 5 і № 6, які випливають із даних про мікроструктури останніх у литому стані і їх аналізу з точки зору будови діаграми плавкості, як показано на рис. 6б.

В процесі первинної кристалізації фази $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ при охолодженні розплаву сплаву № 6 фігуративна точка складу рідкої фази, скочуючись по поверхні первинної кристалізації цієї фази у напрямку зниження температури, досягає поверхні солідуса у точці U_1 (при 1190 °C), або близько до неї, оскільки склад сплаву лежить практично на коноді, спільній для трикутників $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + U_1 + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + U_1 + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (рис. 6б). За умов рівноважного процесу при цій температурі повинна розпочатись і завершитись реакція $L_{U_1} + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle \leftrightarrow \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$. В результаті перенасичення рідини нікелем внаслідок незавершеності реакції U_1 фігуративна точка рідини котиться далі по кривій U_1E_1 і досягає нарешті складу евтектики E_1 , метастабільної у цьому литому сплаві.

За виглядом мікроструктури литого зразка сплаву № 5 (рис. 5а) при взаємодії розплаву із первинними зернами $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ на їх поверхні утворюється фаза $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$. Остання випадає також із розплаву безпосередньо із утворенням добре ограничених зерен. Тобто, фігуративна точка рідкої фази, досягаючи моноваріантної кривої $L + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle \leftrightarrow \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (p_1U_1), перетинає її і опиняється в полі первинної кристалізації фази $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$. При подальшому охолодженні склад рідкої фази досягає точки E_1 , у якій і закінчується кристалізація сплаву, який у литому стані містить чотири твердих фази – $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni} \rangle$. Відпал під солідусом призводить до зникнення фази $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ шляхом її повного «перетворення» у $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$; сплав досягає стану рівноваги, $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ на поверхні солідуса (рис. 5б) при $1182 \pm 2^\circ\text{C}$.

Незважаючи на те, що у мікроструктурі литого зразка немає слідів інконгруентного процесу утворення суміші $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ за рахунок взаємодії розплаву із первинними зернами $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ (U_1) або спільної конгруентної кристалізації цих фаз (е), термічні ефекти на ДТА-кривих явно свідчать про протікання цих процесів і при нагріві, і при охолодженні як литих, так і відпалених зразків сплаву № 5 (рис. 4). Ефекти початку плавлення демонструють “подвоєння вершин” у точках повернення, відображаючи ефекти процесів E_1 і U_1 , які всього на 20 °C відрізняються за температурами.

Таким чином, мікроструктура литих сплавів і дані ДТА знаходять адекватну інтерпретацію з точки зору будови діаграми плавкості підсистеми Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Ti, підтверджуючи адекватність реакційної схеми [9]. Дані про структуру литих сплавів потрібної системи в області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ узгоджуються із реакційною схемою потрібної системи для дослідженої області складів, побудованою за даними про фазові рівноваги на поверхні солідуса [9]. Цікавим є те, що топологія проекції поверхні ліквідуса, побудованої нами за експериментальними даними, є подібною до розрахованої у роботі [7]. Проте, розраховані температури інваріантних чотирифазних рівноваг є суттєво (на 100°C) нижчими від експериментально визначених (табл. 3). Можливо, що розбіжність пов’язана із завищеною стабільністю рідкої фази, прийнятою у термодинамічному описі системи. І в цьому може критися одна із можливих причин кардинальної відмінності трактовки будови діаграми стану Ni–Ti–Zr у центральній області складів підсистеми Ni₃Ni–Ni₇Zr₂–NiZr–NiTi в області рівноваг за участю рідкої фази, в прогнозній роботі [10], від отриманих пізніше експериментальних даних.

ВИСНОВКИ

1. Вперше за результатами експериментального дослідження побудовано проєкцію поверхні ліквідуса потрійної системи Ni–Ti–Zr у концентраційній області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂.

2. Встановлено склад рідкої фази в інваріантних рівновагах:

$E_1: L_{E1} \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle - \text{Ni}_{84.5}\text{Ti}_{7.9}\text{Zr}_{7.6}$ при 1182 °С;

$e_2(\text{max}): l_{e2} \leftrightarrow \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle - \text{Ni}_{76.3}\text{Ti}_{13.2}\text{Zr}_{10.5}$ при 1288 °С;

$e_3(\text{max}): l_{e3} \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle - \text{Ni}_{87.4}\text{Ti}_{4.5}\text{Zr}_{8.1}$ при 1187 °С;

$U_1: L_{U1} + \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \leftrightarrow \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle - \text{Ni}_{83.0}\text{Ti}_{8.5}\text{Zr}_{8.5}$ при 1190 °С.

3. Побудовано діаграму плавкості. Отримані дані про структуру литих сплавів і температури початку їх плавлення узгоджуються із висновками щодо інваріантних рівноваг в області плавлення / кристалізації сплавів, таким чином, підтверджують реакційну схему за [9].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А. Строение сплавов Ti–Zr–Ni в области 0–50 % Ni при 700 °С // Докл. Акад. Наук УССР. А. – 1988. – Т. 2. – С. 79–143.
2. Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А., Доматырко З.Г. Строение сплавов системы Ti–Zr–Ni по сечению TiNi–ZrNi // Металловедение. – 1989. – Т. 6. – С. 85–88.
3. Молоканов В.В., Чеботников В.Н., Ковнеристый Ю.К. Структура и свойства сплавов системы Ti–Zr–Ni по сечению Ti₂Ni–Zr₂Ni в аморфном и кристаллическом состоянии // Изв. АН СССР, Неорг. матер. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 61–65.
4. Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А. Проекция поверхности солидуса системы Ti–Zr–Ni в области Ti–TiNi–ZrNi–Zr // Металлы. – 1990. – Т. 6. – С. 191–196.
5. Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А. Поверхность ликвидуса и схема кристаллизации сплавов системы Ti–Zr–Ni, содержащих до 50 % Ni // Порошковая металлургия. – 1991. – Т. 8. – С. 49–54.
6. Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А. Проекция поверхности солидуса и реакции при кристаллизации сплавов системы Ti–Zr–Ni в области Ti–TiNi–ZrNi–Zr // Металлы. – 1992. – Т. 6. – С. 138–143.
7. Yeh M.-C., Li J.L., Lo P.J., Hsieh K.-C. Phase equilibrium in the Ni–Ti–Zr system at 800 °С // J. Phase Equilib. – 2014. – Vol. 35, N 2. – P. 157–162. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MJ200742>
8. Liu X.J., Huang L., Yang S.Y., Huang Y.X., Zhang J.B., Li J., Zhu J.H., Jiang H.X., Wang C.P. Experimental investigation of isothermal sections (1000, 1200 °С) in the Ni–Ti–Zr system // J. Phase Equilib. – 2015. – Vol. 36, N 5. – P. 414–421. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0386-2>
9. Сторчак А.М., Великанова Т.Я., Артюх Л.В., Гриців А.В., Турчанін М.А., Агравал П.Г., Петюх В.М. Фазові рівноваги і фазові перетворення при високих температурах в сплавах потрійної системи Ni–Ti–Zr при вмісті нікелю 50–100% (ат.) // Порошкова металлургия. – 2019. – № 3/4. – С. 111–123.
10. Tokunaga T., Matsumoto S., Ohtani H., Hasebe M. Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb–Ni–Ti–Zr Quaternary System. // Mater. Trans. – 2007. – Vol. 48, N 2. – P. 89–96. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
11. Murray J.L. Ni–Ti (Nickel–Titanium) // Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys / Ed. P. Nash – ASM International, 1991. – P. 342–355.
12. Bellen P., Kumar H., Wollants P. Thermodynamic Assessment of the Ni–Ti Phase Diagram // Z. Metallkd. – 1996. – Vol. 87, N 12. – P. 972–978. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
13. Binary Alloy Phase Diagrams: handbook in 3 vols., 2nd ed. / Eds. T.V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasperzak. – Ohio (USA): ASM International Materials Park. – 1990. – 3589 p.
14. Кочержинский Ю.А., Шишкин Е.А., Василенко В.И. Аппарат для ДТА с термопарным датчиком до 2200 °С // Диаграммы состояния металлических систем / Под ред. Н. В. Агеева, О. С. Иванова. – М.: Наука. – 1971. – С. 245–249.

Стаття надійшла до редакції 29.07.2019

А. М. Сторчак^{1*}, Т. Я. Великанова¹, Л. В. Артюх¹, М. А. Турчанин²,

П. Г. Агравал², В. М. Петюх¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, відділ фізичної хімії неорганічних матеріалів, ул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна.

²Донбасська державна інженерна академія, кафедра технологій і обладнання литейного виробництва, ул. Академічна, 72, Краматорськ, 84313, Україна, *e-mail: asyaf@bigmir.net

ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА И ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ni–Ti–Zr В БОГАТОЙ НА НИКЕЛЬ ОБЛАСТИ СОСТАВОВ

По результатам экспериментального исследования построена проекция поверхности ликвидуса и диаграмма плавкости трійной системы Ni–Ti–Zr в области Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂. Поверхность состоит из четырех полей первичной кристаллизации – твердых растворов (Ni), (Ni₃Ti), (Ni₅Zr) и (Ni₇Zr₂). Температура ликвидуса понижается от ограничивающих двойных систем в трійную до минимальной 1182 °C в точке Ni_{84,5}Ti_{7,9}Zr_{7,6} состава трійной эвтектики L_{E1} ↔ (Ni) + (Ni₃Ti) + (Ni₅Zr). Установлены также координаты инвариантных точек на поверхности ликвидуса в фазовых равновесиях: L_{U1} + (Ni₇Zr₂) ↔ (Ni₅Zr) + (Ni₃Ti) – Ni_{83,0}Ti_{8,5}Zr_{8,5}, 1190 °C; L_{E3} ↔ Ni + Ni₅Zr – Ni_{87,4}Ti_{4,5}Zr_{8,1}, 1187 °C; L_{E2} ↔ Ni₃Ti + Ni₇Zr₂ – Ni_{76,3}Ti_{13,2}Zr_{10,5}, 1288 °C.

Ключевые слова: система Ni–Ti–Zr, первичная кристаллизация, эвтектика, ликвидус.

A. M. Storchak^{1*}, T. Ya. Velikanova¹, L. V. Artyukh¹, M. A. Turchanin²,

P. G. Agraval², V. M. Petyukh¹

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Department of Physical Chemistry of Inorganic Materials, 3 Krzhizhanovsky Str. 03680 Kyiv, Ukraine,

²Donbass State Engineering Academy, welding technology department, 72 Akademichna Str., 84313 Kramatorsk, Donetsk region, Ukraine, *e-mail: asyaf@bigmir.net

LIQUIDUS SURFACE AND MELTING DIAGRAM OF THE TERNARY Ni–Ti–Zr SYSTEM IN RICH IN NICKEL AREA OF CONTENTS

Multicomponent alloys based on Ni–Ti system known as high-temperature corrosion-resistant materials that have an attractive combination of mechanical, chemical and physical properties and are used as structural materials and functional diversification purposes. The ternary alloys of the Ni–Ti–Zr system attract attention, in particular, due to their ability to crystallize in an amorphous state at relatively low cooling rates, that is, they have the ability to form so-called bulk amorphous alloys. Literature data concern phase equilibria in the ternary system are rather limited. The system was studied in temperature interval from 700 °C to the liquidus surface in the concentration range from 0 to 50% (at.) Ni by Eremenko with co-authors (1988-1992). There is the only work in the solid / liquid equilibria region with a nickel content of more than 50 % (at.) – Liu X.J. et al (2015) – isothermal sections at 1000 and 1200 °C, that does not give an idea about crystallization processes. Besides in our previous work the solidus surface projection was constructed. In present work we present the results about the phase equilibria in the melting / crystallization region in the concentration range from 75 to 100 % (at.) Ni.

The arc-melting alloys were studied by scanning electron microscopy with electron probe microanalysis (SEM / EPMA) and differential thermal analysis (DTA).

Based on the results of the experimental study the liquidus surface projection and the melting diagram of the ternary one Ni–Ti–Zr system in the region Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ are constructed. The liquidus surface consists of four fields of primary crystallization – solid solutions of (Ni), (Ni₃Ti), (Ni₅Zr) and (Ni₇Zr₂). The liquidus temperature decreases from the bounding binary systems to the ternary one to a minimum at 1182 °C at the point Ni_{84.5}Ti_{7.9}Zr_{7.6} of the ternary eutectics composition $L_{E1} \leftrightarrow (Ni) + (Ni_3Ti) + (Ni_5Zr)$. The invariant point coordinates on liquidus surface were established: $L_{U1} + (Ni_7Zr_2) \leftrightarrow (Ni_5Zr) + (Ni_3Ti) - Ni_{83.0}Ti_{8.5}Zr_{8.5}$, 1190 °C; $L_{E3} \leftrightarrow Ni + Ni_5Zr - Ni_{87.4}Ti_{4.5}Zr_{8.1}$, 1187 °C; $L_{E2} \leftrightarrow Ni_3Ti + Ni_7Zr_2 - Ni_{76.3}Ti_{13.2}Zr_{10.5}$, 1288 °C.

Keywords: Ni–Ti–Zr system, primary crystallization, eutectics, liquidus.

REFERENCES

1. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *The Structure of Ni-Zr-Ti Alloys in the Region of 0–50% Ni at 700 °C*. *Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR, Fiz. Met. Tekh.*, 1988, vol. 2, pp. 79–143. (in Russian).
2. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A., Domatyko Z.G. *Constitution of the Ternary Ni-Zr-Ti Alloys along the TiNi-ZrNi Section*. *Izv. V.U.Z. Tsvetn. Metall.*, 1989, vol. 6, pp. 85–88. (in Russian).
3. Molokanov V.V., Chebotnikov V.N., Kovneristy Yu.K. *The Structure and Properties of Alloys of the Cross Section Ti₂Ni-Zr₂Ni of the System Ti-Ni-Zr in the Amorphous and Crystalline State*. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.*, 1989, vol 25, no 1, pp. 61–65. (in Russian).
4. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *Projection of the Solidus Surface of the Ternary System Ti-Ni-Zr in the Region Ti-TiNi-ZrNi-Zr*. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Metall.* 1990, vol. 6, pp. 191–196. (in Russian).
5. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *Liquidus Surface and Solidification Scheme for Alloys of the System Ti-Ni-Zr Containing up to 50% Ni*. *Poroshk. Metall.*, 1991, vol. 8, p 49–54.
6. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *Projection of the Solidus Surface and Reactions During Solidification of Ti-Ni-Zr Alloys in the Ti-TiNi-ZrNi-Zr Region*. *Russ. Akad. Nauk Metall.*, 1992, vol. 6, pp. 138–143. (in Russian).
7. Yeh M.-C., Li J.L., Lo P.J., Hsieh K.-C. *Phase equilibrium in the Ni-Ti-Zr system at 800 °C*. *J. Phase Equilib.*, 2014, vol. 35, no 2, pp. 157–162. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MJ200742>
8. Liu X.J., Huang L., Yang S.Y., Huang Y.X., Zhang J.B., Li J., Zhu J.H., Jiang H.X., Wang C.P. *Experimental investigation of isothermal sections (1000, 1200 °C) in the Ni-Ti-Zr system*. *J. Phase Equilib.*, 2015, vol. 36, no 5, pp. 414–421. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0386-2>
9. Storchak A.M., Velikanova T.Ya., Artyukh L.V., Grytsiv A.V., Turchanin M.A., Agraval P.G., Petyukh V.M. *Phase Equilibria and Phase Transformations at High Temperature in the alloys of ternary Ni–Ti–Zr system with a Nickel Content of 50–100% (at.)* *Poroshkova Metalurgiya*, 2019, no 3/4, pp. 111–123. (in Ukrainian).
10. Tokunaga T., Matsumoto S., Ohtani H., Hasebe M. *Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary System*. *Mater. Trans.*, 2007, vol. 48, no 2, pp. 89–96. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
11. Murray J.L. *Ni-Ti (Nickel-Titanium)*. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* / Ed. P. Nash. ASM International, 1991, pp. 342–355.
12. Bellen P., Kumar H., Wollants P. *Thermodynamic Assessment of the Ni-Ti Phase Diagram*. *Z. Metallkd.*, 1996, vol. 87, no 12, pp. 972–978. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
13. *Binary Alloy Phase Diagrams*: handbook in 3 vols., 2nd ed. Eds. T.V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasperzak. Ohio (USA): ASM International Materials Park, 1990, 3589 p.
14. Kocherzhinsky Yu.A., Shishkin E.A., Vasilenko V.I. *Equipment for DTA with the thermocouple sensor to 2200 °C*. Ed. by N.V. Ageeva, O.S. Ivanov. Moscow, Nauka, 1971, pp. 245–249 (in Russian).

УДК 544.726:546.791.6-381

О. В. Перлова¹, К. І. Текменжи¹, Н. О. Перлова¹, О. П. Полікарпов²¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, лабораторія синтезу та дослідження властивостей іонообмінних волокон, вул. Сурганова, 13, Мінськ, Республіка Білорусь, 220072**ВОЛОКНИСТІ ІОНІТИ ФІБАН ЯК СОРБЕНТИ СПОЛУК УРАНУ (VI), ПРИСУТНІХ У СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНАХ**

Встановлено, що волокнисті іоніти ФІБАН є ефективними сорбційними матеріалами для вилучення сполук урану (VI) з сульфатних розчинів в динамічному режимі при високій швидкості (25 см³/хв) пропускання розчину крізь іоніти. Показано, що обробка іонітів, насичених сполуками урану, 0,5 М розчинами HCl або H₂SO₄ призводить до концентрування урановмісних розчинів у 2,0 – 10,5 разів та до регенерації сорбентів більш ніж на 95%. Встановлено, що для вилучення та концентрування сполук урану з сульфатних розчинів волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22В доцільно використовувати протягом одного циклу сорбція – десорбція, а волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 – протягом двох циклів. Запропоновано механізм взаємодії сполук урану, присутніх в сульфатних розчинах, з функціональними групами волокнистих іонітів ФІБАН.

Ключові слова: сорбція; іонний обмін; сполуки урану (VI); волокнисті іоніти; регенерація іонітів.

Уран є одним з найважливіших елементів, що визначає сучасний стан високотехнологічних галузей промисловості [1]. На основі урану створена атомна та термоядерна зброя; ТВЕЛІ з урану, його сполук та сплавів працюють на атомних електростанціях, атомних підводних човнах тощо. Уран є вихідним матеріалом для одержання штучних трансуранових елементів (нептунію, плутонію, америцію та інших) [2]. Отже, у теперішній час в світі існує значний попит на металічний уран та його сполуки (діоксид урану, гексафторид урану тощо) [1].

Україна володіє значними запасами уранових руд, які зосереджені у Кіровоградській області [3]. Потенціальними сировинними ресурсами урану є розчини, які утворюються при комплексній гідрометалургійній переробці традиційної та нетрадиційної уранорудної сировини [4], відпрацьованого ядерного палива. Після вилучення з них основної кількості урану утворюються великі об'єми розчинів різного іонного складу, який залежить від використаної технологічної схеми. Перед скиданням у відкриті водойми ці розчини мають бути ретельно очищені, оскільки містять залишкові концентрації урану, що перевищують його ГДК [5]. Це закріплено на законодавчому рівні в Законах України «Про охорону навколишнього природного середовища» (зі змінами від 22.04.2018 р.) [6] та «Про видобування і переробку уранових руд» (зі змінами від 18.12.2017 р.) [7], а також у Нормам радіаційної безпеки України [8]. В останньому документі наводяться значення допустимих рівнів надходження радіонуклідів, зокрема, U²³⁸, через органи травлення (3·10³ Бк/рік) та допустимої концентрації U²³⁸ у питній воді (1·10⁴ Бк/м³).

Відносно низькі концентрації урану в розчинах, які підлягають очищенню, зумовлюють доцільність використання сорбційного методу для вилучення розчинних сполук урану (VI). У зв'язку з цим актуальним є дослідження сорбційних характеристик волокнистих матеріалів, які відрізняються [9] підвищеною радіаційною стійкістю та покращеними кінетичними властивостями порівняно не тільки з традиційними гранульними органічними іонітами, а й з нанокompозитами на їх основі [10-12]. В роботах [13-15] нами було досліджено закономірності сорбційного вилучення сполук урану (VI) з модельних розчинів у статичному режимі з використанням волокнистих іонітів ФІБАН, які розроблені Інститутом фізико-органічної хімії НАН Білорусі та виробляються у промислових масштабах. В той же час, дослідження сорбції урану цими іонітами у динамічному режимі в дійсний час не проводились, хоча ці дані вкрай необхідні для конструювання установок і впровадження сорбційного процесу у практику.

Мета роботи: з'ясувати доцільність використання волокнистих сорбентів ФІБАН для вилучення сполук урану (VI) з сульфатних розчинів в динамічному режимі з можливістю їх регенерації та повторного використання.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбатами служили сполуки урану (VI), присутні в розчинах, які містили $0,2 \cdot 10^{-4}$ або $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ урану (VI) та 0,02 моль/дм³ H₂SO₄. Вихідні значення рН розчинів дорівнювали $2,0 \pm 0,2$. Розрахунки форм знаходження урану (VI) в досліджуваних розчинах показали [16], що за даних умов U (VI) знаходиться в розчинах у вигляді суміші UO_2^{2+} , $[UO_2SO_4]$ і $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$. Вибір об'єктів дослідження обумовлений тим, що урановмісні сульфатні розчини утворюються при сірчаноокислому розкритті руд, що містять уран (VI), зокрема таких, що переробляються в Україні на ДП «Східний гірничо-збагачувальний комбінат» [5].

В якості сорбентів використовували волокнисті іоніти ФІБАН різної природи: монофункціональний сильноокислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1, багатфункціональний амфотерний іоніт ФІБАН АК-22В, який містив карбоксильні групи, первинні та вторинні аміногрупи, а також багатфункціональний аніоніт ФІБАН А-6 з сильно- і слабоосновними аміногрупами (табл. 1).

Сорбцію урану (VI) проводили в динамічному режимі при кімнатній температурі у колонці діаметром 20 мм і висотою 200 мм. Маса повітряно-сухого сорбенту складала 1 г, висота фільтруючого шару дорівнювала 35 мм, об'єм іоніту в колонці складав 11 см³. Висоту розчину над фільтруючим шаром підтримували постійною і рівною 150 мм. Об'ємна швидкість пропускання урановмісного розчину через колонку складала 25 см³/хв або 2,3 колонкових об'єми* (к.о.) на хвилину, що відповідало лінійній швидкості 5 м/год. Протягом пропускання урановмісного розчину крізь колонку, заповнену певним сорбентом, відбирали пробирелюату об'ємом 10 см³ і визначали в них вміст урану (VI) фотометричним методом за стандартною методикою [18] з використанням в якості реагенту арсеназу ІІІ при довжині хвилі 670 нм та товщині поглинаючого шару 1 см. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою фотокolorиметра КФК-2МП.

* Колонковий об'єм – відношення об'єму розчину до об'єму іоніту в колонці.

Таблиця 1

Характеристика волокнистих іонітів ФІБАН [17]

Table 1

Characteristics of fibrous ion exchangers FIBAN [17]

Характеристика	ФІБАН К-1	ФІБАН АК-22В		ФІБАН А-6	
Функціональна група	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	$-\text{COOH}$	$=\text{NH},$ $-\text{NH}_2$	$-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_1 \end{matrix}$	$-\text{N}^+ \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$
Повна статична обмінна ємність, ммоль/г	3,0	2,0 – 3,0	1,5 – 2,5	1,0	2,0
Робочий інтервал рН	0 – 14	1 – 12		0 – 12	
Діаметр волокон, мкм	30 – 50	20 – 40		20 – 30	
Робочий інтервал температур, °С	0 – 100	0 – 80		0 – 70	

За результатами дослідів будували вихідні криві – залежність відносного вмісту урану (VI) в розчині (C/C_0) від об'єму розчину, пропущеного через колонку, вираженому в колонкових об'ємах.

Про ефективність процесу судили за величинами [19-20]:

- динамічної обмінної ємності (ДОЄ, моль/г) іонітів:

$$\text{ДОЄ} = V_{\phi} \cdot C / m, \quad (1)$$

де V_{ϕ} – загальний об'єм розчину, пропущений крізь іоніт до появи іонів робочого розчину у фільтраті, дм^3 , m – наважка сорбенту, г, C – концентрація робочого розчину, моль/дм^3 ;

- повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ, моль/г) іонітів:

$$\text{ПДОЄ} = (V_{\phi}' \cdot C - V_n \cdot C_n) / m, \quad (2)$$

де V_{ϕ}' – загальний об'єм розчину, пропущений крізь іоніт до вирівнювання концентрацій фільтрату і робочого розчину, дм^3 , V_n – об'єм порції фільтрату після появи іонів робочого розчину (проскакування), дм^3 , C_n – концентрація розчину в порції фільтрату після появи іонів робочого розчину (проскакування), моль/дм^3 ,

- питомої сорбції урану (A , моль/г):

$$A = (C_0 - C) \cdot V / m, \quad (3)$$

де C_0 і C – концентрація (моль/дм^3) урану в розчині, відповідно, до сорбції та після пропускання певного об'єму V (дм^3) розчину через колонку,

- ступеня вилучення урану (S , %):

$$S = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0. \quad (4)$$

Швидкість сорбції $r = dA / dt$ (моль/(г·с)) знаходили шляхом математичної обробки прямолінійних ділянок залежності питомої сорбції урану від часу.

Для проведення регенерації досліджуваних іонітів використовували зразки сорбентів після сорбції урану (VI), промиті дистильованою водою та висушені на повітрі до постійної маси. Десорбцію проводили в динамічному режимі при кімнатній температурі 0,5 М розчинами HCl або H₂SO₄. Після пропускання розчину елюенту зі швидкістю 25 см³/хв крізь колонку, заповнену урановою формою певного сорбенту, відбирали проби елюату об'ємом 10 см³ і визначали в них вміст урану (VI) за методикою, описаною вище. Про ефективність регенерації сорбентів та десорбції урану (VI) судили за концентрацією урану в елюаті ($C_{\text{ел}}$, моль/дм³) після пропускання певного об'єму розчину елюенту через колонку та ступенем десорбції урану ($S_{\text{дес}}$, %):

$$S_{\text{дес}} = (C_0 - C_{\text{ел}}) \cdot 100 / C_0. \quad (5)$$

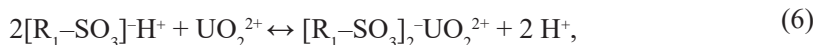
В окремих випадках (після сорбції урану з 0,2·10⁻⁴ М розчинів) регенеровані сорбенти повторно використовували для сорбції урану (VI). Для цього регенерований сорбент промивали дистильованою водою до нейтральної реакції, висушували на повітрі до постійної маси, поміщали у колонку та проводили сорбцію в динамічному режимі при швидкості пропускання розчину через колонку 25 см³/хв.

Значення рН розчинів вимірювали за допомогою йономіра універсального рН-150 МІ зі скляним електродом.

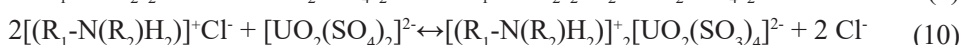
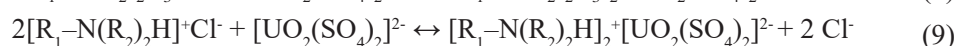
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зважаючи на те, що за даних умов дослідів в сульфатних розчинах уран (VI) знаходиться у вигляді суміші катіонних, нейтральних та аніонних форм, можна припустити, що усі досліджувані волокнисті іоніти мають бути спроможні вилучати уран (VI) з цих розчинів, оскільки містять функціональні групи, здатні взаємодіяти з певними формами урану (VI). Зокрема, взаємодія сорбату з сорбентом може здійснюватись:

- за катіонообмінним механізмом – ФІБАН К-1; ФІБАН АК-22В;

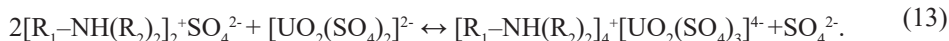
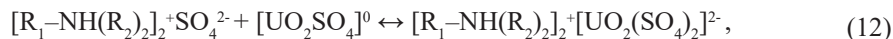
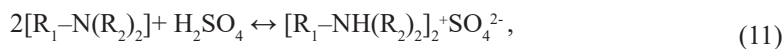


- за аніонообмінним механізмом – ФІБАН А-6 [13], ФІБАН АК-22В:



де R_1 – ланцюг полімеру, R_2 і R_3 – алкільні радикали;

- за механізмом поверхневого комплексоутворення [13, 15] з первинними та вторинними аміногрупами поліамфоліту ФІБАН АК-22В та третинними аміногрупами аніоніту ФІБАН А-6:



Висунуте припущення підтверджено експериментально (рис. 1-3, табл. 2). Наведені дані та результати розрахунків свідчать про те, що сполуки урану можуть бути ефективно вилучені з його сульфатних розчинів за даних умов дослідів усіма дослідженими іонітами в широкому інтервалі вихідних концентрацій сорбату.

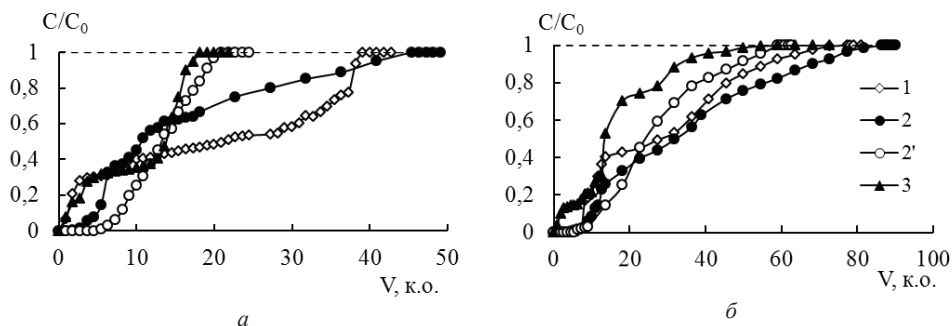


Рис. 1. Вихідні криві сорбції урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) із сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2'). Вихідна концентрація урану в розчині, моль/дм³: $0,2 \cdot 10^{-4}$ (а); $2,0 \cdot 10^{-4}$ (б).

Fig. 1. The breakthrough curves of Uranium(VI) sorption by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2'). Initial concentration of Uranium in solution, mol·dm⁻³: $0,2 \cdot 10^{-4}$ (a); $2,0 \cdot 10^{-4}$ (b).

В цілому можна зазначити, що ефективність процесу сорбції урану незначним чином залежить від природи використаного іоніту, особливо при вилученні урану з його розчинів більшої концентрації та рН 2 (рис.1-2, табл. 2). Тим не менш, при використанні волокнистого аніоніту ФІБАН А-6 спостерігаються відносно гірші показники ефективності процесу, що пояснюється меншою повною статичною обмінною ємністю даного іоніту порівняно з іншими дослідженими сорбентами.

Час утримування (t) урану у фазі сорбентів ФІБАН К-1 і ФІБАН АК-22В співставний (відповідно, 14 і 16 хв) при вилученні урану з $2,0 \cdot 10^{-4}$ М розчинів (табл. 2), тоді як при здійсненні сорбції з $0,2 \cdot 10^{-4}$ М розчинів волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 найдовше (11,6 хв) утримує уран, виявляє максимальну питому сорбцію (A_{\max}), в 1,7 – 2,0 рази вищу за інші досліджувані сорбційні матеріали, але сорбує уран у 1,2 – 1,7 разів повільніше за волокнисті аніоніт та поліамфоліт.

Використовуючи волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22В, можна повністю очистити від урану 3 колонкових об'єми його сульфатного розчину, що має рН 2

та концентрацію $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, та 9 колонкових об'ємів аналогічного розчину з концентрацією $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Отже, умови використання цього сорбційного матеріалу для вилучення урану потребують оптимізації. Тому було вивчено сорбцію урану в динамічному режимі з сульфатних розчинів з рН 4. За цих умов форми знаходження урану в розчинах не змінюються, а ступінь дисоціації слабкокіслотних карбоксильних груп, наявних у складі сорбенту, підвищується, що, безумовно, сприяє ефективності вилучення урану, особливо з більш розбавлених розчинів (рис. 1-2, табл. 2).

Таблиця 2

Кількісні характеристики сорбції урану (VI) з сульфатних розчинів вихідними волокнистими іонітами ФІБАН в динамічному режимі

Table 2

Quantitative characteristics of Uranium(VI) sorption from sulfate solutions by fibrous ion exchangers FIBAN under dynamic conditions

Вихідна концентрація урану (VI), моль/дм³									
0,2·10 ⁻⁴					2,0·10 ⁻⁴				
ДОЄ	ПДОЄ	A _{max}	t, хв	г·10 ⁹ , моль/(г·с)	ДОЄ	ПДОЄ	A _{max}	t, хв	г·10 ⁸ , моль/(г·с)
·10 ⁶ , моль/г					·10 ⁵ , моль/г				
ФІБАН К-1, рН 2									
0,2	8,6	2,8	11,6	4,1 -	1,0	1,7	3,3	14,0	8,0 2,8
ФІБАН АК-22В, рН 2									
0,4	10,0	1,4	6,4	7,3 0,9	1,2	1,9	4,0	16,0	7,1 1,7
ФІБАН АК-22В, рН 4									
1,2	4,6	1,7	4,8	7,6 1,1	1,4	1,3	3,0	8,0	8,9 4,6
ФІБАН А-6, рН 2									
0,2	4,0	1,7	5,6	5,0	0,2	1,3	2,1	5,8	5,9

Так, зміна рН урановмісного розчину з $C_0(\text{U})=0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ від 2 до 4 призводить до збільшення максимальної питомої сорбції урану в 1,2 рази, ДОЄ волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В втричі (рис. 1, табл. 2) та об'єму повністю очищеного розчину вдвічі (рис. 2). Крім того, при цьому дещо зростає швидкість сорбції (табл. 2).

З рис. 3 видно, що для сорбції урану з більш розбавлених розчинів ($C_0(\text{U})=0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) з використанням катіоніту ФІБАН К-1 та для сорбції урану з обох досліджених розчинів з використанням аніоніту ФІБАН А-6 залежність кількості сорбованого урану від часу сорбції в межах робочої ємності сорбентів являє собою прямолінійну залежність, що вказує на здійснення сорбційного процесу з постійною швидкістю (табл. 2), а, отже, і за одним певним механізмом для кожного сорбенту.

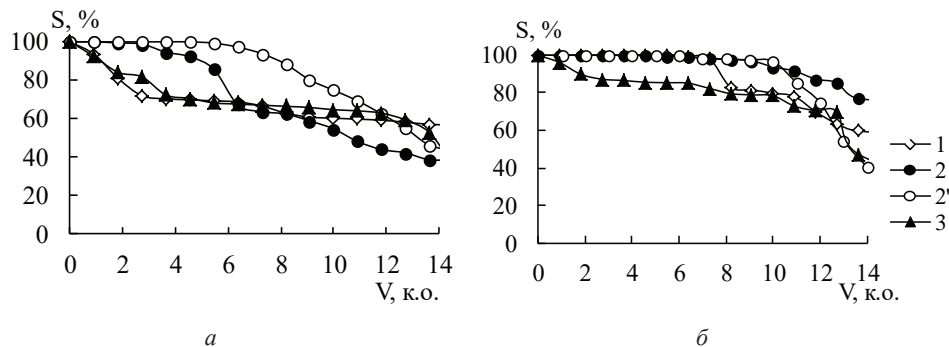


Рис. 2. Вплив об'єму пропущеного розчину (V) на ступінь (S) вилучення урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині, моль/дм³: $0,2 \cdot 10^{-4}$ (а); $2,0 \cdot 10^{-4}$ (б).

Fig. 2. Effect of the passed solution volume (V) on the degree (S) of Uranium(VI) recovery by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution, mol·dm⁻³: $0.2 \cdot 10^{-4}$ (a); $2.0 \cdot 10^{-4}$ (b).

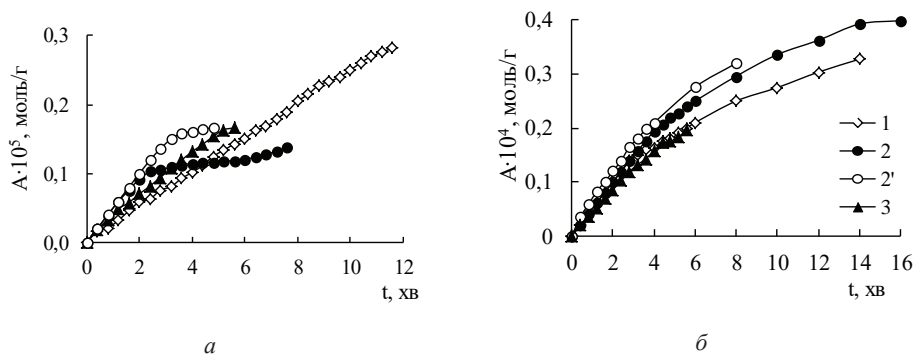


Рис. 3. Вплив часу (t) сорбції на величину питомої сорбції (A) урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині, моль/дм³: $0,2 \cdot 10^{-4}$ (а); $2,0 \cdot 10^{-4}$ (б).

Fig. 3. Effect of sorption time (t) on the specific sorption (A) of Uranium(VI) by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution, mol·dm⁻³: $0.2 \cdot 10^{-4}$ (a); $2.0 \cdot 10^{-4}$ (b).

Навпаки, для інших досліджених систем зазначена залежність складається з двох прямолінійних ділянок, що свідчить про зміну швидкості сорбції з часом і, вочевидь, про зміну механізму сорбційного процесу, що може бути пов'язане як з наявністю різних за активністю функціональних груп сорбентів, так і з неоднорідністю розподілу іонів урану в розчині.

рідністю сорбату. Зазначені фактори, а також різна структура полімерної матриці сорбентів [17], різна локалізація сорбційних центрів на її поверхні та необхідність відповідної орієнтації частинок сорбату зумовлюють відмінність швидкості сорбції урану дослідженими іонами (табл. 2).

Як і слід було очікувати, сполуки урану вилучаються швидше з розчинів з вищою концентрацією сорбату (табл. 2). Порівнюючи за цих умов швидкість сорбції урану іонами ФІБАН К-1 та ФІБАН АК-22В, можна припустити, що вилучення урану поліамфолітом ФІБАН АК-22В з розчинів з рН 4 відбувається, в основному, за катіонообмінним механізмом (рівняння (7)), що підтверджується зменшенням рН очищених розчинів порівняно з вихідними (табл. 3).

Таблиця 3

Значення рН елюату після пропускання певного об'єму (V) сульфатного розчину урану крізь поліамфоліт ФІБАН АК-22В

Table 3

The value of the eluate pH after passing a certain volume (V) of Uranium sulfate solution through polyampholyte FIBAN AC-22V

$C_0(\text{U}) \cdot 10^4$, моль/дм ³	V, к.о.				
	0	0,9	4,5	9,0	18,0
	рН				
0,2	4,00	3,86	3,79	3,68	3,37
2,0	4,00	3,92	3,81	3,02	2,89

Вивчення десорбції урану (VI) з поверхні іонітів показало (рис. 4), що усі досліджені сорбенти можуть бути регенеровані та переведені у початкову форму після пропускання через відпрацьовані іоніти 0,5 М розчинів HCl або H₂SO₄ (рис. 4, табл. 4). Крім того, відбувається концентрування урановмісних розчинів – вміст урану (VI) у перших 3-5 пробах елюату (рис. 4) перевищує його початкову концентрацію в 2,0 – 10,5 разів. Найповніше (у 5,2 – 10,5 разів) за даних умов дослідів цей процес здійснюється шляхом десорбції урану з фази волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В.

В наступних пробах елюату концентрація урану (VI) різко зменшується, а при певному для кожної дослідженої системи об'ємі – навіть нижче межі виявлення (м.в.) урану (VI), що свідчить про здійснення регенерації іонітів.

Мінімальний колонковий об'єм 0,5 М розчину HCl, необхідний для повної десорбції сполук урану з фази іонітів, що містять більшу кількість сорбованого урану, знайдено для ФІБАН А-6, а для іонітів, що містять меншу кількість сорбованого урану – для ФІБАН К-1 і ФІБАН А-6 (рис. 4, табл. 4). Одержані дані пояснюються тим, що в цих випадках десорбуються іонообмінно сорбовані сполуки уранілу [14-15], тоді як при регенерації поліамфоліту ФІБАН АК-22В, вірогідно, відбувається десорбція як іонообмінно, так неіонообмінно сорбованих сполук урану, що потребує більшої кількості елюату (табл. 4).

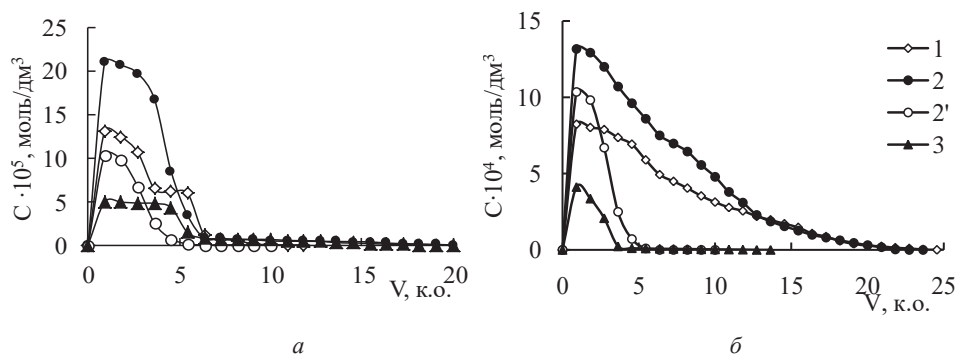


Рис. 4. Вихідні криві елюювання урану з фази волокнистих іонітів ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) 0,5 М розчинами НСІ (1, 2, 3) або Н₂SO₄ (2') після сорбції урану (VI) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').

Вихідна концентрація урану в розчині сорбату, моль/дм³: 0,2·10⁻⁴ (а); 2,0·10⁻⁴ (б).

Fig. 4. The breakthrough curves of Uranium elution from the phase of fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) by 0.5 M HCl (1, 2, 3) or H₂SO₄ (2') after sorption of Uranium(VI) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').

Initial concentration of Uranium in the sorbate solution, mol·dm⁻³: 0.2·10⁻⁴ (a); 2.0·10⁻⁴ (b).

Раніше [13, 14] нами було показано, що кращими десорбуючими реагентами урану з фази волокнистих іонітів ФІБАН А-6 та ФІБАН К-1 у статичному режимі були, відповідно, розчини NaHCO₃ та H₂SO₄. Висока здатність до регенерації уранових форм іонітів цими реагентами пов'язана з протіканням реакцій комплексоутворення [21-22], що призводять до утворення в розчинах стійких карбонатних або сульфатних комплексів уранілу [23]. Отже, було припущено, що заміна елюенту (0,5 М розчину НСІ) на 0,5 М розчин Н₂SO₄ має сприяти полегшенню десорбції урану та підвищенню ступеня концентрування урановмісних розчинів також і в динамічному режимі. На прикладі регенерації волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В після сорбції урану з сульфатних розчинів з рН 4 показано (рис. 4, табл. 4), що, дійсно, для десорбції урану з фази поліамфоліту на 95-100% слід використати менший об'єм елюенту, хоча концентрування урановмісних розчинів відбувається дещо гірше, ніж при використанні 0,5 М розчину НСІ. Цікаво зазначити, що при значному вмісті урану в фазі сорбенту, тобто після сорбції урану з розчинів з більш високою вихідною концентрацією, для регенерації поліамфоліту ФІБАН АК-22В необхідно витратити лише 6 колонкових об'ємів 0,5 М розчину Н₂SO₄, що у 4 рази менше за відповідний об'єм 0,5 М розчину НСІ. При цьому ступінь концентрування урану змінюється несуттєво.

Вивчення можливості повторного використання регенованих волокнистих іонітів ФІБАН для вилучення сполук урану з 0,2·10⁻⁴ М сульфатних розчинів показало (рис. 5, 6, табл. 5), що у випадку регенованих ФІБАН К-1 і ФІБАН А-6 їх сорбційні характеристики змінюються несуттєво, а у випадку ФІБАН АК-22В погіршуються (див. табл. 2), особливо при застосуванні поліамфоліту, регено-

ваного сульфатною кислотою. Останнє пов'язане, ймовірно, з тим, що Cl-форма аніоніту ФІБАН А-6 та аніонообмінної складової поліамфоліту ФІБАН АК-22В повніше взаємодіє з сульфатними комплексами уранілу, ніж SO₄-форма аніонообмінної складової поліамфоліту.

Таблиця 4

Кількісні характеристики регенерації волокнистих іонітів ФІБАН та концентрування урановмісних розчинів з використанням 0,5 М розчинів HCl (*) та H₂SO₄ (**)

Table 4

Quantitative characteristics of FIBAN fibrous ion exchangers and concentration of uranium-containing solutions using 0.5 M HCl (*) and H₂SO₄ solutions (**)

Вихідна концентрація урану (VI), моль/дм ³							
0,2·10 ⁻⁴				2,0·10 ⁻⁴			
S _{дес.} , %	V, к.о.	C(U) в елюаті ·10 ⁶ моль/дм ³	C(U) в першій пробі елюату ·10 ⁵ моль/дм ³	S _{дес.} , %	V, к.о.	C(U) в елюаті ·10 ⁶ моль/дм ³	C(U) в першій пробі елюату ·10 ⁴ моль/дм ³
ФІБАН К-1, pH 2*							
98,5	10	0,3	13,0	98,9	24	2,3	8,2
100	11	< м.в.		100	25	< м.в.	
ФІБАН АК-22В, pH 2*							
97,5	19	0,5	21,1	98,3	22	3,5	13,2
100	20	< м.в.		100	23	< м.в.	
ФІБАН АК-22В, pH 4**							
98,0	14	0,4	11,2	95,1	5	9,9	10,4
100	15	< м.в.		100	6	< м.в.	
ФІБАН А-6, pH 2*							
99,0	12	0,2	5,0	99,2	6	1,7	4,1
100	13	< м.в.		100	7	< м.в.	

Хід вихідних кривих сорбції урану іонітами ФІБАН АК-22В і ФІБАН А-6, регенованими 0,5 М розчином HCl, майже ідентичний при пропусканні 1-20 колонкових об'ємів сульфатного розчину урану з рН 2 (рис. 5), крім того, кількісні показники сорбції урану цими сорбентами (за винятком швидкості сорбції) співставні (табл. 5), що свідчить про однаковий механізм сорбції урану даними іонітами. Іншими словами, поліамфоліт ФІБАН АК-22В, регенований 0,5 М розчином HCl, виявляє відносно сполук урану переважно аніонообмінні властивості.

Саме цим, вочевидь, можна пояснити зниження сорбційної здатності регенованої форми поліамфоліту порівняно з його вихідною формою (табл. 2), для якої реалізуються усі можливі механізми взаємодії сорбату з функціональними групами сорбенту (рівняння 7, 9-13).

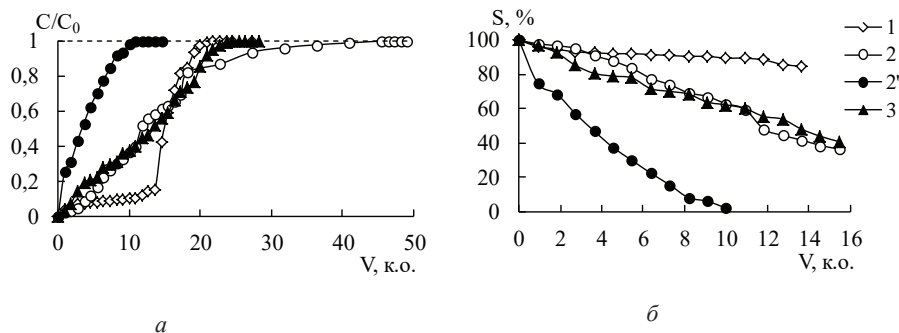


Рис. 5. Вплив об'єму пропущеного розчину (V) на величину C/C_0 (а) та ступінь (S) вилучення урану (VI) (б) регенованими волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з pH 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Fig. 5. Effect of the passed solution volume (V) on C/C_0 (a) and on degree (S) of Uranium(VI) recovery (b) by regenerated fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution was $0.2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³.

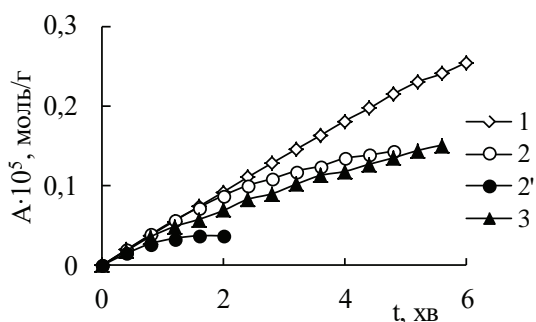


Рис. 6. Вплив часу (t) сорбції на величину питомої сорбції (A) урану (VI) регенованими волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з pH 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Fig. 6. Effect of sorption time (t) on the Uranium(VI) specific sorption (A) by regenerated fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution was $0.2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³.

Таким чином, встановлено, що волокнисті іоніти ФІБАН є перспективними сорбційними матеріалами для вилучення сполук урану (VI) з сульфатних розчинів в динамічному режимі при значній швидкості пропускання розчину через іоніт.

Таблиця 5

Кількісні характеристики сорбції урану (VI) з сульфатних розчинів регенованими
волокнистими іонітами ФІБАН в динамічному режимі ($C_0(\text{U})=0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

Table 5

Quantitative characteristics of Uranium(VI) sorption from sulfate solutions by regenerated
fibrous ion exchangers FIBAN under dynamic conditions ($C_0(\text{U})=0.2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³)

Іоніт	рН розчину сорбату	ДОЄ	ПДОЄ	A _{max}	t, хв	r·10 ⁹ , моль/(г·с)
		·10 ⁶ , моль/г				
ФІБАН К-1	2	0,2	10,4	2,6	6,0	7,2 -
ФІБАН АК-22В	2	0,2	5,4	1,4	4,8	7,0 3,3
	4	0,2	2,4	0,4	2,0	4,8 1,4
ФІБАН А-6	2	0,2	5,2	1,5	5,6	4,3

Суттєвою перевагою досліджених іонітів є можливість регенерації їх початкової форми та концентрування урановмісних розчинів. Враховуючи показники сорбції та десорбції урану, а також вартість досліджених сорбентів, для вилучення урану (VI) з сульфатних розчинів протягом одного циклу сорбція – десорбція доцільніше застосовувати волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22В. Порівнюючи кількісні характеристики сорбції урану з сульфатних розчинів вихідними і регенованими волокнистими іонітами ФІБАН, можна констатувати, що для багаторазового використання з метою вилучення та концентрування сполук урану з його сульфатних розчинів в динамічному режимі можна рекомендувати волокнистий катіоніт ФІБАН К-1.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Uranium: From Exploration to Remediation*. – Vienna: IAEA Bulletin, 2018. – Vol. 59-2. – 36 p.
2. Акатов А., Коряковский Ю. Краткая энциклопедия урана. – СПб.: Фонд развития модульного обучения «Петерфонд», 2013. – 114 с.
3. *Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples*. – Vienna: IAEA-TEC-DOC-1842, 2018. – 428 p.
4. *Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья* / Под ред. Д.И. Скороварова. – М.: Атомиздат, 1979. – 280 с.
5. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.І. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К.: Лібра, 2011. – 156 с.
6. Закон України Про охорону навколишнього природного середовища. – К.: Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1991. – № 41. – 546 с.
7. Закон України Про видобування і переробку уранових руд. – К.: Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1998. – № 11-12. – 39 с.
8. *Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)* : державні гігієнічні нормативи. – К.: Відділ поліграфії Українського центру держсанепіднагляду МОЗ України, 1997. – 121 с.
9. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. – Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer, 2012. – P. 299-371.
10. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water

- from U(VI) cations // Desalination Water Treatment. – 2017. – Vol. 69. – P. 142-152. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0686>
11. Perlova N., Dzyazko Yu., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – Vol. 12. – P. 209-217. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
 12. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds // Springer Proc. Phys. – 2018. – Vol. 210. – P. 3-15. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1
 13. Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A., Polikarpov A.P. Sorption of Uranium(VI) Compounds on Fibrous Anion Exchanger Surface from Aqueous Solutions // Colloid J. – 2017. – Vol. 79, N 2. – P. 270-277. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020132>
 14. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. Сорбция соединений урана (VI) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 из кислых сред // Вода: химия и экология. – 2016. – № 3. – С. 53-59.
 15. Перлова Н.А., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Граненко Т.С., Черемных О.С., Поликарпов А.П., Галуцкая И.Ю. Сорбционная очистка воды от соединений урана (VI) волокнистыми ионитами ФИБАН // Материалы IX Международного водно-химического форума. – Минск: Ковчег, 2016. – С. 105-109.
 16. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Vol. 85, N 6. – P. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
 17. Soldatov V.S. Syntheses and the Main Properties of Fiban Fibrous Ion Exchangers // Solvent Extr. Ion Exch. – 2008. – Vol. 26, N 5. – P. 457-513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
 18. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachev V.I., Medyak G.V. FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application // Rus. J. Gen. Chem. – 2017. – Vol. 87, N 6. – P. 1418-1427. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060457>
 19. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М.: Атомиздат, 1966. – 256 с.
 20. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.
 21. Helfferich F. Ion Exchange. – New York: Dover, 1995. – 836 p.
 22. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
 23. Gapel G. Speciation of actinides // Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. – Chichester, UK : Wiley, 2005. – P. 509-563.

Стаття надійшла до редакції 29.06.2019

О. В. Перлова¹, Е. И. Текменжи¹, Н. А. Перлова¹, А. П. Поликарпов²

¹ Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, факультет химии и фармации, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² Институт физико-органической химии НАН Беларуси, лаборатория синтеза и исследования свойств ионообменных волокон, ул. Сурганова, 13, Минск, Республика Беларусь, 220072

ВОЛОКНИСТЫЕ ИОНИТЫ ФИБАН КАК СОРБЕНТЫ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI), ПРИСУТСТВУЮЩИХ В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Установлено, что волокнистые иониты ФИБАН являются эффективными сорбционными материалами для извлечения соединений урана (VI) из сульфатных растворов в динамическом режиме при высокой скорости (25 см³/мин) пропускания раствора через иониты. Показано, что обработка ионитов, насыщенных соединениями урана, 0,5 М растворами HCl или H₂SO₄ приводит к концентрированию урансодержащих растворов в 2,0 – 10,5 раз и к регенерации сорбентов более чем на 95%. Установлено, что для извлечения и концентрирования соединений урана из сульфатных растворов в дина-

мическом режиме волокнистый полиамфолит ФИБАН АК-22В целесообразно использовать в течение одного цикла сорбция – десорбция, а волокнистый катионит ФИБАН К-1 – в течение двух циклов. Предложен механизм взаимодействия соединений урана, присутствующих в сульфатных растворах, с функциональными группами волокнистых ионитов ФИБАН.

Ключевые слова: сорбция; ионный обмен; соединения урана (VI); волокнистые иониты; регенерация ионитов.

O. V. Perlova¹, K. I. Tekmenzi¹, N. A. Perlova¹, A. P. Polikarpov²

¹ Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry, 2 Dvoryanska str., Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, 13 Surganov str., Minsk, 220072, Belarus

FIBROUS ION EXCHANGERS FIBAN AS SORBENTS OF URANIUM(VI) COMPOUNDS PRESENT IN SULFATE SOLUTIONS

Some regularities of Uranium(VI) compounds sorption recovery from model sulfate solutions by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (strongly acidic cation exchanger with –SO₃H groups), FIBAN AC-22V (polyampholyte with amino- and carboxyl groups) and FIBAN A-6 (anion exchanger with strongly basic and weakly basic aminogroups) under dynamic conditions were established. It was shown that effective recovery and concentration of Uranium(VI) are combined with a high rate of Uranium(VI) sorption. Quantitative characteristics of Uranium sorption under dynamic conditions such as dynamic exchange capacity, total dynamic exchange capacity, degree of Uranium recovery, Uranium content in the phase of the sorbent, sorption rate were calculated. It was established that the fibrous polyampholyte FIBAN AC-22V demonstrated the better indicators of Uranium(VI) sorption from sulfate solutions and concentration of these solutions (5.2 – 10.5 times) than other fibrous ion exchangers. It was shown that a 10-fold increase in the Uranium concentration in solutions leads to a considerable improvement of the sorption quantitative characteristics. It was found that the initial form of the fibrous ion exchangers can be completely restored by passing through the ion exchangers in Uranium form of a 0.5 M HCl or H₂SO₄ solutions. It was established that the fibrous polyampholyte FIBAN AC-22V advantageously be used for one cycle of Uranium(VI) sorption – desorption, and the fibrous cation exchanger FIBAN C-1 can be used during two cycles of Uranium(VI) sorption – desorption. The interaction mechanism of the Uranium(VI) compounds present in sulfate solutions (uranyl cations, neutral and negative sulfate complexes) with functional groups of studied sorbents was proposed.

Keywords: sorption; ion exchange; Uranium(VI) compounds; fibrous ion exchangers; regeneration of ion exchangers.

REFERENCES

1. *Uranium: From Exploration to Remediation*, IAEA Bulletin, Vienna, 2018, vol. 59-2, 36 p.
2. Akatov A., Korjakovskij Ju. *Kratkaja jenciklopedija urana*. Fond razvitija modul'nogo obuchenija «Peterfond», St. Petersburg, 2013, 114 p. (in Russian)
3. *Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples*, IAEA-TECDOC-1842, IAEA, Vienna, 2018, 428 p.
4. *Gidrometallurgicheskaja pererabotka uranorudnogo syr'ja*; pod red. D.I. Skorovarova. Atomizdat, Moscow, 1979, 280 p. (in Russian)

5. Kornilovych B.Ju., Sorokin O.G., Pavlenko V.M., Koshyk Ju.I. *Pryrodoohoronni tehnologii v uranovydobuvniji ta pererobnij promyslovosti*. Libra, Kyiv, 2011, 156 p. (in Ukrainian)
6. *Zakon Ukrai'ny Pro ohoronu navkolysn'ogo pryrodного середовища*. Vidomosti Verhovnoi' Rady Ukrai'ny (VVR), Kyiv, 1991, no 41, 546 p. (in Ukrainian)
7. *Zakon Ukrai'ny Pro vydobuvannja i pererobku uranovyh rud*. Vidomosti Verhovnoi' Rady Ukrai'ny (VVR), Kyiv, 1998, no 11-12, 39 p. (in Ukrainian)
8. *Normy radiacijnoi' bezpeky Ukrai'ny (NRBU-97) : derzhavni gigijenichni normatyvy*. Vydil poligrafii' Ukrai'ns'kogo centru derzhsanepid-nagljadu MOZ Ukrai'ny, Kyiv, 1997, 121 p. (in Ukrainian)
9. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. *Fibrous Ion Exchangers. Ion Exchange Technology I: Theory and Material*. Springer Science+Business Media, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2012, pp. 299-371.
10. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. *Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U(VI) cations*. Desalination Water Treatment, 2017, vol. 69, pp. 142-152. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0686>
11. Perlova N., Dzyazko Yu., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. *Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations*. Nanoscale Res. Lett., 2017, vol. 12, pp. 209-217. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
12. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. *Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds*. Springer Proc. Phys., 2018, vol. 210, pp. 3-15. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1
13. Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A., Polikarpov A.P. *Sorption of Uranium(VI) Compounds on Fibrous Anion Exchanger Surface from Aqueous Solutions*. Colloid J., 2017, vol. 79, pp. 270-277. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020132>
14. Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A., Polikarpov A.P. *Sorbciija soedinenij urana (VI) voloknistym kationitom FIBAN K-1 iz kislyh sred. Voda: Himija i ekologija*, 2016, no 3, pp. 53-59. (in Russian)
15. Perlova N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Granenko T.S., Cheremnyh O.S., Polikarpov A.P., Galutskaya I.Ju. *Sorbcionnaja ochistka vody ot soedinenij urana (VI) voloknistymi ionitami FIBAN*. Materialy IX Mezhdunarodnogo vodno-himicheskogo foruma. Minsk, Kovcheg, 2016, pp. 105-109. (in Russian)
16. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. *Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 6, pp. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
17. Soldatov V.S. *Syntheses and the Main Properties of Fiban Fibrous Ion Exchangers*. Solvent Extr. Ion Exch., 2008, vol. 26, no 5, pp. 457-513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
18. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachek V.I., Medyak G.V. *FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 6, pp. 1418-1427. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060457>
19. Savvin S.B. *Arsenazo III. Metody fotometricheskogo opredelenija redkih i aktinidnyh jelementov*. Atomizdat, Moscow, 1966. 256 p. (in Russian)
20. GOST 20255.2-89. *Ionity. Metody opredelenija dinamicheskoy obmennoj emkosti*. (in Russian)
21. Helfferich F. *Ion Exchange*. Dover, New York, 1995, 836 p.
22. Zapol's'kij A.K. *Vodopostachannja, vodovidvedennja ta jakist' vody*. Vyshha shkola, Kyiv. 2005, 671 p. (in Ukrainian)
23. Gapel G. *Speciation of actinides. Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health*. Wiley, Chichester, UK, 2005, pp. 509-563.

УДК 541.183:544.353.21

А. А. Эннан¹, Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовский¹, Н. Н. Абрамова¹,
Т. В. Михайлова^{1,3}

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; email: rek@onu.edu.ua

³Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

ВОЛОКНИСТЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ-АМФОЛИТ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ (II) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

В статических условиях исследована сорбция паров воды комплексными соединениями хлорида никеля (II) с этилендиамином, нанесенным на волокнистый носитель при различном соотношении металл: лиганд. В статических и динамических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) и аммиака полученными хемосорбентами. Установлено, что процесс хемосорбции SO₂ может происходить только при наличии «свободной» воды, образующейся после завершения формирования монослоя. Показано, что полученный волокнистый хемосорбент осуществляет комбинированную очистку воздуха от оксида серы (IV) и аммиака и может быть использован для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания – облегченных газопылезащитных респираторов.

Ключевые слова: изотерма, хемосорбция, комплексобразование, этилендиамин, хлорид никеля, оксид серы (IV), аммиак.

В качестве средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) на предприятиях ряда отраслей промышленности (химической, металлургической, коксохимической) используются облегченные газопылезащитные респираторы на основе волокнистых хемосорбентов (ХС) [1-3]. Для защиты от газообразных токсичных соединений различной химической природы используются специальные их марки (каждая для своей группы газов) [4], что создает определенные неудобства для ряда категорий работающих, которые по роду деятельности в течение смены выполняют работы в различных цехах.

Существуют также облегченные респираторы, которые в зависимости от природы токсичных газо (паро) подобных веществ состоят из нескольких слоев волокнистых ХС, например ионообменных хемосорбционных материалов: анионита для поглощения кислых газов и катионита для поглощения основных газов [5]. Такие респираторы также имеют свои определенные недостатки, обусловленные многослойным составом противогазовых элементов, что усложняет конструкцию и повышает сопротивление воздушному потоку.

Сотрудниками Физико-химического института защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины (г. Одесса) разработаны импортозамещающие однослойные импрегнированные волокнистые хемосорбенты-амфолиты (ИВХС-А), которые в зависимости от обстоятельств (условий эксплуатации) поглощают как кислые, так и основные газы [6-17]. Такие материалы получены путем пропитки нейтральных волокнистых носителей водными растворами со-

лей многоосновных органических и минеральных кислот (лимонная, яблочная, оксиэтилендифосфоновая, этилендиаминтетрауксусная, ортофосфорная и др.) с азотсодержащими органическими основаниями (**Am**) [9, 10, 12-17]. Получены также ИВХС-А на основе комплексных соединений 3d-металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+}) с аммиаком, моноэтаноламином (**МЕА**), гексаметилентетрамином (**НМТА**) и полиэтиленполиамином (**РЕРА**) [6-8, 11, 17].

В настоящей работе исследована принципиальная возможность использования еще одного представителя этого класса соединений – комплекса хлорида никеля (II) с этилендиамином (**EDA**) в качестве реагента для создания ИВХС-А (ИВХС- Ni -EDA), предназначенного для поглощения кислых и основных газов в составе СИЗОД.

В случае комплексных соединений $Ni(II)$ с амбидентантным МЕА лиганд координируется с Ni^{2+} через атомы кислорода и азота, образуя $Ni-O$ и $Ni-N$ связи [18, 19]. При этом в комплексах при соотношении $Ni:MEA < 3,0$ во внутреннюю координационную сферу могут входить молекулы воды. Структурным производным МЕА является EDA, который координируется с Ni^{2+} через атомы азота аминогрупп; при соотношении $Ni:EDA < 3,0$ внутреннюю координационную сферу дополняют ацидо-лиганды (например, Cl^-) [20]. Указанные отличия при образовании комплексных соединений обуславливают определенный интерес к изучению влияния замены МЕА на структурно подобный EDA в комплексных соединениях с $NiCl_2$ на гидратационные и хемосорбционные (по отношению к SO_2 и NH_3) свойства полученных на их основе образцов ИВХС-А.

Целью настоящей работы было исследование хемосорбции оксида серы (IV) и аммиака ИВХС- Ni -EDA, полученного путем импрегнирования волокнистого материала (ВМ) водными растворами комплексных соединений хлорида никеля (II) с EDA при различном мольном соотношении $Ni: N$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований в качестве носителя использовали нетканое иглопробивное полотно для фильтрации на основе лавсанового волокна (арт. 13В230 (550) Н6, ТУ У 00306644.108-2000) толщиной 4 мм и поверхностной плотностью 550 г/м². Для приготовления пропиточных растворов с заданным соотношением $Ni : N$ в 80 мл воды растворяли 15,0 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, затем при перемешивании добавляли необходимое количество EDA и доводили водой до 100 мл. Полученными растворами пропитывали ВМ из расчета 4,3 мл раствора на 1,0 г носителя до полного впитывания. Образцы высушивали на воздухе при температуре 20–25 °С.

Характеристики полученных образцов ИВХС приведены в табл. 1.

Исследования сорбционных характеристик ИВХС проводили в статических и динамических условиях сухими и увлажненными образцами.

В статических условиях сорбцию паров воды и оксида серы (IV) изучали в термостатированной при $298 \pm 0,2$ К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [23]. Вакуумирование осуществляли до постоянной массы с помощью форвакуумного насоса. Остаточное давление (0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2М. Давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного манометра по показаниям катетометра

Таблица 1
Состав и устойчивость комплексов и характеристики ИВХС–Ni–EDA на их основе
Table 1
Composition and stability of the complexes and characteristics of IFCS –Ni – EDA

№ п/п	Стехиометрическое соотношение Ni : N (k)	Состав комплекса [20, 21]	lgK _{ст.} [22]	Содержание NiCl ₂ , мг/г носителя	Содержание EDA, мг/г носителя
1	1,0 : 0,5 (0,5)			351,7	40,8
2	1,0 ; 1,0 (1)			351,7	81,6
3	1,0 ; 2,0 (2)	[Ni(EDA)Cl ₂]	4,80	351,7	163,1
4	1,0 ; 3,0 (3)			351,7	244,7
5	1,0 ; 4,0 (4)	[Ni(EDA) ₂ Cl ₂]	11,12	351,7	326,2
6	1,0 ; 5,0 (5)			351,7	407,8
7	1,0 ; 6,0 (6)	[Ni(EDA) ₃]Cl ₂	15,87	351,7	489,3

КМ–6. Ошибка измерений не превышала ± 2 %. Кондиционирование образцов – увлажнение до соответствующего условиям эксперимента влагосодержания – производили непосредственно в вакуумной установке до достижения состояния сорбционного равновесия при заданном значении относительного давления паров воды P/P_s . В динамических условиях исследования проводили с помощью специальной газодинамической установки, описанной в [24]. Концентрацию SO₂ в газовой смеси (ГВС) определяли с помощью электрохимического газоанализатора марки 667ЭХ10. Концентрацию NH₃ в ГВС определяли ацидиметрически [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [24, 26], при поглощении кислых газов различными хемосорбентами на основе Am, вода является не только реакционной средой, в которой осуществляются массообменные и хемосорбционные процессы, но и непременным участником последних. В этой связи вначале была исследована гидратация образцов ИВХС–Ni–EDA, полученных путем импрегнирования ВН водными растворами комплексных соединений Ni(II) с EDA. На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды $a=f(P/P_s)$ образцами ИВХС–Ni–EDA при различном стехиометрическом соотношении Ni : N в интервале $P/P_s = 0 \div 0,95$.

Как видно из рис. 1, увеличение количества лиганда в комплексах NiCl₂ с EDA приводит к понижению гидрофильности полученных образцов ИВХС, в отличие от комплексов NiCl₂ с MEA [27] и [Cu(NH₂(CH₂CH₂NH)_n-H)_{k/(n+1)}(H₂O)_m][SO₄] [28].

Приведенные изотермы имеют выпуклую относительно оси P/P_s форму и относятся к III типу по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга, Э. Теллера [29]. Этот тип изотерм характерен для адсорбции газов и паров непористыми твердыми телами, при этом слабое взаимодействие адсорбент-адсорбат обуславливает небольшую величину адсорбции при низких значениях относительного давлений паров воды.

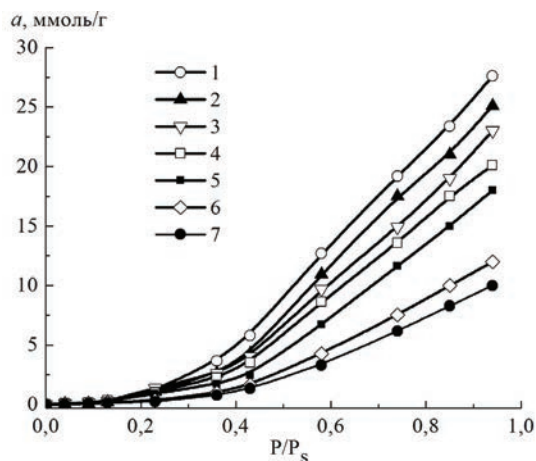


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС–Ni–EDA.

Fig. 1. Water vapor sorption isotherms by samples IFCS–Ni–EDA.
k: 0,5 – 1; 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.

В статических условиях сухие образцы хемосорбентов SO_2 практически не поглощают. Значительное увеличение количества сорбированного SO_2 наблюдается после достижения значений $P/P_s > 0,5$, когда образуются менее прочно связанные поверхностные гидратные слои, и появляется так называемая «свободная» вода, участвующая в процессе хемосорбции SO_2 [24, 26–28, 30].

На рис. 2 приведены изотермы сорбции SO_2 образцами ИВХС–Ni–EDA с различным соотношением Ni : N, увлажненными при $P/P_s = 0,75$.

Форма изотерм с резким подъемом на начальном участке свидетельствует о хемосорбционном механизме связывания, когда основное количество сорбата поглощается уже при небольшом давлении SO_2 .

О количестве хемосорбированного образцами ИВХС–Ni–EDA оксида серы (VI) судили по приросту массы образцов после последующего вакуумирования, проводимого целью удаления физически сорбированных паров воды и SO_2 . Результаты приведены в табл. 2.

С увеличением содержания EDA в образцах ИВХС–Ni–EDA (при одном и том же содержании Ni^{2+} в них) растет величина хемосорбции (статической поглотительной емкости) по SO_2 вплоть до значения $k = 3,0$ (табл. 2; рис. 3, кривая 1). Дальнейшее увеличение k вплоть до 5,0 не приводит к существенным изменениям величины $\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$; повышение k от 5,0 до 6,0 сопровождается уменьшением величины $\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ в 1,3 раза. Очевидно, описанные эффекты обусловлены различием в строении комплексных соединений NiCl_2 с EDA при разном стехиометрическом соотношении Ni : N. Изменение значений стехиометрического соотношения Ni(Cu) : N (k) и $\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ происходит симбатно в образцах ИВХС–Ni–MEA ($0,5 \leq k \leq 4,0$) [27] и ИВХС–Cu–PEPA ($1,0 \leq k \leq 6,0$) [28] (рис. 3).

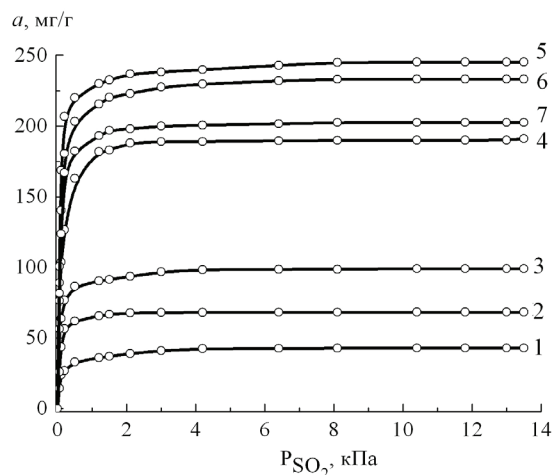


Рис. 2. Изотермы сорбции SO_2 образцами ИВХС–Ni–EDA при $P/P_s=0,75$.

Fig. 2. SO_2 sorption isotherms by samples IFCS–Ni–EDA at $P/P_s=0,75$.
k: 0,5 – 1; 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.

Таблица 2

**Результаты исследования хемосорбции оксида серы (IV)
ИВХС– Ni–EDA в статических условиях**

Table 2

**Sulfur dioxide chemisorption's investigations results
by IFCS –Ni–EDA under static conditions**

№ п/п	Стехиометрическое соотношение Ni : N(k)	Содержание EDA в ИВХС, мг/г	$\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^*$ мг/г	$\alpha_{\text{т}}(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^{**}$ мг/г	η^{***} , %
1	1,0 : 0,5 (0,5)	28,4	49,0	60,5	81,01
2	1,0 ; 1,0 (1)	48,4	67,7	103,0	65,74
3	1,0 ; 2,0 (2)	96,8	128,1	206,1	62,17
4	1,0 ; 3,0 (3)	132,4	246,5	281,9	87,45
5	1,0 ; 4,0 (4)	162,7	255,3	346,4	73,70
6	1,0 ; 5,0 (5)	187,8	255,8	399,9	63,97
7	1,0 ; 6,0 (6)	209,3	193,3	445,7	43,37

* $\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – величина хемосорбции $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P/P_s = 0,75$; $p_{\text{SO}_2} = 13,3$ кПа)

** $\alpha_{\text{т}}(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^{**}$ – теоретическое значение с учетом реакций (6) и (7)

*** η – степень «срабатывания» EDA

* $\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chemisorption rate ($P/P_s = 0,75$; $p_{\text{SO}_2} = 13,3$ kPa)

** $\alpha_{\text{т}}(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^{**}$ – theoretical value taking into account reactions (6) and (7)

*** η – EDA «triggering» degree

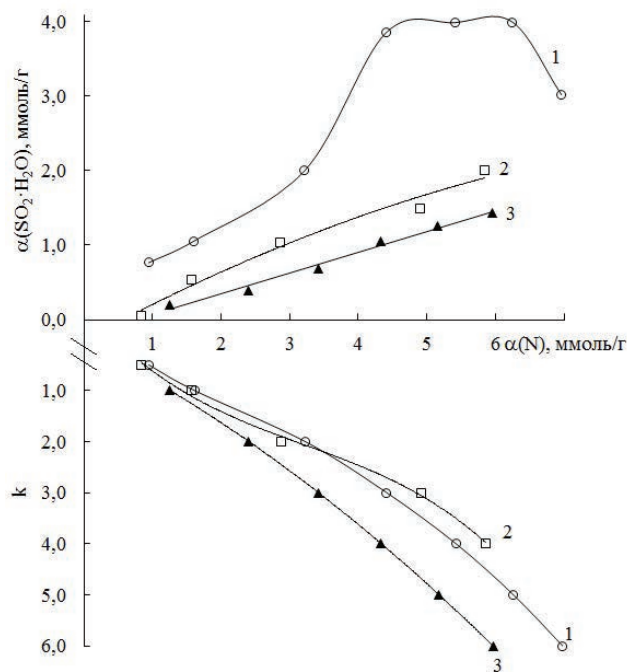
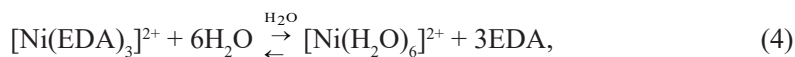
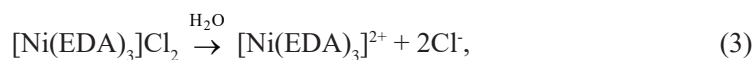
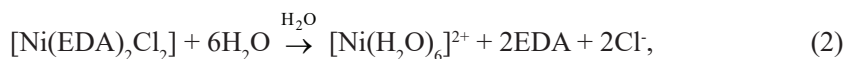
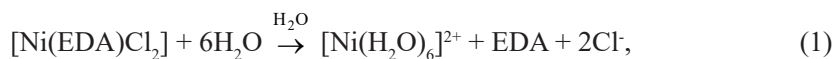
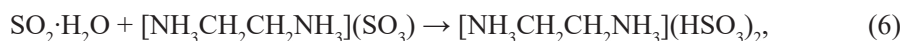


Рис. 3. Зависимость статической поглотительной емкости по SO_2 ($\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, ммоль/г) и стехиометрического соотношения (k) образцов ИВХС–Ni–EDA (1), ИВХС–Ni–MEA (2) [27] и ИВХС–Cu–PEPA (3) [28] от содержания азота ($\alpha(\text{N})$, ммоль/г).

Fig. 3. The dependence of the static absorption capacity on SO_2 ($\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, mmol/g) and the stoichiometric ratio (k) of the samples IFCS – Ni – EDA (1), IFCS – Ni – MEA (2) samples [27] and IFCS–Cu–PEPA (3) [28] on the nitrogen content ($\alpha(\text{N})$, mmol/g).

В процессе взаимодействия ИВХС–Ni–EDA с оксидом серы (IV), очевидно, происходит разрушение донорно-акцепторной связи в нейтральных (реакции 1 и 2) комплексах и катионном (реакция 4) между ионами никеля (II) и внутрисферными EDA и Cl^- с последующим образованием аммониевых сульфита, гидросульфита и пиросульфита (подобно [27]):





Степень «срабатывания» EDA по SO_2 с учетом образования гидросульфитов или пиросульфитов ($\text{S} : \text{N} = 1 : 1$) в статических условиях достигает $> 85\%$ (табл. 2). Известно [27, 28], что для образцов ИВХС–Ni–МЕА и ИВХС–Cu–РЕРА степень «срабатывания» МЕА и РЕРА по оксиду серы (IV) с учетом образования только сульфитов ($\text{S} : \text{N} = 1 : 2$) составляет $< 73\%$ и $< 55\%$, соответственно.

С учетом литературных данных [27, 28] по способности хемосорбировать SO_2 в статических условиях ИВХС–А можно расположить в следующий ряд:



Исследования хемосорбции SO_2 и NH_3 в динамическом режиме проводили в условиях, приближенных к реальной эксплуатации СИЗОД: концентрация SO_2 в ГВС – 150 мг/м^3 (15 ПДК), концентрация NH_3 – 160 мг/м^3 (8 ПДК), относительная влажность ГВС $\varphi = 90\%$ (линейная скорость потока ГВС – $2,0 \text{ см/с}$, объемная – $0,001 \text{ м}^3/\text{мин}$). О защитной эффективности ИВХС судили по времени их защитного действия ($t_{з.д.}$, мин) и динамической активности (ДА). Время защитного действия и ДА фиксировали в момент, когда концентрация $\text{SO}_2(\text{NH}_3)$ за слоем исследуемого материала составляла $1\text{--}3 \text{ мг/м}^3$. ДА ($\text{мг SO}_2(\text{NH}_3) / \text{г}$) определяли по формуле:

$$\text{ДА} = \frac{C \cdot V \cdot \tau}{m}, \quad (3)$$

где C – концентрация $\text{SO}_2(\text{NH}_3)$, мг/м^3 ; V – объемная скорость ГВС, $\text{м}^3/\text{мин}$; m – масса исследуемого материала, г.

Результаты исследований сорбционных характеристик ИВХС-амфолита при поглощении оксида серы (IV) и аммиака в динамических условиях приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сорбционные характеристики ИВХС–Ni–EDA в динамических условиях

Table 3

Sorption's characteristics of IFCS –Ni–EDA under dinamic conditions

№ п/п	Стехиометрическое соотношение Ni : N(k)	$\tau_{з.д.}$, мин		ДА, мг/г		Количество поглощенного газа, мг	
		SO_2	NH_3	SO_2	NH_3	SO_2	NH_3
1	1,0 : 0,5 (0,5)	20	410	4,9	123,0	4,9	201
2	1 : 1 (1)	95	310	22,4	93,0	22,4	145
3	1 : 2 (2)	354	205	67,9	61,5	67,9	78,5
4	1 : 3 (3)	270	108	47,8	32,4	47,8	38,2
5	1 : 4 (4)	250	68	44,2	20,4	44,2	24,1
6	1 : 5 (5)	240	12	39,2	3,6	39,2	3,9
7	1 : 6 (6)	235	4	35,8	1,2	35,8	1,2

Судя по приведенным в табл. 3 данным, полученный ИВХС может быть использован для поглощения кислых и основных газов при соотношении $Ni : N = 1:1 \div 1:3$. Время защитного действия существенно (в $1,5 \div 2,0$ раза) превышает аналогичные показатели существующих ИВХС-А на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с аммиаком [11] и хлорида никеля (II) с МЕА [6, 27] и НМТА [7].

Таким образом, волокнистый хемосорбент на основе комплексных соединений $NiCl_2$ с ЕДА может найти применение для снаряжения СИЗОД – облегченных газопылезащитных респираторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эннан А.А. *Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей*. Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве». – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
2. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
3. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2011. – № 1. – С. 50–56.
4. Басманов П.И., Каминский С.Л., Коробейникова А.В., Трубицына М.Е. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Справочное руководство. – СПб.: Искусство России, 2002. – 400 с.
5. Патент на корисну модель 57503 Україна, МПК А62В 7/00. Респіратор. / Эннан А.А.-А., Абрамова Н.М., Байденко В.И. – № u201012919; заявл. 01.11.2010; опубл. 25.02.2011, Бюл. № 4.
6. Патент України на корисну модель заявка UA 96010, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Эннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201409000; заявл. 11.08.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
7. Патент України на корисну модель UA 107184, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу. Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. № u201511537; заявл. 23.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
8. Патент України на корисну модель UA 109661, МПК В01D 39/00 Нетканый сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією «спрацювання» динамічної поглинальної ємності. Эннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Селівестров О.А. № u201603009; заявл. 23.03.2016; опубл. 25.08.2016, Бюл. № 16.
9. Патент України на винахід UA 115534, МПК В01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201608804; заявл. 15.08.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
10. Патент України на винахід UA 116964, МПК D 06M 13/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № a201707157; Заявл. 07.07.2017; Опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.
11. Патент України на корисну модель UA 124236, МПК В01J 20/00, В01J 20/32, В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201711129. Заявл. 31.11.2017. Опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6.
12. Патент України на корисну модель UA 124684, МПК В01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201707156. Заявл. 07.07.2017. Опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.
13. Патент України на корисну модель UA 129785, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. № u201805458; заявл. 16.05.2018; опубл. 12.11.2018, Бюл. № 21.
14. Патент України на корисну модель UA 133694, МПК В01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201808221. Заявл. 25.07.2018. Опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8.

15. Патент України на корисну модель UA 135209 МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту Эннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. № u201812907; заявл. 26.12.2018; опубл. 25.06.2019, Бюл. № 12.
16. Патент України на корисну модель UA 135921 МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту Эннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201901449; заявл. 13.02.2019; опубл. 25.07.2019, Бюл. № 14.
17. Эннан А., Длубовський Р., Хома Р., Захаренко Ю., Абрамова Н., Грідяєв В. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти-амфоліти з індикацією «спрацьовування» динамічної поглинальної ємності. // Збірник науков. праць XVI наук. конф. «Львівські хімічні читання». – Львів. 2–5 червня 2019. – С. 3124.
18. Masoud M.S., Abou El-Enein S.A., Abed I.M., Ali A.E. Synthesis and Characterization of Amino Alcohol Complexes // J. Coord. Chem. – 2002. – Vol. 55, N 2. – P. 153-178. <http://dx.doi.org/10.1080/00958970211879>
19. Yeşilel O.Z., Şahin E. Vitamin B13 Complexes of Nickel(II) and Copper(II) with Ethanolamine: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Studies // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2007. – Vol. 633, N 7. – P. 1087-1093. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700049>
20. De G., Biswas P.K., Chaudhuri N.R. Thermal Investigation of Nickel(II) Diamine Complexes in Solid State // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1983. – Vol. 56, N 10. – P. 3145-3151. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.3145>
21. Noorania N., Rahemib H., Tayyaric S.F. Conformational Stabilities, EPR, IR and VCD Studies of Tris(ethylenediamine)nickel(II) Chloride // J. Iran. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 7, N 4. – P. 934-945. <https://doi.org/10.1007/bf03246089>
22. Астафьева Е., Золотарева А., Щеглова Н., Попова Т. Смешанолигандные комплексы меди (II) и никеля (II) с диаминами // Сб статей XIV Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, 2007. – № 1. – С. 364–367.
23. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
24. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO₂ волокнистыми материалами. // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
25. ГОСТ 12.4.159–90. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующее-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.
26. Эннан А.А.-А., Хома Р.Є. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
27. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
28. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Грідяєв В.В., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
29. Киселев А.В. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – 447 с.
30. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 64–68.

Стаття надійшла до редакції 02.07.2019

А. А.-А. Еннан¹, Р. Є. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹, Н. М. Абрамова¹,
Т. В. Михайлова^{1,3}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН та
НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна;
e-mail: eskvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

³Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, Одеська область, 65080, Україна

ВОЛОКНИСТИЙ ХЕМОСОРБЕНТ-АМФОЛІТ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ХЛОРИДУ НІКЕЛЮ (II) З ЕТИЛЕНДІАМНОМ

У роботі досліджена принципова можливість використання комплексу хлориду нікелю (II) з етилендіаміном (EDA) як реагенту для створення імпрегнованих волокнистих хемосорбентів-амфолітів (IBXC-A), які в залежності від умов експлуатації здатні поглинати як кислоти (SO_2), так і основні (NH_3) гази.

У статичних умовах досліджена сорбція пари води зразками IBXC-Ni-EDA, отриманих шляхом імпрегнування волокнистого матеріалу водними розчинами комплексних сполук хлориду нікелю (II) з EDA при різному стехіометричному співвідношенні Ni : N (1/k). Встановлено, що збільшення кількості EDA у комплексі з NiCl_2 призводить до зниження гідрофільності отриманих зразків IBXC-A. Ізотерми адсорбції води мають опуклу щодо осі P/P_s форму і відносяться до III типу за класифікацією С. Брунауера, Л. Лемінга, У. Демінга і Е. Теллера. Даний тип ізотерм характерний для адсорбції газів і парів непористими твердими тілами, при цьому слабка взаємодія адсорбент-адсорбат обумовлює невелику величину адсорбції при низьких значеннях відносного тиску парів води.

У статичних і динамічних умовах досліджено поглинання оксиду сірки (IV) отриманими зразками IBXC-Ni-EDA. Показано, що процес поглинання SO_2 , що перебігає переважно за хемосорбційним механізмом, відбувається лише при наявності «вільної» води з утворенням на поверхні волокон носія діамонієвого гідросульфату (піросульфату). Встановлено, що значення величини статичної хемосорбції $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ збільшуються з ростом вмісту EDA до значення $k = 3,0$ в зразках IBXC-Ni-EDA. З врахуванням літературних даних показано, що за властивістю хемосорбувати оксид сірки (IV) у статичних умовах IBXC-A можна розташувати в такий ряд:



Показано, що отриманий IBXC-Ni-EDA може бути використаний для поглинання кислот і основних газів при співвідношенні Ni : N = 1:1 ÷ 1:3. Час захисної дії IBXC-Ni-EDA істотно (в 1,5 ÷ 2,0 рази) перевищує аналогічні показники існуючих IBXC-A на основі комплексних сполук сульфату міді (II) з аміаком і хлориду нікелю (II) з моноетаноламіном і гексаметилентетраміном.

IBXC-Ni-EDA рекомендується застосовувати для спорядження засобів захисту органів дихання – полегшених газопилозахисних респіраторів.

Ключові слова: хемосорбція, комплексоутворення, етилендіамін, хлорид нікелю (II), оксид сірки (IV), аміак, ізотерма.

**A. A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2}, R. M. Dlubovskiy¹, N. N. Abramova¹,
T. V. Mikhaylova^{1,3}**

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

³A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine.
Lustdorskaya doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine.

FIBROUS CHEMISORBENT-AMFOLITE BASED ON THE COMPLEX COMPOUNDS OF NICKEL (II) CHLORIDE AND ETHYLENEDIAMINE

The principal possibility of using the nickel (II) chloride complex with ethylenediamine (EDA) as a reagent for the creation of impregnated fibrous chemisorbents-amfolite (IFCS-A), which depending on the operating conditions can absorb acidic (SO_2) and basic (NH_3) gases, has been investigated.

The sorption of water vapor by IFCS–Ni–EDA, obtained by impregnating a fibrous material with aqueous solutions of nickel (II) chloride complexes with EDA at different molar ratios $\text{Ni} : \text{N}$ ($1/k$) was determined under static conditions, the nature of the effect of the pre-absorbed water on this process was stated. It was found the increasing the amount of EDA in combination with NiCl_2 to decrease in the hydrophilicity of the obtained IFCS-A samples. Water adsorption isotherms are convex with respect to the P/P_s axis and are of type III according to C. Brunauer, L. Deming, U. Deming, E. Teller classification. This type of isotherms is characteristic of the adsorption of gases and vapors by non-porous solids, and the weak adsorbent-adsorbate interaction causes a small amount of adsorption at low values of the relative vapor pressures of water. Capacity and the heat of sorption of water molecules in the first layer has been determined.

Under static and dynamic conditions the absorption of sulfur dioxide by the obtained IFCS–Ni–EDA samples was studied. It is shown the SO_2 uptake process, going predominantly through the chemisorption mechanism, occurs only in the presence of «free» water formed with the formation of diamonium hydrosulfite (pyrosulfite) on the carrier fibers surface.

It has been established the values of the $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ static chemisorption increase with increasing EDA content to k value in IFCS–Ni–EDA samples. Taking into account the literature data it is shown that the property of sulfur dioxide chemisorbing under static conditions of IFCS-A can be placed in the order:



It is shown that the obtained IFCS–Ni–EDA can be used for absorption of acidic and basic gases at $\text{Ni} : \text{N} = 1:1 \div 1:3$ ratio. The protective action time of substantially IFCS–Ni–EDA ($1.5 \div 2.0$ times) exceeds the analogous values of existing IFCS-A based on complex compounds of copper (II) sulfate with ammonia and nickel (II) chloride with monoethanolamine and hexamethylenetetramine.

IFCS–Ni–EDA is recommended for use in equipping of respiratory protection devices – light-weight gas-dust respirators.

Keywords: chemisorption, complexation, ethylenediamine, nickel(II) chloride, sulfur dioxide, ammonia, isotherm.

REFERENCES

1. Ennan A.A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivaniya, nejtralizacii i utilizacii svarochnykh ajerozolej*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 10–37. (in Russian)
2. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashchity (Obzor)*. Jenergotekhnologii i resursoberezhenie, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
3. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye voloknistye hemosorbenty*. Jenergotekhnologii i resursoberezhenie, 2011, no 1, pp. 50–56. (in Russian)
4. Basmanov P.I., Kaminskij S.L., Korobejnikova A.V., Trubicyna M.E. *Respiratory Protective Devices. Reference Guide*. SPb, Iskustvo Rossii, 2002, 400 p. (in Russian)
5. Ennan A.A.-A., Abramova N.M., Baidenko V.I. *Respirator* Patent UA, no 57503, publ. 25.02.2011 (in Ukrainian)
6. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.M., Naumchak V.A. *Composition for the Filter Material Impregnation*. Patent UA, no 96010, publ. 12.01.2015 (in Ukrainian)
7. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Abramova N.M., Dlubovskiy R.M., Gusel'nikova N.O. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 107184, publ. 23.11.2015 (in Ukrainian)
8. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.M., Selivestrov O.A. *Netkanij sorbcijno-fil'trujuchij voloknistij amfolit z indikacieju «sprac'ovuvannja» dinamichnoi poglinal'noi emkosti*. Patent UA, no 109661, publ. 25.08.2016. (in Ukrainian)
9. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Galak A.V., Zakharenko Yu.S., Abramova N.M. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 115534, publ. 25.04.2017 (in Ukrainian)
10. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.M. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 116964, publ. 25.05.2018 (in Ukrainian)
11. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.M. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 124236, publ. 26.03.2018 (in Ukrainian)
12. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Ju.S., Abramova N.M. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 124684, publ. 25.04.2018 (in Ukrainian)
13. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Ju.S., Abramova N.M., Gridjaev V.V. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 129785, publ. 12.11.2018 (in Ukrainian)
14. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.M. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 133694, publ. 25.04.2019 (in Ukrainian)
15. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.M., Gridjaev V.V. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 135309, publ. 25.06.2019 (in Ukrainian)
16. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Ju.S., Abramova N.M. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 135921, publ. 13.02.2019 (in Ukrainian)
17. Ennan A., Dlubovskiy R., Khoma R.E., Zakharenko Ju., Abramova N., Gridjaev V. *Impregnated Fibrous Chemosorbents-Amfolites with indication of dynamic sorptive capacity «wearing»*. Coll. sci. works of XVI sci. conf. «Lviv chemical reading – 2019». L'viv, pp. 3124. (in Ukrainian)
18. Masoud M.S., Abou El-Enein S.A., Abed I.M., Ali A.E. *Synthesis and Characterization of Amino Alcohol Complexes*. J. Coord. Chem., 2002, vol. 55, no 2, pp. 153-178. <http://dx.doi.org/10.1080/00958970211879>
19. Yeşilel O.Z., Şahin E. *Vitamin B13 Complexes of Nickel(II) and Copper(II) with Ethanolamine: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Studies*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2007, vol. 633, no 7, pp. 1087-1093. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700049>
20. De G., Biswas P.K., Chaudhuri N.R. *Thermal Investigation of Nickel(II) Diamine Complexes in Solid State*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1983, vol. 56, no 10, pp. 3145-3151. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.3145>
21. Noorania N., Rahemib H., Tayyaric S.F. *Conformational Stabilities, EPR, IR and VCD Studies of Tris(ethylenediamine)nickel(II) Chloride*. J. Iran. Chem. Soc., 2010, vol. 7, no 4, pp. 934-945. <https://doi.org/10.1007/bf03246089>
22. Astaf'eva E., Zolotareva A., Shheglova N., Popova T. *Smeshanoligandnye komplekсы medi (II) i nikelja (II) s diaminami*. Sb statej XIV Vseross. konf. «Struktura i dinamika molekuljarnyh sistem». Jal'chik, 2007, no 1, pp. 364–367. (in Russian)
23. Keltsev N.V. *Principles of adsorption technique*. Moscow, Chemistry, 1984, 592 p. (in Russian)
24. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of sulfur dioxide by polyethylene polyamine impregnated fibrous materials. 2. The study of water vapor influence on preadsorption SO_2 chemisorption by fibrous materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)

25. GOST 12.4.159–90. *Sredstva individual'noj zashhity organov dyhanija fil'trujushhie. Metody opredelenija vremeni zashhitnogo dejstviya fil'trujushhe-pogloshhajushhih korobok po gazoobraznym vrednym veshhestvam.* (in Russian)
26. Ennan A.A.-A., Khoma R.E. *Impregnated Fibrous Acid Gases Chemosorbents for Respiratory Purpose.* Visn. Odes. nac. univ, 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
27. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous Chemisorbents-Ampholyte Based on the Complex Compound of Nickel(II) Chloride and Monoethanolamine.* Visn. Odes. nac. univ., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
28. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Gridjaev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous Chemisorbent of Sulfur Dioxide Based on the Complex Compounds of Cooper (II) Sulphate and Polyethylenepolyamine.* Visn. Odes. nac. univ., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95–105. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian)
29. Kiselev A.V. *Experimental Methods in Adsorption and Chromatography.* Moscow, Izd. MGU, 1973, 447 p. (in Russian)
30. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. I. Role of water.* Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2005, no 6, pp. 64–68. (in Russian).

УДК 544.723:546.654:549.67

М. А. Кожемяк, О. О. ГуроваОдеський національний університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: marina_kozhemyak@onu.edu.ua

СОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

Досліджені закономірності сорбції іонів лантану з модельних нітратних розчинів природним сорбентом клиноптилолітом. На підставі отриманих результатів встановлено, що процес сорбції лантану клиноптилолітом описується рівнянням псевдопершого порядку та протікає в змішано дифузійному режимі. По класифікації Джайлса ізотерми адсорбції іонів лантану клиноптилолітом ставляться до ізотерм L-типу. Опис сорбційного процесу добре описуються моделями Фрейндліха, Ленгмюра, Дубініна-Радущкевича. Встановлено механізм взаємодії іонів лантану з клиноптилолітом.

Ключеві слова: сорбція, клиноптилоліт, лантан, природний сорбент, кінетика сорбції, ізотерми сорбції

Рідкоземельні метали, зокрема лантан, знаходять широке застосування в сучасний час в різних областях науки, техніки та виробництва, причому області застосування безперервно розширюються [1-6]. Шляхами надходження сполук лантану в водні об'єкти є стічні води і виробничі розчини гідрометалургійних, хімічних та інших виробництв, підприємств з переробки рідкоземельної та лантановмісної сировини. Лантан та його сполуки відносяться до числа небезпечних забруднювачів (гранично-допустимі концентрації сполук лантану в відкритих водоймах становить 0,01-0,05 мг/дм³ [7]) навколишнього середовища, так як потрапляючи в стічні води та відкриті водойми вони, згубно впливають на живі організми і можуть викликати серйозні захворювання. У зв'язку з цим актуальною є задача вилучення сполук лантану з виробничих та стічних вод відповідних підприємств.

Серед усіх найбільш поширених методів очистки природних та техногенних вод, таких як – флотація, сорбція, центрифугування, екстракція, випарювання, іонообмінна та електрохімічна очистка – від іонів лантану найбільш ефективним являється сорбція. Але не всі сорбенти [8-13], що використовуються на даний момент, дозволяють швидко та ефективно досягти бажаної мети. Тому для вирішення такої екологічної проблеми особливу увагу приділяють пошуку ефективних та недорогих сорбентів та їх широкому застосуванню

Метою цієї роботи було дослідити закономірності сорбції іонів лантану природним сорбентом клиноптилолітом та встановити механізм сорбції.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбатами в роботі слугували сполуки лантану (III), які знаходились в модельних розчинах нітрату лантану. Значення рН водних розчинів дорівнювало 3. Розчини готували шляхом розчинення хімічно чистої солі $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дистильованою водою. Форма знаходження La в розчині змінювалась в залежності від рН розчину.

В якості сорбенту використовували природний клиноптилоліт Сокирницького родовища, складу, мас. %: SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ – 3,03. Клиноптилоліт відносять до числа іонообмінних сорбентів катіонного типу. За допомогою ситового аналізу та мікроскопічного дослідження (монокулярний мікроскоп «Micromed»XS – 2610, оснащений камерою Горяєва) були вибрані два зразки клиноптилоліту з різним розміром фракцій: 0,20 – 0,25 мм та 1-2 мм.

Сорбцію сполук лантану клиноптилолітом проводили в статичних умовах методом обмеженого об'єму. Суть експерименту полягала в наступному: в конічні колби ємністю 250 мл, що містили 50 мл розчину сорбату додавали сорбент в кількості 30-100 мг. Колби закривали пробками та струшували (апарат для струшування Water Bath Shaker type 357) на протязі заданого часу при постійній температурі 18 ± 2 °C. Після струшування, під час якого відбувалися сорбція іонів лантану частинками клиноптилоліту, фільтрування відокремлювали водний шар від осаду та визначали кількість лантану в водній фазі. Аналіз здійснювали комплексонометрично у присутності індикатора арсеназо I за методикою, описаною в роботі [14]. Величину сорбції розраховували за відомим рівнянням [15].

Результати та їх обговорення

Проведенні дослідження, спрямовані на визначення оптимальної витрати сорбенту (клиноптилоліту), показали (рис. 1.), що при введенні все зростаючої кількості клиноптилоліту (від 30 мг до 100 мг) ступінь сорбції лантану безперервно зростає. Максимального значення ступінь сорбції сполук лантану з модельних розчинів при заданих умовах експерименту досягає 30,5 % (рН розчину 3, час сорбції 15 хв, розмір фракції клиноптилоліту 1-2 мм) і 35,1% (рН розчину 3, час сорбції 15 хв, розмір фракції клиноптилоліту 0,2-0,5 мм). З рис. 1. бачимо, що при зменшенні розміру фракції сорбенту ступінь сорбції збільшується від 30,5 % до 35,1 %. Це можна пояснити тим, що при однаковій масі сорбенту, зразок з меншим розміром фракції характеризується більшим значенням величини загальної та питомої поверхні.

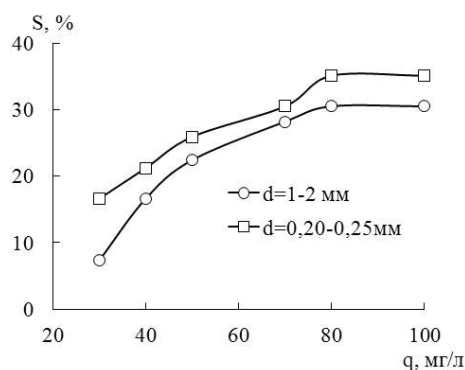


Рис. 1. Вплив витрати природного клиноптилоліту (q) на ступінь сорбції (S) іонів лантану з нітратних модельних розчинів (час сорбції 15 хв, рН 3).

Fig. 1. Effect of consumption of natural clinoptilolite (q) on the degree of sorption (S) of lanthanum ions from nitrate model solutions (sorption time of 15 min, pH 3).

Швидкість досягнення рівноваги при сорбції, разом з сорбційною ємністю, селективністю вилучення сорбату та кислотно-основними властивостями є важливою характеристикою будь-якого сорбенту і має як практичне так і теоретичне значення. З інтегральної кінетичної залежності сорбції можна визначити час, необхідний для встановлення рівноваги в системі «сорбент – розчин солі металу». Ця характеристика дозволяє оцінити можливість застосування сорбенту для вирішення ряду практичних питань з оптимізації іонообмінних процесів. Теоретична обробка кінетичних кривих, за допомогою моделей дифузійної і хімічної кінетики, дає можливість зробити висновки про механізм протікання сорбції, а також визначити лімітуючі стадії процесу, що в свою чергу теж дає можливість вирішити ряд практичних питань [16].

Кінетику сорбції іонів лантану вивчали методом обмеженого об'єму [17].

На рис. 2. представлена інтегральна кінетична крива сорбції сполук лантану клиноптилолітом із модельних нітратних розчинів. З отриманої залежності бачимо, що час досягання сорбційної рівноваги настає при $t=60$ хв.

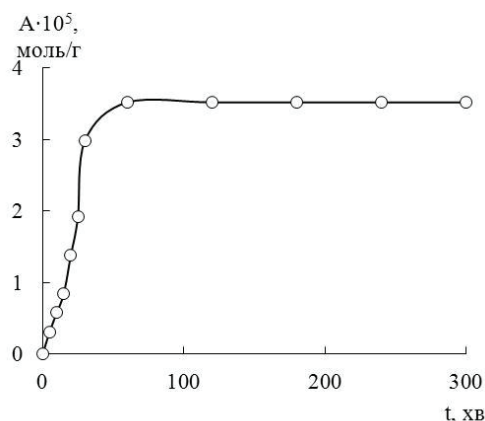


Рис. 2. Інтегральна кінетична крива сорбції La(III) клиноптилолітом з модельних нітратних розчинів ($q = 2$ г/л; pH розчину 3, $C_{La^{3+}} = 100$ мг/л, $d = 0,20 - 0,25$ мм).

Fig. 2. Integral kinetic curve of sorption of La (III) clinoptilolite from model nitrate solutions ($q = 2$ g/l pH of solution 3, $C_{La^{3+}} = 100$ mg/l, $d = 0.20 - 0.25$ mm).

Зазвичай, першим етапом вивчення кінетики сорбції є визначення найбільш повільної стадії даного процесу. При цьому використовують принцип лімітуючої стадії [18, 19]. З метою визначення лімітуючої стадії і виявлення механізму процесу сорбції отримані експериментальні данні використовували для розв'язання рівнянь (1) та (2), які описують дифузійні процеси.

$$\ln(1-F) = -K_{\text{зовн}} t, \quad (1)$$

де, $F = A/A_{\infty}$ – ступінь досягнення рівноваги в системі; A – кількість сорбованої речовини в момент часу t , моль/г; A_{∞} – кількість сорбованої речовини в стані рівноваги, моль/г; t – час сорбції, хв;

$$A = K_{\text{внутр}} t^{1/2}, \quad (2)$$

де, A – кількість сорбованої речовини в момент часу t , моль/г; t – час сорбції, хв;
 Як відомо [19], для зовнішньодифузійних процесів кінетична крива повинна бути лінійною. Якщо представити її у координатах $-\ln(1-F)=f(t)$ (рис. 3), то видно, що початкові ділянки кінетичної кривої сорбції сполук лантану клиноптилолітом мають прямолінійний характер. А далі, кінетичні криві переходять від зовнішнього дифузійного механізму до внутрішнього дифузійного (рис. 4). Це указує на те, що на початковому етапі сорбції, при незначному часі контакту фаз, дифузія в плівці розчину вносить вклад в загальну швидкість процесу. Після чого, в міру протікання процесу сорбції, вплив зовнішньої дифузії падає, а внутрішньої збільшується. Таким чином, процес сорбції лантану клиноптилолітом протікає в змішано дифузійному режимі (табл. 1), але в більшій мірі контролюється дифузією в плівці розчину, ніж в зерні сорбенту [19].

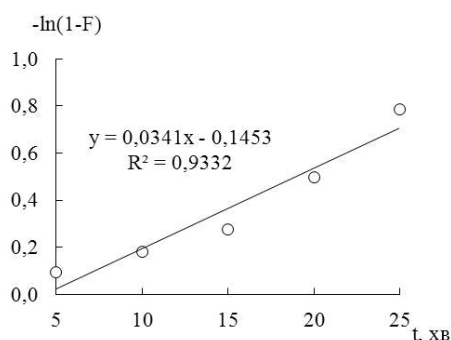


Рис. 3. Залежність $-\ln(1-F)$ від часу сорбції (t) іонів лантану природним сорбентом клиноптилолітом з модельних нітратних розчинів в координатах моделі зовнішнього дифузійного механізму.

Fig. 3. Dependence of $-\ln(1-F)$ on the sorption time (t) of lanthanum ions by the natural sorbent of clinoptilolite from model nitrate solutions in the coordinates of the externally diffusive mechanism model.

Таблиця 1

Константи швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії

Table 1

External and internal diffusion rate constants

Зовнішня дифузія		Внутрішня дифузія	
$k_{\text{зовн}}, \text{хв}^{-1}$	R^2	$k_{\text{внутр}}, \text{г/моль}$	R^2
0,0341	0,9332	0,5684	0,9217

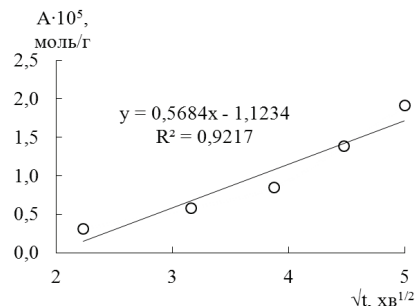


Рис. 4. Залежність сорбції (A) від часу сорбції (t) іонів лантану клиноптилолітом в координатах моделі внутрішньо дифузійного механізму.

Fig. 4. Sorption (A) dependence on the sorption time (t) of lanthanum ions of clinoptilolite in the coordinates of the model of the intrinsically diffusion mechanism

Для визначення вкладу хімічної стадії в процес сорбції сполук лантану природним клиноптилолітом використовували моделі псевдопершого та псевдодругого порядку, які описуються інтегральними рівняннями (3) та (4):

$$A = A_{\infty} (1 - e^{-K_1 t}), \quad (3)$$

$$A = \frac{t}{\frac{1}{K_2 A_{\infty}^2} + \frac{t}{A_{\infty}}}, \quad (4)$$

або в лінійній формі (5) та (6):

$$\ln(A_{\infty} - A) = \ln A_{\infty} - K_1 t, \quad (5)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{K_2 \cdot A_{\infty}^2} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot t, \quad (6)$$

де, A_{∞} і A – кількість сорбованого лантану на одиницю маси сорбенту в стані рівноваги і в момент часу t відповідно, моль/г; K_1 – константа швидкості сорбції моделі псевдопершого порядку, хв^{-1} ; K_2 – константа швидкості сорбції моделі псевдодругого порядку, $\text{г} \cdot (\text{моль} \cdot \text{хв})^{-1}$.

Виходячи з рис. 5 та 6, можемо зробити висновок, що процес сорбції лантану природним сорбентом клиноптилолітом описується моделлю псевдопершого порядку, так як коефіцієнт лінійної кореляції при цьому вищий, ніж для моделі псевдодругого порядку, а значення експериментальних і розрахованих величин рівноважної сорбції близькі (табл. 2). Це може свідчити про наявність активного центру однієї природи на поверхні клиноптилоліту для сорбції лантану [10, 18].

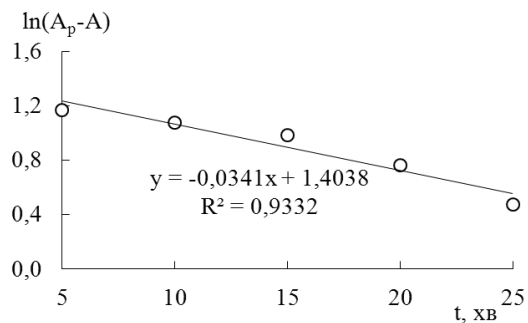


Рис. 5. Кінетика сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом в координатах моделі псевдопершого порядку.

Fig. 5. The kinetics of sorption of lanthanum compounds by the natural sorbent clinoptilolite in the coordinates of the pseudo-first order model.

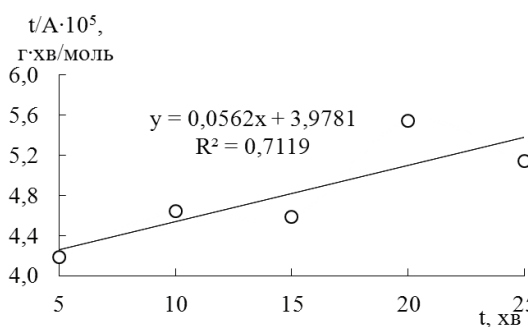


Рис. 6. Кінетика сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом в координатах моделі псевдодругого порядку.

Fig. 6. Kinetics of sorption of lanthanum compounds by natural sorbent clinoptilolite in the coordinates of the pseudo-second order model.

Таблиця 2

Константи в кінетичних сорбційних моделях

Table 2

Constants in kinetic sorption models

$A_p \cdot 10^5$ (експ.), моль/г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
	$A_p \cdot 10^5$, моль/г	k_1 , хв ⁻¹	R^2	$A_p \cdot 10^5$, моль/г	k_2 , г/моль·хв	R^2
3,52	4,07	0,04	0,93	17,79	79,59	0,71

При вивченні рівноважної сорбції лантану (III), розчини, що містили 0,1 г клиноптилоліту в 50 мл розчину нітрату лантану концентрацією (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 мг/л) струшували при постійній температурі 18 ± 2 °C протягом 60 хв, так як саме за цей час встановлюється рівновага в системі.

На рис. 7 представлена ізотерна сорбції іонів лантану з модельного нітратного розчину.

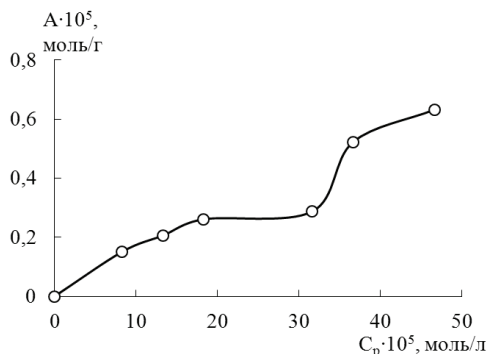


Рис. 7. Изотерма сорбции соединений лантана природным сорбентом клиноптилолитом из модельного нитратного раствора.

Fig. 7. The isotherm of sorption of lanthanum compounds by natural sorbent clinoptilolite from model nitrate solution.

За класифікацією Джайлса [20] ізотерми сорбції лантану природним клиноптилолітом мають форму ізоTERM L – класу.

Для отримання кількісних характеристик сорбції сполук лантану (III) на клиноптилоліті експериментальні результати були оброблені за допомогою сорбційних рівнянь Ленгмюра (7), Фрейндліха (10) та Дубініна – Радущкевича (11) в лінійній формі.

Модель Ленгмюра (10) заснована на тому, що поглинання сорбату відбувається на енергетично однорідних сорбційних центрах [15].

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}\beta} \frac{1}{C_p}, \quad (7)$$

де, A_{∞} – значення граничної питомої сорбції, моль/г; C_p – рівноважна концентрація сорбтиву, моль/л; β – константа сорбційної рівноваги, що не враховує вплив розчинника на процес сорбції і зв'язана з константою K_L – константа Ленгмюра, яка характеризує енергію сорбції і враховує конкурентну сорбцію розчинника за співвідношенням:

$$K_L = \gamma \cdot \beta \cdot \frac{\omega_B}{\omega}, \quad (8)$$

де, γ – число моль розчинника в 1 кг (для водних розчинів $\gamma=55,5$); ω_B та ω – площі, які займають молекули розчинника (в даному випадку води) і молекули сорбату на поверхні сорбенту, відповідно.

Значення стандартної вільної енергії Гіббса сорбції ($\Delta G^0_{\text{сорб}}$) розраховували за рівнянням:

$$\Delta G^0_{\text{сорб}} = -RT \ln K_L. \quad (9)$$

Модель Фрейндліха (10) застосовують для опису сорбції на енергетично неоднорідних поверхнях, тому в першу чергу відбувається заповнення сорбційних центрів з максимальною енергією.

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (10)$$

де, K_F – константа Фрейндліха, що характеризує сорбційну ємність сорбенту при одиничній рівноважній концентрації сорбату і відображає його відносну сорбційну ємність; n – константа, що характеризує інтенсивність сорбційного процесу і розподіл активних центрів [15]

Рівняння Дубініна – Радушкевича (11) застосовується для опису сорбції на мікропористих сорбентах – воно більш загальне, ніж рівняння Ленгмюра, тому що не бере до уваги умови однорідності поверхні сорбату і сталість сорбційного потенціалу [15].

$$\ln A = \ln A_\infty - \frac{R^2 T^2}{K} \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (11)$$

де, A_∞ – значення граничної питомої сорбції, моль/г; E – характеристична енергія сорбції, що дорівнює $E = (-2K)^{-0,5}$; $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_p)$ – сорбційний потенціал.

За значенням характеристичної енергії сорбції E можна визначити механізм сорбції: при $E < 8$ кДж/моль має місце фізична сорбція, при $8 < E < 16$ кДж/моль – іонний обмін або хемосорбція.

Порівнюючи використані рівняння Ленгмюра і Фрейндліха, при описанні ізотерм сорбції, можна зробити висновок про те, що рівняння Фрейндліха є більш обмеженим у застосуванні, оскільки не дає можливості розрахувати значення граничної сорбційної ємності та не може використовуватись при обчисленні термодинамічних параметрів сорбції.

Дослідження ізотерм сорбції за допомогою рівнянь Ленгмюра (7), Фрейндліха (10) та Дубініна – Радушкевича (11) показало, що експериментально ізотерма сорбції лантану з модельних нітратних розчинів природним сорбентом клиноптилолітом добре описується всіма рівняннями ізотерм сорбції в однаковому інтервалі рівноважних концентрацій з високими та близькими за значеннями коефіцієнтами лінійної кореляції (табл. 3).

З даних таблиці слідує, що досліджуваний природний клиноптилоліт є ефективним сорбентом для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів. Отримане значення ΔG^0 сорбції свідчить про достатньо високу спорідненість сорбенту до сорбату і доцільність використання клиноптилоліту для вилучення

Таблиця 3

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом

Table 3

The results of the treatment of experimental isotherms of sorption of lanthanum compounds with natural sorbent clinoptilolite

Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха			Рівняння Дубініна – Радускевича		
$K_L \cdot 10^{-5}$, л/моль	ΔG^0 , кДж/моль	R^2	n	K_F , моль/л	R^2	E, кДж/моль	$A_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	R^2
37,48	-36,87	0,98	1,17	23,32	0,99	12,7	5,9	0,95

сполук лантану з модельних нітратних розчинів [18]. А, отже, і для очистки стічних вод, які містять іони РЗЕ в тому числі і лантану. Отримане значення характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна–Радускевича лежить в межах $8 < E < 16$ кДж/моль, що свідчить про протікання іонного обміну або хемосорбції. Так як клиноптилоліт відносять до іонообмінних сорбентів, то ми можемо говорити про протікання іонного обміну під час сорбції іонів лантану клиноптилолітом.

ВИСНОВКИ

На основі наведених досліджень та отриманих результатів можна зробити наступні висновки. Клиноптилоліт є ефективним сорбентом лантановмісних сполук з модельних нітратних розчинів.

Встановлено, що процес сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом з модельних нітратних розчинів описується рівнянням псевдопершого порядку та протікає у змішано-дифузійному механізмі.

Показано, що ізотерма сорбції іонів лантану добре описується усіма дослідженими рівняннями ізотерм сорбції в однаковому інтервалі рівноважних концентрацій з високими та близькими за значеннями коефіцієнтами лінійної кореляції. Сорбція іонів лантану природним сорбентом клиноптилолітом протікає за іонообмінним механізмом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михайлов В.А. Редкоземельные руды мира : Геология, ресурсы, экономика : монография. К. : Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2010. – 223 с.
2. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.Ф., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 1. – С. 195 – 201.
3. Михайличенко А.И. О перспективах извлечения редкоземельных элементов и продуктов переработки апатита // Труды НИУИФ. – М., 2011. – С.142-148.
4. Зеликман А.Н., Корицунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
5. Виллани Ф. Редкоземельные элементы. Технология и применение. – М.: Металлургия, 1985. – 376 с.
6. Никулин А.А. Металлы для высоких технологий: тенденции мирового рынка редкоземельных элементов // Проблемы национальной стратегии. – 2014. – № 1 (22). – С. 134 – 152.
7. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.

8. Кожемяк М.А. Адсорбция ионов лантана каолином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 23, №4. – С. 86 – 96. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147822](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147822)
9. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах // Вестник МГУ. Серия Химия. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 203 – 209.
10. Дампилова Б.В. Сорбция ионов лантана природными цеолитами / Автореф. дис. на соискание науч. степени кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия» – Иркутск, 2012. – 16 с.
11. Тихонова Л.П., Гоба В.Е., Ковтун М.Ф., Тарасенко Ю.А., Хаврюченко В.Д., Любчик С.Б., Бойко А.Н. Сорбция ионов металлов из многокомпонентных водных растворов активными углями, полученными из отходов // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т. 81, № 8. – С. 1269 – 1276.
12. Кожевникова Н.М. Сорбция ионов празеодима (III) из водных растворов природным клиноптилолитомсодержащим туфом // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, №1. – С. 135 – 138.
13. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Селективность сорбции лантана на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2004. – №8, Часть II. – С. 47- 48.
14. Сальникова Е.В., Мурашимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
15. Щукин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
16. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 87-95.
17. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М: Химия. – 1980. – 336 с.
18. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. – 152 с.
19. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л. Химия, 1982. – 168 с.
20. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 12.07.2019

М. А. Кожемяк, О. О. Гурова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина, marina_kozhemyak@onu.edu.ua

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Исследованы закономерности сорбции ионов лантана из модельных нитратных растворов природным сорбентом клиноптилолитом. На основании полученных результатов установлено, что процесс сорбции лантана клиноптилолитом описывается уравнением псевдопершого порядка и протекает в смешанно диффузном режиме. По классификации Джайлса изотермы адсорбции ионов лантана клиноптилолитом относятся к изотермам L-типа. Описание сорбционного процесса хорошо описываются моделями Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина-Радускевича. Установлен механизм взаимодействия ионов лантана с клиноптилолитом.

Ключевые слова: сорбция, клиноптилолит, лантан, природный сорбент, кинетика сорбции, изотермы сорбции.

M. A. Kozhemiak, O. O. Gurova

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine;
e-mail:marina_kozhemyak@onu.edu.ua

SORPTION OF IONS LANTHANUM BY CLINOPTILOLITE

The patterns of sorption of lanthanum ions from model nitrate solutions by the natural sorbent clinoptilolite were investigated. It was shown that clinoptilolite is a rather effective sorbent of lanthanum ions. The kinetics of adsorption of lanthanum ions by clinoptilolite was studied. Based on the results obtained, it was established that the external and internal diffusion is the limiting stage of the process. Along with this, a certain contribution to the overall rate of the process is introduced and the stage of interaction of the adsorbed ions with the functional groups of clinoptilolite. According to Giles's classification the isotherms of adsorption of lanthanum ions by clinoptilolite belong to L-type isotherms. To obtain quantitative characteristics of the sorption of lanthanum ions on clinoptilolite, the experimental results were processed using sorption models of Langmuir, Freundlich, and Dubinin – Radushkevich. It has been established that experimentally the isotherm of sorption of lanthanum from model nitrate solutions by the natural sorbent clinoptilolite is well described by all models in the same range of equilibrium concentrations. The obtained value $\Delta G^0_{\text{sorb}} = -36.87 \text{ kJ/mol}$ indicates a rather high affinity of the sorbent for the sorbate and the advisability of using clinoptilolite to extract lanthanum compounds from model nitrate solutions. Using the Dubinin-Radushkevich model, which indicates the nature of sorbate sorption on the sorbent, it was calculated average free energy of sorption. Calculations showed that the value of the free energy of sorption $E = 12 \text{ kJ/mol}$ indicates the chemical nature of the interaction of the sorbate with the sorbent. Thus, the process of sorption of lanthanum ions on the surface of clinoptilolite proceeds according to the ion-exchange mechanism, and the fixation of lanthanum ions has a chemical nature.

Keywords: sorption, clinoptilolite, lanthanum, natural sorbent, sorption kinetics, sorption isotherms.

REFERENCES

1. Mikhailov V.A. *Redkozemel'nyye rudy mira : Geologiya, resursy, ekonomika : monografiya* [Rare Earth Ores of the World: Geology, Resources, Economics: Monography] Publishing and Printing Center «Kiev University», Kiev, 2010, 223 p. (in Russian)
2. Azhazha V.M., Borts B.V., Vanzha A.F., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P. *Vozmozhnosti primeneniya redkozemel'nykh elementov pri sozdanii konstruktsionnykh materialov dlya atomnoy promyshlennosti ukrainy*. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*, 2008, no 1, pp. 195-201. (in Russian)
3. Mikhaylichenko A.I. *On the prospects for the extraction of rare earth elements and apatite processing products*. Proceedings of NIUIF. Moscow, 2011, pp. 142-148. (in Russian)
4. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Metallurgiya, Moscow, 1991, 432 p. (in Russian)
5. Villani F. *Redkozemel'nyye elementy. Tekhnologiya i primeneniye* [Rare earth elements. Technology and application]. Metallurgiya, Moscow, 1985, 376 p. (in Russian)
6. Nikulin A.A. *Metally dlya vysokikh tekhnologiy: tendentsii mirovogo rynka redkozemel'nykh elementov*. *Problemy natsional'noy strategii*, 2014, no 1, pp. 134-152. (in Russian)
7. Grushko Ya.M. *Vrednyye neorganicheskiye soyedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh* [Harmful inorganic compounds in industrial wastewater]. Khimiya, Leningrad, 1979, 160 p. (in Russian)
8. Kozhemiak M.A. *Adsorption of ions lanthanum by kaolin*. *Visn. Odes. nac. univ., Him*, 2019, no 4, pp. 86-96. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147822](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147822) (in Russian)
9. Tereshchenkova A.A., Statkus M.A., Tikhomirova T.I., Tsizin G.I. *Sorbtsionnoye kontsentrirvaniye lantana na modifitsirovannykh malopolyarnykh sorbentakh*. *Vestnik MGU. Seriya Khimiya*, 2013, vol. 54, no 4, pp. 203-209. (in Russian)

10. Dampilova B.V. *Sorbtsiya ionov lantana prirodnymi tseolitami*. Avtoref. dis. na soiskaniye nauch. stepeni kandidata khim. Nauk. [Sorption of lanthanum ions by natural zeolites. Absrtact for the degree of Candidate of Chemical Sciences]. Irkutsk, 2012, 16 p. (in Russian)
11. Tikhonova L.P., Goba V.E., Kovtun M.F., Tarasenko Yu.A., Khavryuchenko V.D., Lyubchik S.B., Boiko A.N. *Sorption of metal ions from multicomponent aqueous solutions by activated carbons produced from waste*. Russ. J. Appl. Chem., 2008, vol. 81, no 8, pp. 1348–1355. <https://doi.org/10.1134/S1070427208080065>
12. Kozhevnikova N.M. *Sorption of praseodymium(III) ions from aqueous solutions by a natural clinoptilolite-containing tuff*. Russ. J. Phys. Chem. A, 2012, vol. 86, no 1, pp. 127 – 130. <https://doi.org/10.1134/s0036024412010177>
13. Dampilova B.V., Zonkhoyeva E.L. *Selektivnost' sorbtsii lantana na prirodnkh tseolitsoderzhashchikh tufakh Zabaykal'ya*. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova, 2004, no 8, Part II, pp. 47–48. (in Russian)
14. Sal'nikova Ye.V., Muraslimova M.L., Stryapkov A.V. *Metody kontsentrirvaniya i razdeleniya mikroelementov: uchebnoye posobiye* [Methods of concentration and separation of trace elements: study guide]. GOU OGU, Orenburg, 2005, 157 p. (in Russian)
15. Shchukin D.Ye., Pertsov A. V., Amelina Ye.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Vysshaya shkola, Moscow, 2004, 445 p. (in Russian)
16. Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova Ye.M., Larina T.Yu. *Kinetika sorbtsii ionov tyazhelykh metallov piridiletirovanykh aminopropilpolisiloksanom*. Analitika i kontrol', 2011, vol. 15, no 1, pp. 87-95. (in Russian)
17. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazuyushchiye ionity (kompleksity)* [Complex-forming ion exchangers (complexites)]. Khimiya, Moscow, 1980, 336 p. (in Russian)
18. Kokotov YU.A. *Ionity i ionnyy obmen* [Ionites and ion exchange.]. Khimiya, Leningrad, 1980, 152 p. (in Russian)
19. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption water purification]. Khimiya, Leningrad, 1982, 168 p. (in Russian)
20. Parfit G., Rochester K. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel* [Adsorption from solutions on solid surfaces]. Mir, Moscow, 1986, 488 p. (in Russian).

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографії,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.
5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.
6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.
7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).
8. Текст статті і список літератури.
9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер публікації у списку літератури.

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



b

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилається на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКУ. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка производственных сточных вод* / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скорород Л.С. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

3. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. Скороход Л.С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. Чеботарев А.Н., Малахова Н.М. Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійською), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

Приклад

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. *Technical and economic optimization of hydrofracturing design*. Neftyanoe khozyaistvo, Oil Industry, 2008, no. 11, pp. 54-57 (in Russian).

Опис статті із електронного журналу:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P. *Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange*. Journal of Computer-Mediated Communication, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (Accessed 28 April 2011).

Опис статті з DOI:

Zhang Z., Zhu D. *Experimental research on the localized electrochemical micro-machining*. Russian Journal of Electrochemistry, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508080077>

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing*. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi» [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (in Russian).

Опис книги (монографії, збірки):

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p. (in Russian).

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbo-generators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p. (in Russian).

Latyshev, V.N., Tribologiya rezaniya. Kn. 1: *Friksionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. (in Russian).

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaknyi tor*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p. (in Russian).

Grigor'ev Yu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p. (in Russian).

Опис патенту:

Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Fil-ter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)

На сайті <http://www.translit.ru/> можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації російського тексту в латиницю. Програма дуже проста, її легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описань.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

6.1 **Анотація** (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацом) основному тексту статті.

6.2 **Резюме** (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

6.3 **Колонтитул** (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом із прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

6.4 **Авторське резюме** (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англomовний блок інформації про статтю, який завантажується на англomовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті» і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Згідно Наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»), в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування.

Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з автором, а також не приймати рукописи, якщо вони не відповідають вимогам наукового журналу «Вісник Одеського національного університету. Хімія».

Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 20.09.2019 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 10,59. Тираж 100 прим. Зам. № 2004.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua