

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 4(72) 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, д-р 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

<b>Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, А. П. Назар, Л. А. Раскола</b> МОНО- ТА БІМЕТАЛЬНІ КОМПЛЕКСИ, ЗАКРІПЛЕНІ НА ПРИРОДНОМУ ТРЕПЕЛІ, У РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ .....	6
<b>О. В. Бучко, О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, В. В. Дьяконенко, І. Й. Сейфулліна, С. В. Шишкіна</b> ТРИС(ФЕНАНТРОЛІН)ЗАЛІЗО(ІІ) БІС(ЦИТРАТО)СТАННАТ(ІV): СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНА ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА .....	18
<b>М. Є. Блажеєвський, Л. О. Дубенська</b> ЗАСТОСУВАННЯ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ ЗА ДОПОМОГОЮ ПЕРОКСОКИСЛОТНОГО ОКИСНЕННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОХІДНИХ ФЕНТІАЗИНУ МЕТОДОМ НЕПРЯМОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ (ОГЛЯД).....	28
<b>С. Ю. Бачинський, О. І. Халімова, Т. А. Кабанова, С. А. Андронаті</b> СИНТЕЗ НОВИХ 1-МЕТОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5-ФЕНІЛ- 3-АРИЛІДЕН-1,2-ДИГІДРО-3Н-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ .....	45
<b>М. А. Кожемяк, О. О. Гурова</b> КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ ІОНІВ ЛАНТАНУ МЕТАЛУРГІЙНИМ ШЛАКОМ .....	52
<b>В. С. Козак, П. В. Тищенко, І. Д. Олексюк, І. А. Іващенко, Л. Д. Гулай</b> КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ .....	63
<b>С. М. Савін, О. О. Кіосе, В. О. Руденко, Т. В. Ложичевська</b> КОМБІНОВАНІ СИСТЕМИ АКТИВНИХ РОЗЧИННИКІВ ДЛЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ .....	70
<b>Т. А. Юрова, А. А. Крисько, В. М. Повстяной</b> ВЗАЄМОДІЯ ФУНКЦІАЛІЗОВАНИХ КСАНТИНОПІРИМІДИНІВ ІЗ БЕНЗІЛ(β-ОКСІЕТИЛ) ГІДРАЗІНАМИ .....	80
<b>О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, О. М. Жуковецька, Д. В. Снігур</b> СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ МЕРКУРІЮ(ІІ) У ВИГЛЯДІ КОМПЛЕКСУ З КАРМОАЗІНОМ НА АНІОНІТІ АВ-17-8 У ДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ... ..	89
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ .....	98

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Т. А. Киосе, Т. Л. Ракитская, А. П. Назар, Л. А. Раскола</b> МОНО- И БИМЕТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ ТРЕПЕЛЕ, В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА.....	6
<b>О. В. Бучко, Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, В. В. Дьяконенко, И. И. Сейфуллина, С. В. Шишкина</b> ТРИС(ФЕНАНТРОЛИН)ЖЕЛЕЗО(II) БИС(ЦИТРАТО)СТАННАТ(IV): СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА .....	18
<b>Н. Е. Блажеевский, Л. О. Дубенская</b> ПРИМЕНЕНИЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ПЕРОКСОКИСЛОТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНТИАЗИНА МЕТОДАМИ НЕПРЯМОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ (ОБЗОР) .....	28
<b>С. Ю. Бачинский, Е. И. Халимова, Т. А. Кабанова, С. А. Андронати</b> СИНТЕЗ НОВЫХ 1-МЕТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5-ФЕНИЛ- 3-АРИЛИДЕН-1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ.....	45
<b>М. А. Кожемяк, О. О. Гурова</b> КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ ЛАНТАНА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ШЛАКОМ .....	52
<b>В. С. Козак, П. В. Тищенко, И. Д. Алексеюк, И. А. Ивашенко, Л. Д. Гулай</b> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $CuGa_2S(Se)_3I$ .....	63
<b>С. Н. Савин, О. О. Киосе, В. О. Руденко, Т. В. Ложичевская</b> КОМБИНИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ.....	70
<b>Т. А. Юрова, А. А. Крыско, В. М. Повстаной</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫХ КСАНТИНО-ПИРИМИДИНОВ С БЕНЗИЛ(β-ОКСИЭТИЛ)ГИДРАЗИНАМИ ....	80
<b>А. Н. Чеботарев, Е. М. Гузенко, Е. М. Жуковецкая, Д. В. Снигур</b> СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕРКУРИЯ(II) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С КАРМОАЗИНОМ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8 В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ .....	89
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	98

## CONTENT

<b>T. A. Kiose, T. L. Rakitskaya, A. P. Nazar, L. A. Raskola</b> MONO- AND BIMETALLIC COMPOSITIONS ANCHORED ON NATURAL TRIPOLI IN THE REACTION OF SULFUR DIOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN .....	6
<b>O. V. Buchko, E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, V. V. Dyakonenko, I. I. Seifullina, S. V. Shishkina</b> TRIS(PHENANTHROLINE)IRON(II) BIS(CITRATO)STANNATE(IV): SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE .....	18
<b>M. Ye. Blazheyevskiy, L. O. Dubenska</b> AN APPLICATION OF DERIVATIZATION BY THE PEROXIC ACID OXIDATION FOR THE DETERMINATION OF FENTIASINE DERIVATIVES BY INDIRECT SPECTROPHOTOMETRY METHOD (A REVIEW).....	28
<b>S. Yu. Bachinsky, E. I. Halimova, T. A. Kabanova, S. A. Andronati</b> SYNTHESIS OF NOVEL 1-METHOXYCARBONYLMETHYL-7-BROMO- 5-PHENYL-3-ARYLIDENE-1,2-DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONES ...	45
<b>M. A. Kozhemiak, O. O. Gurova</b> KINETIC CHARACTERISTICS OF THE SORPTION PROCESS OF IONS LANTHANUM BY METALLURGICAL SLAG .....	52
<b>V. S. Kozak, P. V. Tyshchenko, I. D. Olekseyuk, I. A. Ivashchenko, L. D. Gulay</b> CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$ .....	63
<b>S. N. Savin, O. O. Kiose, V. O. Rudenko, T. V. Lozhichevskaya</b> ACTIVE THINNERS COMBINED SYSTEMS FOR EPOXY RESINS.....	70
<b>T. A. Yuyrova, A. A. Krysko, V. M. Povstyanoy</b> REACTION OF FUNCTIONALIZED XANTHINEPYRIMIDINES WITH BENZYL( $\beta$ -OXYETHYL)HYDRAZINES.....	80
<b>A. N. Chebotarev, E. M. Guzenko, E. M. Zhukovetska, D. V. Snigur</b> SORPTION OF MERCURY(II) AS A COMPLEX WITH KARMOAZIN ON ANIONITE AV-17-8 IN DYNAMIC MODE.....	89
INFORMATION FOR AUTHORS .....	98

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

**Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, А. П. Назар, Л. А. Раскола**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна;  
E-mail: kioresetatyana@gmail.com

### **МОНО- ТА БІМЕТАЛЬНІ КОМПЛЕКСИ, ЗАКРІПЛЕНІ НА ПРИРОДНОМУ ТРЕПЕЛІ, У РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ**

Вивчена кінетика окиснення діоксиду сульфуру в присутності закріплених на природному трепелі каталітичних композицій на основі d-металів. Показано, що монометальні композиції проявляють різний час захисної дії та час досягнення напівперетворення  $\text{SO}_2$ , тривалість яких залежить від природи та вмісту  $\text{ML}_n/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ ). Показано, що для біметальних композицій  $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$ ;  $n = 2$  або  $3$ ) спостерігаються синергетичний ефект.

**Ключові слова:** природний трепел, закріплені 3d-метали, діоксид сульфуру, окиснення, кисень повітря

Діоксид сульфуру є найпоширенішим забруднювачем довкілля. Для зменшення його концентрації в повітрі застосовують різні хемосорбенти і каталізatori [1 – 4]. Серед каталізаторів добре вивчені рідкофазні металокомплексні [5 – 7], а також оксидні [1, 3] та металеві, активні при високих температурах. Однак, окрім робіт [8 – 10], практично не досліджено нанесені на різні носії металокомплексні каталізatori, перевага яких полягає в простій технології отримання, можливості у широких межах варіювати їх активність за рахунок природи солей d-металів [2, 8 – 10], носія та інших компонентів, що входять до складу каталітичних композицій. Особливий інтерес представляють подвійні системи, для яких у деяких випадках спільна присутність іонів металів призводить до синергізму їх дії [9, 11, 12].

Відомо, що зміна реакційної здатності іонів металів може бути досягнута шляхом закріплення їх на різні носії. Відомості про застосування таких зразків у реакціях з діоксидом сульфуру дуже обмежені [8 – 10]. Як іони металів змінної валентності застосовують  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Pd}^{2+}$ , а роль носіїв виконують природні та синтетичні цеоліти [2, 8 – 10, 13].

Мета роботи – обґрунтувати умови, за яких закріплені на природному трепелі моно- і біметальні композиції на основі солей купруму(II), кобальту(II), феруму(III) і паладію(II) виявляють каталітичні властивості в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря.

### **МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ**

У роботі як адсорбент діоксиду сульфуру та носій 3d-металів використовувється трепел (П-Тр(К-II)) (Коноплянське родовище, Кіровоградська область,

ТУ У 14.2-00374485-004:2005; хімічний склад у перерахунку на оксиди, в мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 75,8-88,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,6-10;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,1-7,8); масове співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  складає 21,1-8,8.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні ( $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )), із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщали до скляної кювети з робочим об'ємом  $2'1'0,1 \text{ см}^3$ . Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів  $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$  із кроком  $0,03^\circ$  і часом накопичення 60 секунд у кожній точці. Дифрактограму природного трепелу обробляли за методом Рітвельда.

Зразки трепелу, модифіковані 3d-металами, отримували методом імпрегнування по вологоємності: 10 г висушеного при  $110^\circ\text{C}$  природного трепелу із середнім розміром зерен  $0,75 \text{ мм}$  поміщали в чашку Петрі, а потім імпрегнували водними розчинами солей  $\text{M}_i\text{L}_j/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ ) і  $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$ ;  $n = 2$  або  $3$ ) при заданих концентраціях компонентів. Зразок витримували при кімнатній температурі 20 годин. Після «дозрівання» вологий зразок сушили в термошафі в повітряному середовищі при температурі  $110^\circ\text{C}$  до сталої маси.

Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією  $\text{SO}_2$   $150 \text{ мг/м}^3$  отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та  $\text{SO}_2$  у змішувачі. Початкову і кінцеву концентрації  $\text{SO}_2$  визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 («Аналітприлад», Україна) чутливістю  $2 \text{ мг/м}^3$ .

Кінетику окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності каталітичних композицій на основі 3d-металів вивчали за методикою, наведеною в роботах [8 – 10].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З представленої на рис. 1 дифрактограми природного трепелу в області  $2\theta$  від  $0$  до  $70^\circ$ , впливає, що він є кристалічним мінералом, але з певним ступенем аморфізації. На підставі отриманих даних встановлено, що застосовуваний у роботі природний трепел не є істинним мінералом і характеризується непростим фазовим складом.

Вміст фаз у природному трепелі П-Тр(К-II), проаналізований за допомогою метода Рітвельда, змінюється в наступному порядку:  $\beta$ -крист ( $36\%$ )  $>$   $\alpha$ -трид ( $29,2\%$ )  $>$   $\alpha$ -кварц ( $23,4\%$ )  $>$  клиноптилоліт ( $7,5\%$ )  $>$  кальцит ( $2,13\%$ )  $>$  мікроклін ( $1,5\%$ ) (табл. 1). Розмір кристалітів в природному зразку Тр(К-II) найменший для фази  $\beta$ -кристобаліту ( $9 \text{ нм}$ ) та найбільший для мікрокліну та  $\alpha$ -кварцу ( $127 \text{ нм}$  та  $126 \text{ нм}$ , відповідно). Трепел характеризується розвиненою мезопористістю структурою з розміром пор в області  $3,0\text{-}9,7 \text{ нм}$ ,  $S_{\text{пнт}}(\text{H}_2\text{O}) = 84 \text{ мг/м}^3$  та високим значенням рН суспензії ( $8,15$ ) [14].

У ході тестування зразків у реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря отримано наступні результати. Активність монометальних композицій  $\text{M}_i\text{L}_j/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ ) в реакції з діоксидом сульфуру визначається як природою іона металу, так і природою аніона.

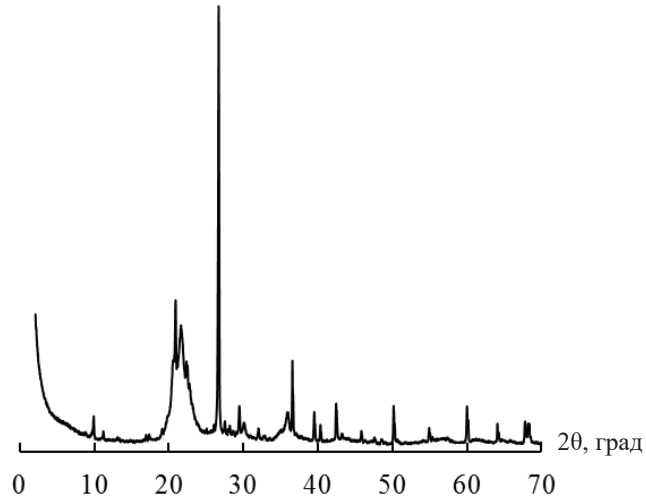


Рис. 1. Дифрактограма природного трепелу П-Тр(К-II)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural tripoli N-Tr(K-II)

Таблиця 1

Вміст основних фаз та розмір кристалітів (D) в зразку П-Тр(К-II)

Table 1

Contents of main phases in N-Tr(K-II) and their crystallite sizes

Фаза	Вміст фаз, мас. %	D, нм
β-Кристаліт	36,0	9
α-Тридиміт	29,2	48
α-Кварц	23,4	126
Клиноптилоліт	7,5	79
Кальцит (CaCO <sub>3</sub> )	2,13	101
Мікроклін (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1,5	127

Як приклад на рис. 2 наведено кінетичні криві, що характеризують зміну  $C_{SO_2}^k$  з часом в результаті проходження газоповітряної суміші через нерухомий шар зразків П-Тр(К-II) (1) і П-Тр(К-II) (1), модифікованого солями  $Fe(NO_3)_3$  (2),  $FeCl_3$  (3),  $Fe_2(SO_4)_3$  (4). Аналізуючи кінетичні криві, брали до уваги наступні характеристики:  $\tau_0$  – час, протягом якого відбувається повне поглинання  $SO_2$ ;  $\tau_{ГПК}$  – час захисної дії, протягом якого на виході з реактора концентрація  $SO_2$  не перевищує гранично припустиму, що дорівнює для робочої зони 10 мг/м<sup>3</sup>;  $Q_{досл}$  – кількість моль  $SO_2$ ,



що вступила до реакції;  $\tau_{1/2}$  – час напівперетворення, тобто час, потрібний для досягнення  $C_{\text{SO}_2}^k = 0,5C_{\text{SO}_2}^n$ . Константу швидкості реакції на час напівперетворення  $\text{SO}_2$  ( $k_{1/2}$ ) розраховували за формулою для реакції першого порядку щодо  $\text{SO}_2$ :

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ c}^{-1}. \quad (1)$$

Можна відзначити наступні особливості. Усі кінетичні криві характеризуються ділянками, на яких відбувається повне поглинання  $\text{SO}_2$ , після чого  $C_{\text{SO}_2}^k$  зростає та досягає початкової концентрації  $\text{SO}_2$ .

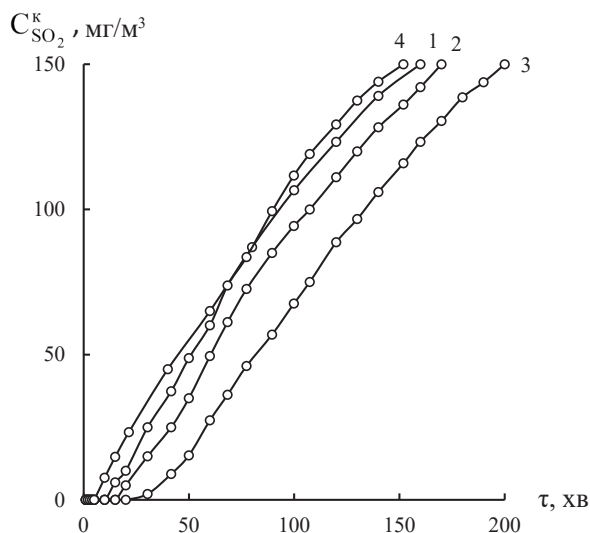


Рис. 2. Зміна  $C_{\text{SO}_2}^k$  в часі у ході окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності П-Тр(К-II) (1),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /П-Тр(К-II) (2),  $\text{FeCl}_3$ /П-Тр(К-II) (3);  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /П-Тр(К-II) (4) ( $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ , моль/г).

Fig. 2. Time dependences of  $C_{\text{SO}_2}^k$  for sulfur dioxide oxidation with air oxygen over N-Tr(K-II) (1),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /N-Tr(K-II) (2),  $\text{FeCl}_3$ /N-Tr(K-II) (3), and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /N-Tr(K-II) (4) ( $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  mol/g).

Модифікування П-Тр(К-II) солями феруму(III) призводить до збільшення кількості діоксиду сульфуру, що вступив до реакції ( $Q_{\text{досл}}$ , моль  $\text{SO}_2$ ) у ряді П-Тр(К-II) ( $0,96 \cdot 10^{-4}$ ) <  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $1,48 \cdot 10^{-4}$ ) <  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $1,77 \cdot 10^{-4}$ ) <  $\text{FeCl}_3$  ( $2,31 \cdot 10^{-4}$ ). У випадку кобальту(II), купруму(II) і паладію(II), нанесених на природний трепел, кінетичні криві аналогічні представленим на рис. 2.

З урахуванням результатів, узагальнених на рис. 3 і в табл. 2, можна зробити наступні висновки. У разі композицій  $\text{MCl}_2$ /П-Тр(К-II) ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ) зі зростанням вмісту  $\text{Cu(II)}$  і  $\text{Co(II)}$  від  $1,17 \cdot 10^{-5}$  до  $11,7 \cdot 10^{-5}$  моль/г збільшуються захисні ( $\tau_{\text{ГПК}}$ ), сорбційні ( $Q_{\text{досл}}$ ) та кінетичні ( $\tau_{1/2}$ ) параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря. Необхідно звернути увагу на те, що у разі компози-

цій  $\text{MCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$  час напівперетворення  $\text{SO}_2$  в багато разів більший, ніж для  $\text{П-Тр(К-II)}$ ; константа швидкості реакції  $k_{1/2}$  убиває зі збільшенням вмісту  $\text{MCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ).

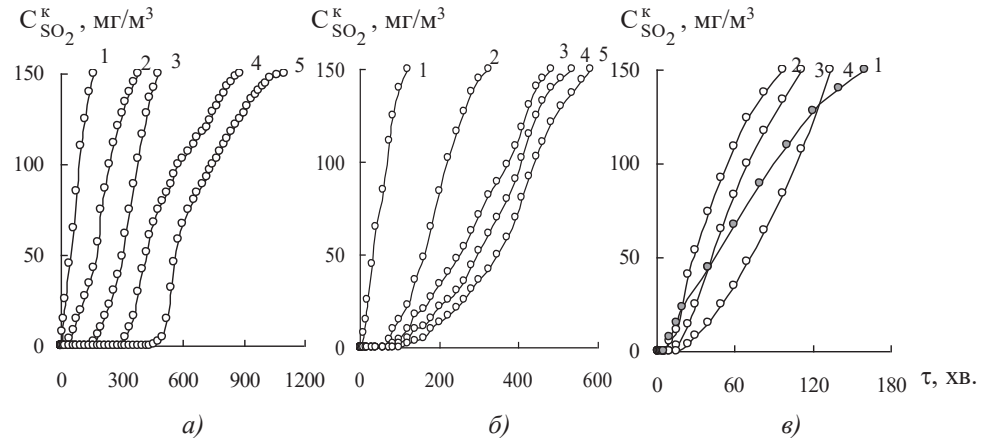


Рис. 3. Зміна  $C_{\text{SO}_2}^k$  в часі у ході окисненні діоксиду сульфуру киснем в присутності  $\text{MCl}_2/\text{П-Тр(II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  (рис. а),  $\text{Co}^{2+}$  (рис. б),  $\text{Pd}^{2+}$  (в), (рис. з)) при різній  $C_{\text{MCl}_2} \cdot 10^5$ , моль/г: 0 (1); 1,17 (2); 2,9 (3); 5,9 (4); 11,7 (5)

Fig. 3. Time dependences of  $C_{\text{SO}_2}^k$  for sulfur dioxide oxidation with air oxygen in the presence of  $\text{MCl}_2/\text{N-Tr(K-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  (fig. a),  $\text{Co}^{2+}$  (fig. б),  $\text{Pd}^{2+}$  (в), (fig. з)) at different  $C_{\text{MCl}_2} \cdot 10^5$ , mol/g: 0 (1); 1,17 (2); 2,9 (3); 5,9 (4); 11,7 (5)

У разі композицій  $\text{PdCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$  спостерігаються деякі відмінності (рис. 3, табл. 2). Так, ці композиції мають значно менші значення часу захисної дії та часу напівперетворення, ніж попередні. Для композицій  $\text{MCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ) при будь-якому вмісті  $\text{MCl}_2$  кількість  $\text{SO}_2$ , що прореагувала, значно перевищує  $Q_{\text{досл}}$ , яку спостерігали для зразка  $\text{П-Тр(К-II)}$ . На відміну від цих композицій,  $Q_{\text{досл}}$  у разі  $\text{PdCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$  або менша, або лише незначно перевищує  $Q_{\text{досл}}$  для зразка  $\text{П-Тр(К-II)}$ . Це однозначно свідчить про те, що хлориди цих 3d-металів беруть участь в реакції окиснення  $\text{SO}_2$  киснем, а  $Q_{\text{досл}}$  визначається не тільки концентрацією  $\text{MCl}_2$ , але й природою іона металу. Механізм дії хлоридів металів значно відрізняється і детально описаний в роботі [10].

Встановлено, що при  $C_{\text{MCl}_2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$  моль/г параметри  $t_0$ ,  $t_{\text{ГПК}}$ ,  $t_{1/2}$  і  $Q_{\text{досл}}$  убивають в такій послідовності  $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Pd(II)}$ , тобто максимальну активність виявляє композиція  $\text{CuCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$ . Така послідовність зберігається у разі підвищення концентрації іона металу до  $11,7 \cdot 10^{-5}$  моль/г. Для композицій  $\text{PdCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$  характерне незначне зростання параметрів  $t_0$  і  $t_{\text{ГПК}}$ , тому вміст хлориду паладію(II) варіювали від  $1,17 \cdot 10^{-5}$  моль/г до  $5,9 \cdot 10^{-5}$  моль/г.

Таким чином, можна зробити висновок, що максимальну активність в реакції окиснення діоксиду сульфуру серед монометальних композицій, закріплених на природному трепелі, виявила система на основі солей купруму(II), що корелює з даними [9, 10].

Таблиця 2

Вплив вмісту хлоридів 3d-металів на параметри реакції окиснення  $\text{SO}_2$  киснем  
в присутності композиції  $\text{MCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$   
 $C_{\text{SO}_2}^{\text{K}} = 150 \text{ мг/м}^3$ ;  $U = 4,2 \text{ см/с}$ ;  $m_{\text{K}} = 10 \text{ г}$ ;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Table 2

Effect of contents of 3d metal chlorides on parameters of the reaction  
of sulfur dioxide oxidation with air oxygen over  $\text{MCl}_2/\text{N-Tr(K-II)}$   
( $C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3$ ;  $U = 4,2 \text{ cm/s}$ ;  $m_{\text{c}} = 10 \text{ g}$ ;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

$C_{\text{MCl}_2} \cdot 10^5, \text{ моль/г}$	$\tau_0, \text{ хв}$	$\tau_{\text{ГПК}}, \text{ хв}$	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4, \text{ моль } \text{SO}_2$	$\tau_{1/2}, \text{ с}$	$k_{1/2} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$
0	5	10	0,96	3900	1,77
<b>M = Cu<sup>2+</sup></b>					
1,2	40	60	4,28	12000	0,58
2,9	140	200	7,75	20400	0,34
5,9	300	340	11,90	28800	0,24
11,7	440	510	15,60	37800	0,18
<b>M = Co<sup>2+</sup></b>					
1,2	60	85	3,97	11400	0,61
2,9	75	120	6,54	18000	0,38
5,9	85	140	7,46	21000	0,33
11,7	120	200	9,52	26700	0,26
<b>M = Pd<sup>2+</sup></b>					
1,2	7	15	0,80	2400	2,88
2,9	10	20	1,10	3300	2,09
5,9	15	30	1,36	5100	1,35

\* – розраховано на момент закінчення дослідів.

Як витікає з аналізу літературних даних [9, 11, 12], іони деяких двох перехідних металів при певному їх співвідношенні можуть виявляти синергетичний ефект. Виходячи з цього, нами були вивчені біметальні композиції, до складу яких входять сполуки купруму(II), паладію(II), кобальту(II) та феруму(III) в реакції хемосорбційно-каталітичного окиснення діоксиду сульфуру. Було зіставлено активність біметальних та монометальних композицій на основі природного трепелу для виявлення синергетичної [9, 11, 12], інгібуючої [16] або адитивної дії [16]. На

рис. 4 представлені кінетичні криві в координатах  $C_{SO_2}^k - \tau$ , отримані як для моно-, так і для біметальних композицій. Концентрації іонів металів у монометальних композиціях відповідають оптимальним для отримання біметальних композицій.

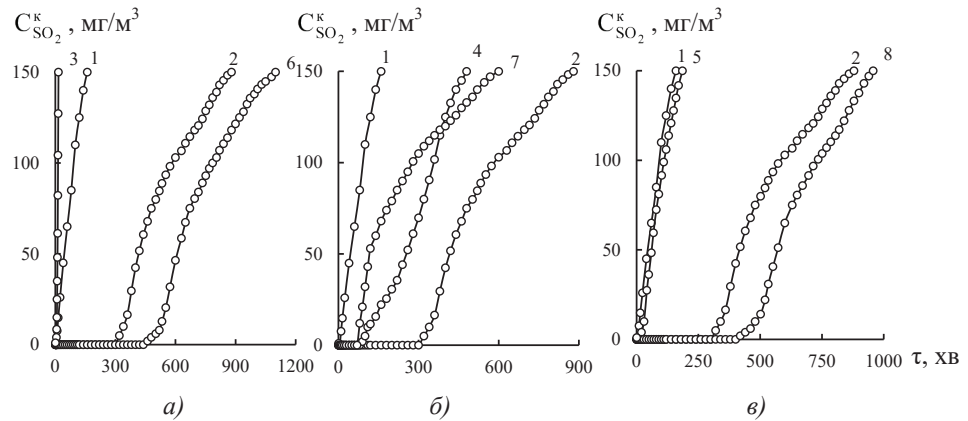


Рис. 4. Зміна  $C_{SO_2}^k$  в часі у ході окисненні діоксиду сульфуру киснем у присутності моно- та біметальних композицій, закріплених на природному трепелі: П-Тр(К II) (1);  $CuCl_2$  (2);  $PdCl_2$  (3) (рис. а);  $CoCl_2$  (4) (рис. б);  $FeCl_3$  (5) (рис. в);  $CuCl_2$ - $PdCl_2$  (6) (рис. а);  $CuCl_2$ - $CoCl_2$  (7) (рис. б);  $CuCl_2$ - $FeCl_3$  (8) (рис. в) ( $C_{M(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$  моль/г;  $C_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г;  $C_{SO_2}^n = 150$  мг/м<sup>3</sup>)

Fig. 4. Time dependences of  $C_{SO_2}^k$  for sulfur dioxide oxidation with air oxygen over mono- and bimetallic compositions anchored on natural tripoli: N-Tr(K-II) (1);  $CuCl_2$ /N-Tr(K-II) (2);  $PdCl_2$ /N-Tr(K-II) (3) (fig. a);  $CoCl_2$ /N-Tr(K-II) (4) (fig. б);  $FeCl_3$ /N-Tr(K-II) (5) (fig. в);  $CuCl_2$ - $PdCl_2$ /N-Tr(K-II) (6) (fig. а);  $CuCl_2$ - $CoCl_2$ /N-Tr(K-II) (7) (fig. б);  $CuCl_2$ - $FeCl_3$ /N-Tr(K-II) (8) (fig. в) ( $C_{M(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$  mol/g;  $C_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  mol/g;  $C_{SO_2}^n = 150$  mg/m<sup>3</sup>)

У табл. 3 представлені захисні, сорбційні та кінетичні параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру цими композиціями. Видно, що на всіх кінетичних кривих спостерігається ділянка, на якій діоксид сульфуру не визначається. Як було вказано вище, найбільшу активність серед монометальних композицій демонструє композиція  $CuCl_2$ /П-Тр(К-II), що корелює з даними [9, 10, 17], тому для виготовлення усіх біметальних систем використовували хлорид купруму(II).

Порівняння активності моно- та біметальних композицій дозволяє зробити наступні висновки. Окиснення діоксиду сульфуру значно активується у випадку біметальних композицій. Для них з урахуванням  $t_{ГПК}$  нами розрахований коефіцієнт синергізму  $K_s$ , як відношення значення  $t_{ГПК}$  для біметальної композиції до суми цих показників для відповідних монометальних композицій. Так, за умови сумісної дії у складі композицій  $Cu(II)$ - $Pd(II)$  і  $Cu(II)$ - $Fe(III)$ , закріплених на природному трепелі, спостерігається синергетичний ефект ( $K_s > 1$ ) (табл. 3), який супроводжується збільшенням  $t_{ГПК}$ ,  $t_{1/2}$  та  $Q_{досл}$ . Слід зазначити, що у випадку біметальної композиції  $CuCl_2$ - $CoCl_2$ /П-Тр(К-II) захисні ( $\tau_0$  і  $\tau_{ГПК}$ ), сорбційні ( $Q_{досл}$ ) і кінетичні

( $t_{1/2}$ ) параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру значно погіршуються у порівнянні з монометальними, що свідчить про інгібуючу дію хлориду кобальту(II) на процес реакції окиснення  $\text{SO}_2$  у складі даної системи.

Таблиця 3

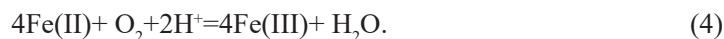
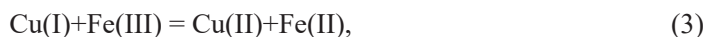
**Параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем  
в присутності моно- та біметальних композицій на основі природного трепелу**  
 $C_{\text{M(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$  моль/г;  $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г;  $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 150$  мг/м<sup>3</sup>;  $U = 4,2$  см/с;  $t = 20$  °C

Table 3

**Parameters of the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen  
over mono- and bimetallic compositions based on natural tripoli**  
 $C_{\text{M(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$  mol/g;  $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  mol/g;  $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 150$  mg/m<sup>3</sup>;  $U = 4,2$  cm/c

Композиція	$\tau_0$ , хв	$\tau_{\text{гпк}}$ , хв	$\tau_{1/2}$ , с	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$ , моль $\text{SO}_2$	$K_s$
П-Тр(К-II)	5	10	3900	0,96	-
$\text{CuCl}_2$ /П-Тр(К-II)	300	340	28800	11,9	-
$\text{PdCl}_2$ /П-Тр(К-II)	15	30	5100	1,36	-
$\text{CoCl}_2$ /П-Тр(К-II)	85	140	21000	7,46	-
$\text{FeCl}_3$ /П-Тр(К-II)	20	40	6300	1,94	-
$\text{CuCl}_2$ - $\text{PdCl}_2$ /П-Тр(К-II)	440	560	40200	16,4	1,4
$\text{CuCl}_2$ - $\text{CoCl}_2$ /П-Тр(К-II)	60	70	13200	4,77	0,2
$\text{CuCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ /П-Тр(К-II)	400	520	37800	15,1	1,4

З урахуванням отриманих результатів і загальних уявлень про роль іонів 3d-металів у реакції окиснення діоксиду сульфуру(IV) можна вважати, що синергетичний ефект у разі біметальних композицій  $\text{Cu(II)}$ - $\text{Pd(II)}$  і  $\text{Cu(II)}$ - $\text{Fe(III)}$ , закріплених на природному трепелі, досягається в результаті зміни механізму реакції. Найпоширенішою є модель роздільного механізму, коли кожний компонент системи бере участь в окремій стадії багатостадійного процесу [5, 6, 18, 19]. Модель спільного механізму припускає утворення проміжного комплексу між іонами металів і молекулою  $\text{SO}_2$  з наступним його внутрішньосферним редокс-перетворенням [19]. Слід зазначити, що обидві моделі у випадку реакцій з  $\text{SO}_2$  розроблені для рідинофазних процесів. Однак, як показує наш досвід [8-10], їх успішно можна застосовувати також у випадку металокомплексів, закріплених на різних носіях. Так, на нашу думку, окиснення  $\text{SO}_2$  киснем у присутності біметальної  $\text{Cu(II)}$ - $\text{Fe(III)}$ /П-Тр(К-II) композиції здійснюється за трьохстадійною схемою:



Кожна зі стадій здійснюється за складним механізмом. Швидкість реакцій (2)-(4) залежить від концентрації іонів металів; істинно каталітичний процес досягається за умови, що швидкості реакцій (2)-(4) є близькими.

Механізм окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності каталітичних систем на основі Pd(II) и Cu(II), за аналогією з механізмом окиснення CO, був детально описаний у роботі [9].

Таким чином, отримані моно- і біметальні композиції  $\text{M}_n\text{L}_j/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ ) і  $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$ ;  $n = 2$  або  $3$ ), які виявили залежність каталітичної активності в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем від природи ліганду та іона металу. Уперше визначені концентрації іонів d-металів, закріплених на природному трепелі, при яких біметальні композиції Cu(II)-Fe(III)/П-Тр(К-II) і Cu(II)-Pd(II)/П-Тр(К-II) демонструють синергізм дії. При однаковому складі біметальних композицій коефіцієнт синергізму визначається природою іона металу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Mathieu Y., Tzanis L., Soular J., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of  $\text{SO}_x$  by oxide materials: A review // Fuel Process. Technol. – 2013. – Vol. 144. – P. 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
- 2 Ivanova E., Kuomanova B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 167, N 1-3 – P. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
- 3 Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases // ACS Appl. mater. interfaces. – 2016. – Vol. 8, № 2. – P. 1184–1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
- 4 Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T. Kinetic model of sulphite autoxidation under heterogeneous conditions // Chem. Engin. Sci. – 1989. – Vol. 44, Iss. 6. – P. 1361–1368. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85009-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85009-2)
- 5 Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Катализ окисления  $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$  ионами марганца // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 2. – С. 273–284.
- 6 Ермаков А.Н., Ларин И.К., Угаров А.А., Пурмаль А.П. О катализе ионами железа окисления  $\text{SO}_2$  в атмосфере // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 524–537.
- 7 Berglund J., Elding L.I. Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase // Atmos. Environ. – 1995. – Vol. 29, N 12. – P. 1379–1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
- 8 Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions // Solid State Phenom. – 2015. – Vol. 230, P. 291–296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.291>
- 9 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Pol., A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074–1078. <https://doi.org/10.12693/APhys-PolA.133.1074>
- 10 Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Раскола Л.А., Голубчик Х.О., Шульга Г.Б., Назар А.П., Стоян А.А. Закріплені на природному клинцитоліті хлориди 3d-металів в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2(65). – С. 6–17. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132035](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132035)

- 11 Coichev N., Reddy K. B., Van Eldik R. The synergistic effect of manganese (II) in the sulfite-induced autoxidation of metal ions and complexes in aqueous solution // *Atmos. Environ.* – 1992. – Vol. 26A, N 13. – P. 2295–2300. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90360-W](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90360-W)
- 12 Weschler C.J., Mandich M. L., Graedel T. E. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 1986. – Vol. 91, N D4. – P. 5189–5204. <https://doi.org/10.1029/JD091iD04p05189>
- 13 Khulbe K.C., Mann R.S. and Manoogian A. Effect of carbon monoxide and sulphur dioxide on the oxidation state of copper in zeolite // *Zeolites.* – 1987. – Vol. 7, N 3. – P. 228–320. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0144-2449(87)90055-8)
- 14 Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V., Volkova V. Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas // *Colloids Interfaces.* – 2019. – Vol. 3, N 1. – 8 p. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
- 15 Кюсе Т.О. Вплив діоксиду сірки на каталітичну активність нанесених купрум-паладієвих комплексів в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2013. – Т. 18, № 1(45). – С. 51–56. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31679](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31679)
- 16 Ulrich R. K., Rochelle G.T., Prada R.E. Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts // *Chem. Eng. Sci.* – 1986. – Vol. 41, N 8. – P. 2183–2191. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87134-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87134-2)
- 17 Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія “Біологія, хімія”.* – 2013 – Т. 26 (65), № 4. – С. 358–371.
- 18 Голодов В.А., Кашиникова Л.В. Окисление диоксида серы в водных растворах // *Успехи химии.* – 1981. – Т. 57, № 11. – С. 1796–1814.
- 19 Reddy K.B., R. Eldik Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(III) in acidic aqueous solution // *Atmos. Environ.* – 1992. – Vol. 26A, N 4. – P. 661–665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-M](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-M)

Стаття надійшла до редакції 14.11.2019

**Т. А. Кюсе, Т. Л. Ракитская, А. П. Назар, Л. А. Раскола**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.  
E-mail: kioresetatya@gmail.com

## **МОНО- И БИМЕТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ ТРЕПЕЛЕ, В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

Изучена кинетика окисления диоксида серы в присутствии закрепленных на природном трепеле каталитических композиций на основе d-металлов. Показано, что монометальные композиции демонстрируют разное время защитного действия и время достижения полупревращения  $\text{SO}_2$ , продолжительность которых зависят от природы и содержания  $\text{M}_n\text{L}_n/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ ). Показано, что для биметальных композиций  $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{П-Тр(К-II)}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$ ;  $n = 2$  або 3) наблюдаются синергетический эффект.

**Ключевые слова:** природный трепел, закрепленные d-металлы, диоксид серы, окисление, кислород воздуха



**T. A. Kiose, T. L. Rakitskaya, A. P. Nazar, L. A. Raskola**

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa Ukraine.  
E-mail: kioesatyana@gmail.com

## MONO- AND BIMETALLIC COMPOSITIONS ANCHORED ON NATURAL TRIPOLI IN THE REACTION OF SULFUR DIOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN

Sulfur dioxide is the most widespread environmental contaminant. For abatement of its concentrations in air, various chemisorbents and catalysts are used. Among the catalysts, liquid-phase metal complexes, metals and metal oxides (the latter are active only at high temperatures) are well studied. However, metal complexes anchored on different supports as catalysts are of interest now because of simple techniques of their preparing and the possibility to vary their activity over a wide range by changing the nature of d metal salts, supports and other components contained in their compositions. In the work, natural tripoli from Konoplianskiy deposit (Kirovohrads'ka Oblast'), N-Tr(K-II), is used as both a sulfur dioxide adsorbent and a support for d metal compounds. It has been found that this natural tripoli is not a true mineral and has a complicated composition, a developed mesoporous structure with pore sizes from 3.0 to 9.7 nm, and the high pH value (8.15) of its suspension. We investigated the kinetics of sulfur dioxide oxidation over some natural tripoli anchored catalytic compositions based on d metal compounds. It has been found that amounts of  $\text{SO}_2$  reacted,  $Q_{\text{exp}}$ , at any  $\text{MCl}_n$  ( $n = 2$  or  $3$ ) content are significantly larger than the amounts of  $\text{SO}_2$  adsorbed by N-Tr(K-II). That gives evidence of the direct participation of monometallic compositions based on d metal chlorides in the reaction of  $\text{SO}_2$  oxidation with oxygen.  $Q_{\text{exp}}$  depends on the nature of d metal and contents of  $\text{MCl}_n$  ( $n = 2$  or  $3$ ). For  $\text{M}_n\text{L}_m/\text{N-Tr(K-II)}$  compositions ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ ) the nature of anions also signifies. First, the concentrations of natural tripoli anchored d metal ions have been found being able to cause a synergetic action of these components in  $\text{Cu(II)-Fe(III)/N-Tr(K-II)}$  and  $\text{Cu(II)-Pd(II)/N-Tr(K-II)}$  bimetallic compositions. Thus, monometallic,  $\text{M}_n\text{L}_m/\text{N-Tr(K-II)}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ ), and bimetallic,  $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{N-Tr(K-II)}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$ ;  $n = 2$  or  $3$ ), compositions have been obtained whose activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen depends on the nature of metal ions and ligands. It has been found that the synergetic effect is characteristic of  $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2/\text{N-Tr(K-II)}$  and  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3/\text{N-Tr(K-II)}$  compositions and, on the contrary,  $\text{Co}^{2+}$  inhibits the activating action of  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{CuCl}_2\text{-CoCl}_2/\text{N-Tr(K-II)}$  composition.

**Keywords:** natural tripoli, anchored d metals, sulfur dioxide, oxidation, air oxygen

## REFERENCES

- 1 Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of  $\text{SO}_x$  by oxide materials: A review*. Fuel Process. Technol., 2013, vol. 144, pp. 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
- 2 Ivanova E., Kuomanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no 1-3, pp. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
- 3 Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. *Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases*. ACS Appl. mater. interfaces, 2016, Vol. 8, no 2, pp. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
- 4 Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T. *Kinetic model of sulphite autoxidation under heterogeneous conditions*. Chem. Eng. Sci., 1989, vol. 44, no 6, pp. 1361-368. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85009-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85009-2)
- 5 Ermakov A.N., Purmal A.P. *Kataliz okisleniya  $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$  ionami margantsa*. Kinetika i kataliz, 2002, vol. 43, no 2, pp. 273-284. (in Russian)
- 6 Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. *O katalize ionami zheleza okisleniya  $\text{SO}_2$  v atmosphere*. Kinetika i kataliz, 2003, vol. 44, no 4, pp. 524-537. (in Russian)



- 7 Berglund J., Elding L.I. *Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase*. Atmos. Environ., 1995, vol. 29, no 12, pp. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
- 8 Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. *Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions*. Solid State Phenom., 2015, vol. 230, pp. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
- 9 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Pol. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
- 10 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Raskola L.A., Golubchik K.O., Shulga A.B., Nazar A.P., Stoyan A.A. *Zakripleni na pryrodnomu klynoptyloliti khloridy 3d metaliv v reaktsii nyzkotemperaturnoho okysnennia dioksydu sirky kysnem povitria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2(65), pp. 6-17. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132035](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132035) (in Russian).
- 11 Coichev N., Reddy K. B., Van Eldik R. *The synergistic effect of manganese (II) in the sulfite-induced autoxidation of metalions and complexes in aqueous solution*. Atmos. Environ., 1992, vol. 26A, no 13, pp. 2295-2300. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90360-W](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90360-W)
- 12 Weschler C.J., Mandich M. L., Graedel T. E. *Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets*. J. Geophys. Res. Atmos., 1986, vol. 91, no D4, pp. 5189-5204. <https://doi.org/10.1029/JD091iD04p05189>
- 13 Khulbe K.C., Mann R.S. and Manoogian A. *Effect of carbon monoxide and sulphur dioxide on the oxidation state of copper in zeolite*. Zeolites, 1987, vol. 7, no 3, pp. 228-320. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0144-2449(87)90055-8)
- 14 Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V. and Volkova V. *Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas*. Colloids Interfaces, 2019, vol. 3, no 1, pp. 1-8. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
- 15 Kiose T.O. *Vplyv dioksydu sirky na katalitychnu aktyvnist nanesenykh kuprum-paladiievykh kompleksiv v reaktsii nyzkotemperaturnoho okysnennia monooksydu vuhletsu kysnem povitria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1(45), pp. 51-56. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31679](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31679) (in Ukraine)
- 16 Ulrich R. K., Rochelle G.T., Prada R.E. *Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts*. Chem. Eng. Sci., 1986, vol. 41, no 8, pp. 2183-2191. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87134-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87134-2)
- 17 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatory nyzkotemperaturnogo razlozhenija ozona na osnove hloridov 3d-metallov i prirodnih sorbentov*. Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija "Biologija, himija", 2013, vol. 26, no 4, pp. 358-371 (in Russian).
- 18 Golodov V.A., Kashnikova L.V. *Okislenie dioksida seryi v vodnyih rastvorah*. Uspehi himii, 1981, vol. 57, no 11, pp. 1796-1814. (in Russian)
- 19 Reddy K.B., R. Eldik *Kinetics and mechanism of the sulfite-inducen autoxidation of Fe(III) in acidic aqueous solution*. Atmos. Environ., 1992, vol. 26A, no 4, pp. 661-665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-M](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-M)

УДК 541.49+546.814

О. В. Бучко<sup>1</sup>, Е. Э. Марцинко<sup>1</sup>, Е. А. Чебаненко<sup>1</sup>, В. В. Дьяконенко<sup>2</sup>,  
И. И. Сейфуллина<sup>1</sup>, С. В. Шишкина<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

<sup>2</sup>Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов»

Национальной академии наук, пр. Науки 60, 61001, Харьков, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4,  
61072, Харьков, Украина

### ТРИС(ФЕНАНТРОЛИН)ЖЕЛЕЗО(II) БИС(ЦИТРАТО)- СТАННАТ(IV): СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Разработана методика синтеза и получен новый комплекс  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I), где phen – 1,10-фенантролин,  $\text{H}_4\text{Cit}$  – лимонная кислота. Соединение охарактеризовано методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что I представляет собой координационное соединение катион-анионного типа, в котором анионом является  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ , а катионом –  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ . В кристалле соединение  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует слои, параллельные кристаллографической плоскости *bc*.

**Ключевые слова:** олово, сульфат железа(II), лимонная кислота, 1,10-фенантролин, координационные соединения, кристаллическая структура.

Благодаря своим бактерицидным и антиоксидантным свойствам, лимонная кислота способствует ускоренному обновлению клеток кожи, а также улучшает ее эластичность. При приеме внутрь в небольших дозах (например, при употреблении цитрусовых) лимонная кислота активирует цикл Кребса, что способствует ускорению метаболизма [1]. Особый интерес представляют координационные соединения на ее основе.

В ходе систематических исследований нами был синтезирован ряд разнометалльных бис(цитрато)германатов(IV)  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) и бис(цитрато)станнатов(IV)  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) [2], которые обладают различной фармакологической активностью, в том числе противовирусной и антистафилоковой [3].

Следует отметить, что в соответствии с исследованиями последних лет соединения моно-, ди- и триметиллолова(IV) с карбоксилсодержащими лигандами проявляют антиканцерогенную активность по отношению к опухолевым клеткам и другие виды биоактивности [4, 5]. Поэтому синтез и изучение комплексов олова(IV) различного типа на основе лимонной кислоты является перспективным направлением координационной химии в связи с возможностью создания на их основе новых лекарственных средств.

Модификация комплексов введением в их молекулы 1,10-фенантролина позволила получить разнометалльно-разнолигандные координационные соединения германия(IV)  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [6],  $[\text{M}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) [7, 8],  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ,

Mn<sup>2+</sup>) [9]. С оловом получено только соединение состава [Ni(phen)<sub>3</sub>][Sn(HCit)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O [9].

Цель настоящей работы – получение комплекса олова(IV) и железа(II) с лимонной кислотой и 1,10-фенантролином, определение его состава, молекулярной и кристаллической структуры.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза соединения были использованы следующие реактивы фирмы Sigma-Aldrich: SnCl<sub>4</sub> $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O, лимонной кислоты моногидрат (H<sub>4</sub>Cit) и 1,10-фенантролин (phen).

**Синтез I.** Навески SnCl<sub>4</sub> $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O (7.02 г) и H<sub>4</sub>Cit (8.4 г) растворяли при кипячении в 100 мл воды и упаривали при температуре 50° С до объема 50 мл. Затем к полученному раствору прибавляли 10 мл 95%-го этанольного раствора, содержащего 5.56 г FeSO<sub>4</sub> $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O и 10.8 г phen. Через сутки из данного раствора выпал кристаллический осадок красного цвета, из которого были отобраны монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход 65%.

**Элементный анализ.** Содержание углерода, водорода и азота определяли с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, олова и железа – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin–Elmer.

Для C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>16</sub>Sn (I) вычислено (%): C 51.02; H 3.37; Fe 4.96; Sn 10.54; N 7.44; найдено (%): C 50.89; H 3.30; Fe 5.00; Sn 10.19; N 7.32.

ИК спектры поглощения (400–4000 см<sup>–1</sup>) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

ИК-спектр I ( $\nu$ , см<sup>–1</sup>): 3431  $\nu$ (OH), 1708  $\nu$ (C=O), 1668  $\nu_{as}$ (COO<sup>–</sup>), 1589, 1520  $\nu$ (C–C<sub>Ar</sub>), 1429  $\nu_s$ (COO<sup>–</sup>), 1356  $\nu$ (C–N), 1083  $\nu$ (C–O), 1137, 935, 875  $\delta$ (CH), 493  $\nu$ (Sn–O).

**Рентгеноструктурный анализ.** Кристаллы соединения [Fe(phen)<sub>3</sub>][Sn(HCit)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (I) (M = 1129.38 г/моль) моноклинные, пространственная группа P2/c,  $a = 22.799(3)$  Å,  $b = 11.3040(11)$  Å,  $c = 18.5818(19)$  Å,  $\beta = 94.733(10)^\circ$ ,  $V = 4772.5(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 293(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.906$  мм<sup>–1</sup>,  $D_{\text{выч}} = 1.572$  г/см<sup>3</sup>. Измерено 36749 отражений, 9369 независимых ( $R_{\text{int}} = 0.211$ ). Окончательные значения  $R_1 = 0.1125$  (для 4461 отражений с интенсивностью  $I > 2\sigma(I)$ ) и  $wR_2 = 0.2464$  (для всех отражений),  $S = 1.047$ .

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для структуры I измерены на дифрактометре «Xcalibur-3» (MoK $\alpha$  излучение ( $\lambda = 0.71073$ ), CCD-детектор, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование).

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL [10, 11]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели “наездника” с  $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экв}}$  неводородного атома, связанного с данным водородным ( $n=1.5$  для молекул воды и  $n=1.2$  для остальных атомов водорода). Структуры уточнены по F<sup>2</sup> полныматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 1957540).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных элементного анализа в комплексе **I** реализуется мольное соотношение Sn : цитрат : Fe : phen = 1:2:1:3.

При анализе ИК-спектра **I** отнесение полос поглощения проводили в соответствии с данными, полученными для других комплексов германия и олова с лимонной кислотой [2, 3, 6-9], а также с литературными данными для карбоксилатных комплексов различных металлов [12].

О наличии вакантной карбоксильной группы –COOH в молекуле **I** свидетельствует имеющаяся в его ИК-спектре полоса  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1708 \text{ см}^{-1}$ . По сравнению с ИК-спектром лимонной кислоты, в спектре **I** отмечено появление полос карбоксилатных групп  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алколятного типа в области  $1083 \text{ см}^{-1}$ , а также валентных колебаний связи Sn–O.

Наличие в спектре полос, характерных для ароматических молекул [13] в диапазоне  $1300\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  (скелетные валентные колебания связи C–C ароматического кольца),  $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  и  $700\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$  (плоскостные и неплоскостные деформационные колебания связи C–H) подтверждает присутствие 1,10-фенантролина в составе комплекса **I**.

По данным РСА **I** представляет собой комплексное соединение катион-анионного типа  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором в качестве аниона выступает  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ , а катиона –  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ . Катионы в структуре находятся в частном положении на оси симметрии 2 порядка. В кристалле комплекс **I** существует в виде кристаллогидрата состава 1:2.

Строение комплексного аниона  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  аналогично описанному ранее как для бис(цитрато)станнатов, так и для бис(цитрато)германатов [2, 3, 6-9]. Координационный полиэдр олова(IV) представляет собой искаженный октаэдр, образованный тремя парами атомов кислорода двух тридендантно-хелатных лигандов  $\text{HCit}^{3-}$ . В свою очередь, эти атомы кислорода можно разделить на 3 типа: гидроксильные (атомы O3 и O10),  $\alpha$ -карбоксилатные (атомы O1 и O8) и  $\beta$ -карбоксилатные (атомы O4 и O11) (рис. 1).

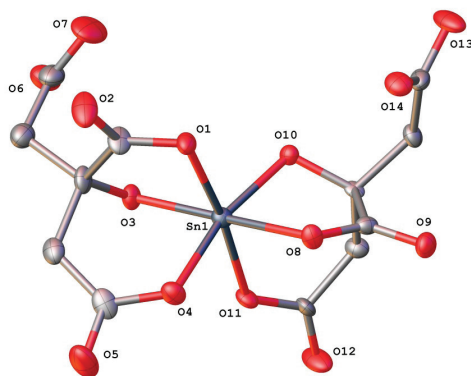


Рис. 1. Молекулярная структура аниона  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  в **I**

Fig. 1. Molecular structure of the  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  anion in **I**

Как уже отмечалось ранее в [2, 8], длины связей Sn-O для всех трех типов кислорода неэквивалентны: длины связей Sn-O для гидроксильных атомов кислорода заметно короче, чем для карбоксилатных (табл. 1). Значения длин связей Sn-O в координационном полиэдре изменяются в интервале  $1.966(7) \div 2.073(8) \text{ \AA}$ , а валентных углов O-Sn-O  $80.8(3) \div 98.2(3)^\circ$ .

В катионах атомы Fe координируют три молекулы 1,10-фенантролина. В одном из катионов наблюдается разупорядочение одной молекулы phen по двум положениям с одинаковой заселенностью. Для упрощения дальнейшей интерпретации результатов мы разделили катионы на 2 типа – катион типа А (без разупорядочения молекул phen, рис. 2а) и типа Б (с разупорядочением молекул phen, рис. 2б). Координационный полиэдр атома Fe в катионах обоих типов представляет собой искаженный октаэдр. Значения длин связей Fe-N изменяются в пределах  $1.970(2) \div 1.987(6) \text{ \AA}$ , а валентных углов N-Fe-N варьируется в пределах  $81.8(4) \div 94.8(3)^\circ$  (табл. 1).

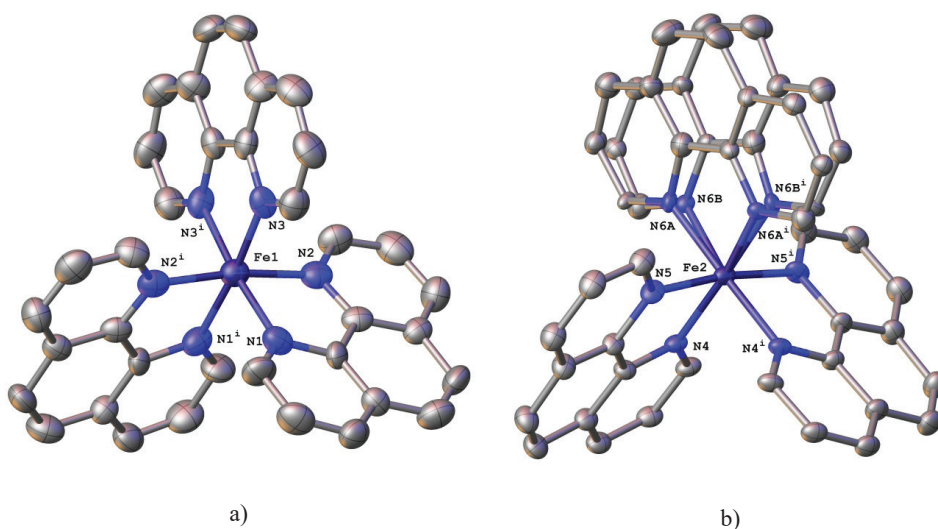


Рис. 2. Молекулярная структура катионов типа А (а) и типа Б (б)

Fig. 2. Molecular structure of cations of type A(a) and Б (b)

Кристаллическое строение соединения  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) подобно ранее описанному в [8]. В кристалле анионы, катионы, а также молекулы воды образуют чередующиеся слои, параллельные кристаллографической плоскости *bc* (рис. 3). Слои можно разделить на три типа: 1) слои, содержащие только анионы и молекулы воды, связанные межмолекулярными водородными связями (табл. 2); 2) слои, содержащие катионы типа А; 3) слои, содержащие разупорядоченные катионы типа Б.

Таблица 1  
Некоторые длины связей (Å) и валентные углы (град) в структуре I  
(операции симметрии: (i)  $-x, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+1/2$ )

Table 1

Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in structure I  
(symmetry operations: (i)  $-x, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+1/2$ )

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Sn1–O8	2.073 (7)	Fe2–N4 <sup>i</sup>	1.987 (11)
Sn1–O3	1.966 (7)	Fe2–N4	1.987 (6)
Sn1–O11	2.073 (8)	Fe2–N5 <sup>i</sup>	1.987 (6)
Sn1–O10	2.005 (6)	Fe2–N5	1.987 (6)
Sn1–O1	2.071 (8)	Fe2–N6B	1.971 (2)
Sn1–O4	2.066 (8)	Fe2–N6B <sup>i</sup>	1.971 (2)
Fe1–N1	1.979 (9)	Fe2–N6A	1.970 (2)
Fe1–N3	1.968 (8)	Fe2–N6A <sup>i</sup>	1.970 (2)
Fe1–N2	1.976 (8)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O8–Sn1–O11	91.2 (3)	N3–Fe1–N2 <sup>ii</sup>	93.0 (3)
O3–Sn1–O11	93.8 (3)	N3 <sup>ii</sup> –Fe1–N2	93.0 (3)
O3–Sn1–O10	103.1 (3)	N3 <sup>ii</sup> –Fe1–N2 <sup>ii</sup>	92.8 (3)
O3–Sn1–O1	82.7 (3)	N2–Fe1–N1	81.8 (4)
O3–Sn1–O4	89.5 (3)	N4–Fe2–N4 <sup>i</sup>	88.3 (6)
O10–Sn1–O8	80.8 (3)	N4 <sup>i</sup> –Fe2–N5	93.1 (6)
O10–Sn1–O11	88.2 (3)	N4–Fe2–N5	81.4 (3)
O10–Sn1–O1	98.2 (3)	N4 <sup>i</sup> –Fe2–N5 <sup>i</sup>	81.4 (6)
O1–Sn1–O8	92.1 (3)	N4–Fe2–N5 <sup>i</sup>	93.1 (3)
O4–Sn1–O8	87.0 (3)	N6B–Fe2–N4	92.6 (5)
O4–Sn1–O11	87.4 (3)	N6B <sup>i</sup> –Fe2–N5	85.9 (5)
O4–Sn1–O1	86.8 (3)	N6B–Fe2–N5	99.5 (5)
N3–Fe1–N1	94.8 (3)	N6A <sup>i</sup> –Fe2–N4 <sup>i</sup>	95.4 (7)
N3 <sup>ii</sup> –Fe1–N1 <sup>ii</sup>	94.8 (3)	N6A–Fe2–N4	95.4 (5)
N3–Fe1–N3 <sup>ii</sup>	82.7 (5)	N6A–Fe2–N5	84.3 (5)
N3–Fe1–N2	92.8 (3)	N6A–Fe2–N5 <sup>i</sup>	101.5 (5)
N6A–Fe2–N6B <sup>i</sup>	83.0 (5)		

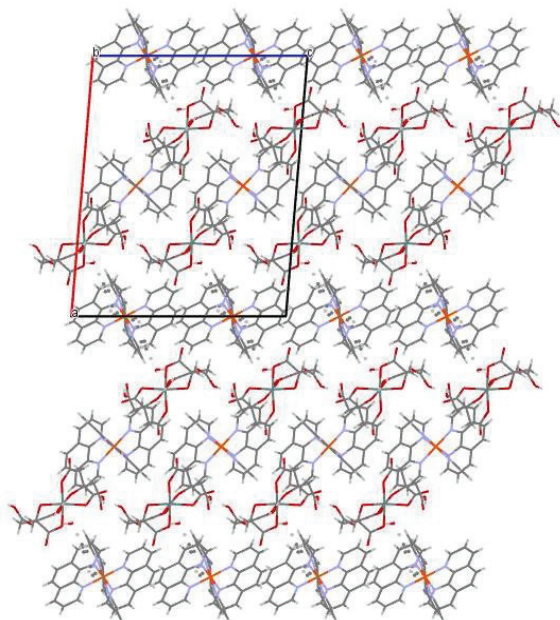


Рис. 3. Кристаллическая упаковка  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I), вид вдоль кристаллографической оси b

Fig. 3. The crystal packing of  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I). view along the b crystallographic axis

Таблица 2  
Геометрические характеристики водородных связей в структуре I  
(операция симметрии (i)  $x, -y+2, z+1/2$ )

Table 2  
The hydrogen bonds geometrical characteristics for structure I  
(symmetry operation (i)  $x, -y+2, z+1/2$ )

$D-H \cdots A$	$H \cdots A / \text{\AA}$	$D \cdots A / \text{\AA}$	$D-H \cdots A / \text{град.}$
$\text{O6-H6} \cdots \text{O9}^i$ 1.86		2.627 (13)	150
$\text{O15-H15A} \cdots \text{O16}$	2.07	2.849 (14)	152
$\text{O16-H16A} \cdots \text{O10}$	2.05	2.805 (12)	147



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koenigsberger L., Koenigsberger E., May P.M., Hefter G.T. Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma // J. Inorg. Biochem. – 2000. – Vol. 78, N 3. – P. 175-184. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00222-6](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00222-6)
2. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. The Conditions of formation of heterometallic complexes in the  $\text{GeCl}_4$  ( $\text{SnCl}_4$ )–citric acid– $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  systems. The crystal and molecular structures of  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) and  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 58, N 5. – P. 515-522. <https://doi.org/10.1134/S003602361305015X>
3. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
4. Pellerito L., Nagy L. Organotin(IV)<sup>n+</sup> complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects // Coord. Chem. Rev. – 2002. – Vol. 224, N 1-2. – P. 111-150. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00399-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00399-X)
5. Zhang Y.Y., Zhang R.F., Zhang S.L., Cheng S., Li Q.L., Ma C.L. Syntheses, structures and anti-tumor activity of four new organotin(IV) carboxylates based on 2-thienylselenoacetic acid // Dalton Trans. – 2016. – Vol. 45, N 20. – P. 8412-8421. <https://doi.org/10.1039/c6dt00532b>
6. 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:  $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{Cit}$  = citric acid, phen = 1,10-phenanthroline) // Rus. J. Coord. Chem. – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 505-511. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
7. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations:  $(\text{Hphen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{H}_4\text{Cit}$  is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // J. Struct. Chem. – 2017. – Vol. 58, N 3. – P. 532-538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
8. 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 // Chem. J. Moldova. – 2018. – Vol. 13, N 2. – P. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
9. Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Сейфуллина И.И., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Модификация бис(цитрато)германатов с гексааквационами кобальта(II) и марганца(II) 1,10-фенатролином // Вопросы химии и хим. технологии. – 2018. – № 6(121). – С. 49-55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>
10. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. C. – 2015. – Vol. 71, N 1. – P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
11. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A. – 2015. – Vol. 71, N 1. – P. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
13. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54с.

Стаття надійшла до редакції 06.09.2019



О. В. Бучко<sup>1</sup>, О. Е. Марцинко<sup>1</sup>, О. А. Чебаненко<sup>1</sup>, В. В. Дьяконенко<sup>2</sup>,

І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>, С. В. Шишкіна<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

<sup>2</sup>Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,  
пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна

<sup>3</sup>Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61072,  
Харків, Україна

### ТРИС(ФЕНАНТРОЛІН)ЗАЛІЗО(II) БІС(ЦИТРАТО)- СТАННАТ(IV): СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНА ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Розроблена методика синтезу та отримано новий комплекс  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I), де phen – 1,10-фенантролін,  $\text{H}_4\text{Cit}$  – лимонна кислота. За даними елементно-го аналізу в комплексі I реалізується мольне співвідношення Sn : цитрат : Fe : phen = 1:2:1:3. Про наявність вакантної карбоксильної групи –COOH в молекулі I свідчить смуга  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1708 \text{ cm}^{-1}$  в його ІЧ-спектрі. В порівнянні зі спектром лимонної кислоти, в спектрі I відзначено появу смуг  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типу в області  $1083 \text{ cm}^{-1}$  і валентних коливань зв'язку Sn–O. Наявність смуг, характерних для ароматичних молекул в діапазоні  $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  і  $700\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  підтверджує присутність 1,10-фенантроліну в складі комплексу I. В результаті РСА встановлено, що I являє собою координаційну сполуку катіон-аніонного типу з катіоном  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  і аніоном  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ . Координаційний поліедр Sn(IV) в комплексному аніоні – викривлений октаедр, утворений трьома парами атомів Оксигену двох тридендантно-хелатних лігандів  $\text{HCit}^{3-}$ . В катіонах атоми Феруму координуються трьома молекулами phen. В одному з катіонів спостерігається разупорядкування одної молекули phen по двом положенням з однаковою заселеністю, в сполуці виділені катіони типу А (без разупорядкування молекул phen) і типу Б (з разупорядкуванням молекул phen). Координаційний поліедр Fe(II) в катіонах обох типів являє собою викривлений октаедр. В кристалі аніони, катіони, а також молекули води утворюють шари, що чергуються, паралельні кристалографічні площини bc. Шари можна розділити на три типи: шари, що містять тільки аніони і молекули води, пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками; шари, що містять катіони типу А і шари, що містять разупорядковані катіони типу Б.

**Ключові слова:** Станум, ферум(II) сульфат, лимонна кислота, 1,10-фенантролін, координаційні сполуки, кристалічна структура.

O. V. Buchko<sup>1</sup>, E. E. Martsinko<sup>1</sup>, E. A. Chebanenko<sup>1</sup>, V. V. Dyakonenko<sup>2</sup>,  
I. I. Seifullina<sup>1</sup>, S. V. Shishkina<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry  
and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine,  
Nauki Ave 60, Kharkiv, 61001, Ukraine

<sup>3</sup>V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv 61077, Ukraine

## TRIS(PHENANTHROLINE)IRON(II) BIS(CITRATO) STANNATE(IV): SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE

A synthesis technique was developed and a new complex  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**I**) (phen is 1,10-phenanthroline and  $\text{H}_4\text{Cit}$  is citric acid) was obtained. Based on the data of elemental analysis, the molar ratio Sn: citrate: Fe: phen = 1:2:1:3 is realized in complex **I**. The presence of a vacant carboxyl group  $-\text{COOH}$  in molecule **I** is confirmed with the band in the IR-spectra  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1708 \text{ cm}^{-1}$ . Unlike the IR-spectrum of citric acid,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  bands of the alcoholate type in the region of  $1083 \text{ cm}^{-1}$  and stretching vibrations of the Sn–O bond appear in the IR-spectrum of **I**. The presence of the stretching vibrations in the range of  $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  and  $700\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ , which is specific for an aromatic molecules, confirms the presence of 1,10-phenanthroline in **I**. X-Ray analysis showed that **I** is a coordination compound of the cation-anionic type with the  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  as cation and the  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  as anion. The coordination polyhedron of Sn(IV) in the complex anion is a distorted octahedron formed by three pairs of oxygen atoms of two tridentate chelating ligands  $\text{HCit}^{3-}$ . In cations, Fe atoms are coordinated by three phen molecules. In one of the cations, one phen molecule is disordered in two positions with the same occupation. This leads to the formation of two types of cation: A (without disordering of phen molecules) and B (with disordering of phen molecules). The coordination polyhedron of Fe(II) in both types is a distorted octahedron. Anions, cations, and also water molecules form alternating layers parallel to the crystallographic plane  $bc$ . Layers can be divided into three types: layers, which contain only anions and water molecules connected with intermolecular hydrogen bonds; and ones which contain only type A cations or only type B cations.

**Key words:** tin, iron(II) sulfate, citric acid, 1,10-phenanthroline, coordination compounds, crystal structure.

## REFERENCES

1. Koenigsberger L., Koenigsberger E., May P.M., Hefter G.T. *Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma*. J. Inorg. Biochem., 2000, vol. 78, no 3, pp. 175-184. [https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(99\)00222-6](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(99)00222-6)
2. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *The Conditions of formation of heterometallic complexes in the  $\text{GeCl}_4$  ( $\text{SnCl}_4$ )–citric acid– $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  systems. The crystal and molecular structures of  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) and  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ )*. Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 5, pp. 515-522. <https://doi.org/10.1134/S003602361305015X>
3. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyye soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
4. Pellerito L., Nagy L. *Organotin(IV)<sup>n+</sup> complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects*. Coord. Chem. Rev., 2002, vol. 224, no 1-2, pp. 111-150. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00399-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00399-X)
5. Zhang Y.Y., Zhang R.F., Zhang S.L., Cheng S., Li Q.L., Ma C.L. *Syntheses, structures and anti-tumor activity of four new organotin(IV) carboxylates based on 2-thienylselenoacetic acid*. Dalton Trans., 2016, vol. 45, no 20, pp. 8412-8421. <https://doi.org/10.1039/c6dt00532b>

6. 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)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, [Fe(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (H<sub>3</sub>Cit = citric acid, phen = 1,10-phenanthroline)*. Rus. J. Coord. Chem., 2017, vol. 43, no 8, pp. 505-511. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
7. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations: (Hphen)<sub>3</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], [CuCl(phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, where H<sub>3</sub>Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 532-538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
8. 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, no 2, pp. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
9. Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Seyfullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Modifikatsiya bis(tsitrato)germanatov s geksaakvakationami kobalta(II) i margantsa(II) 1,10-fenatrolinom*. Voprosy himii i him. tehnologi., 2018, no 6(121), pp. 49-55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>
10. Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Cryst. C., 2015, vol. 71, no 1, pp. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
11. Sheldrick G.M. *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Cryst. A., 2015, vol. 71, no 1, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85p. (in Russian)
13. Tarasevich B.N. *IK spektry i osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54p. (in Russian)

УДК 543.48:543.63:543.06

**М. Є. Блажеєвський<sup>1</sup>, Л. О. Дубенська<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Національний фармацевтичний університет,  
вул. Пушкінська, 53, м. Харків, 61002; email: blazejowski@ukr.net<sup>2</sup>Львівський національний університет  
вул. Кирила та Мефодія, 6, м. Львів, 79005

### **ЗАСТОСУВАННЯ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ ЗА ДОПОМОГОЮ ПЕРОКСОКИСЛОТНОГО ОКИСНЕННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОХІДНИХ ФЕНТІАЗИНУ МЕТОДОМ НЕПРЯМОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ (ОГЛЯД)**

У даній роботі оглянуто сучасний стан застосування методу УФ-ВИД спектроскопії у фармацевтичному аналізі похідних фентіазину. Розглянуто особливості визначення лікарських речовин у різних препаратах і проблеми, які пов'язані з використанням хімічних реакцій перед спектрофотометричними вимірюваннями. Наведено огляд методів спектрофотометричного визначення основних сімейств лікарських препаратів похідних фентіазину, а основну увагу сфокусовано на досягненнях останнього десятиліття. На прикладі піперидинових та піперазинових похідних фентіазину показані переваги застосування Оксон у та дипероксидикарбонових кислот як дериватизаційних реагентів для добування сульфоксидів відповідних фентіазинів для здійснення вибіркового та високочутливого кількісного визначення їх у лікарських препаратах методом непрямой спектрофотометрії.

**Ключові слова:** дериватизація, Оксон, дипероксидикарбонові кислоти, спектрофотометрія, похідні фентіазину.

Відомо, що найбільш доступним методом для застосування у фармацевтичному аналізі є абсорбційна оптична спектрофотометрія (АОС) та її різноманітні модифікації. АОС включена у ДФ України, у Міжнародну фармакопею та національні фармакопеї багатьох країн, а також інші нормативні документи – фармакопейні статті, що є державними стандартами. Традиційно АОС поділяють на групи методів для дослідження в ультрафіолетовому (УФ від 190 до 400 нм), видимому (ВИД) (від 400 до 700 нм) та інфрачервоному (ІЧ) від 700 нм до 1 мм діапазонах [1-3]. Зазвичай в АОС вимірюється показник поглинання або оптична густина, які відповідно до закону Бера [4] пропорційні концентрації, що дозволяє визначити вміст речовини в розчинах невідомої концентрації. Тому одним з перших прикладних напрямків АОС у фармації стало визначення концентрації компонентів в рідких сумішах і розчинах лікарських речовин [5-6].

Поява останнім часом цифрових напівавтоматичних спектрофотометрів, значно спростили реєстрацію спектрів світлопоглинання, розширила коло аналітичних фармацевтичних задач, що вирішуються із залученням АОС. У теперішній час спектрофотометричні методи визначення концентрацій розчинів чистих речовин (субстанцій), синтетичних лікарських препаратів (сполук з хромоформними групами) досить добре розроблені. Тут досягнуті відомі успіхи: визначені спектральні характеристики речовин, аналітичні смуги поглинання, методи АОС стали рутинними у фармацевтичній лабораторії [2]. Наприклад, у пігулках та розчині для ін'єкцій Левомепромазину малеату згідно фармакопеї Великобританії

вміст діючої речовини визначають методом прямої спектрофотометрії за власним поглинанням світла (характерна К-смуга спряженої системи фентіазинового кільця в УФ-ділянці спектра) при 254 нм у середовищі метанолу або у воді (Левомепромазину гідрохлорид) за уособленою смугою при 302 нм відповідно; а у розчинах для ін'єкцій з аскорбіновою кислотою та метабісульфітом чи монотіогліцеролом згідно Національного формуляру Фармакопеї США вміст діючої речовини визначають методом обернено-фазової ВЕРХ зі спектрофотометричним детектуванням (USP 39). У науковій літературі описані методики кількісного визначення похідних фентіазину у вигляді проміжного продукту окиснення катіон-радикалу фентіазонію [7].

Важливою проблемою фармації є контроль якості, стандартизація, а також виявлення фальсифікації ліків [8]. Останнім часом проблеми забезпечення якості лікарських засобів (ЛЗ) на міжнародному, регіональному та національному рівнях набули особливого значення. Сучасні вимоги до якості ліків характеризуються тенденцією до отримання нових або додаткових об'єктивних даних про властивості і хімічні перетворення лікарських речовин. Методики з'ясування автентичності (тотожності) субстанцій та препаратів, похідних фентіазину, що належать до списку життєво необхідних ЛЗ, із застосуванням якісних реакцій, методів ТШХ, а також УФ-та ІЧ-спектроскопії, можуть бути використані для виявлення фальсифікованих ЛЗ. Таке поєднання дозволяє з достатнім ступенем достовірності підтвердити автентичність або довести відсутність в ЛЗ діючої речовини, зазначеної на упаковці. З цією метою були розроблені методики аналізу ЛЗ похідних фентіазину, що дозволяють виявляти фальсифіковані лікарські препарати [9].

Останнім часом набула поширення так звана «похідна» спектрофотометрія (ПСФМ), заснована на використанні похідних різних порядків від спектральної кривої. Похідні спектри корисні там, де їх якісна та кількісна оцінка звичайними прийомами ускладнена. Виявляється, що навіть невелике порушення монотонності вихідної кривої чітко фіксується її похідними, тому більш точно визначаються положення максимумів і мінімумів, сходинок і перегинів, поліпшується роздільна здатність спектрів, знижується або усувається, що особливо важливо для фармації, вплив фону або розчинника [1]. Так, згідно рекомендованого Фармакопеєю методу для спектрофотометричного визначення Перфеназину у пігулках здійснюють запис другої похідної ультрафіолетового спектру поглинання в інтервалі від 210 до 290 нм розчинів препарату [10]. Вимірюють висоту від піку при 265 нм до впадини при 255 нм.

Не менш перспективним до вирішення проблеми підвищення вибіркової та чутливості визначення є підхід, котрий заснований на визначенні активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) у вигляді деривату – функціонального похідного, добутого за допомогою певного аналітичного реагента. Хімічному перетворенню піддається функціональна група, котра входить до складу молекули активної речовини і не входить до складу молекул допоміжних речовин (наповнювача), а відтак досягається вибіковість визначення власне АФІ. Правильність такого визначення вища, ніж у зазвичай використовуваних методах, тому що відсутня необхідність проведення хроматографічного розділення чи екстракції активного компонента, а також калібрування за відповідним стандартом. Необхідно лише

за певних оптимальних умов обробити розчин препарату реагентом, переводячи його активну речовину у відповідну сполуку, котра матиме кращі спектральні характеристики, більш сприятливі для здійснення визначення методом спектрофотометрії [11]. Так, здійснювати кількісне визначення похідних фентіазину можна за їх продуктами окиснення – відповідними сульфоксидами. Молярний коефіцієнт світлопоглинання смуги новоутвореного продукту на ділянці спектра в інтервалі 300-360 нм, вищий ніж такої смуги солевої форми неокисненого похідного фентіазину. До того ж у результаті окиснення спостерігається батохромний зсув смуги поглинання детектованого продукту, що додатково забезпечує підвищення вибірконості аналізу. Аналізуючи наведені літературні дані, можна дійти до таких висновків: у фармацевтичному спектрофотометричному аналізі до теперішнього часу сформувалося декілька головних прикладних напрямків.

Перший: кількісне визначення концентрації органічних речовин, що містять хромофорні групи (визначення за власним поглинанням). У дослідницькій фармацевтичній практиці завдяки високій точності, порівняно малої трудомісткості, швидкості, майже без витрат додаткових реактивів, спектрофотометрія приваблює як експрес-метод.

Другий: вирішення питань контролю якості та стандартизації лікарських препаратів з використанням АОС. Цей напрямок технічно пов'язаний з першим, і розрізняються вони лише за програмними цілями використання спектрофотометричної інформації, тому поділ напрямків слід вважати умовним.

Третій напрям зводиться до опрацювання та вдосконалення прийомів обробки спектральних кривих, вилучення з них більш повної інформації про властивості речовин. Стандартні та нестандартні параметри спектральних кривих: максимуми, точки перегину, сходинки, їх крутизна і ширина смуг поглинання в своїй сукупності складають так званий, «спектрофотометричний паспорт/профіль», який відображає індивідуальні особливості аналітів та дозволяє виявляти найтонші відмінності речовин й ідентифікувати їх. Все це разом узятє розширює інформаційні можливості АОС. Підсумовуючи, слід зауважити, що методи «похідної» спектрофотометрії ще недостатньо використовуються у фармації, хоча в силу своєї прецизійності досить-таки перспективні у порівнянні зі звичайною АОС. До того ж математичне забезпечення сучасною цифровою спектрофотометричною апаратурою дозволяє обчислювати похідні першого і вищих порядків від емпіричних спектральних кривих.

Таким чином, безумовно актуальними убачаються дослідження, спрямовані на розширення можливостей методу дериватизаційної (непрямої) спектрофотометрії з використанням нових аналітичних реакцій (четвертий напрям), які б дозволяли відносно легко та швидко добувати нові форми аналітів, придатних для аналітичних визначень. Останній у дослідницькій фармацевтичній практиці, завдяки достатньо високій точності, порівняно малої трудомісткості, швидкості, є привабливий як експрес-метод. Загальна формула похідних фентіазину наведена на рис. 1 та табл. 1.

Препарати фентіазину у теперішній час продукують у різних лікарських формах як індивідуальних, так і в комбінації з одним або більше іншими лікарськими засобами.

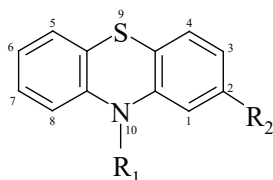


Рис. 1. Загальна формула похідних фентіазину.

Fig. 1. The general formula of phenothiazine derivatives.

Серед методів, які використовуються для аналізу фентіазинових похідних у фармацевтичних препаратах, позиціоновані головним чином хроматографічні, УФ- та ВИД- спектрофотометричні процедури. Прості спектрофотометричні методи, що використовуються, наприклад, Британською Фармакопесю, зазвичай включають екстракцію або сильне розбавлення розчину препарату з подальшим вимірюванням світлопоглинання в УФ-ділянці спектра.

Таблиця 1

Хімічна будова 2- та/або10-дизаміщених похідних фентіазину

Table 1

Structure of 2- and/or 10-disubstituted fentiazine derivatives

Лікарська речовина	Замісники		Символ
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
Хлорпромазин	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-Cl	CPH
Левомепромазин	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	LMPH
Прометазин	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	PMH
Перфеназин	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-Cl	EPH
Тіоридазин	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> )	-SCH <sub>3</sub>	TRDH
Трифтазин	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>	TFP
Етализин	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-NHC(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ET
Прохлорперазин	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-Cl	PCP
Периціазин (Неулептил)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH	-CN	PRC



Ці процедури не мають специфічності і піддаються негативному впливу інших поглинаючих в ультрафіолеті лікарських засобів чи барвників і ароматизаторів або продуктів окиснення фенотіазинових препаратів. З метою поліпшення аналітичних властивостей цього спектрофотометричного методу як окисдаційні реагенти були запропоновані довголанцюгові аліфатичні динадкислоти, а також Оксон – потрійна калійна сіль кислоти Каро. Було виявлено, що дипероксіадипінова кислота в кислому середовищі швидко та кількісно окиснює фентіазини з утворенням відповідних сульфоксидів фентіазинів. Запропоновані методи характеризуються простотою, чутливістю і хорошою точністю. Визначення фентіазинів спектрофотометричним методом є кращим перед іншими традиційними методами, оскільки вони є швидшими і точнішими (значення RSD в діапазоні від 0,6 до 2,5%) [12]. Природа продуктів, що утворюються при взаємодії похідних фентіазину з окисдаційним реагентом в умовах аналізу, підтверджувалася шляхом порівняння значень величин  $R_f$  не менше як у двох системах розчинників, а також порівнянням ультрафіолетових спектрів поглинання з такими розчинів зразків автентичних сульфоксидів.

Описано також новий метод для швидкого визначення похідних фентіазину у фармацевтичних препаратах. Препарати визначали методом різницевої спектрофотометрії, заснованої на абсорбції похідного сульфоксиду препарату по відношенню до абсорбції розчину неокисненого препарату. Сульфоксидне похідне утворюється швидко і кількісно за кімнатної температури шляхом додавання розчину калій пероксомоносульфату (у вигляді стійкого Оксону). Різниця абсорбції розчину пропорційна концентрації фентіазинового препарату в препараті і є специфічним для препарату в присутності барвників і ароматизаторів, а також більшості інших складників препаратів [13-21], а відносно стандартне відхилення близьке до 3%. Оптичні характеристики та аналітичні параметри аналітичних форм фентіазинових препаратів узагальнені в табл. 2.

Описані методики визначення методом непрямої різницевої спектрофотометрії таких фентіазинових препаратів як Прохлорперазин (син. Веринекс) (з використанням Оксону як окисника) [17] та Периціазин [19] (син. Неулептил), а також Тизерцин та Етаперазин (з використанням дипероксіазелаїнової кислоти як окисника) [18, 20] у різних комерційних препаратах. Аналіз може бути виконаний швидко, подібно до прямого спектрофотометричного визначення, і він достатньо специфічний. Метод полягає в окисненні препарату в аликвоті розчину дипероксикислотою чи оксоном з утворенням відповідного сульфоксидного похідного фентіазину (рис. 2) та вимірюванні абсорбції розчину в області 320-350 нм з використанням розчину реагента тієї ж концентрації в компенсаційному розчині. Отримана різниця абсорбції пропорційна концентрації нативного похідного фенотіазину у лікарському засобі, а на її величину не впливає присутність допоміжних речовин, продуктів розкладення або наявність інших препаратів.



Таблиця 2

Оптичні характеристики та аналітичні параметри  
для визначення фентіазинових препаратів

Table 2

Optical characteristics and analytical parameters  
for the determination of fentiazine preparations

Характеристики	Хлорпромазин (CPH)	Прометазин (PMH)	Левомепромазин (LMPH)	Етаперазин (EPH)	Ридазин (TRDH)
$\lambda_{\max}$ , нм	341-342	335-337	332-333	341-342	349-350
$\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$ (л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	5350±300	5300±100	6090±300	5300±300	4950±400
Інтервал виконання закону Бера, 10 <sup>-5</sup> М	0,35 – 11	0,2–11	0,6 – 14	0,4–10	0,9–15
LOQ, М	3,5·10 <sup>-6</sup>	1,6·10 <sup>-6</sup>	5,7·10 <sup>-6</sup>	4,2·10 <sup>-6</sup>	8,6·10 <sup>-6</sup>
Коефіцієнт регресії* (r)	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Нахил (b±Δb), л·моль <sup>-1</sup>	5350±291	5293±111	6088±297	5304±290	4952±423
Вільний член (a±Δa)	-0,00005±0,02	-0,001±0,0075	-0,02±0,03	0,01±0,02	0,02±0,04
Дисперсія (S <sup>2</sup> ) (n=5-7; P=0,95)	1,9·10 <sup>3</sup>	2,2·10 <sup>3</sup>	3,25·10 <sup>3</sup>	2,0·10 <sup>3</sup>	1,1·10 <sup>3</sup>

\*A = b·c+a, де «A» оптична густина, «с» – концентрація, М

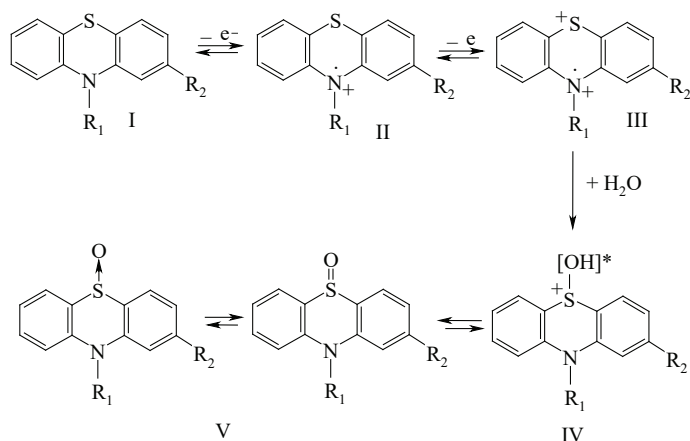


Рис. 2. Схема процесу окиснення похідних фентіазину

Fig. 2. Scheme of the process of phenothiazine derivatives oxidation

Об'єктом випробувань була готова лікарська форма відомого препарату – ВЕРТИНЕКС (Прохлорперазину maleату чи метеразину) пігулки, по 5 мг № 100, виробництва Кусум Телтхкер Пвт. Лтд. (Раджастан, Індія), номер серії VE7003. Згідно з Сертифікатом якості A.R. № FG/1054/17 вміст препарату становив 4,92 мг до однієї пігулки (98,40%) (допуски не менше 95,0 та не більше 105,0 % до однієї пігулки прохлорперазину maleату в перерахунку на основу Прохлорперазину).

Схема процесу окиснення Прохлорперазину у відповідний сульфоксид має вигляд (рис. 3).

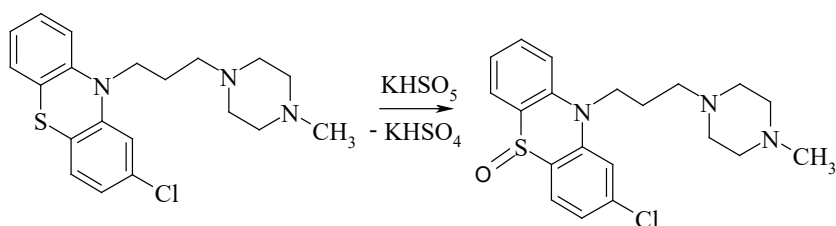


Рис. 3. Схема реакції окиснення Прохлорперазину калій гідрогенперокисомосульфатом до S-оксиду Прохлорперазину

Fig. 3. Scheme of the oxidation reaction of Prochlorperazine potassium with hydrogen peroquimonosulfate to Prochlorperazine S-oxide

Концентраційна залежність продукту окиснення зберігає лінійний характер в інтервалі концентрацій від 4 до 40 мкг/мл. У табл. 3 наведені результати визначення Прохлорперазину maleату в пігулках по 5 мг, отримані новоопрацьованим спектрофотометричним методом. Відносне стандартне відхилення не перевищує  $\pm 1,34$  %. Одержані результати добре узгоджуються із даними визначення досліджуваного похідного фентіазину рекомендованим фармакопейним методом рідинної хроматографії ( $\delta = +0,57$  %).

Визначення Прохлорперазину maleату у пігулках по 5 мг за відповідним сульфоксидом, добутих за допомогою калій гідрогенперокисомосульфатом більш чутливе, швидше і менш трудомістке у порівнянні до методик, які ґрунтуються на утворенні вільних радикалів фентіазонію (див. вище), а також простіше за хроматографічну методику, рекомендовану фармакопесю USP 39. Особливістю новоопрацьованої методики, що вигідно відрізняє її від відомих, є можливість здійснення контролю однорідності дозування препаратів Прохлорперазину без застосування додаткових операцій розділення. Межа кількісного визначення (LOQ) становить 1,67 мкг/мл [17].

Також досліджено готову лікарську форму відомого препарату – Етаперазин пігулки, вкриті оболонкою по 10 мг № 50, виробництва АТ «Татхимфармпрепараты» (Казань, Росія), номер серії 10218. Згідно з Паспортом № 458 вміст препарату становив 0,092 г до однієї пігулки (допуски не менше 0,0085 та не більше 0,0115 г до однієї пігулки, тобто 85-115%) [18].

Таблиця 3

## Результати кількісного визначення Прохлорперазину малеату

Table 3

## Results of the quantitative determination of Prochlorperazine maleate

Взято для аналізу	Знайдений вміст Прохлорперазину основи	Метрологічні характеристики
	мг/табл.	P=0,95
0,3000 г порошку табл. Вертинекс®, Кусум Телтхкер Пвт. Лтд. (Раджастан, Індія), номер серії VE7003.	4,90	$\bar{x} = 4,95$
	4,88	$S = 0,0661$
	4,95	$\Delta\bar{x} = 0,0822$
	5,05	$RSD = 1,34 \%$
	4,96	$\varepsilon = 1,66 \%$
		$\delta^* = +0,57 \%$

\*Розрахунок здійснений за даними середнього вмісту, знайденого за методикою USP 39 (4,92 мг/табл – 98,40±5%).

Нами запропоновано кількісне визначення Етаперазину здійснювати методом непрямої спектрофотометрії у вигляді відповідного сульфоксиду, добутого за допомогою дипероксіязелаїнової кислоти як аналітичного реагента-окисника. Схема окиснення Етаперазину дипероксіязелаїновою кислотою в кислому середовищі наведена на рис. 4.

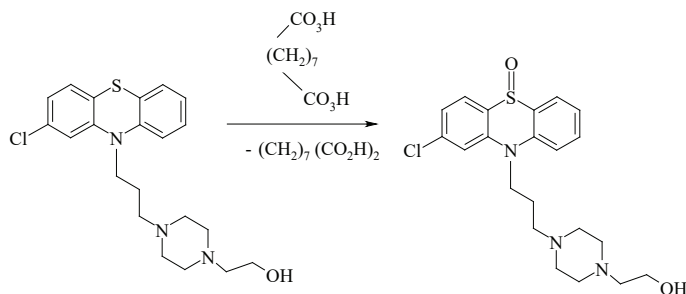


Рис. 4. Схема окиснення Етаперазину дипероксіязелаїновою кислотою в кислому середовищі

Fig. 4. Scheme of oxidation of Etaperazine with diperoxyazelaic acid in acidic medium

Лінійна залежність світлопоглинання спостерігається в інтервалі концентрацій аналіту від 1 до 40 мкг до одного мл кінцевого об'єму ( $A=0,0136 C - 0,002$ ,  $r=0,999$ ), де  $C$  – концентрація у мкг/мл. При 342 нм молярний коефіцієнт світлопоглинання дорівнює  $5,45 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .  $LOD(3S)=0,57 \text{ мкг/мл}$ ;  $LOQ(10S)=1,9 \text{ мкг/мл}$ .

У табл. 4 наведені результати визначення етаперазину в пігулках по 10 мг, отримані новоопрацьованим методом. Вони свідчать, що запропонований нами спосіб виконання аналізу дозволяє визначати заміщене похідне фентіазину – Етаперазин у готових лікарських формах із достовірною точністю. Відносна помилка визна-

чення не перевищує  $\pm 2\%$ . Одержані результати добре узгоджуються із даними визначення досліджуваного похідного фентіазину у таблетованій лікарській формі рекомендованим фармакопейним методом [18].

Таблиця 4

Результати кількісного визначення Етаперазину у вкритих оболонкою таблетках по 10 мг виробництва АТ «Татхімфармпрепарати»

Table 4

Results of quantitative determination of Etaperazine in 10 mg coated tablets produced by JSC "Tathimpharmaceuticals"

Взято для аналізу препарату	Знайдений вміст	Метрологічні характеристики
	г/табл.	P=0,95
0,33701 г (9,2 мг до 1 табл. $\pm 10\%$ ) * ЕТАПЕРАЗИН, виробництва АТ «Татхімфармпрепарати» (Казань, Росія), номер серії 10218.	0,00890	$\bar{x} = 0,00912$
	0,00915	$S = 0,00018$
	0,00935	$S_{\bar{x}} = 0,00007$
	0,00925	$\Delta\bar{x} = 0,00017$
	0,00928	RSD = 2,00 %
	0,00900	$\varepsilon = 1,85\%$
	0,00892	$\delta^* = -0,85\%$

\*Розрахунок здійснений за даними сертифікату аналізу (Ph Eur 9).

Об'єктом наступних випробувань була готова лікарська форма Неуптил®, капсули 10 мг – № 5, виробництва «SANOPI» Фамар Хелс Кеа Сервіссз Мадрид С.Ф.У., Іспанія, номер серії 17N0020. В одній капсулі Неуптилу міститься 10 мг Периціазину основи, а також такі допоміжні сполуки як магній стеарат (3 мг) и кальцій дигідрату гідрогенфосфату (137 мг). У складі самої капсули присутні такі хімічні речовини як желатин та титану діоксид. Згідно з Сертифікатом аналізу середній вміст препарату (Периціазину основи) становив 10,07 мг до однієї капсули (допуски – не менше 9,50 та не більше 10,50 мг до однієї капсули, тобто 95-105%) [19]. Неуптил, 4% розчин для вживання всередину (краплі) 30 мл, який містить Периціазину основи – 4 г, а також такі допоміжні речовини як: очищена вода (100 мл), гліцерин (15 г), кислота аскорбінова (0,8 г), етерна олія, добута з листя м'яти перечної (0,04 г), цукроза (сахароза) (25 г) та E150d (карамель, 0,2 г), винна кислота (1,65 г) та 96% етанол (9,74 г). САНОПІ – АВЕНТІС ФРАНС (Франція), вироблено А. Хаттерман енд Сіе, Гмбх, Німеччина. Згідно з Сертифікатом аналізу (серія № 6K0331) середній вміст препарату (Периціазину основи) становив 3,96 % до однієї капсули (допуски – не менше 3,8 та не більше 4,2 %, тобто 95-105%).

Виходячи з даних літератури, хімізм процесу може бути представлений схемою (рис. 5).

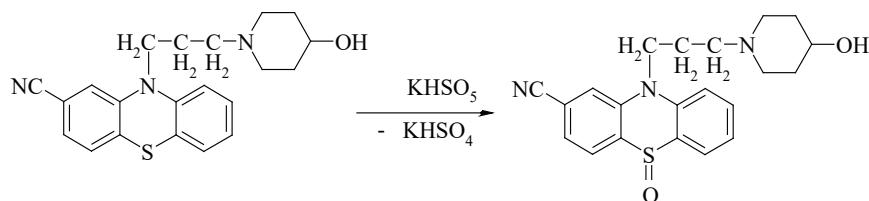


Рис. 5. Схема реакції S-окисації Періціазину калій гідрогенпероксомоносульфатом (кароатом) в кислому середовищі

Fig. 5. Scheme of the reaction of S-oxidation of periciazine potassium with hydrogen peroxomonosulfate in acidic medium

Оптична густина розчинів в максимумі світлопоглинання є лінійною функцією концентрації випробуваного похідного фентіазину (рівняння має вигляд  $A=0,015 \times C - 0,02$  (коефіцієнт кореляції 0,999)). За даними градувального графіка були розраховані LOD та LOQ, які становлять 0,7 мкг/мл та 2,2 мкг/мл відповідно.

У таблицях 5 та 6 наведені результати визначення Періціазину в капсулах по 10 мг, а також 4% розчині (краплях) (40 мг/мл) Періціазину, отримані за новоопрацьованими методиками. Вони свідчать, що запропонований нами спосіб виконання аналізу дозволяє визначати Періціазин у готових лікарських формах із достовірною точністю. Відносна помилка визначення не перевищує  $\pm 1,76\%$ . Одержані результати добре узгоджуються з даними визначення досліджуваного похідного фентіазину у капсулах по 10 мг та розчині 40 мг/мл (краплях) за рекомендованими Європейською фармакопеею методиками.

Таблиця 5

Результати кількісного визначення Періціазину в капсулах «Неулептіл®»  
10 мг («SANOFI» Фамар Хелс Кеа Сервісесз Мадрид С.Ф.У., Іспанія)

Table 5

The results of the quantitative determination of Pericyazine in Neuleptil®  
10 mg capsules (SANOFI Famar Hels Kea Services Madrid SFU, Spain)

Взято для аналізу препарату	Знайдений вміст	Метрологічні характеристики
	мг/капс.	P=0,95
0,1500 г (10,07 мг до 1 капс. $\pm 5\%$ )* Неулептіл®, капс. 10 мг – № 5, виробництва «SANOFI» Фамар Хелс Кеа Сервісесз Мадрид С.Ф.У., Іспанія, номер серії 17N0020.	10,23	$\bar{x} = 10,10$
	10,40	S = 0,1779
	9,88	$S_{\bar{x}} = 0,0673$
	10,06	$\Delta\bar{x} = 0,1648$
	9,95	RSD = 1,76 %
	10,15	$\varepsilon = 1,63\%$
	10,01	$\delta^* = +0,27\%$

\*Розрахунок здійснений за даними середнього вмісту, знайденого за методикою Ph Eur 9.

Визначення Периціазину у капсулах по 10 мг, а також 4% розчині для вживання всередину в присутності низки допоміжних речовин за відповідним сульфоксидом, добутих за допомогою калій гідрогенпероксидомоносульфату, більш чутливе, швидше і менш трудомістке у порівнянні до методик, які ґрунтуються на утворенні вільних радикалів фентіазонію, а також простіше за ВЕРХ методику, яку рекомендовано Європейською Фармакопеею. Слід зауважити, що опрацьована нами методика дозволяє визначати Періціазин в присутності аскорбінової кислоти без їх попереднього розділення [19].

Таблиця 6

Результати кількісного визначення Періціазину  
у 4 % розчині Неулептилу 30 мл

Table 6

The results of the quantitative determination of Pericyazine  
in a 4% solution of Neuleptil 30 ml

Взято для аналізу розчину	Знайдений вміст	Метрологічні характеристики
	%	P=0,95
0,50 мл (3,96 %)* розчину крапель САНОФІ – АВЕНТІС ФРАНС (Франція), вироблено А. Хаттерман енд Сіе, Гмбх, Німеччина; № серія: 6K0331	3,91	$\bar{x} = 3,91$
	3,84	S = 0,069
	3,92	$S_{\bar{x}} = 0,026$
	3,88	$\Delta\bar{x} = 0,0638$
	3,82	RSD = 1,76 %
	3,99	$\varepsilon = 1,63 \%$
	4,00	$\delta^* = -1,13 \%$

\*Розрахунок здійснений за даними сертифікату аналізу, ВЕРХ (Ph Eur 9).

Наступним об'єктом випробувань була готова лікарська форма препарату – Тизерцин®, розчин для ін'єкцій Левомепромазину гідрохлориду по 1 мл № 10. Тизерцин® розчин для ін'єкцій, 1 ампула містить 25 мг левомепромазину гідрохлориду в перерахунку на Левомепромиазин основу; Допоміжні речовини: цитратна (лимонна) кислота безводна – 9 мг, моногіціцерол – 7,5 мг, натрій хлориду – 6 мг, вода д/ін'єкцій – до 1 мл. Виробник ЗАТ «Фармацевтичний завод ЕГІС» (Будапешт, Угорщина); № серії: 23F0317 [20].

Європейська фармакопея рекомендує вміст основної речовини у субстанції левомепромазину малеату знаходити методом ацидиметрії у середовищі оцтового ангідриду потенціометрично, у субстанції левомепромазину гідрохлориду – методом алкаліметрії в середовищі вода-ізопропанол з потенціометричною реєстрацією кінцевої точки титрування; у таблетках та розчині для ін'єкцій левомепромазину малеату – (після екстрактивного вилучення препарату у вигляді основи) методом прямої спектрофотометрії за власним поглинанням світла при 254 нм у середовищі метанолу або у воді (левомепромазину гідрохлорид) при 302 нм, а у розчинах для ін'єкцій з аскорбіновою кислотою та метабісульфітом чи моногіціцеролом – титриметрично чи методом обернено-фазової ВЕРХ зі спектрофотометричним детектуванням (USP 39).

Було запропоновано кількісне визначення Левомепромазину гідрохлориду виконувати методом непрямої спектрофотометрії у вигляді відповідного сульфоксиду, який було добуто за допомогою дипероксіязелаїнової кислоти як аналітичного реагента. Схема S-окиснення Левомепромазину за допомогою дипероксіязелаїнової кислоти у кислому середовищі наведена на рис.6.

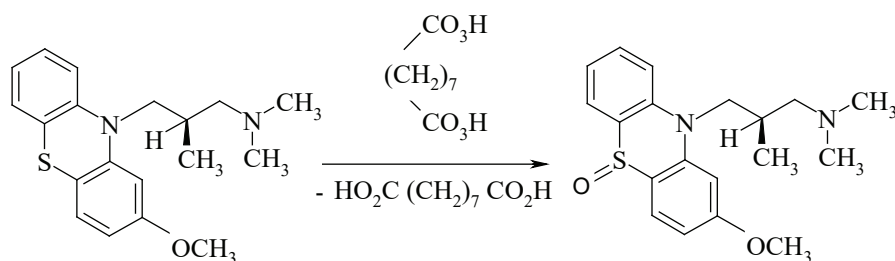


Рис. 6. Схема S-окиснення Левомепромазину за посередництвом дипероксіязелаїнової кислоти у кислому середовищі

Fig. 6. Scheme of S-oxidation of levomepromazine mediated by diperoxyazelaic acid in acidic medium

Градувальний графік для кількісного визначення левомепромазину методом непрямої спектрофотометрії у вигляді відповідного сульфоксиду наведений на рис. 15. Рівняння має вигляд  $A=0,0077 C$  (коефіцієнт кореляції  $r=0,999$ ), де  $C$  концентрація в мкг/мл, а також розраховано величини:  $LOD=1,55$  мкг/мл та  $LOQ=4,7$  мкг/мл [20].

У таблиці 7 наведені результати визначення левомепромазину гідрохлориду в розчині для ін'єкцій по 25 мг до 1,00 мл, отримані новоопрацьованим методом.

Таблиця 7

Результати кількісного визначення Левомепромазину у розчині Тизерцин® для ін'єкцій

Table 7

Results of quantitative determination of Levomepromazine in Tizercin® solution for injection

Взято для аналізу препарату	Знайдений вміст	Метрологічні характеристики
	мг/мл	$P=0,95$
1,00 мл (25,25 мг $\pm$ 5%) розчину для ін'єкцій Тизерцин®, ВАТ Фармацевтичний завод ЕГІС (Будапешт, Угорщина); № серія: 23F0317	25,45	$\bar{x} = 25,20$
	25,08	$S = 0,3124$
	25,78	$S_{\bar{x}} = 0,1181$
	24,90	$\Delta x = 0,2893$
	24,98	$RSD = 1,24 \%$
	25,02	$\varepsilon = 1,15 \%$
	25,16	$\delta^* = -0,02 \%$

\*Розрахунок здійснений за даними вмісту діючої речовини, знайденого методом ВЕРХ (PhEur 9), вказаного у сертифікаті відповідності.

Результати свідчать, що запропонований спосіб виконання аналізу дозволяє визначати заміщене похідне фентіазину – левомепромазину гідрохлориду у готових лікарських формах із достовірною точністю, а відносна помилка визначення не перевищує  $\pm 1,24\%$ . Одержані результати добре узгоджуються із даними визначення досліджуваного похідного фентіазину рекомендованим фармакопейним методом рідинної хроматографії (USP 39).

Оптичні характеристики та аналітичні параметри сульфоксидів фентіазинових похідних у новоопрацьованих методиках узагальнені у таблиці 8.

Таблиця 8

**Оптичні характеристики та аналітичні параметри сульфоксидів фентіазинових похідних**

Table 8

**Optical characteristics and analytical parameters of fentiazine derivatives sulfoxides**

Характеристики	Метеразин	Перициазин	Тизерцин	Етаперазин
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	336-338	360-362	332-333	342-343
$\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$ (л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	(2,7 $\pm$ 0,1)-3,9) $\cdot 10^3$	(5,5 $\pm$ 0,15) $\cdot 10^3$	(3,5-4,0) $\cdot 10^3$	(5,6-7,0) $\cdot 10^3$
Інтервал виконання закону Бера, 10 <sup>-5</sup> моль·л <sup>-1</sup>	0,2 – 11	0,2 – 11	0,4 – 14	0,4 – 10
Межа визначення, LOQ, моль·л <sup>-1</sup>	4,5 $\cdot 10^{-6}$	5,8 $\cdot 10^{-6}$	5,7 $\cdot 10^{-6}$	4,2 $\cdot 10^{-6}$

Таким чином, в даній роботі оглянуто сучасний стан застосування методу УФ-ВИД спектроскопії у фармацевтичному аналізі похідних фентіазину, зокрема проблеми, які пов'язані з використанням хімічних реакцій перед спектрофотометричними вимірюваннями. На прикладі піперидинових та піперазинових похідних фентіазину показані переваги застосування Оксону та диперокси-карбонових кислот як дериватизаційних реагентів для добування сульфоксидів відповідних фентіазинів для здійснення вибіркового та високочутливого кількісного визначення їх у лікарських препаратах методом непрямої спектрофотометрії.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Марченко З., Бальцезжак М. Методи спектрофотометрії в УФ і видимій областях в неорганічному аналізі. – М.: БІНОМ, 2009. – 711 с.
2. Овчинников М.М., Подгорный Г.Н., Балаховский И.С. Количественный спектрофотометрический анализ в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях // Клиническая лабораторная диагностика. – 2002. – № 2. – С. 6–11.
3. Петин Ю.А., Курамина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. – М. Мир. БІНОМ, 2008. – 398 с.
4. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
5. Беликов В.Г. Анализ лекарственных веществ фотометрическими методами // Российский химический журнал. – 2002. – № 4. – С. 52–56.
6. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия в 2-х ч; учебное пособие, 4-е изд, перераб и доп. М.: МЕД-прес – информ., 2012. – 640 с.
7. Puzanowska-Tarasiewicz H., Kuźmicka L., Karpińska J., Mielech-Lukasiewicz K. Efficient oxidizing agents for determination of 2,10-disubstituted phenothiazines // Anal. Sci. – 2005. – Vol. 21, N 10. – P. 1149-1153.



8. Гризодуб А.И., Сур С.В. Проблемы качества и фальсификации лекарственных средств // [Электронный ресурс]. – Режим доступа до сайту: <http://www.apteka.ua/article/4880>.
9. Кувырченкова И.С. Методики анализа производных фенотиазина // Фармация. – 2006. № 6. – С. 18–21.
10. European Pharmacopoeia 9<sup>th</sup> Edition – European Directorate for the Quality of Medicines (EDQM) // Council of Europe, 67075 Strasbourg Cedex, France 2016. – 4016 p.
11. Блажеєвський М. Застосування дериватизації за допомогою реакцій окиснення надкислотами та пергідролізу у фармацевтичному аналізі «Application of derivatization by means of peroxy acid oxidation and perhydrolysis reactions in pharmaceutical analysis // монографія – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – 106 с.
12. Блажеєвський М.Є. Спектрофотометричне визначення 10-алкілпохідних фенотіазину в лікарських формах з використанням пероксикислотного окислення // Фармац. журн. – 2003. – № 1. – С. 64-73.
13. Шлюсар О.І., Блажеєвський М.Є. Спектрофотометричне визначення хлорпромазину гідрохлориду у вигляді S-оксиду, одержаного за допомогою калій пероксомоносульфату // Вісник фармації. – 2012. – Т. 1, № 69. – С. 51-53.
14. Шлюсар О.І., Блажеєвський М.Є. Спектрофотометричне визначення тіоридазину гідрохлориду у вигляді S,S'-діоксиду, одержаного за допомогою пероксомоносульфату // Фармац. часопис. – 2012. – Т. 3, № 23. – С. 89-92.
15. Шлюсар О.І., Блажеєвський М.Є. Спектрофотометричне визначення левомепромазину у вигляді S-оксиду, одержаного за допомогою калій пероксомоносульфату // Вісник фармації. – 2012. – Т. 4, № 72. – С. 34-38.
16. Шлюсар О.І., Блажеєвський М.Є. Спектрофотометричне визначення перфеназину у вигляді S-оксиду, одержаного за допомогою пероксомоносульфату // Фармац. журнал. – 2012. – № 4. – С. 71-75.
17. Блажеєвський М.Є., Раммаль А.Н. Кількісне визначення Прохлорперазину методом спектрофотометрії у вигляді його сульфоксиду, добутого за допомогою калій гідрогенпероксосульфату // Медичні науки: історія розвитку, сучасний стан та перспективи досліджень: зб. тез наук. робіт учасн. міжнар. наук.-практ. конф., 21-22 вересня 2018 р. Львів: ГО «Львівська медична спільнота», 2018. – С. 73-79.
18. Блажеєвський М.Є., Борта І.В. Кількісне визначення Етаперазину методом спектрофотометрії у вигляді сульфоксиду, добутого за допомогою дипероксіазелаїнової кислоти // Медичні науки: історія розвитку, сучасний стан та перспективи досліджень: зб. тез наук. робіт учасн. міжнар. наук.-практ. конф., 21-22 вересня 2018 р. Львів: ГО «Львівська медична спільнота», 2018. – С. 52-58.
19. Блажеєвський М.Є., Піженко А.С. Кількісне визначення Периціазину в лікарських формах методом непрямої спектрофотометрії у вигляді відповідного сульфоксиду // Медичні науки: історія розвитку, сучасний стан та перспективи досліджень: зб. тез наук. робіт учасн. міжнар. наук.-практ. конф., 21-22 вересня 2018 р. Львів: ГО «Львівська медична спільнота», 2018. – С. 66-72.
20. Блажеєвський М.Є., Куц А.А. Кількісне визначення Левомепромазину в лікарських формах методом непрямої спектрофотометрії у вигляді відповідного сульфоксиду // Медичні науки: історія розвитку, сучасний стан та перспективи досліджень: зб. тез наук. робіт учасн. міжнар. наук.-практ. конф., 21-22 вересня 2018 р. Львів: ГО «Львівська медична спільнота», 2018. – С. 59-65.
21. Спосіб кількісного визначення похідних фентіазину: пат.№ 72208 Україна: МПК G01N 33/00 (2012.01) / М.Є. Блажеєвський, О.І. Шлюсар. № u201201119; заявл. 03.02.2012 ; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15.

Стаття надійшла до редакції 03.09.2019

**Н. Е. Блажеевский<sup>1</sup>, Л. О. Дубенская<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный фармацевтический университет,  
ул. Пушкинская, 53, г. Харьков, 61002; email: blazejowski@ukr.net

<sup>2</sup>Львовский национальный университет  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, г. Львов, 79005

### **ПРИМЕНЕНИЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ПЕРОКСОКИСЛОТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНТИАЗИНА МЕТОДАМИ НЕПРЯМОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ (ОБЗОР)**

В этой статье проведен обзор современного состояния применения метода УФ-ВИД спектроскопии в фармацевтическом анализе производных фентиазина. Рассмотрены особенности определения лекарственных веществ в различных препаратах и проблемы, которые связаны с использованием химических реакций предшествующих спектрофотометрическим измерениям. Приведен обзор методов спектрофотометрического определения основных семейств лекарственных препаратов производных фентиазина, а основное внимание сфокусировано на достижениях последнего десятилетия. На примере пиперидинового и пиперазинового производных фентиазина показаны преимущества применения Оксона и дипероксидикарбоновых кислот как дериватизационных реагентов для получения сульфоксидов соответствующих фентиазинов и осуществления избирательного и высокочувствительного количественного определения их в лекарственных препаратах методами не прямой спектрофотометрии.

**Ключевые слова:** дериватизация, Оксон, дипероксидикарбоновые кислоты, спектрофотометрия, производные фентиазина.

**M. Ye. Blazheyevskiy<sup>1</sup>, L. O. Dubenska<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>National University of Pharmacy, Pushkinska str., 53  
Kharkov, 61002, Ukraine; email: blazejowski@ukr.net

<sup>2</sup>Lviv National University вул. Kyryla ta Mefodiya str., 6,  
Lviv, 79005, Ukraine

### **AN APPLICATION OF DERIVATIZATION BY THE PEROXIC ACID OXIDATION FOR THE DETERMINATION OF FENTIASINE DERIVATIVES BY INDIRECT SPECTROPHOTOMETRY METHOD (A REVIEW)**

The present article reviews the current state of the UV-spectroscopy method in the pharmaceutical analysis of phenothiazine derivatives. There are three main areas of applied research using UV VIS spectrophotometry in pharmaceutical analysis: quantitative determination of the concentration of organic substances by their own light absorption; resolving the issues of quality control and standardization of medicinal products using UV VIS spectrophotometry; elaboration and improvement of techniques for processing spectral curves, obtaining from them more complete information about the properties of substances. The peculiarities of determination of pharmaceutical substances in various drugs and the problems associated with the use of the chemical reactions prior to UV VIS spectrophotometric measurements are considered. This review article presents the fundamentals for the beginner

and, for the expert, discusses quantitative analysis problems. The review of the UV VIS spectrophotometric methods for determination of the main type of pharmaceuticals, such as phenothiazine derivatives is given. The main attention is focused on the achievements of the last decade. The example of piperidine and piperazine derivatives of phenothiazine shows the advantages of using Oxone and diperoxydicarboxylic acids as derivatization reagents for the production of sulfoxides of the corresponding phenothiazines for selective and highly sensitive quantitative determination of them in some pharmaceuticals by UV VIS spectrophotometry.

**Keywords:** derivatization, Oxon, diperoxydicarboxylic acids, spectrophotometry, fentiazine derivatives pharmaceutical analysis.

## REFERENCES

1. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize*. Moscow, BINOM, 2009. 711 p. (in Russian)
2. Ovchinnikov M.M., Podgornyy G.N., Balakhovskiy I.S. *Kolichestvennyy spektrofotometricheskyy analiz v ul'trafiol'etovoy, vidimoy i blizhney infrakrasnoy oblastiakh*. Klinicheskaya laboratornaya diagnostika., 2002, vol. 2, pp. 6–11. (in Russian)
3. Petin Yu.A., Kuramshina G.M. *Osnovy molekulyarnoy spektroskopii*. Moscow, Mir. BINOM, 2008., 98 p. (in Russian)
4. Shmidt V. *Opticheskaya spektroskopiya dlya khimikov i biologov*. Moscow, Tekhnosfera, 2007, 368 pp. (in Russian)
5. Belikov V.G. *Analiz lekarstvennykh veshchestv fotometricheskimi metodami*. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, 2002, vol. 4, pp. 52–56. (in Russian)
6. Belikov V. G. *Farmatsevticheskaya khimiya v 2-kh ch; uchebnoye posobiye, 4-ye izd, pererab i dop.* Moscow, MED-pres – inform., 2012, 640 p. (in Russian)
7. Puzanowska-Tarasiewicz H., Kuźmicka L., Karpińska J., Mielech-Lukasiewicz K. *Efficient oxidizing agents for determination of 2,10-disubstituted phenothiazines*. Anal. Sci., 2005, vol. 21, no 10, pp. 1149-1153.
8. Grizodub A.I., Sur S.V. *Problemy kachestva i falsifikatsii lekarstvennykh sredstv*. [Electronic resource]. Site access mode: <http://www.apteka.ua/article/4880>.
9. Kuvrychenko I.S. *Metodiki analiza proizvodnykh fenotiazina*. Farmatsiya. 2006, no 6, pp. 18–21. (in Russian)
10. European Pharmacopoeia 9<sup>th</sup> Edition – *European Directorate for the Quality of Medicines (EDQM)*. Council of Europe, 67075 Strasbourg Cedex, France 2016, 4016 p.
11. Blazheyevs'kyy M. Ye. *Zastosuvannya deryvatyzatsiyi za dopomohoyu reaktsiy oksyennya nadkyslotamy ta perhidrolizu u farmatsevtichnomu analizi «Application of derivatization by means of peroxy acid oxidation and perhydrolysis reactions in pharmaceutical analysis*. monohrafiya– L'viv: LNU imeni Ivana Franka, 2017, 106 p. (in Ukrainian)
12. Blazheyevs'kyy M. Ye. *Spektrofotometrychne vyznachennya 10-alkilpokhidnykh fenotiazynu v likars'kykh formakh z vykorystannyam peroksykyslotnoho oksyleniya*. Farmats. zhurn. 2003, vol. 1, pp. 64-73. (in Ukrainian)
13. Shlyusar O.I., Blazheyevs'kyy M. Ye. *Spektrofotometrychne vyznachennya khlorpromazynu hidrokhlorydu u vyhlyadi S-oksydu, oderzhanoho za dopomohoyu kaliy peroksomonosul'fatu*. Visnyk farmatsiyi. 2012, vol.1, no 69, pp. 51-53. (in Ukrainian)
14. Shlyusar O.I., Blazheyevs'kyy M. Ye. *Spektrofotometrychne vyznachennya tiorydazynu hidrokhlorydu u vyhlyadi S,S'-dioksydu, oderzhanoho za dopomohoyu peroksomonosul'fatu*. Farmats. chasopys. 2012, vol. 3, no 23, pp. 89-92. (in Ukrainian)
15. Shlyusar O.I., Blazheyevs'kyy M. Ye. *Spektrofotometrychne vyznachennya levomepromazynu u vyhlyadi S-oksydu, oderzhanoho za dopomohoyu kaliy peroksomonosul'fatu*. Visnyk farmatsiyi. 2012, vol. 4, no 72, pp. 34-38. (in Ukrainian)
16. Shlyusar O.I., Blazheyevs'kyy M. Ye. *Spektrofotometrychne vyznachennya perfenazynu u vyhlyadi S-oksydu, oderzhanoho za dopomohoyu peroksomonosul'fatu*. Farmats. zhurnal. 2012, vol. 4, pp.71-75. (in Ukrainian)
17. Blazheyevs'kyy M. Ye., Rammal' A.N. *Kil'kisne vyznachennya Prokhlorperazynu metodom spektrofotometriyi u vyhlyadi yoho sul'foksydu, dobutoho za dopomohoyu kaliy hidrohenperoksosul'fatu*. Medychni nauky: istoriya rozvytku, suchasnyy stan ta perspektivy doslidzhen': zb. tez nauk. robit uchasn. mizhnar. nauk.-prakt. konf., 21-22 veresnya 2018 r. L'viv: HO «L'vivs'ka medychna spil'nota», 2018, pp. 73-79. (in Ukrainian)

18. Blazheyevs'kyy M.Ye., Borta I.V. *Kil'kisne vyznachennya Etaperazynu metodom spektrofotometriyi u vyhlyadi sul'foksydu, dobutoho za dopomohoyu dyperoksiazelayinovoyi kysloty*. Medychni nauky: istoriya rozvytku, suchasnyy stan ta perspektyvy doslidzhen'. Zb. tez nauk. robit uchasn. mizhnar. nauk.-prakt. konf., 21-22 veresnya 2018 r. L'viv. HO «L'viv'ka medychna spil'nota», 2018, pp. 52-58. (in Ukrainian)
19. Blazheyevs'kyy M.Ye., Pizhenko A.S. *Kil'kisne vyznachennya Perytsiazynu v likars'kykh formakh metodom nepryamoyi spektrofotometriyi u vyhlyadi vidpovidnoho sul'foksydu*. Medychni nauky: istoriya rozvytku, suchasnyy stan ta perspektyvy doslidzhen'. Zb. tez nauk. robit uchasn. mizhnar. nauk.-prakt. konf., 21-22 veresnya 2018 r. L'viv. HO «L'viv's'ka medychna spil'nota», 2018, pp. 66-72. (in Ukrainian)
20. Blazheyevs'kyy M.Ye., Kuts A.A. *Kil'kisne vyznachennya Levomepromazynu v likars'kykh formakh metodom nepryamoyi spektrofotometriyi u vyhlyadi vidpovidnoho sul'foksydu*. Medychni nauky: istoriya rozvytku, suchasnyy stan ta perspektyvy doslidzhen'. Zb. tez nauk. robit uchasn. mizhnar. nauk.-prakt. konf., 21-22 veresnya 2018 r. L'viv. HO «L'viv's'ka medychna spil'nota», 2018, pp. 59-65. (in Ukrainian)
21. Sposib kil'kisnoho vyznachennya pokhidnykh fentiazynu: pat.№ 72208 Ukrayina: MPK G01N 33/00 (2012.01) M.Ye. Blazheyevs'kyy, O.I. Shlyusar. № u201201119; zayavl. 03.02.2012, opubl.10.08.2012, Byul. № 15. (in Ukrainian)

УДК: 547.892.41

**С. Ю. Бачинский, Е. И. Халимова, Т. А. Кабанова, С. А. Андронати**

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
отдел медицинской химии, Люстдорфская дорога 86, 65080, Одесса;  
Украина, e-mail: bachinskysergey@gmail.com

### **СИНТЕЗ НОВЫХ 1-МЕТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5-ФЕНИЛ-3-АРИЛИДЕН-1,2-ДИГИДРО-3H-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ**

Синтезирован ряд ранее не описанных в литературе 1-метоксикарбонилметил-7-бром-5-фенил-3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов в условиях межфазного катализа. Показано, что применение межфазного катализа обеспечивает высокие выходы ожидаемых продуктов при приемлемой скорости протекания реакции. Строение синтезированных соединений подтверждено методами масс-спектрометрии и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Также показано, что все синтезированные соединения обладают анальгетической активностью превышающей активность препарата сравнения «диклофенак натрия».

**Ключевые слова:** 3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-оны, 1-метоксикарбонилметил-7-бром-5-фенил-3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-оны, реакция Кневенагеля, межфазный катализ, анальгетическая активность.

Многие производные 1,4-бенздиазепинов являются лигандами бенздиазепиновых рецепторов ЦНС [1 – 3], они нашли применение в медицине в качестве лекарственных средств, таких как анксиолитики, антиконвульсанты, гипнотики, миорелаксанты и др. [1, 2].

Ранее нами был синтезирован ряд 3-арилиден(гетарилиден)-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов, изучена связь структуры соединений и их фармакологических свойств, показаны возможные перспективы их применения.

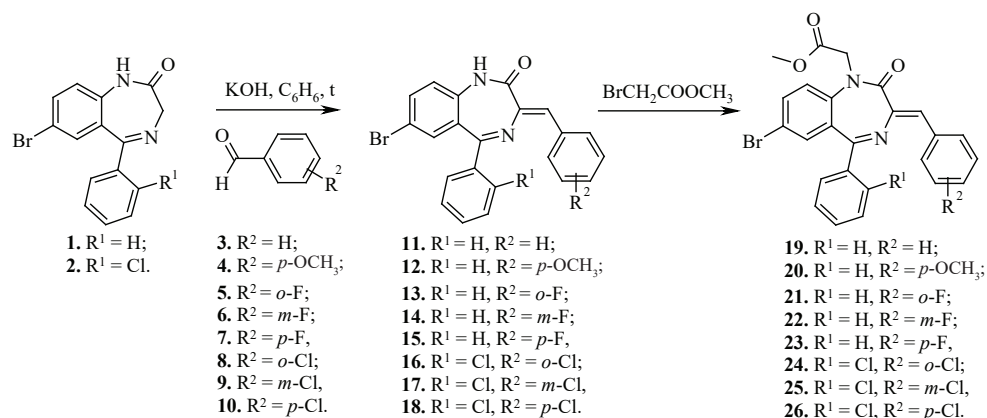
Также было показано, что некоторые 3-арилиден(гетарилиден)-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-оны обладают анальгетической активностью на уровне препарата сравнения диклофенак-натрия, а некоторые представители даже превосходят его по активности [6].

В связи с этим представляет интерес изучить влияние на фармакологическую активность подобных соединений в связи с введением заместителей в первое положение 3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов.

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В настоящей работе описан синтез и анальгетическая активность ранее не описанных в литературе 1-метоксикарбонилметил-7-бром-5-фенил-3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов.

Синтез и свойства исходных 3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов **11–18** были описаны в работах [4 – 6]. Синтез осуществлялся в условиях модифицированной реакции Кневенагеля.



Алкилирование (3*Z*)-7-бром-5-фенил-3-(4'-метоксибензилиден)-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бензодиазепин-2-онов **11–18** осуществлялось по методике, описанной в работах [9, 10]. При взаимодействии 3-арилиден-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бензодиазепин-2-онов **11–18** с метиловым эфиром монобромуксусной кислоты при перемешивании компонентов в двухфазной системе хлороформ – насыщенный водный раствор карбоната калия с использованием катализатора межфазового переноса тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) были получены ожидаемые продукты **19–26**. Выходы продуктов **19–26** составили 73–92% (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства соединений **19–26**

Table 1

Physicochemical Properties of Compounds **19–26**

№	$R^1$	$R^2$	Брутто-формула	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ C$ (раствитель)	Аналгетическая активность в тесте «уксуснокислые корчи»	
						Уменьшение числа корчей, %	ED <sub>50</sub> мг/кг
<b>19</b>	H	H	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92	165–167 (EtOH)	40,10±5,00	1,66±0,53
<b>20</b>	H	4-OCH <sub>3</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80	158–160 (EtOH)	54,90±6,00	0,60±0,20
<b>21</b>	H	2-F	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> BrFN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	84–94 (EtOH)	48,36±6,28	1,16±0,36
<b>22</b>	H	3-F	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> BrFN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76	158–162 (EtOH)	50,70±5,50	0,95±0,30
<b>23</b>	H	4-F	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> BrFN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73	208–210 (EtOH)	49,50±5,40	1,09±0,35
<b>24</b>	Cl	2-Cl	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	157–160 (EtOH)	31,00±3,70	-
<b>25</b>	Cl	3-Cl	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	182–184 (EtOH)	45,10±5,10	-
<b>26</b>	Cl	4-Cl	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	173–175 (EtOH)	38,00±4,60	-
Диклофенак-натрий				-	-	23,20±2,60	10,00±3,00

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР соединений **19–26** (табл. 2) присутствуют сигналы всех типов протонов: мультиплет ароматических протонов в области 6.95–7.91 м.д., синглет С–Н протона у  $\text{C}=\text{C}$  связи в 3-м положении диазепинового цикла в области 6.32–6.71 м.д., синглет  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  группы в области 3.65–3.78 м.д.. Для соединения **20**, содержащего  $n\text{-OCH}_3$  группу в 4-м положении арилиденового фрагмента, наблюдался синглет в области 3.77 м.д., для соединений **19, 20, 22, 23**, содержащих  $\text{CH}_2$  группу в первом положении диазепинового цикла, выявлен квадруплет в области 4.51–4.78 м.д., а для соединений **21, 24–26** синглет в области 4.59–4.70 м.д..

В масс спектрах соединений **19–26** присутствуют пики ожидаемых молекулярных ионов.

Таблица 2

 $^1\text{H}$  ЯМР и масс-спектральные характеристики соединений 19–26

Table 2

 $^1\text{H}$  NMR and mass spectral characteristics of the compounds 19–26

№	Масс-спектр, ( $m/z$ %)	$^1\text{H}$ Спектры ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ , м. д.		
		$\text{C}=\text{CH}$ (1H, c)	H аром.	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
<b>19</b>	474 (100)	6.48	7.22–7.91	$(\text{CH}_2)_\text{кв}$ (2H) 4.52–4.63, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.78
<b>20*</b>	504 (100)	6.32	6.96–7.78	$(\text{CH}_2)_\text{кв}$ (2H) 4.59–4.78, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.65
<b>21</b>	494 (100)	6.71	7.01–7.86	$(\text{CH}_2)$ c (2H) 4.59, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.71
<b>22</b>	494 (100)	6.42	6.95–7.89	$(\text{CH}_2)_\text{кв}$ (2H) 4.52–4.63, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.78
<b>23</b>	494 (100)	6.46	7.03–7.88	$(\text{CH}_2)_\text{кв}$ (2H) 4.51–4.63, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.78
<b>24</b>	545 (60)	6.65	7.19–7.80	$(\text{CH}_2)$ c (2H) 4.70, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.74
<b>25</b>	545 (100)	6.47	7.18–7.82	$(\text{CH}_2)$ c (2H) 4.68, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.73
<b>26</b>	543 (87)	6.48	7.15–7.88	$(\text{CH}_2)$ c (2H) 4.67, $(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ c (3H) 3.73

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$ , м. д.: \* соединение **20**, содержащее  $\text{OCH}_3$  группу в  $p$  положении арилиденового цикла:  $(p\text{-OCH}_3)$  c (3H) 3.77 м. д.

Все синтезированные соединения были тестированы на наличие анальгетической активности в опытах *in vivo* на мышах в тесте «уксуснокислые корчи» и проявили активность в дозе 1 мг/кг, превышающую активность препарата сравнения диклофенак-натрия. Для наиболее активных соединений были найдены значения  $\text{ED}_{50}$  по анальгетической активности, которые примерно в 10 раз превосходили данный показатель, полученный для препарата сравнения. Наиболее высокую активность проявил аналог **20** с метокси группой в четвертом положении арилиденовой части молекулы (табл. 1).

Исходя из вышеизложенных данных, можно сделать вывод о том, что продолжение исследований в области синтеза новых производных 1-метоксикарбонилме-



тил-7-бром-5-фенил-3-арилиден-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов является перспективным в плане получения фармакологически полезных соединений, в частности, новых аналогов с более высокой анальгетической активностью для разработки эффективных и безопасных препаратов для применения в клинике. Также наличие в первом положении метоксикарбонилметильной группы даёт широкие возможности для модификации данных соединений. В частности взаимодействием с гидразингидратом возможно получение аналога такого известного дневного транквилизатора, как «Гидазепам».

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системе метанол-хлороформ, 1:10 с проявлением в УФ-свете ( $\lambda = 254$  нм).

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР регистрировали в ~2% растворах соединений в  $\text{CDCl}_3$  на приборе Bruker (400 МГц), внутренний стандарт ТМС.

Масс-спектры соединений получены методом электронного удара на масс-спектрометре MX-1321, ионизирующее напряжение 70 эВ, температура камеры ионизации 220°C.

*Фармакологический эксперимент.* Исследование анальгетической активности проводилось на модели периферической боли, в основе которой лежит химическое болевое раздражение, вызванное внутрибрюшинным введением уксусной кислоты, которое приводит к возникновению непроизвольных сокращений брюшных мышц живота – «корчей», сопровождающихся вытягиванием задних конечностей и выгибанием спины. «Корчи» у мышей вызывали 0,75%-м раствором уксусной кислоты, который вводили внутрибрюшинно через 40 мин после внутрибрюшинного введения исследуемых соединений в различных дозах. За животными наблюдали в течение 20 мин и подсчитывали количество «корчей» для каждого животного. Анальгетическую активность оценивали по способности соединений уменьшать число «корчей» в опытной группе животных по сравнению с контролем и выражали в процентах, расчет проводили по нижеприведенной формуле:

$$AA = (C_k - C_o / C_k) \cdot 100 \%,$$

где AA – анальгетическая активность, %;

$C_k$  – среднее количество «корчей» в контрольной группе;

$C_o$  – среднее количество «корчей» в опытной группе.

Исследуемые соединения изучали в сравнении с эталонным препаратом – диклофенак-натрием [11].

### **(3Z)-1-Метоксикарбонилметил-7-бром-5-фенил-3-(4'-метоксибензилиден)-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-он (20)**

В колбе смешивают 1.0 г (2.30 ммоль) (3Z)-7-бром-3-(4'-метоксибензилиден)-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она (12), 10 мл хлороформа, 1 мл насыщенного водного раствора карбоната калия, 0.112 г (0.34 ммоль) ТБАБ и 0.33 мл (3.45 ммоль) метилового эфира монобромуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре. Контроль за



ходом реакции осуществлялся методом ТСХ по уменьшению количества исходного бензодиазепа. Реакция заканчивается через 5 суток. Хлороформный слой отделяют в делительной воронке, промывают водой, сушат над сульфатом натрия и упаривают в ротационном испарителе досуха. Продукт кристаллизуют из этанола. Выход продукта 0.93 г (80%).  $T_{пл}$  158-160 °С.

Соединения **19**, **21** – **26** синтезированы в аналогичных условиях.

Физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений **19** – **26** приведены в таблицах 1, 2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андронати С.А., Макан С.Ю. Структурно-конформационные факторы распознавания бензодиазепиновыми рецепторами их лигандов // Укр. хим. журн. – 1999. – Т. 65, № 9-10. – С. 5-17.
2. Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., Sieghart W., Biggio G., Braestrup C., Bateson A.N. and Langer S.Z. International Union of Pharmacology. XV. Subtypes of  $\gamma$ -Aminobutyric Acid<sub>A</sub> Receptors: Classification on the Basis of Subunit Structure and Receptor Function // Pharmacol. Rev. – 1998. Vol. 50, N 2. – P. 291–314. <https://doi.org/10.1124/pr.108.00505>
3. Wood M.R., Kim J.J., Han W., Dorsey B.D., Homnick C.F., DiPardo R.M., Kuduk S.D., MacNeil T., Murphy K.L., Lis E.V., Ransom R.W., Stump G.L., Lynch J.J., O'Malley S.S., Miller P.J., Chen T.-B., Harrell C.M., Chang R.S.L., Sandhu P., Ellis J.D., Bondiskey P.J., Pettibone D.J., Freidinger R.M., Bock M.G. Benzodiazepines as Potent and Selective Bradykinin B<sub>1</sub> Antagonists // J. Med. Chem. – 2003. – Vol. 46. – P 1803-1806. <https://doi.org/10.1021/jm034020y>
4. Павловский В.И., Бачинский С.Ю., Ткачук Н.А., Макан С.Ю., Андронати С.А., Симонов Ю.А., Филиппова И.Г., Гданец М. Синтез, структура и аффинитет к бензодиазепиновым рецепторам ЦНС 3-арилден(гетарилден)-1,2-дигидро-3H-1,4-бензодиазепин-2-онов // ХГС. – 2007. № 8. – С. 1213-1225.
5. Андронати С.А., Кабанова Т.А., Павловский В.И., Андронати К.С., Бачинский С.Ю. Лиганды брадикининовых рецепторов как потенциальные анальгетические и противовоспалительные средства // ЖОФХ. – 2009. – Т. 7, № 4 (28). – С. 70-76.
6. Андронати С.А., Кабанова Т.А., Павловский В.И., Карасева Т.Л., Халимова Е.И., Бачинский С.Ю. Синтез и анальгетическая активность цис-3-арилден-1,2-дигидро-3H-1,4-бензодиазепин-2-онов // Одесский мед. журн. – 2011. – Т. 01, №123. – С. 17-21.
7. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. – М.: Мир, 1999. – 361 с.
8. Андронати С.А., Богатский А.В., Вихляев Ю.И., Жилина З.И., Кац Б.М., Клыгуль Т.А., Кудиякова В.Н., Чумаченко Т.К., Еннан А.А. Синтез и свойства некоторых 1,3-дигидро-2H-1,4-бензодиазепин-2-онов // Журн. общей химии. – 1970. – Т. 40, № 8. – С. 1881–1890.
9. Патент 41726 Украина. Спосіб аміноалкілювання дифенолів та біс-гідроксидифенілів / Карпенко О.С., Ляхов С.А., Мальцев Г.В. – 10.06.2009.
10. Патент 2133248 Российская Федерация. Производные 1,4-бензодиазепа, обладающие селективной анксиолитической активностью / Серединин С.Б., Бледнов Ю.А., Андронати С.А., Павловский В.И., Яворский А.С. – 20. 07. 1999.
11. Гацура В.В. Методы первичного фармакологического исследования биологически активных веществ. – М.: Медицина, 1974. – 130 с.

Стаття надійшла до редакції 18.09.2019

**С. Ю. Бачинський, О. І. Халімова, Т. А. Кабанова, С. А. Андронати**  
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
відділ медичної хімії 65080, Люстдорфська дорога 86, Одеса, Україна,  
e-mail:bachinskysergey@gmail.com

## **СИНТЕЗ НОВИХ 1-МЕТОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5-ФЕНІЛ-3-АРИЛІДЕН-1,2-ДИГІДРО-3Н-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ**

Відомо, що 1,4-бенздіазепіни володіють нейротропними властивостями. Відносно недавно нами було показано, що 2-ариліден(гетариліден)-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-они виявляють виражені анальгетичні властивості. У даній статті описані синтез в умовах міжфазного каталізу і анальгетична активність 1-метоксикарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-онів **19 – 26**, які раніше не були описані в літературі. Показано, що застосування методики з використанням насиченого водного розчину карбонату калію в якості основи і застосування в якості катализатора міжфазного переносу тетрабутиламоній броміду (ТБАБ) забезпечує високі виходи очікуваних сполук при прийнятній швидкості протікання реакції. Започаткована нами раніше спроба застосування в якості основи метилату натрію в безводних апротонних розчинниках призводить до утворення великої кількості побічних продуктів, що в подальшому ускладнює обробку реакційної суміші і виділення цільових сполук. Структура синтезованих сполук підтверджена методами мас-спектрометрії та <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії. Виявлено, що всі тестовані на наявність анальгетичної активності сполуки в досліджах *in vivo* на мишах мають анальгетичну активність, що перевищує активність препарату порівняння «диклофенак натрію». Для найбільш активних сполук були визначені значення ED<sub>50</sub> по анальгетичної активності, які приблизно в 10 разів перевищували даний показник, отриманий для препарату порівняння. Встановлено, що в синтезованому ряду найбільш активним є сполука **20** (ED<sub>50</sub> = 0,60 ± 0,20 мг/кг), що містить в ариліденовому фрагменті метокси групу, в сьомому положенні атом бром, а в п'ятому положенні фенільний замісник. Синтезовані об'єкти можуть бути використані в подальшому для хімічних модифікацій.

**Ключові слова:** 3-ариліден-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-они, 1-метоксикарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-они, реакція Кневенагеля, міжфазний катализ, анальгетична активність.

**S. Yu. Bachinsky, E. I. Halimova, T. A. Kabanova, S. A. Andronati**  
A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of NAS of Ukraine, Department  
of Medical Chemistry 65080, Lustdorfskaya doroga str., 86, Odessa, Ukraine,  
e-mail: bachinskysergey@gmail.com

## **SYNTHESIS OF NOVEL 1-METHOXYCARBONYLMETHYL-7-BROMO-5-PHENYL-3-ARYLIDENE-1,2-DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONES**

It is known that 1,4-benzodiazepines have neurotropic properties. Relatively recently, we have shown that 2-arylidenesubstituted 1,4-benzodiazepines demonstrate pronounced analgesic properties. In this regard, the aim of this work is the synthesis of potential analgesics. In this article, the synthesis under conditions of interphase catalysis and the analgesic activity of 1-methoxycarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones not previously described in the literature are described. It was shown

that the application of the method using a saturated aqueous solution of potassium carbonate as the base and the use of tetrabutylammonium bromide (TBAB) as the phase transfer catalyst provides high yields of the expected products at an acceptable reaction rate. Our earlier attempt to use sodium methylate as the base in anhydrous aprotic solvents leads to the formation of a large number of by-products, which subsequently made it difficult to process the reaction mixture and isolate the target compounds. The structure of the synthesized compounds was confirmed by mass spectrometry and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. It was found that all compounds, tested for the presence of analgesic activity in *in vivo* experiments in mice, possess the analgesic activities which exceed the activity of the standard preparation «diclofenac – sodium». For the most active compounds, ED<sub>50</sub> values were found for analgesic activity. These values were approximately 10 times higher than the value obtained for the standard preparation. It was found that in the synthesized series, the most active is compound **20** (ED<sub>50</sub> = 0.60 ± 0.20 mg/kg), which contains a methoxy group in the arylidene fragment, a bromine atom is in the seventh position, and a phenyl substituent is in the fifth position.

**Keywords:** 3-arylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones, 1-methoxycarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-arylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones, Knevenagel reaction, interphase catalysis, analgesic activity.

## REFERENCES

- Andronati S.A., Makan S.Yu. *Strukturno-konformatsionny'e faktory` raspoznavaniya benzodiazepinov`mi receptormi ikh ligandov.* Ukr. Khim. Zhurnal, 1999, vol. 65, no 9-10, pp. 5-17. (in Russian)
- Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., Sieghart W., Biggio G., Braestrup C., Bateson A.N., Langer S.Z. *International Union of Pharmacology. XV. Subtypes of  $\gamma$ -Aminobutyric Acid<sub>A</sub> Receptors: Classification on the Basis of Subunit Structure and Receptor Function.* Pharmacol. Rev., 1998, vol. 50, no 2, pp. 291-314. <https://doi.org/10.1124/pr.108.00505>
- Wood M.R., Kim J.J., Han W., Dorsey B.D., Homnick C.F., DiPardo R.M., Kuduk S.D., MacNeil T., Murphy K.L., Lis E.V., Ransom R.W., Stump G.L., Lynch J.J., O'Malley S.S., Miller P.J., Chen T.-B., Harrell C.M., Chang R.S.L., Sandhu P., Ellis J.D., Bondiskey P.J., Pettibone D.J., Freidinger R.M., Bock M.G. *Benzodiazepines as Potent and Selective Bradykinin B<sub>1</sub> Antagonists.* J. Med. Chem., 2003, vol. 46, pp. 1803-1806. <https://doi.org/10.1021/jm034020y>
- Pavlovsky V.I., Bachinskii S.Yu., Tkachuk N.A., Makan S.Yu., Andronati S.A., Simonov Yu.A., Filippova I.G., Gdaniec M. *Synthesis and structure of 3-arylidene and 3-hetarylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones and their affinity toward CNS benzodiazepine receptors.* Chem. Heterocycl. Comp., 2007, vol. 43, no 8, pp. 1029-1037. <https://doi.org/10.1007/s10593-007-0161-3>
- Andronati S.A., Kabanova T.A., Pavlovskij V.I., Andronati K.S., Bachinskij S.Yu. *Bradykinin receptor ligands as potential analgesic and anti-inflammatory agents.* J. Org. Pharm. Chem., 2009, vol. 7, no 4(28), pp. 70-76.
- Andronati S.A., Kabanova T.A., Pavlovskij V.I., Karaseva T.L., Khalimova E.I., Bachinskij S.Yu. *Sintez i analgeticheskaya aktivnost cis-3-aryliden-1,2-dihidro-3H-1,4-benzodiazepin-2-onov.* Odes'kij med. žurn., 2011, no 1 (123), pp 17-21. (in Russian)
- Titze L.F., Eicher T. *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Practicum und Forschungslaboratorium.* Moscow, 1999, 361 p. (in Russian)
- Andronati S.A., Bogatskij A.V., Vikhlyayev Yu.I., Zhilina Z.I., Kacz B.M., Klygul T.A., Khudyakova V.N., Chumachenko T.K., Ennan A.A. *Sintez i svoystva nekotorykh 1,3-digidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onov.* Russ. J. Gen. Chem., 1970, vol. 40, no 8, pp. 1881-1890. (in Russian)
- Karpenko O.S., Lyakhov S.A., Maltsev G.V. *Sposib`ami`noalki`luvannya difenoli`v ta bi`s-gi`droksidifeni`li`v [Method for aminoalkylation of diphenols and bis-hydroxydiphenyls]* Patent UA, no. 41726, 2009. (in Ukrainian)
- Seredenin S.B., Blednov Yu.A., Andronati S.A., Pavlovskij V.I., Yavorskij A.S. *Proizvodnye 1,4-benzodiazepina, obladayushhie selektivnoy anksioliticheskoy aktivnostyu [1,4-Benzodiazepine derivatives with selective anxiolytic activity],* Patent RF, no 2133248, 1999. (in Russian)
- Gatsura V.V. *Metody pervichnogo farmakologicheskogo issledovaniya biologicheskii aktivnykh veshchestv [Methods of the primary pharmacological study of biologically active substances].* Moscow, Medicine, 1974, 130 p. (in Russian)

УДК 541.183:546.654:661.183

**М. А. Кожемяк, О. О. Гурова**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: marina\_kozhemyak@onu.edu.ua

## КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ ІОНІВ ЛАНТАНУ МЕТАЛУРГІЙНИМ ШЛАКОМ

Вивчено кінетику сорбції іонів лантану з модельних нітратних розчинів гранульованим доменним шлаком «Запорожсталь». На підставі обробки інтегральних кінетичних кривих сорбції рівняннями дифузійної кінетики встановлено, що процес сорбції йде в змішано дифузному режимі. Застосування моделей хімічної кінетики показало, що внесок в загальну швидкість процесу також вносить стадія хімічної взаємодії іонів лантану з функціональними групами сорбенту. За класифікацією Джайлса ізотерми адсорбції іонів лантану шлаком відносяться до ізотерм L-типу. Сорбційний процес добре описується моделями Фрейндліха, Ленгмюра, Дубініна-Радускевича. Встановлено механізм взаємодії іонів лантану зі шлаком.

**Ключеві слова:** сорбція, шлак, лантан, промислові відходи, кінетика сорбції, ізотерми сорбції

Сорбція, як метод очищення вод від забруднювачів неорганічної та органічної природи широко використовується в практиці. Останнім часом у якості сорбентів застосовуються шлаки різних виробництв [1-7]. Така практика значно підвищує економічність методу та одночасно вирішує дві економічні проблеми: очищення стічних вод та утилізацію шлаків. У кожному випадку необхідні попередні дослідження хімічного складу шлаків, їх сорбційних характеристик та кінетичних параметрів.

У роботах [1-7] наведені приклади використання металургійних шлаків, гальванічних шлаків, сталеплавильного пилю, керамічної стружки, відходів водопідготовки теплових електростанцій, деревних, слюдоподібних та ряду інших відходів для сорбції зі стічних вод важких металів та органічних речовин.

Знання кінетичних особливостей процесу сорбції може бути спрямоване на оптимізацію та підвищення ефективності процесу вилучення лантановмісних іонів з рідкої фази при очищенні стічних вод.

Метою роботи було вивчення кінетичних характеристик процесу сорбції іонів лантану сорбентом (гранульованим доменним шлаком «Запорожсталь») та кількісний опис процесу сорбції.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження слугували розведені  $((0,72-7,19) \cdot 10^{-4}$  моль/л) водні розчини нітрату лантану, що містять від 10 до 100 мг лантану в літрі. Розчини готували розчиненням в дистильованій воді солі  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації «х.ч.».

В якості сорбенту використовували гранульований доменний шлак (ГДШ) ВАТ «Запорожсталь». Рентгенофазним аналізом [8], визначено мінералогічний склад шлаку. Він складається з мінералів [9], % геленіта  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$  – 55,9; ранкі-

ніта  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  – 28,9; окерманіта  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  – 9,5. Алюмосилікатний мінералогічний склад шлаків є сприятливим для використання шлаку в якості сорбенту. Рентгенофлуоресційним аналізом, визначений оксидний сотов шлаків (табл. 1)

Таблиця 1  
Оксидний склад гранульованого доменного шлаку «Запоріжсталь»

Table 1

The oxide composition of granulated blast furnace slag Zaporozhstal

Вміст оксидів металів «Запоріжсталь», %	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
	40,18	6,35	0,27	45,66	2,24	0,15	1,65	0,87

Були обрані два зразки шлаку: мелений ( $d=3,2 \cdot 10^{-5}$  мм) та з розміром фракцій: 0,125 – 0,25 мм.

Для додаткового підвищення сорбційної здатності шлаку проводили його попередню активацію водою [3, 5].

Кінетику сорбції іонів лантану шлаками проводили в статичних умовах методом обмеженого об'єму [10]. Суть експерименту полягала в тому, що в конічні колби ємністю 250 мл, що містять 50 мл розчину сорбату, вводили сорбент в кількості 0,2 – 2 г/л та залишали при постійному перемішуванні. Через певні проміжки часу сорбент відокремлювали на фільтрі «синя стрічка» та визначали вміст лантану в водній фазі. Аналіз здійснювали комплексонометрично в присутності індикатора арсеназо I за методикою, описаною в роботі [11]. Величину сорбції розраховували за відомими рівняннями [12].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведенні дослідження, спрямовані на визначення оптимальної витрати сорбенту, показали (рис. 1.), що при введенні все зростаючої кількості шлаку (від 0,2 до 2 г/л) ступінь сорбції лантану безперервно зростає. Максимального значення ступінь сорбції сполук лантану з модельних розчинів при заданих умовах експерименту досягає 70 % (рН розчину 3, час сорбції 15 хв,  $d=0,125-0,25$  мм) і 75 % (рН розчину 3, час сорбції 15 хв,  $d=3,2 \cdot 10^{-5}$  мм). З рис. 1. бачимо, що при зменшенні розміру фракції сорбенту ступінь сорбції збільшується, це можна пояснити тим, що при однаковій масі сорбенту, зразок з меншим розміром фракції характеризується більшим значенням величини загальної та питомої поверхні.

На рис. 2. представлені інтегральні кінетичні криві сорбції іонів лантану ГДШ із модельних нітратних розчинів. З отриманих залежностей бачимо, що час досягнення сорбційної рівноваги не перевищує 20 хвилин.

Відомо, що теоретична обробка кінетичних кривих за допомогою моделей дифузійної та хімічної кінетики дозволяє зробити висновки про механізм протікання сорбції та з'ясувати лімітуючі стадії процесу [13, 14].

З метою з'ясування механізму процесу сорбції інтегральні кінетичні криві сорбції іонів лантану шлаком оброблені рівняннями дифузійної кінетики. Отримані залежності представлені на рис. 3 і 4.

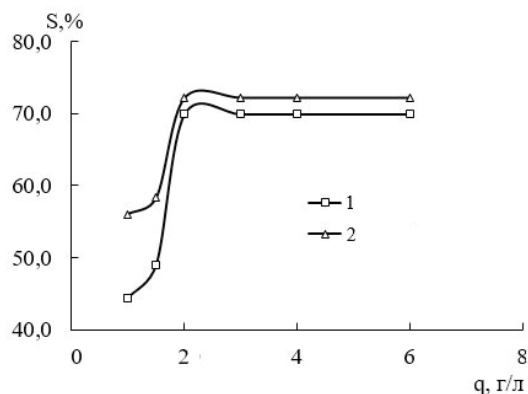


Рис. 1. Вплив витрати шлаку ( $q$ ) на ступінь сорбції ( $S$ ) іонів лантану з модельних нітратних розчинів (1 –  $d=0,125-0,250$  мм, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  мм, час сорбції 30 хв, pH 3.).

Fig. 1. The effect of slag consumption ( $q$ ) on the degree of sorption ( $S$ ) of lanthanum ions from from nitrate model solutions (1 –  $d=0,125-0,250$  mm, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  mm, sorption time of 30 min, pH 3.).

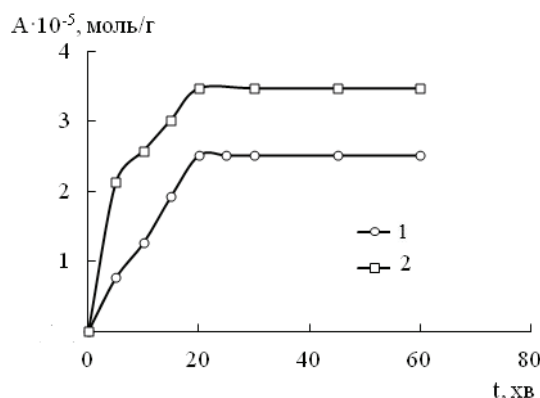


Рис. 2. Інтегральна кінетична крива сорбції іонів лантану шлаком з модельних нітратних розчинів (1 –  $d=0,125-0,250$  мм, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  мм, витрати сорбенту 2 г/л; pH розчину 3;  $C_{La} = 100$  мг/л).

Fig. 2. Integral kinetic curve of sorption of ions lanthanum by slag from model nitrate solutions (1 –  $d=0,125-0,250$  mm, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  mm, sorbent consumption 2 g/l pH of solution 3,  $C_{La} = 100$  mg/l).

Як відомо [15], для зовнішньодифузійних процесів кінетична крива повинна бути лінійною, якщо представити її у координатах  $-\ln(1-F)$  от  $t$ , де  $t$  – час сорбції, хв;  $F = A/A_{\infty}$  – ступінь досягнення рівноваги в системі;  $A$  – кількість сорбованої речовини в момент часу  $t$ , моль/г;  $A_{\infty}$  – кількість сорбованої речовини в стані рівноваги, моль/г.

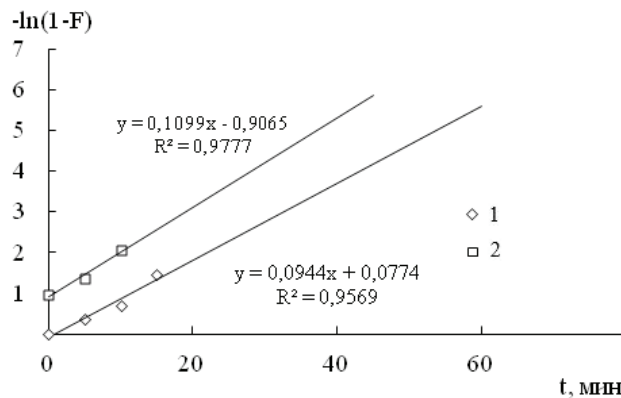


Рис. 3. Залежність  $-\ln(1-F)$  від часу (t) сорбції іонів лантану шлаком з модельних нітратних розчинів в координатах моделі зовнішньо дифузійного механізму (1 –  $d=0,125-0,250$  мм, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  мм).

Fig. 3. Dependence of  $-\ln(1-F)$  on the sorption time (t) of lanthanum ions slag from model nitrate solutions in the coordinates of the externally diffusive mechanism model (1 –  $d=0,125-0,250$  mm, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  mm).

Як впливає з рис. 3, кінетичні криві сорбції лантановмісних іонів шлаками з нітратних розчинів описуються прямими лініями в координатах  $-\ln(1-F)$  від t на початковому етапі сорбції. Отже, у цей проміжок часу зовнішня дифузія (дифузія в плівці розчину) вносить вклад у загальну швидкість процесу.

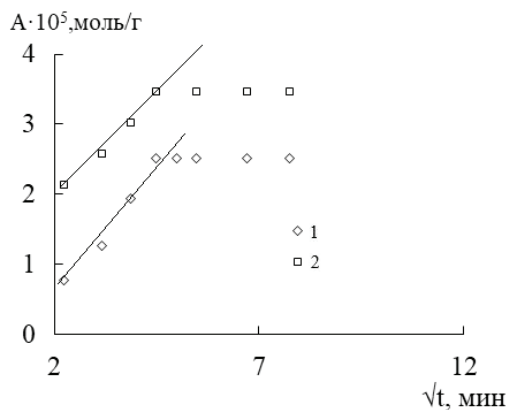


Рис. 4. Залежність сорбції (A) від часу сорбції (t) іонів лантану шлаком в координатах моделі внутрішньо дифузійного механізму (1 –  $d=0,125-0,250$  мм, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  мм).

Fig. 4. Sorption (A) dependence on the sorption time (t) of lanthanum ions of slag in the coordinates of the model of the intrinsically diffusion mechanism (1 –  $d=0,125-0,250$  mm, 2 –  $d = 3,2 \cdot 10^{-5}$  mm).

Кінетичні криві сорбції, являють собою залежності, які при малому часі контакту фаз є прямими, а потім викривляються (мал. 4). Відповідно до літературних даних [15], це свідчить про те, що дифузія в зерні сорбенту контролює загальну швидкість процесу.

Таким чином, і дифузія іонів через плівку розчину, і дифузія в зерні сорбенту впливають на загальну швидкість процесу, отже сорбція лантановмісних іонів шлаками протікає в змішано дифузійному режимі (табл. 2), але в більшій мірі контролюється дифузією в плівці розчину, ніж в зерні сорбенту [16-18].

Таблиця 2

Константи швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії

Table 2

External and internal diffusion rate constants

Фракція	Зовнішня дифузія		Внутрішня дифузія	
	$k_{\text{зовн}} \cdot 10^{-5}, \text{хв}^{-1}$	$R^2$	$k_{\text{внутр}} \cdot 10^{-5}, \text{г/моль}$	$R^2$
0,125-0,25	0,09	0,96	0,80	0,97
мелений	0,11	0,98	0,40	0,99

Помітний внесок у кінетику іонного обміну може вносити стадія хімічної взаємодії між сорбованими іонами та функціональними групами сорбенту. Тому наступним етапом обробки експериментальних даних було застосування моделей, що дозволяють виявити внесок хімічної стадії. До таких моделей належать моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядку (табл. 3) [16-18].

Таблиця 3

Рівняння моделей хімічної кінетики

Table 3

Equations of Chemical Kinetics Models

Модель	Інтегральна форма рівняння
Псевдо-перший порядок	$A = A_{\infty} (1 - e^{-K_1 t})$
Псевдо-другий порядок	$A = \frac{t}{K_2 A_{\infty}^2 + \frac{t}{A_{\infty}}}$

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



Таблиця 4

Константи в кінетичних сорбційних моделях

Table 4

Constants in kinetic sorption models

Фракція	$t_p, \text{хв}$	$A_p^{\text{експ}} \cdot 10^5, \text{моль/г}$	Модель псевдо-першого порядку			Модель псевдо-другого порядку		
			$A_p \cdot 10^5, \text{моль/г}$	$k_1 \cdot 10^{-5}, \text{хв}^{-1}$	$R^2$	$A_p \cdot 10^5, \text{моль/г}$	$k_2 \cdot 10^{-5}, \text{г/моль} \cdot \text{хв}$	$R^2$
мелений	20	2,6	1,05	0,11	0,98	0,63	8523,3	0,98
0,125-0,25	20	2,6	1,95	0,11	0,96	3,3	4377,4	0,95

З даних, представлених в табл. 4, видно, що сорбція лантановмісних іонів шлаком найкращим чином описується моделлю псевдо-другого порядку. Однак різниця між коефіцієнтами кореляції для моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядку невелика.

Слід зазначити, що рівняння моделі псевдо-першого порядку ідентичне рівнянню для плівкової дифузії. Однак в разі дифузії в плівці швидкість процесу залежить від розміру часток сорбенту і товщини плівки. Якщо ж лімітуючою є стадія хімічної реакції, то швидкість сорбції не залежить від перерахованих вище факторів, а залежить тільки від концентрації іонів та температури. Таким чином, в тому випадку, коли кінетика процесу описується моделлю псевдо-першого порядку, сорбції передують дифузії. Як і модель псевдо-першого порядку, модель псевдо-другого порядку передбачає, що хімічна реакція обміну лімітує процес сорбції. У цьому випадку передбачається, що реакція між сорбатом та функціональною групою сорбенту це реакція другого порядку і вони взаємодіють між собою [16]. Таким чином, стадія хімічного взаємодії лантановмісних іонів також вносить вклад в загальну швидкість процесу.

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

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

За класифікацією Джайлса [19] ізотерми сорбції лантану гранульованим доменним шлаком мають форму ізотерм L – класу.

Для отримання кількісних характеристик сорбції іонів лантану (III) шлаком експериментальні результати були оброблені за допомогою сорбційних рівнянь Ленгмюра (1), Фрейндліха (4) та Дубініна – Радускевича (5) в лінійній формі.

Модель Ленгмюра (1) заснована на тому, що поглинання сорбату відбувається на енергетично однорідних сорбційних центрах [12].

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

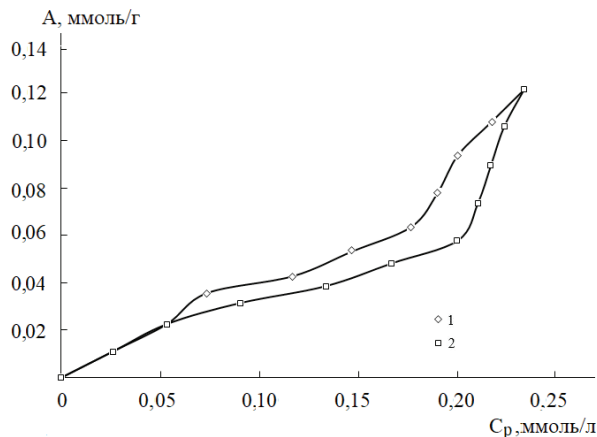


Рис. 7. Ізотерма сорбції іонів лантану шлаком з модельного нітратного розчину.  
(1 – d=0,125-0,250 мм, 2 – d = 3,2 · 10<sup>-5</sup> мм)

Fig. 7. The isotherm of sorption of lanthanum ions by slag from a model nitrate solution.  
(1 – d=0,125-0,250 mm, 2 – d = 3,2 · 10<sup>-5</sup> mm)

де,  $A_{\infty}$  – значення граничної питомої сорбції, моль/г;  $C_p$  – рівноважна концентрація сорбату, моль/л;  $\beta$  – 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:

$$K_L = \gamma \cdot \beta \cdot \frac{\omega_B}{\omega}, \quad (2)$$

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

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

$$\Delta G_{\text{сорб}}^0 = -RT \ln K_L. \quad (3)$$

Модель Фрейндліха (4) застосовують для опису сорбції на енергетично неоднорідних поверхнях, тому в першу чергу відбувається заповнення сорбційних центрів з максимальною енергією.

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (4)$$

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 [12]

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].

$$\ln A = \ln A_{\infty} - \frac{R^2 T^2}{K} \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (5)$$

де,  $A_{\infty}$  – 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 (1), Фрейндліха (4) та Дубініна – Радушкевича (5) показало, що експериментально ізотерма сорбції лантану з модельних нітратних розчинів шлаком добре описується всіма рівняннями ізотерм сорбції в однаковому інтервалі рівноважних концентрацій з високими та близькими за значеннями коефіцієнтами лінійної кореляції (табл. 5).

З даних таблиці слідує, що досліджуваний шлак є ефективним сорбентом для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів. Отримане значення  $\Delta G^0$  сорбції свідчить про достатньо високу спорідненість сорбенту до сорбату і доцільність використання шлаку для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів [18]. А, отже, і для очистки стічних вод, які містять іони РЗЕ в тому числі і лантан. Отримане значення характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна–Радушкевича свідчить про протікання фізичної сорбції.

Таблиця 5

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції  
сполук лантану ГДШ

Table 5

The results of the treatment of experimental isotherms of sorption  
of lanthanum compounds with GDS

Фракція	Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха			Рівняння Дубініна – Радушкевича		
	$K_L$ , л/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$R^2$	$n$	$K_F$ , моль/л	$R^2$	$E$ , кДж/моль	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$R^2$
мелений	41954,3	-25,93	0,98	1,03	0,30	0,97	8,33	1,29	0,93
0,125 – 0,25	2008,3	-18,53	0,99	0,98	0,53	0,97	7,22	5,53	0,93

З даних таблиці слідує, що досліджуваний шлак є ефективним сорбентом для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів. Отримане значення  $\Delta G^0$  сорбції свідчить про достатньо високу спорідненість сорбенту до сорбату і доцільність використання шлаку для вилучення сполук лантану з модельних нітратних розчинів [18]. А, отже, і для очистки стічних вод, які містять іони РЗЕ в тому числі і лантан. Отримане значення характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна–Радускевича свідчить про протікання фізичної сорбції.

## ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень та отриманих результатів можна зробити наступні висновки.

Показано, що механізм сорбції лантановмісних іонів шлаком досить складний. Сорбція іонів лантану на шлаці має фізичну природу, є мономолекулярною і протікає за участю сорбційних центрів з однаковою активністю.

Встановлено, що процес сорбції сполук лантану ГДШ 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 шлаком протікає за фізичним механізмом.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зосин А.П., Гуревич Б.И., Милованова И.Б. О сорбционных свойствах шлакосиликата // Химия и технология силикатных материалов. – 1971. – № 7. – С. 100 – 105.
2. Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б., Маслобоев Б.А. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов // Вестник МГТУ. – 2008. – Т.11, № 3. – С.502 – 505.
3. Кирюшина Н. Ю., Тарасова Г.И., Свергузова С.В. Шлаковые отходы в водоочистке // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 4. – С. 140 –145.
4. Свергузова С.В., Пороженюк, Л.А., Василенко, Т.А., Проскурина, И.И., Смоленская, Л.М. Комплексное обезвреживание сточных вод, утилизация осадков водоочистки и вторичное использование гипсо- и металлосодержащих промышленных отходов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2009. – 292 с
5. Патент UA 65734 U, МКП B01J 20/10 (2006.01). Спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку / Е.Б. Хоботова, І.В. Грайворонська, В.В. Даценко, І.С. Марченко, власник ХНАДУ. – Заявка U 2011 07071 від 06.06.2011; опубл.12.12.2011; Бюл.№23.
6. Касиков А.Г. Очистка сточных вод с использованием отходов производства // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28 – 36.
7. Фролова Л.А., Анисимова Л.Б. Ресурсосберегающие технологии при очистке сточных вод (использование доменного шлака для получения пигментов) // Экология і природокористування. – 2015. – № 19. – С. 157 –164.
8. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т.1. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
9. Downs R.T., Hazen R.M., Finger L.W. The high-pressure crystal chemistry of low albite and origin of the pressure dependency of Al-Si ordering // Am. Mineral. – 1994, Vol. 79, N 11-12. – P.1042 – 1052.
10. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие ионы (комплекситы). М.: Химия, 1980. – 336 с.
11. Сальникова Е.В., Мурашимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
12. Щукин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
13. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. – 336 с.
14. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.

15. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во ИЛ, 1962. – 490 с.
16. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. // *Separ. Purif. Methods.* – 2000. – Vol. 29, N 2. – P. 189 – 232. <https://doi.org/10.1081/spm-100100009>
17. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2003. – Vol. 78, N 5. – P.562 – 571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>
18. 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.
19. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2019

**М. А. Кожемяк, О. О. Гурова**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина, [marina\\_kozhemyak@onu.edu.ua](mailto:marina_kozhemyak@onu.edu.ua)

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ ЛАНТАНА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ШЛАКОМ**

Изучена кинетика сорбции ионов лантана из модельных нитратных растворов гранулированным доменным шлаком «Запорожсталь». На основании обработки интегральных кинетических кривых сорбции уравнениями диффузионной кинетики установлено, что процесс сорбции идет в смешанно диффузном режиме. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов лантана с функциональными группами сорбента. По классификации Джайлса изотермы адсорбции ионов лантана шлаком относятся к изотермам L-типа. Сорбционный процесс хорошо описывается моделями Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина-Радushkevича. Установлен механизм взаимодействия ионов лантана со шлаком.

**Ключевые слова:** сорбция, шлак, лантан, промышленные отходы, 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](mailto:marina_kozhemyak@onu.edu.ua)

## **KINETIC CHARACTERISTICS OF THE SORPTION PROCESS OF IONS LANTHANUM BY METALLURGICAL SLAG**

The patterns of sorption of lanthanum ions from model nitrate solutions by metallurgical slag were investigated. It was shown that slag is a rather effective sorbent of lanthanum ions. The kinetics of sorption of lanthanum ions from model nitrate solutions by granulated blast furnace slag Zaporozhstal was studied. Based on the processing of integral kinetic sorption curves by the equations of diffusion kinetics, it was found that the sorption process proceeds in a mixed diffuse mode. The use of chemical kinetics models has shown that the stage of the chemical interaction of lanthanum ions with the functional groups of the sorbent also contributes to the overall speed of the process. According to Giles' classification, isotherms of adsorption of lanthanum ions by slag belong to L-type isotherms. To obtain quantitative characteristics of the sorption of lanthanum ions on slag, the experimental results were

processed using the 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 slag is well described by all models in the same range of equilibrium concentrations. The obtained value  $\Delta G_{\text{sorb}}^0 = -25.83 \text{ kJ/mol}$  indicates a rather high affinity of the sorbent for the sorbate and the advisability of using granular slag for the extraction of lanthanum compounds from model nitrate solutions. Using the Dubinin-Radushkevich model, which indicates the nature of sorbate sorption on the sorbent, the average free sorption energy was calculated. Calculations showed that the value of the free energy of sorption  $E = 7.18\text{--}8.33 \text{ kJ/mol}$  indicates the physical nature of the interaction of the sorbate with the sorbent.

**Keywords:** sorption, slag, lanthanum, industrial waste, sorption kinetics, sorption isotherms.

## REFERENCES

1. Zosin A.P., Gurevich B.I., Milovanova I.B. *O sorbtsionnykh svoystvakh shlakosilikata*. Khimiya i tekhnologiya silikatnykh materialov, 1971, no 7, pp. 100 – 105. (in Russian)
2. Zosin A.P., Priymak T.I., Koshkina L.B., Masloboyev B.A. *Adsorbenty na osnove magnezial'no-zhelezistykh shlakov tsvetnoy metallurgii dlya ochistki tekhnologicheskikh stokov ot kationov tsvetnykh metallov*. Vestnik MGTU, 2008, vol.11, no 3, pp. 502 – 505. (in Russian)
3. Kyrushina N. YU., Tarasova G.I., Sverguzova S.V. *Shlakovyie otkhody v vodo-ochistke*. Vestnik BG TU im. V.G. Shukhova, 2010, no 4, pp. 140-145. (in Russian)
4. Sverguzova S.V., Porozhnyuk, L.A., Vasilenko, T.A., Proskurina, I.I., Smolen-skaya, L.M. *Kompleksnoye obezvrezhivaniye stochnykh vod, utilizatsiya osadkov vodoochistki i vtorichnoye ispol'zovaniye gipso- i metallsoderzhashchikh promyshlennykh otkhodov* [Integrated wastewater treatment, utilization of water treatment sludge and the secondary use of gypsum and metal-containing industrial waste], Izd-vo BG TU, Belgorod, 2009, 292 p. (in Russian)
5. Khobotova Ye.B., Grayvorons'ka I.V., Datsenko V.V., Marchenko I.S., vlasnik KHNADU *Method of producing sorbent based on metallurgical slag* Patent UA no 65734, publ. 12.12.2011 (in Ukrainian)
6. Kasikov A.G. *Ochistka stochnykh vod s impol'zovaniyem otkhodov proizvodstva*. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva, 2006, no 4, pp. 28 – 36. (in Russian)
7. Frolova L.A., Anisimova L.B. *Resursoberegayushchiye tekhnologii pri ochistke stochnykh vod (ispol'zovaniye domennogo shlaka dlya polucheniya pigmentov)*. Yekologiya i prirodokoristuvannya, 2015, no 19, pp.157 -164. (in Russian)
8. Boki G.B., Poray-Koshits M.A. *Rentgenostrukturnyy analiz* [X-ray diffraction analysis], vol.1. MGU, Moscow, 1964, 620. (in Russian)
9. Downs R.T., Hazen R.M., Finger L.W. *The high-pressure crystal chemistry of low al-bite and origin of the pressure dependency of Al-Si ordering*. Am. Mineral.,1994, vol. 79, no 11-12, pp. 1042-1052.
10. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazuyushchiye ionity (kompleksity)* [Complex-forming ion exchangers (complexes)]. Khimiya, Moscow, 1980, 336 p. (in Russian)
11. 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)
12. Shchukin D.Ye., Pertsov A. V., Amelina Ye.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Vysshaya shkola, Moscow, 2004, 445 p. (in Russian)
13. Kokotov YU.A., Pasechnik V.A. *Ravnovesiye i kinetika ionnogo obmena* [The equilibrium and kinetics of ion exchange]. Khimiya, Leningrad, 1970, 336 p. (in Russian)
14. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption water purification]. Khimiya, Leningrad, 1982, 168 p. (in Russian)
15. Gel'ferikh F. *Ionity* [Ionites]. Izd-vo IL, Moscow, 1962, 490 p. (in Russian)
16. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review*. Separ. Purif. Methods, 2000, vol. 29, no 2, pp. 189 – 232. <https://doi.org/10.1081/spm-100100009>
17. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. *Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan*. J. Chem. Technol. Biotechnol, 2003, vol. 78, no 5, pp. 562 – 571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>
18. 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)
19. Parfit G., Rochester K. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel* [Adsorption from solutions on solid surfaces]. Mir, Moscow, 1986, 488 p. (in Russian)

УДК 538.315:(546.55/.59+546.152+546.22+546.23)

**В. С. Козак, П. В. Тищенко, І. Д. Алексеюк, І. А. Іващенко, Л. Д. Гулай**Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,  
просп. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна  
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$** 

Встановлено існування нових тетрарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ , їх кристалічна структура досліджена методом порошку. Сполуки проіндексовані у тетрагональній сингонії, просторова група  $I-4$  з параметрами комірок:  $a=0.3311(2)$  нм,  $c=1.04411(5)$  нм (для  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ),  $a=0.55821(3)$  нм,  $c=1.0981(2)$  нм (для  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ ). У структурах тетрарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  атоми Ga займають дві правильні системи точок ( $2a$  і  $2c$ ) і мають тетраедричне оточення  $[\text{Ga}_4\text{S}(\text{Se})_4]$ ,  $[\text{Ga}_4\text{S}(\text{Se})_4]$ ; положення  $\text{Ga}_1$  ( $2a$ ) і  $\text{Ga}_2$  ( $2c$ ) заповнені на 80 %. Статистичні суміші  $M_1$  (Cu + Ga) і  $M_2$  (Cu + Ga) займають дві правильні системи точок ( $2b$  і  $2d$ ) і оточені тетраедрами  $[\text{M}_1\text{S}(\text{Se})_4]$ ,  $[\text{M}_2\text{S}(\text{Se})_4]$ . Статистичні суміші  $M_1$  ( $2b$ ) і  $M_2$  ( $2d$ ) мають такий склад: 50 % Cu і 20 % Ga, 30 % позицій не заповнені.

**Ключові слова:** кристалічна структура, халькогалогеніди.

Одним з напрямку пошуку нових матеріалів є ускладнення компонентного складу сполук. Тому отримання нових тетрарних халькогалогенідів і дослідження їх кристалічної структури стали об'єктом такого пошуку. Тернарні та тетрарні халькогеніди та халькогалогеніди з тетраедрично координованими катіонами відносяться до класів сполук, які викликають значний інтерес в дослідників [1,2]. Згідно з літературними даними [3] було виявлено, що у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{Cl}(\text{Br},\text{I}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se},\text{Te})_3$  утворюються тетрарні сполуки складу  $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$  (де А – Cu, Ag; В – In; X – S, Se, Te; Y – Cl, Br, I), термодинамічні властивості яких досліджено в роботі [4]. Інших робіт, де в якості металічного компонента В окрім In виступає Ga, нами не виявлено. Все це зосередило нашу увагу на сполуках типу  $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$  (де А – Cu; В – Ga; X – S, Se; Y – I).

**МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Зразки стехіометричного складу масою 1 г готували сплавлянням розрахованих і зважених на вагах моделі ВЛР – 200 простих Ga, S, Se та свіжоотриманої бінарної CuI чистотою не менше 99,99 мас.% у вакуумованих до залишкового тиску 0.1 Па і запаяних кварцевих ампулах в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури. Сірка попередньо очищувалася двохрановою вакуумною перегонкою. Максимальна температура синтезу становила 1170 К, витримка 4 години, охолодження до 770 К проводили зі швидкістю 20 К/год, витримка 300 годин, після чого проводили гартування взірців у 20%-ний водний розчин NaCl.

Дослідження кристалічної структури тетрарної фази здійснювали методом порошку. Масиви експериментальних інтенсивностей зразків отримували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-13 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, інтервал зйомки



$10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування  $0.05^\circ$ , час експозиції 20 сек.). Розрахунки та уточнення кристалічної структури проводили з використанням комплексу програм WinCSD [5].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено існування нових тетраарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ . Аналіз  $hkl$  індексів рефлексів вказав на тетрагональну сингонію, пр. гр.  $I-4$ , у якій проведено розшифровку та уточнення структури. У таблиці 1 наведено умови рентгеновського експерименту та результати розрахунку кристалічних структур.

Таблиця 1

### Результати уточнення кристалічних структур

Table 1

#### Results of the refinement of the crystal structures

Емпірична формула	$\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$	$\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$
Просторова група	$I-4$	$I-4$
$Z$	2	2
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0.3311(2)$ , $c = 1.04411(5)$	$a = 0.55821(3)$ , $c = 1.0981(2)$
$V$ , нм <sup>3</sup>	0.29674(4)	0.34216(8)
Кількість атомів в комірі	14	14
Розрахована густина ( $\text{г/см}^3$ )	4.7680(6)	5.501(1)
Коефіцієнт абсорбції ( $1/\text{см}$ )	657.00	696.74
Випромінювання, Довжина хвилі (нм)	$\text{CuK}\alpha$ ; 0.154185	$\text{CuK}\alpha$ ; 0.154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Спосіб обчислення	повнопрофільний	повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	10	10
$R_{\text{F}}; R_{\text{P}}$	0.0505; 0.1927	0.0555; 0.2634
Шкальний фактор	0.859(8)	0.907(7)
Вісь текстури і параметр	$[1\ 1\ 0]$ ; 2.0(1)	$[1\ 0\ 0]$ ; 1.14(5)

Експериментальні та розраховані дифрактограми сполук, а також різниці між ними, представлені на рис. 1–2.



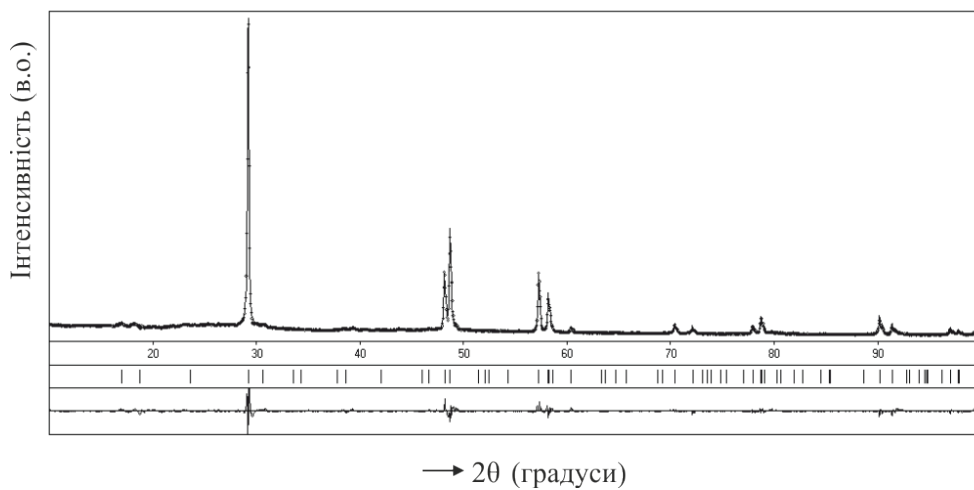


Рис. 1. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограми сполуки  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$

Fig. 1. Experimental (dotted) and calculated (solid) diffraction patterns and their difference (bottom scale) of the  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$  compound.

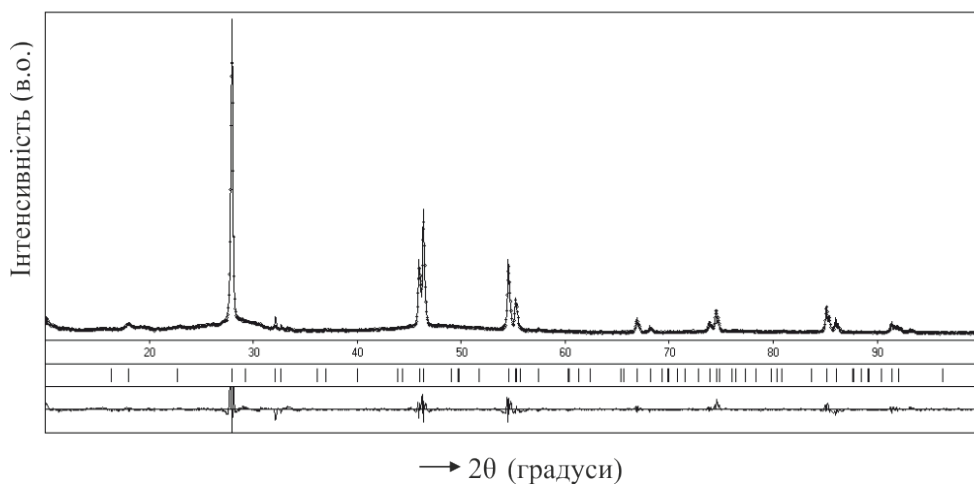


Рис. 2. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі сполуки  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$

Fig. 2. Experimental (dotted) and calculated (solid) diffraction patterns and their difference (bottom scale) of the  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  compound.

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у структурах тетрарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  наведені у табл. 2, 3.

Таблиця 2

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри  
в структурах сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$  та  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$

Table 2

Refined atom coordinates and isotropic temperature displacement parameters  
in the  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$  та  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  structure

Параметри атомів у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$						
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізот.}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
$\text{Ga}_1$	$2a$	0	0	0	0.8	1.7(6)
$\text{Ga}_2$	$2c$	0	1/2	1/4	0.8	2.4(5)
$\text{M}_1$	$2b$	0	0	1/2	0.5 Cu + 0.2 Ga	1.3(6)
$\text{M}_2$	$2d$	0	1/2	3/4	0.5 Cu + 0.2 Ga	1.2(5)
X	$8g$	0.255(2)	0.2665(13)	0.1202(4)	0.75 S + 0.25 I	1.0(2)
Параметри атомів у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$						
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізот.}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
$\text{Ga}_1$	$2a$	0	0	0	0.8	0.87(6)
$\text{Ga}_2$	$2c$	0	1/2	1/4	0.8	0.86(6)
$\text{M}_1$	$2b$	0	0	1/2	0.5 Cu + 0.2 Ga	0.85(6)
$\text{M}_2$	$2d$	0	1/2	3/4	0.5 Cu + 0.2 Ga	0.86(6)
X	$8g$	0.240(3)	0.260(4)	0.1209(5)	0.75 Se + 0.25 I	1.38(5)

У структурах тетрарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  (рис.3) атоми Ga займають дві правильні системи точок ( $2a$  і  $2c$ ) і мають тетрадричне оточення  $[\text{Ga}_14\text{S}(\text{Se})_1]$ ,  $[\text{Ga}_24\text{S}(\text{Se})_1]$ ; положення  $\text{Ga}_1$  ( $2a$ ) і  $\text{Ga}_2$  ( $2c$ ) заповнені на 80 %. Статистичні суміші  $\text{M}_1$  (Cu + Ga) і  $\text{M}_2$  (Cu + Ga) займають дві правильні системи точок ( $2b$  і  $2d$ ) і оточені тетраедрами  $[\text{M}_14\text{S}(\text{Se})_1]$ ,  $[\text{M}_24\text{S}(\text{Se})_1]$ . Статистичні суміші  $\text{M}_1$  ( $2b$ ) і  $\text{M}_2$  ( $2d$ ) мають такий склад: 50 % Cu і 20 % Ga, 30 % позицій не заповнені.

Таблиця 3

Міжатомні відстані (d, нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурах досліджених сполук

Table 3

Inter-atomic distances (d, nm) and coordination numbers of the atoms (C.N.) in the structures of the investigated compounds

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Cu, Ga у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$		
Атоми	Міжатомні відстані, нм	К.Ч.
$\text{Ga}_1 - 4\text{X}$	0.23327	4
$\text{Ga}_2 - 4\text{X}$	0.22879	4
$\text{M}_1 - 4\text{X}$	0.21979	4
$\text{M}_2 - 4\text{X}$	0.23582	4

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Cu, Ga у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$		
Атоми	Міжатомні відстані, нм	К.Ч.
$\text{Ga}_1 - 4\text{X}$	0.23799	4
$\text{Ga}_2 - 4\text{X}$	0.23663	4
$\text{M}_1 - 4\text{X}$	0.23799	4
$\text{M}_2 - 4\text{X}$	0.24945	4

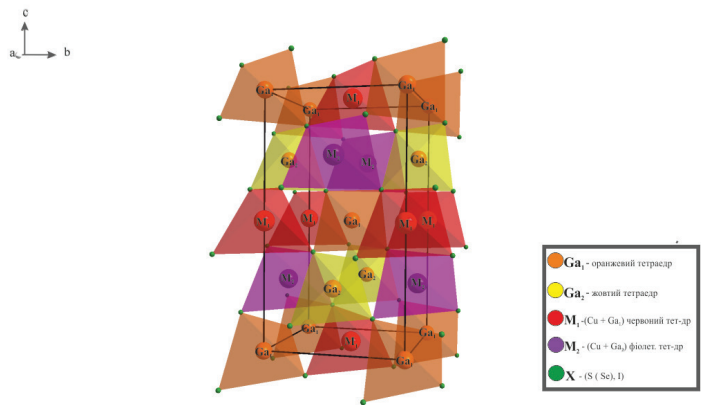


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ga та статистичних сумішей  $\text{M}_1$  і  $\text{M}_2$  у структурі сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$

Fig. 3. Unit cell and coordination polyhedra of the Ga atoms and statistic mixtures  $\text{M}_1$  and  $\text{M}_2$  in the structures of  $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$  compounds

## ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вперше вивчено кристалічні структури нових тетрарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ . Вони кристалізуються у тетрагональній сингонії, просторова група  $I-4$ . Параметри комірок  $a=0.3311(2)$  нм,  $c=1.04411(5)$  нм (для  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ),  $a=0.55821(3)$  нм,  $c=1.0981(2)$  нм (для  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ ). У структурах тетрарних сполук  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  атоми Ga займають дві правильні системи точок ( $2a$  і  $2c$ ) і мають тетрадричне оточення  $[\text{Ga}_4\text{S}(\text{Se})_4]$ ,  $[\text{Ga}_4\text{S}(\text{Se})_4]$ ; положення  $\text{Ga}_1$  ( $2a$ ) і  $\text{Ga}_2$  ( $2c$ ) заповнені на 80 %. Статистичні суміші  $M_1$  (Cu + Ga) і  $M_2$  (Cu + Ga) займають дві правильні системи точок ( $2b$  і  $2d$ ) і оточені тетрадрами  $[\text{M}_1\text{S}(\text{Se})_4]$ ,  $[\text{M}_2\text{S}(\text{Se})_4]$ . Статистичні суміші  $M_1$  ( $2b$ ) і  $M_2$  ( $2d$ ) мають такий склад: 50 % Cu і 20 % Ga, 30 % позицій не заповнені.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parthe E. Cristallochimie des Structure Tetraedriques.—Gordon & Breach science, Paris, 1972. — 349 p.
2. Hahn H., Nickels W. Über die Umsetzung von  $\text{In}_2\text{Se}_3$  mit Kupfer (I). — und Silberhalogeniden. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1960. — Vol. 303, N 1-2. — P. 107-112. <https://doi.org/10.1002/zaac.19603030116>
3. Range K.J., Huebner H.J., Teil B. Hochdrucksynthese quaternärer Chalkogenidhalogenide  $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$  (A—Cu, Ag; B—In; X—S, Se, Te; Y—Cl, Br, I). // Anorg. Chem. — 1983. — Vol. 38, N 2. — P. 155 -160. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-0207>
4. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Prokhorenko S.V., Yatskov M.V., Reshetnyak O.V. Thermodynamic Properties of  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$  and  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ , Determined by EMF Method // Rus. J. Phys. Chem. — 2018. — Vol. 92A, N 1. — P.19-23. <https://doi.org/10.1134/s0036024418010168>
5. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. — 2014. — Vol. 47, N 2. — P. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

Стаття надійшла до редакції 22.09.2019

**В. С. Козак, П. В. Тищенко, І. Д. Алексеюк, І. А. Івашенко,  
Л. Д. Гулай**

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,  
пр. Воли 13, 43025 г. Луцк, Украина  
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$

При исследовании систем типа  $\text{AY-B}_2\text{X}_3$  образуются тетрарные соединения состава  $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$  (где A—Cu, Ag B—In; X—S, Se, Te; Y—Cl, Br, I). Наше внимание было сосредоточено на соединениях типа  $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$  (где A—Cu; B—Ga; X—S, Se; Y—I). Методом рентгеноструктурного анализа было установлено существование новых тетрарных соединений  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  и методом порошка исследована их кристаллическая структура. Соединения синтезировались прямым однократным методом из простых веществ меди, галлия, серы и свежеполученного йодида меди (I). Сера предварительно подвергалась двухразовой вакуумной перегонке. Соединения  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  проиндексированы в тетрагональной сингонии, пространственная группа  $I-4$  с параметрами ячеек:  $a = 0.3311(2)$  нм,  $c = 1.04411(5)$  нм для сульфурсодержащего соединения,  $a = 0.55821(3)$  нм,  $c = 1.0981(2)$  нм для селенсодержащего соединения. В структуре тетрарных соединений атомы галлия занимают две правильные системы точек ( $2a$  и  $2c$ ) и имеют тетрадрическое окружение  $[\text{Ga}_4\text{S}(\text{Se})_4]$ ,  $[\text{Ga}_4\text{S}(\text{Se})_4]$ . Положения  $\text{Ga}_1$  ( $2a$ ) и  $\text{Ga}_2$  ( $2c$ ) заполнены на 80%. Статистические смеси  $M_1$  (Cu + Ga) и  $M_2$  (Cu + Ga) занимают две правильные системы точек ( $2b$  и  $2d$ ) и окружены тетрадрами  $[\text{M}_1\text{S}(\text{Se})_4]$ ,

$[\text{M}_14\text{S}(\text{Se})_1]$ . Статистические смеси  $\text{M}_1$  (2b) и  $\text{M}_2$  (2d) имеют следующий состав: 50% Cu и 20% Ga, 30% позиции не заполнены.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, халькогалогениды.

**V. S. Kozak, P. V. Tyshchenko, I. D. Olekseyuk, I. A. Ivashchenko,  
L. D. Gulay**

Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine  
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})\text{I}$

One of the directions for finding new materials is to complicate the component composition of the compounds. Therefore, the acquisition of new tetrachloride halogens and the study of their crystalline structure have become the object of this search. Ternary and quaternary chalcogenides and chalcogenohalogenides with tetrahedral coordination cations are among the classes of compounds that are of great interest to researchers.

The tetrahedral compounds of the composition  $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$  are formed in the systems  $\text{AY} - \text{B}_2\text{X}_3$  (where  $\text{A} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B} - \text{In}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$ ). Our attention was focused on the compounds where  $\text{A}$  is Cu,  $\text{B}$  is Ga;  $\text{X}$  is S, Se;  $\text{Y}$  is I). By the X-ray phase analysis method, the existence of new quaternary compounds  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  have been established and their crystal structures have been studied by the powder method. Compounds were synthesized by a direct single-temperature method from simple substances of copper, gallium, sulfur, and freshly obtained copper (I) iodide. Sulfur had been previously cleaned by a two-time vacuum distillation method. The crystal structures of these compounds were determined from data sets obtained on the DRON 4-13 X-ray diffractometer (CuK $\alpha$  radiation, in the range of  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , scan step  $0.05^\circ$ , 20 sec. exposure at each point). The computation of the crystal structure of the quaternary compounds  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  was performed using WinCSD software package. Compounds  $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ ,  $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$  have been indexed in tetragonal syngony, space group  $I-4$  with cell parameters:  $a = 0.3311$  (2) nm,  $c = 1.04411$  (5) nm for the sulfur-containing compound,  $a = 0.55821$  (3) nm,  $c = 1.0981$  (2) nm for the selenium-containing compound. The unit cell contains 14 atoms. The coordinates of the atoms and the isotropic displacement parameters have satisfactory values. In the structures of the compounds, the gallium atoms occupy two regular point positions (2a and 2c) and have tetrahedral environments  $[\text{Ga}_14\text{S}(\text{Se})_1]$ ,  $[\text{Ga}_24\text{S}(\text{Se})_1]$ . The positions of  $\text{Ga}_1$  (2a) and  $\text{Ga}_2$  (2c) are 80% filled. The statistical mixtures  $\text{M}_1$  ( $\text{Cu} + \text{Ga}$ ) and  $\text{M}_2$  ( $\text{Cu} + \text{Ga}$ ) occupy two regular point systems (2b and 2d) and are surrounded by the tetrahedra  $[\text{M}_14\text{S}(\text{Se})_1]$ ,  $[\text{M}_24\text{S}(\text{Se})_1]$ . The statistical mixtures  $\text{M}_1$  (2b) and  $\text{M}_2$  (2d) have the following composition: 50% Cu and 20% Ga, 30% of the position is not filled.

**Keywords:** crystalstructure, chalcogenohalogenides.

## REFERENCES

1. Parthe E. *Cristallochimie des Structure Tetraedriques*. Gordon & Breach science, Paris, 1972, 349 pp.
2. Hahn H., Nickels W. *Über die Umsetzung von  $\text{In}_2\text{Se}_3$  mit Kupfer (I) – und Silberhalogeniden*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1960, vol. 303, no 1-2, pp. 107-112. <https://doi.org/10.1002/zaac.19603030116>
3. Range K.J., Huebner H.J., Teil B. *Hochdrucksynthese quaternärer Chalkogenidhalogenide  $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$  ( $\text{A} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B} - \text{In}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$ )*. Anorg. Chem., 1983, vol. 38, no 2, pp. 155 -160. <https://doi.org/10.1515/znbs-1983-0207>
4. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Prokhorenko S.V., Yatskov M.V., Reshetnyak O.V. *Thermodynamic Properties of  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$  and  $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ , Determined by EMF Method*. Rus. J. Phys. Chem., 2018, vol. 92A, no 1, pp.19-23. <https://doi.org/10.1134/s0036024418010168>
5. Grin Y., Akselrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst., 2014, vol. 47, no 2, pp. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

УДК 541.49+541.64

**С. Н. Савин<sup>1</sup>, О. О. Киосе<sup>1</sup>, В. О. Руденко<sup>1</sup>, Т. В. Ложичевская<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина<sup>2</sup>Одесский национальный медицинский университет, кафедра фармацевтической химии, Валиховский пер. 2, Одесса, 65082, Украина

## КОМБИНИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Изучено влияние инертных растворителей и активных разбавителей на процессы отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 при температуре 20-40°C. В качестве отвердителя был использован полиэтиленполиамин. Определены начальная скорость и температурный коэффициент реакции отверждения на начальных стадиях, до 30 % превращения. Было исследовано в качестве модифицирующей добавки более 40 инертных растворителей и активных разбавителей. Использование 25% циклогексанона позволяет снизить температурный коэффициент реакции отверждения с 2 до 1,3, а 12% гидроксипропилоксирана до 1,4. Максимальные значения температурного коэффициента реакции могут достигать 4,6 при использовании сложных эфиров и 5,7 при использовании алифатических аминов. Без использования модифицирующих добавок температурный коэффициент реакции составляет 2,0. Применение комбинированной системы при равном соотношении инертного растворителя и активного разбавителя позволяет снизить температурный коэффициент реакции до 1,25 при 12% модифицирующей добавки. Скорость определяли по специальной методике с использованием составных dilatометров, центрифуги и катетометра. Предложенная система позволяет изготовить цилиндр диаметром 60 мм и высотой 60 мм, что необходимо для получения образцов для физико-механических испытаний. Предложенные модификаторы снижают начальную вязкость системы более чем в 100 раз, что является важным при формировании в постоянном магнитном поле ортотропных полимерных композиционных материалов, с использованием высокодисперсных ферромагнитных порошков в качестве наполнителя.

**Ключевые слова:** эпоксидный, активный разбавитель, температурный коэффициент, кинетика, вязкость.

Эпоксидные полимеры обладают высокими физико-механическими характеристиками и применяются в самых разных современных технологиях. Использование различных типов отвердителей позволяет контролировать процесс отверждения эпоксидных смол (ЭС) путём повышения или снижения температуры в интервале от 20 °C до 250 °C [1, стр. 35]. Для формирования изделий из ЭС при относительно низких температурах (20-40 °C), в качестве отвердителя чаще всего используют алифатические первичные диаминны, в частности, полиэтиленполиамин (ПЭПА) [1, стр. 35.]. Полученный при низкой температуре эпоксидный полимер имеет относительно низкую степень отверждения и, вследствие этого, низкие прочностные характеристики, которые после прогрева до 80-100 °C достигают таких же высоких значений, как и при использовании высокотемпературных отвердителей [2, стр. 60]. Основным недостатком композиций ЭД-20 + ПЭПА является их высокая вязкость, что приводит к некоторым затруднениям при получении образцов для испытаний и изделий высокого качества. Вязкость

может быть снижена путём повышения температуры, но, в этом случае, высокая скорость отверждения может привести к перегреву системы и разрушению полимерного блока.

В предыдущих исследованиях нами была предложена методика, позволяющая заметно снизить вязкость исходных эпоксидных композиций и получить цилиндрические образцы диаметром до 30 мм и высотой до 40 мм с использованием активных разбавителей [3, стр. 68]. Это позволило, в дальнейшем, получить ориентированные в магнитном поле, наполненные карбонильным никелем ортотропные полимерные композиционные материалы (ПКМ) специального назначения [4, стр. 62]. Однако, для проведения полного комплекса испытаний изотропного материала, размер болванки для приготовления образца должен составлять не менее 60 мм в диаметре и 60 мм в высоту. Это объясняется тем, что длина брусков и пластин для физико-механических испытаний составляет 60 мм. Таким образом, влияние ориентации наполнителя можно определить лишь в том случае, если образцы будут вырезаны как вдоль, так и поперёк силовых линий, при формировании полимерного блока. Главной проблемой при этом является сложность отвода тепла и защита композиции от перегрева. Как было показано в работе [5, стр. 72], определяющим фактором для расчёта тепловыделения при неизотермическом отверждении ЭС в замкнутом объеме является температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры на 10 °С ( $\gamma$ ). Как было показано в работе [6, стр. 77], для эпоксидных композиций в интервале температур от 20 °С до 60 °С и глубине завершения реакции до 50%,  $\gamma$  остается константой. Таким образом, целью данной работы было предложить такую систему для разбавления ЭС, которая бы обеспечивала низкое значение  $\gamma$  и, по возможности, низкую начальную скорость отверждения для получения цилиндрических образцов диаметром 65 мм и высотой 65 мм. Значение вязкости такой композиции должно обеспечить возможность движения в ней ферромагнитных частиц при температуре не более 20-25 °С и постоянном магнитном поле, напряжённостью не более 0,02 Тл.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Ранее было показано, что применение в качестве активных разбавителей алкилглицидилов позволяет существенно снизить вязкость композиций, но объем образца при этом не должен превышать 20-30 см<sup>3</sup> [3, стр. 70]. Кроме того, полученные образцы требуют специальной термической обработки и длительной выдержки, не менее 2-3 суток после доотверждения. Тем не менее, предложенный способ [3,4] оказался эффективным для решения проблемы ориентации ферромагнитных частиц в постоянном магнитном поле. В данной работе, нами была поставлена задача расширить возможности применения АР за счет использования дополнительных функциональных групп и комбинации с инертными растворителями. При отверждении ЭС серьёзной проблемой является не только высокая вязкость композиции, но и плохой отвод тепла из-за низкой теплопроводности системы. Было предварительно изучено влияние различных типов растворителей и пластификаторов на начальную скорость и температурный коэффициент реакции эпоксидиановой смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамиона (ПЭПА). В качестве рас-



творителей были использованы алифатические спирты, кетоны, сложные эфиры, неполярные органические соединения. В качестве пластификаторов: дибутилфталат, диметилфталат, диоктилфталат. Также, в качестве активных добавок, были изучены высокотемпературные отвердители: первичные, вторичные и третичные алифатические амины, анилин и др. В качестве активных разбавителей, были изучены продукты конденсации эпихлоргидрина со спиртами.

Для определения начальной скорости отвеждения и температурного коэффициента реакции использовали метод дилатометрии. Эксперимент проводили по методике [6, стр. 74] с применением разборных дилатометров, центрифуги ЦУМ-1 (скорость 3000 об/мин, время центрифугирования 2 мин) и катетометра КМ-6 (точность определения 0,01 мм). Начальную скорость реакции определяли при температуре 30, 35 и 40 °С. Вязкость системы определяли при помощи капиллярного вязкозиметра по методике [7, стр. 190]. Перед определением вязкости проводили дегазацию центрифугированием.

#### **Синтез активных разбавителей**

*Методика синтеза глицидилгликоля (АР – 118)*

Брали 0,5 моль этиленхлоргидрина (ЭХГ)  $C_2H_5OCl$ ; 0,5 моль эпихлоргидрина (ЭПГ)  $CH_2=O-CH-CH_2Cl$  и 0,5 моль гидроксида калия. Конденсацию проводили в круглодонной колбе объемом 0,5 л с обратным холодильником с перемешиванием в течение 5 часов. Продукт реакции отфильтровывали на бумажном фильтре и отгоняли непрореагировавшие компоненты при 130 °С на установке с насадкой Дина-Старка. Выход: 75-80 %.

*Методика синтеза гидроксипропилоксирана (АР – 102)*

Брали 0,5 моль ЭХГ, 0,5 моль ЭПГ и 150 г цинковой пыли. Синтез проводили в круглодонной колбе объемом 0,5 л с обратным холодильником с перемешиванием в течение 5 часов. Продукт реакции отфильтровывали на бумажном фильтре и отгоняли непрореагировавшие компоненты при 130 °С на установке с насадкой Дина-Старка. Выход: 45-50 %.

#### **Определение физико-механических характеристик**

*Методика определения динамической вязкости*

Динамическую вязкость определяли при помощи капиллярного вязкозиметра ВЗЖ-2 с диаметром капилляра 1,72 мм. В качестве эталона сравнения использовали глицерин. Время истечения жидкости определяли с помощью секундомера с точностью до 0,2 с.

*Определение ударной прочности*

Ударная прочность является комплексной характеристикой полимерного композиционного материала, которая показывает способность к хрупкому разрушению. Испытания проводили с помощью маятникового копра (ГОСТ 9454-88) [8, стр. 60]. Стандартный образец формировали в форме бруска размером 60х8х8 мм и закрепляли между ножами копра.

*Определение твердости по Бринелю*

Использовали твердометр с титановым наконечником, с точностью измерения глубины погружения 0,005 мм при нагрузке 100 Н [8, стр. 85]. Для калибровки использовали образцы чистых металлов диаметром 40 мм и высотой 16 мм.



## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

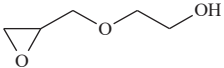
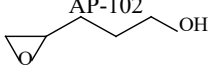
В данной работе была поставлена задача снизить как температурный коэффициент так и начальную скорость отверждения эпоксидной системы ЭД-20 + ПЭПА за счёт введения специальных добавок. В работе [3, стр. 70] в качестве таких добавок были предложены алкилоксираны. Их применение позволило получить цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 25 мм, но при увеличении диаметра и высоты до 40 мм, требовался дополнительный способ отвода тепла, что было крайне затруднительно при формировании образца в установке, так как охлаждать пришлось бы и катушку, создающую постоянное магнитное поле [5, стр. 70]. Кроме того, требовалось вводить значительные количества, до 20% АР, что приводило к растрескиванию образцов при их доотверждении в том случае, если их объём превышал 10-15 см<sup>3</sup>. В данной работе для повышения термодинамической совместимости АР с эпоксидной системой были использованы бифункциональные разбавители (табл. 1.)

Таблица 1

Активные разбавители для эпоксидной системы

Table 1

Active diluents for epoxy systems

№	Модификатор (активный разбавитель)	Молярная масса АР М, г/моль	Вязкость системы ЭД-20 + 25% АР $\eta$ , Па·с
1	Без модификатора	-	200
2	АР-118 	118	102
3	АР-102 	102	5

Были получены эпоксидные полимеры с добавкой 10% и 20% АР-102 и АР-118, определены их физико-механические характеристики. При режиме отверждения 20 °С 24 ч + 80°С 1 ч, добавка изученных АР существенно, в 3-5 раз, снижает твёрдость и в 1,5 раза снижает ударную прочность образцов по сравнению с немодифицированной системой ЭД-20 + 16% ПЭПА. Однако, после доотверждения 12 ч при 125°С, их твёрдость и ударная прочность на 10-15% превышают немодифицированный эпоксидный полимер. Главной задачей было обеспечить возможность формирования крупногабаритного образца. По результатам испытаний, АР-118, не показал удовлетворительного значения вязкости и его добавка не привела к значительному повышению текучести эпоксидной системы. Поэтому, для кинетических исследований использовали только АР-102.

Для выбора второго компонента, были определены кинетические параметры отверждения ЭС в присутствии инертных растворителей (табл. 2) с целью определения их влияния на начальную скорость отверждения и температурный коэффициент реакции. Как видно из табл. 2, температурный коэффициент реакции может

принимать значения от 1,3 (при использовании циклогексанона) до 4,88 (при использовании бутилацетата). По результатам исследований не установлено четких корреляций между влиянием на скорость и температурный коэффициент отдельных классов веществ, но, следует отметить, что феноменально высокие значения температурного коэффициента реакции наблюдаются в случае использования в качестве модифицирующей добавки сложных эфиров.

Таблица 2

Кинетические характеристики отверждения системы ЭД-20 + ПЭПА

Table 2

Kinetic characteristics of the curing system ED-20 + PEPA

Растворитель	W, моль/л·с·10 <sup>3</sup> (30°C)	$\gamma$	Растворитель	W, моль/ л·с·10 <sup>3</sup> (30°C)	$\gamma$
Циклогексанон	22	1,3	Диоктилфалат	16	2,1
Гептанол	88	1,4	Бутанол	69	2,24
Ундеканол	24	1,5	Пропанол	257	2,5
Додеканол	54	1,56	Этиленхлоргидрин	229	2,56
Бензилацетат	49	1,58	Триэтиленгликоль	120	2,56
Хлоргептил	35	1,62	Метилэтилкетон	22	2,6
Октанол	59	1,77	Ксилол	37	2,7
Пиколин	69	1,78	Пропилацетат	36	2,7
Пентанол	80	1,8	Диметилфталат	33	2,8
Циклогесканол	25	1,8	Ундеканол	48	2,9
Трикрезилфосфат	73	1,8	Этанол	91	3,5
Диэтилоксалат	32	1,82	Ацетон	24	3,6
Динонилфталат	38	1,88	Метилгексилкетон	32	3,64
Дибутилфталат	32	1,9	Винилацетат	21	4,32
Циклогексан	66	1,9	Изопропилацетат	21	4,55
Гексанол	54	1,95	Изобутилацетат	20	4,65
Без растворителя	62	2,0	Бутилацетат	18	4,88

Примечание: содержание отвердителя 16 %, растворителя 25 % мас.

Как видно из табл. 2, добавка растворителя может существенно как повысить, так и снизить температурный коэффициент реакции. Этот параметр для неизотермического отверждения эпоксидов при формировании крупногабаритного блока является определяющим, гораздо более значимым, чем начальная скорость отверждения. Можно отметить некоторые закономерности: нормальные алифатические спирты с ростом углеводородного радикала существенно снижают температурный коэффициент реакции, причём корреляция наблюдается при разделении их на содержащие чётное или нечётное количество углеродных атомов в углеводородном радикале. К сожалению, увеличение длины углеводородного радикала, кроме снижения температурного коэффициента реакции приводит и к снижению растворимости спирта в эпоксидной системе и при центрифугировании может произойти её разделение на фракции. Хорошей растворимостью обладают сложные эфиры и кетоны, но они, как правило, сильно повышают температурный коэффициент реакции. Исключением из этого правила является циклогексанон (ЦГ), который и был выбран для второго компонента комбинированной системы.

Также было изучено влияние на кинетику реакции добавки активного разбавителя, который может сыграть роль эпоксидной составляющей или отвердителя при повышении температуры, когда образец доотверждается (табл. 3.)

Таблица 3

Влияние активных разбавителей на отверждение эпоксидной системы

Table 3

The effect of active diluents on curing the epoxy system

Активные разбавители	W, моль/(л·с)·10 <sup>3</sup> (30°C)	$\gamma$	Активные разбавители	W, моль/(л·с)·10 <sup>3</sup> (30°C)	$\gamma$
Бензальдегид	265	1,33	Метиланилин	80	1,7
Метилэтанолламин	283	1,39	Этиланилин	64	1,87
Этиламин	190	1,45	Анизидин	50	1,98
Трис(бетациан-этокси)-пропан	61	1,5	Анилин	97	2,7
Триэтанолламин	60	1,66	Диэтанолламин	46	5,7

Примечание: содержание отвердителя 16 %, разбавителя 25 % мас.

При использовании в качестве модификатора бензальдегида, наблюдается резкое увеличение вязкости композиции уже в процессе перемешивания и повышение температуры на 20-30°C вследствие реакции бензальдегида с ПЭПА. После отверждения при 20°C, ударная вязкость образцов составляет всего 0,6 кДж/м<sup>2</sup>, что считается неудовлетворительно низким значением (удовлетворительное значение ударной вязкости 8-10 кДж/м<sup>2</sup>), но, после прогрева до 125 °C, ударная вязкость увеличивается и достигает 5-6 кДж/м<sup>2</sup>. Слишком низкие прочностные характеристики недоотвержденных образцов с использованием 10 % бензальдегида могут создать технические проблемы при извлечении образца из формы. Значительно

лучшие результаты наблюдаются при использовании в качестве модификатора 10% ЦГ: ударная вязкость при 20°C составила 25 кДж/м<sup>2</sup>, что является хорошим показателем, а после прогрева до 125 °С, повысилась до 35 кДж/м<sup>2</sup>. Для сравнения: ЭД-20, отверждённая ПЭПА, без модификатора при 20°C обладает ударной прочностью 8 кДж/м<sup>2</sup>, а при 125 °С 15 кДж/м<sup>2</sup>. Следует отметить некоторую мутность образцов уже при добавке 10% ЦГ при 20°C, что свидетельствует об ограниченной термодинамической совместимости компонентов в начале реакции.

Для выбранных систем были определены кинетические характеристики при добавке от 1,5% до 10% АР (рисунок).

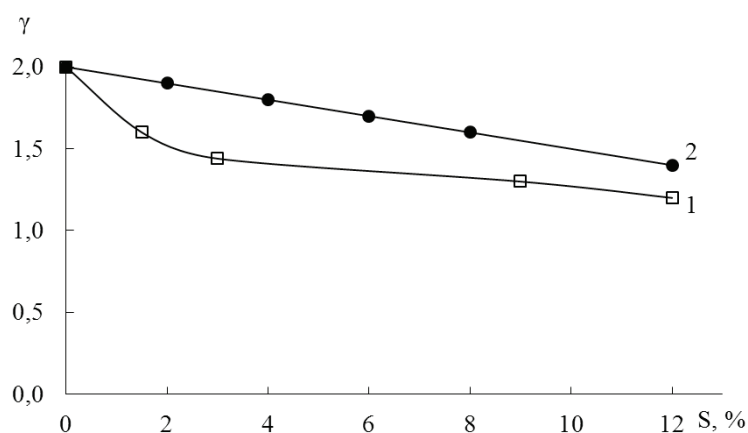


Рис. Влияние специальных добавок на температурный коэффициент ( $\gamma$ ) при отверждении эпоксидной системы ЭД-20 + 16% ПЭПА.  
1 – АР-102; 2 – ЦГ + АР-102 1:1.

Fig. The effect of special additives on the temperature coefficient ( $\gamma$ ) during curing of the epoxy system ED-20 + 16% PEPA.  
1 – AR-102; 2 – CH + AR-102 1: 1.

Хотя скорость при использовании системы ЦГ:АР-102 в 2 раза выше, по сравнению с немодифицированной, и составляет 140 моль/(л·с)·10<sup>3</sup>, её использование предпочтительнее, из-за низких значений температурного коэффициента.

## ВЫВОДЫ

1. Добавки в эпоксидную систему как инертных, так и активных разбавителей, могут снижать до 1,3 или повышать до 5,7 температурный коэффициент реакции отверждения.
2. При отверждении эпоксидной системы с использованием двух типов разбавителей, возможен синергетический эффект снижения температурного коэффициента реакции.
3. Использование в качестве добавки 5% циклогексанона и 5% гидроксипропилоксирана в системе ЭД-20 + 16% ПЭПА позволяет как существенно снизить

вязкість, так і температурний коефіцієнт реакції отвердження, і отримати при кімнатній температурі циліндр діаметром 60 і висотою 60 мм без застосування спеціальних способів відводу тепла.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.
2. Карташов Д.А. Эпоксидные клеи. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
3. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Ракипов И. М. Применение алкилоксиранов в качестве активных разбавителей эпоксидных смол. // Вопросы химии и хим. технол. – 2014. – Т. 2, № 2. – С. 67-71.
4. Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Скоржевский А.В., Ионов Р.С. Упругость полимерного композиционного материала с ортотропной структурой. // Физика аэродисперсных систем. – 2016. – №53. – С. 61-68.
5. Савин С.Н. Математическое моделирование процессов тепловыделения при отверждении эпоксидных смол // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, №4. – С. 70-79.
6. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71-81.
7. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
8. Цурпал И.А., Барабан Н.П., Швайко В.М. Сопротивление материалов: Лаб. работы. – К.: Вища школа, 1988. – 245 с.

Стаття надійшла до редакції 08.10. 2019

**С. М. Савін<sup>1</sup>, О. О. Кіосе<sup>1</sup>, В. О. Руденко<sup>1</sup>, Т. В. Ложичевська<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

<sup>2</sup>Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,  
Валіховський пров. 2, Одеса, 65082, Україна

## КОМБІНОВАНІ СИСТЕМИ АКТИВНИХ РОЗЧИННИКІВ ДЛЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Вивчено вплив інертних розчинників і активних розріджувачів на процеси затвердіння епоксидної смоли ЕД-20 при температурі 20-40 °С. В якості затверджувача був використаний поліетиленполіамін. Визначені початкова швидкість і температурний коефіцієнт реакції затвердіння на початкових стадіях, до 30% перетворення. Було досліджено в якості модифікуючої добавки більш 40 інертних розчинників і активних розріджувачів. Використання 25% циклогексанона дозволяє знизити температурний коефіцієнт реакції затвердіння з 2 до 1,3, а 12% гідроксипропілоксирану до 1,4. Максимальні значення температурного коефіцієнта реакції можуть досягати 4,6 при використанні естерів і 5,7 при використанні аліфатичних амінів. Без використання модифікуючих добавок температурний коефіцієнт реакції становить 2,0. Застосування комбінованої системи при рівному співвідношенні інертного розчинника і активного розчинника дозволяє знизити температурний коефіцієнт реакції до 1,25 при 12% модифікуючої добавки. Швидкість визначали за спеціальною методикою з використанням розкладних дилатометрів, центрифуги і катетометра. Показано, що в разі використання значній кількості, більш ніж 10% як інертних розчинників, так і інертних розріджувачів потребує складного, ступінчастого режиму затвердіння для досягнення високих

фізико-механічних характеристик полімеру. Після формування зразка при 20 °С за 24 години проводили довідтвердження при 80 °С 5 годин, потім чекали 3 доби та довідтверджували при 125 °С 2 години. Запропонована система дозволяє виготовити циліндр діаметром 60 мм і висотою 60 мм, що необхідно для отримання зразків для фізико-механічних випробувань. Запропоновані модифікатори знижують початкову в'язкість системи більш ніж в 100 разів, що є важливим при формуванні в постійному магнітному полі ортотропних полімерних композиційних матеріалів, з використанням вискодисперсних феромагнітних порошків в якості наповнювача. Твердість і ударна міцність епоксидного полімеру при використанні запропонованого модифікатора на 10-15% сильніше в порівнянні з немодифікованою.

**Ключові слова:** епоксидний, активний розчинник, температурний коефіцієнт, кінетика, в'язкість.

**S. N. Savin<sup>1</sup>, O. O. Kiose<sup>1</sup>, V. O. Rudenko<sup>1</sup>, T. V. Lozhichevskaya<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Odessa National Medical University, Department of Pharmaceutical Chemistry, Valikhovsky Lane 2, Odessa, 65082, Ukraine

## **ACTIVE THINNERS COMBINED SYSTEMS FOR EPOXY RESINS**

The influence of inert solvents and active diluents on the curing processes of epoxy resin ED-20 at a temperature of 20-40 °C. Polyethylenepolyamine was used as a hardener. The initial rate and temperature coefficient of the curing reaction at the initial stages, up to 30% conversion, were determined. More than 40 inert solvents and active diluents have been investigated as modifiers. The use of 25% cyclohexanone reduces the temperature coefficient of the curing reaction from 2 to 1.3, and 12% hydroxypropyloxyran to 1.4. The maximum values of the temperature coefficient of the reaction can reach 4.6 when using esters and 5.7 when using aliphatic amines. Without the use of modifying additives, the reaction temperature coefficient is 2.0. The use of a combined system with an equal ratio of inert solvent and active diluent allows reducing the temperature coefficient of the reaction to 1.25 with 12% modifying additive. The speed was determined by a special method using composite dilatometers, centrifuges and catheters. It is shown that, at various times, in significant numbers, more than 10% of the main rosettes, as well as the internal solvents will need a folding, step-by-step mode of hardening for reaching the highest physical and mechanical characteristics. After completing the form at 20 °C for 24 hours, they carried out a lead at 80 °C for 5 hours, then we were waiting 3 days and then turned on at 125 °C for 2 hours. The proposed system allows the manufacture of a cylinder with a diameter of 60 mm and a height of 60 mm, which is necessary to obtain samples for physical and mechanical tests. The proposed modifiers reduce the initial viscosity of the system by more than 100 times, which is important when forming orthotropic polymer composite materials in a constant magnetic field, using highly dispersed ferromagnetic powders as a filler. The hardness and impact strength of the epoxy polymer when using the proposed modifier is 10-15% stronger than unmodified.

**Key words:** epoxy, active diluent, temperature coefficient, kinetics, viscosity.

## REFERENCES

1. Zajcev Ju.S., Kochergin Ju.S., Pakter M.K., Kucher R.V. *Jepoksidnye oligomery i kleevyje kompozicii*. Kiyiv, Naukova dumka, 1990, 200 p. (in Russian)
2. Kartashov D.A. *Jepoksidnye klei*. Mosciw, Himija, 1973, 192 p. (in Russian)
3. Savin S.N., Lozhichevskaja T.V., Sejfullina I.I., Rakipov I.M.. *Primenenie alkilokksiranov v kachestve aktivnyh razbavitelej jepoksidnyh smol*. Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. 2014, vol. 2, no 2, pp. 67-71. (in Russian)
4. Altoiz B.A., Savin S.N., Skorzhhevskij A.V., Ionov R.S. *Uprugost' polimernogo kompozicionnogo materiala s ortotropnoj strukturoj*. Fizika ajerodispersnyh sistem. 2016, no 53, pp. 61-68. (in Russian)
5. Savin S.N. *Matematicheskoe modelirovanie processov teplovydelenija pri otverzhdenii jepoksidnyh smol*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 4, pp. 70-79. (in Russian)
6. Savin S.N. *Kinetika polimerizacii oligomernyh sistem s povyshennoj vjazkost'ju*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 71-81. (in Russian)
7. Grigor'ev A.P., Fedotova O.Ja. *Laboratornyj praktikum po tehnologii plasticheskikh mass*. Moscow, Vysshaja shkola, 1986, 495 p. (in Russian)
8. Curpal I.A., Baraban N.P., Shvajko V.M. *Soprotivlenie materialov. Laboratorni raboty*. Kiyiv, Vishha shkola, 1988, 245 p. (in Russian)

УДК 547.83

**Т. А. Юрова<sup>1</sup>, А. А. Крыско<sup>2</sup>, В. М. Повстяной<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Херсонский национальный технический университет, Бериславское шоссе 23, Херсон, 73000; e-mail: vpovst@gmail.com<sup>2</sup>Физико-химический институт имени О.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080; e-mail: peptides@physchem.od.ua

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫХ КСАНТИНО-ПИРИМИДИНОВ С БЕНЗИЛ(β-ОКСИЭТИЛ)ГИДРАЗИНАМИ**

Синтезированы новые реакционноспособные ксантинопиримидины, содержащие атом брома и сложноэфирную группу в различных фрагментах молекулы. Изучена реакционная способность этих двух групп по отношению к замещенным гидразинам.

**Ключевые слова:** дигидропиримидины, ксантины, реакционноспособные ксантинопиримидины, гидразинолиз.

Производные ксантина и пиримидина широко распространены в природе и играют незаменимую роль в жизни живых организмов [1-3]. Они также являются ценными билдинг-блоками для синтетического дизайна новых биологически активных соединений [4, 5].

Сочетание биоактивных гетероциклических фрагментов в одной молекуле с возможностью ее дальнейшей функционализации представляет значительный практический интерес из-за новизны подхода и фармакологического потенциала новых бисгетеросистем.

Ранее нами проводилась работа по получению интермедиатов, фрагментально состоящих из функционализированных производных дигидропириимидина (ДГПМ), связанных метиленовым мостиком с галогензамещенными производными теофиллина [6] и имидазола [7] и отмечена их способность вступать в реакции с N-нуклеофилами с образованием различных продуктов взаимодействия, как открытого (А, схема 1), так и циклического типов (В).

В продолжение работ, направленных на создание региоселективных методов направленного синтеза новых конденсированных азаетеросистем [6, 7], мы остановились на 3-метил-8-бромксантине как на одном из исходных для получения новых бициклических синтонов на основе ДГПМ.

Целью данной работы является синтез реакционноспособных ксантинопириимидинов, содержащих атом брома при С8 ксантинового и карбэтокси группу при С5 пиримидинового фрагментов молекулы, а также исследование возможности их функционализации относительно такой группы N-нуклеофилов, как замещенные гидразина.

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Реактивы приобретались в коммерческих источниках. Растворители квалификации "ч" использовали без дополнительной очистки. Температуру плавления измеряли в приборе ПТП, скорость нагрева: 4 °С в минуту. ТСХ выполняли на



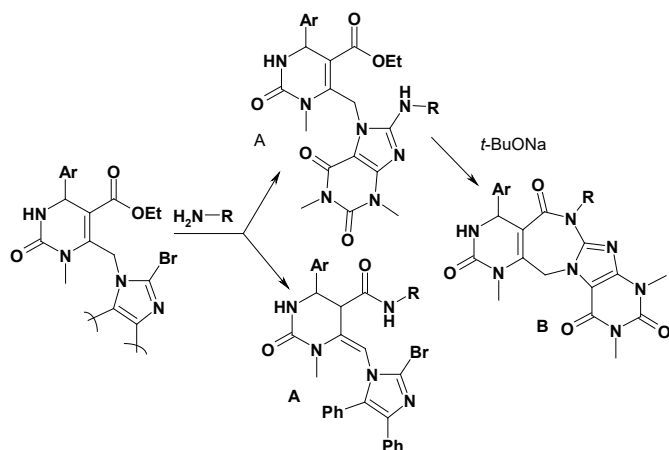


Схема 1. Взаимодействие теофиллино(имидазо)пиримидинов с первичными аминами

Scheme 1. Reaction of theophylline(imidazole)pyrimidines with primary amines

пластинках Silufol UV 254. Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  NMR записаны на приборе Bruker Avance DRX (500 MHz) в растворе  $\text{DMSO-d}_6$  (99.9 %), внутренний стандарт TMS, при температуре 25 °C. Масс-спектры электронного удара соединений записаны на масс-спектрометре MX-1321 (ионизирующее напряжение 70 eV, температура камеры ионизации 200 °C). Спектры FАВ зарегистрированы на приборе VG 7070 (Великобритания), в качестве матрицы использовали *n*-нитробензиловый спирт, ионизацию осуществляли пучком атомов Хе с энергией 8 кВ.

7-Калий-8-бром-3-метилксантин получали из 3-метилксантина по ранее описанному методу [8].

Этил 6-бромметил-1-метил-4-арил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилаты получали по методу [9]. На первой стадии проводили конденсацию Биджинелли, на второй стадии осуществляли бромирование метильной группы в шестом положении дигидропиримидинового цикла.

Общий метод синтеза этил 6-[(8-бром-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7H-пурин-7-ил)метил]-1-метил-4-фенил(*n*-метоксифенил, *n*-бромфенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов (**IIIa-c**).

Смесь 1 ммоль калиевой соли 8-бром-3-метилксантина и 1,1 ммоль 6-бромметил-1-метил-4-фенил(*n*-метоксифенил, *n*-бромфенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата кипятят в 20 мл диметилформамида с обратным холодильником 60-90 минут. После охлаждения реакционную смесь выливают в 100 мл воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают метанолом, кристаллизуют из смеси этанол-диметилформамид-вода 1:1:2.

Этил 6-[(8-бром-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7H-пурин-7-ил)метил]-1-метил-4-фенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (**IIIa**): осадок белого цвета, т.пл. 270-272 °C.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm 1.15 (t,  $J=7.1$  Hz, 3 H), 2.83 (s, 3 H), 3.32 (s, 3 H), 4.11 (dq,  $J=13.7$ , 6.8, 3.8 Hz, 2 H),

5.30 (d,  $J=3.8$  Hz, 1 H), 5.82 (d,  $J=17.1$  Hz, 1 H), 6.40 (d,  $J=17.1$  Hz, 1 H), 7.25-7.30 (m, 3 H), 7.32-7.37 (m, 2 H), 8.10 (d,  $J=3.8$  Hz, 1 H), 11.37 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 13.95, 28.53, 30.49, 43.29, 52.60, 60.51, 109.14, 126.12, 127.60, 127.69, 128.61, 142.65, 144.41, 149.18, 150.44, 153.58, 154.22, 164.91. MS (FAB)  $m/z$  517  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Этил 6-[(8-бром-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7H-пурин-7-ил)-метиле́н]-1-метил-4-*n*-метоксифенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропири́мидин-5-карбоксилат (**IIIb**): осадок белого цвета, т.пл. 277 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 1.15 (t,  $J=7.0$  Hz, 3 H), 2.82 (s, 3 H), 3.32 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 4.10 (q,  $J=6.9$  Hz, 2 H), 5.22 (d,  $J=3.8$  Hz, 1 H), 5.81 (d,  $J=16.8$  Hz, 1 H), 6.38 (d,  $J=16.8$  Hz, 1 H), 6.88 (d,  $J=8.5$  Hz, 2 H), 7.18 (d,  $J=8.5$  Hz, 2 H), 8.03 (d,  $J=3.8$  Hz, 1 H), 11.36 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 14.47, 29.03, 30.97, 43.77, 52.53, 55.54, 60.98, 109.66, 109.92, 114.41, 127.89, 135.22, 144.63, 149.67, 150.95, 154.08, 154.77, 159.18, 165.46. MS (FAB)  $m/z$  547  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Этил 6-[(8-бром-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7H-пурин-7-ил)-метиле́н]-1-метил-4-*n*-бромфенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропири́мидин-5-карбоксилат (**IIIc**): осадок белого цвета, т.пл. 284-286 °C.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 1.14 (t,  $J=7.1$  Hz, 3 H), 2.83 (s, 3 H), 3.31 (s, 3 H), 4.05-4.15 (m, 2 H), 5.27 (d,  $J=3.8$  Hz, 1 H), 5.83 (d,  $J=16.8$  Hz, 1 H), 6.39 (d,  $J=16.8$  Hz, 1 H), 7.25 (d,  $J=8.4$  Hz, 2 H), 7.54 (d,  $J=8.4$  Hz, 2 H), 8.14 (d,  $J=3.8$  Hz, 1 H), 11.36 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 13.94, 28.53, 30.51, 43.32, 52.08, 60.55, 108.33, 109.15, 120.74, 127.74, 128.53, 131.48, 141.98, 144.99, 149.18, 150.44, 153.37, 154.20, 164.73. MS (FAB)  $m/z$  596  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Общий метод синтеза этил 6-[(8-гидразинозамещенных-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7H-пурин-7-ил)-метиле́н]-1-метил-4-арил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропири́мидин-5-карбоксилатов (**IVa-e**).

К 2 ммоль исходного ксантинопири́мидина **IIIa-c** добавляли трехкратный избыток соответствующего замещенного гидразина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в 10 мл бутилового спирта на протяжении 5 часов. Через 24 часа после завершения реакции, осадок который образовался, фильтровали и промывали на фильтре метанолом.

Этил 6-[(8-[\beta-оксиэтилгидразино]-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7H-пурин-7-ил)-метиле́н]-1-метил-4-фенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропири́мидин-5-карбоксилат (**IVa**): кристаллический осадок белого цвета с желтоватым оттенком, кристаллизовали из смеси этанол-вода 5:1, т.пл. 210-212 °C.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 0.74 (t,  $J=7.1$  Hz, 3 H), 2.70 (s, 3 H), 3.11 (d,  $J=4.9$  Hz, 1 H), 3.30 (s, 3 H), 3.52-3.57 (m, 1 H), 3.61-3.67 (m, 2 H), 3.68-3.77 (m, 3 H), 4.11 (d,  $J=13.2$  Hz, 1 H), 4.36 (d,  $J=13.2$  Hz, 1 H), 4.82 (t,  $J=5.1$  Hz, 1 H), 5.10 (d,  $J=4.9$  Hz, 1 H), 6.09 (s, 1 H), 7.25 (s, 1 H), 7.27-7.34 (m, 5 H), 10.80 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 13.85, 29.05, 29.30, 48.50, 48.71, 51.91, 53.66, 57.90, 60.60, 67.12, 102.55, 127.10, 128.17, 128.57, 139.00, 150.74, 151.27, 153.71, 155.69, 167.79. MS (FAB)  $m/z$  513  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Этил 6-[(8-[\beta-бензилгидразино]-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7H-пурин-7-ил)-метиле́н]-1-метил-4-фенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропири́мидин-5-карбоксилат (**IVb**): осадок белого цвета, кристаллизовали из смеси этанол-

ди0.76 (t,  $J=7.0$  Hz, 3 H) 2.76 (s, 3 H) 2.98 (d,  $J=4.8$  Hz, 1 H) 3.37 (s, 3 H) 3.62-3.78 (m, 2 H) 4.15 (d,  $J=13.1$  Hz, 1 H) 4.43 (d,  $J=13.3$  Hz, 1 H) 4.53 (d,  $J=14.8$  Hz, 1 H) 4.84 (d,  $J=4.5$  Hz, 1 H) 5.03 (d,  $J=15.1$  Hz, 1 H) 6.22 (s, 1 H) 7.07 (d,  $J=6.8$  Hz, 2 H) 7.26-7.33 (m, 4 H) 7.37 (t,  $J=6.8$  Hz, 1 H) 7.44 (t,  $J=7.2$  Hz, 1 H) 7.50 (d,  $J=7.3$  Hz, 2 H) 10.88 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 13.87, 29.13, 29.29, 48.48, 48.76, 51.80, 55.68, 60.65, 67.32, 102.82, 127.00, 128.09, 128.16, 128.54, 128.99, 129.06, 137.53, 138.78, 150.66, 151.19, 151.30, 153.84, 155.64, 167.69. MS (FAB)  $m/z$  559  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Этил 6-({8-[ $\beta$ -оксиэтилгидразино]-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7Н-пурин-7-ил}метиле)-1-метил-4-( $n$ -метокси)фенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (**IVc**): кристаллический осадок белого цвета с желтоватым оттенком, кристаллизовали из смеси этанол-вода 5:1, т.пл. 215-220 °С.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 0.8 (t,  $J=7.0$  Hz, 3 H) 2.7 (s, 3 H) 3.5 (m, 1 H) 3.7 (m, 8 H) 4.2 (dd,  $J=98.9, 13.3$  Hz, 2 H) 4.8 (t,  $J=5.1$  Hz, 1 H) 5.0 (d,  $J=5.0$  Hz, 1 H) 6.1 (s, 1 H) 6.9 (d,  $J=8.5$  Hz, 2 H) 7.2 (s, 1 H) 7.2 (d,  $J=8.8$  Hz, 2 H) 10.8 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 13.93, 29.06, 29.31, 48.52, 48.89, 51.38, 53.67, 55.61, 57.91, 60.65, 67.09, 102.57, 114.00, 128.29, 130.79, 150.76, 151.30, 153.74, 155.72, 159.35, 167.94. MS (FAB)  $m/z$  543  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Этил 6-({8-[бензилгидразино]-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7Н-пурин-7-ил}метиле)-1-метил-4-( $n$ -метокси)фенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (**IVd**): осадок белого цвета, кристаллизовали из смеси этанол-диметилформамид-вода 2:1:1, т.пл. 295-300 °С.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 0.77 (t,  $J=7.0$  Hz, 3 H), 2.72 (s, 3 H), 2.90 (d,  $J=4.9$  Hz, 1 H), 3.34 (s, 3 H), 3.64-3.78 (m, 2 H), 3.71 (s, 3 H), 4.11 (d,  $J=13.2$  Hz, 1 H), 4.40 (d,  $J=13.2$  Hz, 1 H), 4.50 (d,  $J=15.1$  Hz, 1 H), 4.75 (d,  $J=4.9$  Hz, 1 H), 5.00 (d,  $J=15.1$  Hz, 1 H), 6.16 (s, 1 H), 6.84 (d,  $J=8.5$  Hz, 2 H), 6.95 (d,  $J=8.5$  Hz, 2 H), 7.15 (s, 1 H), 7.34 (t,  $J=7.1$  Hz, 1 H), 7.40 (t,  $J=7.4$  Hz, 2 H), 7.45 (d,  $J=7.1$  Hz, 2 H), 10.85 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 13.85, 29.05, 29.30, 48.50, 48.71, 51.91, 53.66, 57.90, 60.60, 67.12, 102.55, 127.10, 128.17, 128.57, 139.00, 150.74, 151.27, 153.71, 155.69, 167.79. MS (FAB)  $m/z$  589  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Этил 6-({8-[бензилгидразино]-3-метил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-7Н-пурин-7-ил}метиле)-1-метил-4-( $n$ -бром)фенил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (**IVe**): осадок белого цвета, кристаллизовали из смеси диметилформамид-вода 2:1, т.пл. 282-284 °С.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 2.7 (s, 3 H) 2.9 (d,  $J=5.0$  Hz, 1 H) 3.3 (s, 3 H) 3.7 (m, 2 H) 4.3 (dd,  $J=113.4, 13.3$  Hz, 2 H) 4.5 (d,  $J=15.1$  Hz, 1 H) 4.8 (d,  $J=5.0$  Hz, 1 H) 5.0 (d,  $J=15.1$  Hz, 1 H) 6.2 (s, 1 H) 7.0 (d,  $J=8.0$  Hz, 2 H) 7.4 (m, 8 H) 10.8 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 13.86, 29.13, 29.29, 48.46, 48.52, 51.31, 55.62, 60.63, 67.33, 102.82, 121.18, 128.12, 128.97, 129.08, 129.28, 131.42, 137.53, 138.29, 150.65, 151.21, 151.30, 153.85, 155.54, 167.57. MS (FAB)  $m/z$  638  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кипячение исходных бромзамещенных ДГПМ (**I**, схема 2) и калиевой соли 8-бром-3-метилксантина (**II**) в среде диметилформамида приводит к образованию реакционноспособных ксантинопиримидинов (**III**).

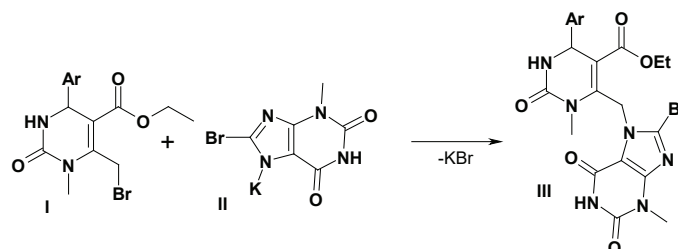


Схема 2. Синтез ксантинопиримидинов

Scheme 2. Synthesis of xanthinepyrimidines

Ввиду наличия двух реакционных центров – сложноэфирной группировки в дигидропиримидиновом и атома брома в ксантиновом фрагментах молекулы, последние способны вступать в реакции с N-нуклеофилами с образованием различных продуктов.

Нами изучено взаимодействие впервые полученных ксантинопиримидинов (**IIIa-c**, схема 3) с замещенными гидразина, на примере бензилгидразина и β-оксиэтилгидразина.

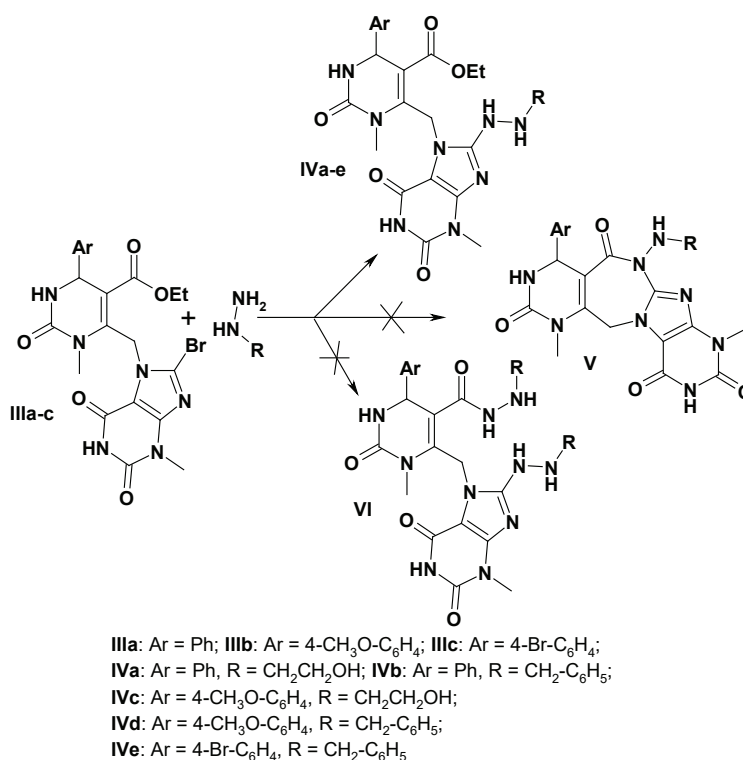


Схема 3. Взаимодействие ксантинопиримидинов с замещенными гидразина

Scheme 3. Reaction xanthinepyrimidines with substituted hydrazines

Так, после проведения реакции в среде различных растворителей (метилловый, бутиловый спирты, диметилформамид), избытке бензил(β-оксиэтил)гидразина, а также автоклавировании исходных в среде низших спиртов на протяжении до 24 часов при температуре от 120 °С до 220 °С, из всех возможных продуктов реакции, нами, с выходами до 80 %, были выделены только продукты замещения атома брома в ксантиновом фрагменте молекулы на остаток гидразина (**IVa-e**). Во всех остальных случаях выделялись или их смеси, в различных соотношениях с исходными ксантинопиримидинами, или низкоплавкие продукты – результаты деструкции и осмоления исходных веществ в жестких условиях проведения процесса.

Следует отметить, что многочисленные попытки осуществить последующую стадию внутримолекулярной гетероциклизации продуктов **IV** с образованием полиазагетеросистемы (**V**, схема 4), содержащей 1,3-дiazепиновый цикл, связывающий пиримидиновый и ксантиновый фрагменты молекулы не привели к положительным результатам. Образование соединений (**V**) не происходит как при кипячении исходных в уксусной кислоте или использовании амида натрия или *трет*-бутилата натрия, так и в жестких условиях проведения процесса (длительном кипячении в диметилформамиде, автоклавировании при температуре до 220 °С). Единственные продукты реакции, отличные от исходных (**IV**), по данным ВЭЖХ/МС, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C NMR спектроскопии идентифицированы нами как смесь амида **VII** и кислоты **VIII**. Даная смесь продуктов **VII** и **VIII** образуются в результате трансформации сложноэфирной группы пиримидинового фрагмента молекулы в условиях проведения реакции при использовании амида натрия и в чистом виде нами не выделялись.

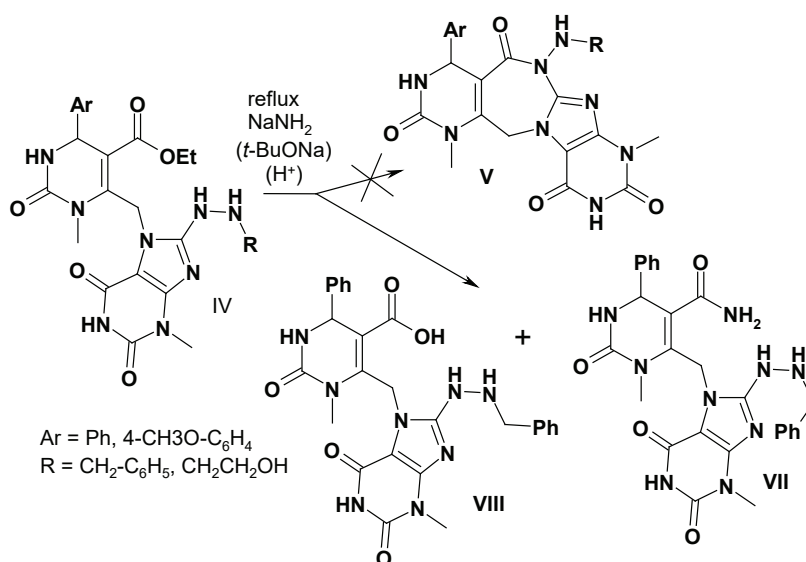


Схема 4. Реакции сложноэфирной группировки гидразинозамещенных ксантинопиримидинов

Scheme 4. Reactions of the ester group and hydrazine substituted xanthinopyrimidines

## ВЫВОДЫ

Синтезированы реакционноспособные ксантинопиримидины как бициклические синтоны для получения новых, биологически активных соединений. Изучена их реакционная способность по отношению к замещенным гидразина. Получены продукты замещения атома брома ксантинового фрагмента молекулы на остаток гидразина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato M., Mc Allister Ch.J., Hokabe Sh., Shimizu N., Lyubchenko Yu. Structural heterogeneity of pyrimidine/purine-biased DNA sequence analyzed by atomic force microscopy // *Eur. J. Biochem.* – 2002. – Vol. 269. – P. 3632-3636. <https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2002.03063.x>
2. Ijzerman A.P., Von Frijtag J.K., Kunzel D., Vittori S., Cristalli G. Purine-Substituted Adenosine Derivatives with Small N<sup>6</sup>-Substituents as Adenosine Receptor Agonists // *Nucleosides Nucleotides*. – 1994. – Vol. 10. – P. 2267-2281. <https://doi.org/10.1080/15257779408013220>
3. Li M., Sato Y., Nishizawa S., Seino T., Nakamura K., Teramae N. 2-Aminopurine-Modified Abasic-Site-Containing Duplex DNA for Highly Selective Detection of Theophylline // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 2448-2449. <https://doi.org/10.1021/ja8095625>
4. Aron Z.D., Overman L.E. The tethered Biginelli condensation in natural product synthesis // *Chem. Commun.* – 2004. – Vol. 3. – P. 253-265. <https://doi.org/10.1039/B309910E>
5. Franklin A.S., Ly S.K., Mackin G.H., Overman L.E., Shaka A. Application of the Tethered Biginelli Reaction for Enantioselective Synthesis of Batzelladine Alkaloids. Absolute Configuration of the Tricyclic Guanidine Portion of Batzelladine B // *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64. – P. 1512-1519. <https://doi.org/10.1021/jo981971o>
6. Lebedyeva I.O., Povstyanoy V.M., Ryabitskii A.B., Panasyuk O., Ivahnenko E., Lozova V.P., Markevich I., Allakhverdova S., Povstyanoy M.V. Theophyllinylpyrimidine Scaffolds Undergo Intramolecular Cyclization Reactions to Form 1,3-Diazepines and Imidazopurines // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – P. 4594-4606. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201300360>
7. Lyubashov P.P., Povstyanoy V.M., Krysko A.A., Plotkin A., Lovett I., Povstyanoy M.V., Lebedyeva I.O. Functionalized Diphenyl-Imidazo-Pyrimidines // *J. Heterocyclic Chem.* – 2018. – Vol. 55, N 1. – P. 276 – 281. <https://doi.org/10.1002/jhet.3044>
8. Прийменко Б.А., Романенко Н.И., Гармаш С.Н. Получение 3-метил-8-бромксантина и его алкилирование // *Укр. хим. журн.* – 1985. – Т. 51, N 6. – P. 660-663.
9. Chiba T., Sato H., Kato T. Synthesis of furo[3,4-*d*]pyrimidine derivatives using ethyl 4-bromoacetoacetate // *Heterocycles*. – 1984. – Vol. 22, N 3. – P. 493-496. <https://doi.org/10.3987/R-1984-03-0493>

Стаття надійшла до редакції 17.09.2019

Т. А. Юрова<sup>1</sup>, А. А. Крыско<sup>2</sup>, В. М. Повстяной<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Херсонський національний технічний університет, Бериславське шосе 23, Херсон, 73000; e-mail: vpovst@gmail.com

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080; e-mail: reptides@physchem.od.ua

## ВЗАЄМОДІЯ ФУНКЦІАЛІЗОВАНИХ КСАНТИНОПІРИМІДИНІВ ІЗ БЕНЗІЛ(β-ОКСІЕТИЛ) ГІДРАЗІНАМИ

Похідні ксантину і піримідину володіють різними видами біологічної активності та широко представлені на фармацевтичному ринку у вигляді лікарських засобів. Вони також є цінними білдінг-блоками для синтетичного дизайну нових біологічно активних сполук.

Раніше нами синтезовані інтермедіати, які фрагментально складаються з функціоналізованих похідних дигідропіримідину, пов'язаних метиленовим містком із галогензамещеними похідними теофіліну та імідазолу. Відзначено їх здатність вступати в реакції з N-нуклеофілами, що призводять до утворення як різних продуктів заміщення однієї із функціональних груп, так і до внутрішньомолекулярної гетероциклізації з утворенням нової полізагетеросистеми.

В даній роботі ми зупинилися на 3-метил-8-бромксантині як на одному з вихідних для отримання нових біциклічних синтонів на основі дигідропіримідинів. Так, шляхом кип'ятіння в середовищі диметилформаміду вихідних бромметилпохідних дигідропіримідинів із калієвою сіллю 8-бром-3-метилксантину, з виходами до 80%, отримані нові інтермедіати – реакційно здатні ксантинопіримідини, що містять бром при C8 ксантинового і карбоксильну групу при C5 піримідинового фрагментів молекули. Досліджена їх функціоналізація, щодо такої групи N-нуклеофілів, як заміщені гідразини. Не дивлячись на спектр теоретично можливих продуктів зазначеної взаємодії, проведення реакції в середовищі різних розчинників (метиловий, бутиловий спирти, диметилформамід), надлишку рідкого реагенту, а також автоклавування вихідних в середовищі нижчих спиртів на протязі до 24 годин при температурі від 120°C до 220°C, призводить тільки до заміщення атома бром у ксантиновому фрагменті молекули на залишок гідразину.

Слід зазначити, що здійснити наступну стадію внутрішньомолекулярної гетероциклізації з утворенням полізагетеросистеми, що містить 1,3-діазепіновий цикл, який зв'язує піримідиновий і ксантиновий фрагменти молекули, нам не вдалося.

**Ключові слова:** дигідропіримідини, ксантини, реакційноздатні ксантинопіримідини, гідразиноліз.

**T. A. Yuyrova<sup>1</sup>, A. A. Krysko<sup>2</sup>, V. M. Povstyanoy<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Kherson National Technical University, Berislav'ske Highway 24, Kherson 73008, Ukraine; e-mail: vpovst@gmail.com

<sup>2</sup>A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine, 86 Lustdorfskaya doroga, 65080, Odessa; e-mail: peptides@physchem.od.ua

## **REACTION OF FUNCTIONALIZED XANTHINEPYRIMIDINES WITH BENZYL(β-OXYETHYL) HYDRAZINES**

Xanthine and pyrimidine derivatives that show various types of biological activity, present valuable building blocks for design of novel biologically active compounds. These compounds are also important building blocks for designing novel bioactive compounds. We have previously synthesized intermediates, which contained fragments of functionalized derivatives of dihydropyrimidine. These compounds were connected with halogensubstituted derivatives of theophylline and imidazole via a methylene bridge. The ability of these compounds to participate in reactions with N-nucleophiles, which leads to the formation of various products with one substituted functional groups, along with intramolecular heterocyclization with the formation of polyazaheterosystems.

In this work, novel dihydropyrimidine-based bicyclic synthons have been studied. The initial bromomethylsubstituted pyrimidines were reacted with the potassium salt of 8-bromo-3-methylxanthine in DMF. This reaction led to the formation of new intermediates – reactive xanthinopyrimidines and allowed their functionalization in regards to substituted N-hydrazines as N-nucleophiles. Reaction product yields for xanthinopyrimidine intermediates reached up to 80%. These compounds contain bromine at C8 of xanthine and carbethoxy group at C5 of pyrimidine fragment.

In spite of a wide spectrum for theoretically possible products for the above-described reaction, the reaction was straightforward and led to the substitution of the bromine atom in



the xanthine for hydrazide residue. These reactions were studied using different solvents such as methanol, butanol, dimethylformamide and excess of the liquid reagent. Triethylamine was used as catalysts and running reaction in lower alcohols using autoclave for 24 hours at temperatures between 120 – 220°C, which leads to substitution of bromine in xanthine moiety for hydrazine.

It should be noted, that we were unable to achieve intramolecular cyclization with the formation of the 7-membered cycle, largely due to the sterical hindrance of the second nitrogen atom of hydrazine.

**Keywords:** dihydropyrimidine, xanthine, reactive xanthinopyrimidines, hydrazinolysis.

## REFERENCES

1. Kato M., Mc Allister Ch.J., Hokabe Sh., Shimizu N., Lyubchenko Yu. *Structural heterogeneity of pyrimidine/purine-biased DNA sequence analyzed by atomic force microscopy*. Eur. J. Biochem, 2002, vol. 269, pp. 3632-3636. <https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2002.03063.x>
2. Ijzerman A.P., Von Frijtag J.K., Kunzel D., Vittori S., Cristalli G. *Purine-Substituted Adenosine Derivatives with Small N<sup>6</sup>-Substituents as Adenosine Receptor Agonists*. Nucleosides Nucleotides, 1994, vol.10, pp. 2267-2281. <https://doi.org/10.1080/15257779408013220>
3. Li M., Sato Y., Nishizawa S., Seino T., Nakamura K., Teramae N. *2-Aminopurine-Modified Abasic-Site-Containing Duplex DNA for Highly Selective Detection of Theophylline*. J. Am. Chem. Soc, 2009, vol. 131, pp. 2448-2449. <https://doi.org/10.1021/ja8095625>
4. Aron Z. D., Overman L. E. *The tethered Biginelli condensation in natural product synthesis*. Chem. Commun, 2004, vol. 3, pp. 253-265. <https://doi.org/10.1039/B309910E>
5. Franklin A.S., Ly S.K., Mackin G.H., Overman L.E., Shaka A. *Application of the Tethered Biginelli Reaction for Enantioselective Synthesis of Batzelladine Alkaloids. Absolute Configuration of the Tricyclic Guanidine Portion of Batzelladine B*. J. Org. Chem, 1999, vol. 64, pp. 1512-1519. <https://doi.org/10.1021/jo981971o>
6. Lebedyeva I.O., Povstyanoy V.M., Ryabitskii A.B., Panasyuk O., Ivahnenko E., Lozova V.P., Markevich I., Allakhverdova S., Povstyanoy M.V. *Theophyllinylpyrimidine Scaffolds Undergo Intramolecular Cyclization Reactions to Form 1,3-Diazepines and Imidazopyrimines*. Eur. J. Org. Chem., 2013, pp. 4594-4606. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201300360>
7. Lyubashov P.P., Povstyanoy V.M., Krysko A.A., Plotkin A., Lovett I., Povstyanoy M.V., Lebedyeva I.O. *Functionalized Diphenyl-Imidazo-Pyrimidines*. J. Heterocyclic Chem., 2018, vol. 55, no 1, pp. 276-281. <https://doi.org/10.1002/jhet.3044>
8. Priymenko B.A., Romanenko N.I., Garmash S.N. *Synthesis of 3-methyl-8-bromoxanthine and its alkylation*. Ukr. Chem. J., 1985, vol. 51, no 6, pp. 660-663. (in Russian)
9. Chiba T, Sato H., Kato T. *Synthesis of furo[3,4-d]pyrimidine derivatives using ethyl 4-bromoacetoacetate*. Heterocycles., 1984, vol. 22, no 3, pp. 493- 496. <https://doi.org/10.3987/R-1984-03-0493>



УДК 544.72:543.05:543.42:544.43

**О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, О. М. Жуковецька, Д. В. Снігур**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

**СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ МЕРКУРІЮ(II) У ВИГЛЯДІ КОМПЛЕКСУ З КАРМОАЗІНОМ НА АНІОНІТІ АВ-17-8 У ДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ**

Із залученням динамічних і кінетичних кривих, що враховують зміну коефіцієнту швидкості процесу сорбції від часу його протікання проведено оцінку механізму формування адсорбційних шарів у сорбційній колонці при вилученні комплексу меркурію(II) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1) поверхнею аніоно-обмінника АВ-17-8 у динамічному режимі. На підставі розрахованих масообмінних коефіцієнтів процесу сорбції та відповідної ізотерми встановлено оптимальні умови вилучення комплексу, а саме: об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку становить не менш –  $2 \text{ см}^3/\text{хв.}$ ; діаметр колонки –  $10,0 \text{ мм}$ ; мінімальна наважка сорбенту –  $0,05 \text{ г}$ ; діаметр зерен іоніту –  $0,43 \pm 0,50 \text{ мм}$ . Одержані данні в подальшому можуть бути використані для розробки тест-системи у варіанті індикаторної трубки, а також і кількісного сорбційно-спектроскопічного визначення меркурію(II) у водах різних категорій.

**Ключеві слова:** меркурій(II), кармоазін, сорбція, кінетика, динамічний режим.

Сполуки меркурію займають одне з перших місць по токсичності серед хімічних речовин, які становлять загрозу для живих організмів, що обумовлено їх високою рухливістю і здатністю легко проникати в організм людини з водою, їжею та повітрям (ГПК у поверхневих та господарсько-побутових водах –  $0,0005 \text{ мг/см}^3$ ; у стічних водах –  $0,005 \text{ мг/см}^3$ ) [1, 2]. У зв'язку з цим, актуальною задачею залишається пошук нових вибіркового органічних реагентів або створення твердофазних реагентів на основі відомих аналітичних реагентів та відповідних сорбентів.

Серед органічних реагентів (ОР), що взаємодіють з іонами меркурію(II) з утворенням забарвлених продуктів реакції, в основному використовуються наступні: дитизон, тіокетон Міхлера, нафтілкарбазон, ксиленоловий оранжевий, дифенілкарбазон та ін. [3]. Однак, більшість ОР характеризуються недостатньою селективністю та потребують маскування або відокремлення заважаючих макро- та мікроелементів, що ускладнює методику визначення цільового йону металу. Особливий інтерес представляють реакції комплексоутворення, які супроводжуються зміною окисно-відновного потенціалу (ОВП) хімічної системи, у наслідок чого проходить взаємне окиснення-відновлення металу і ОР та утворення стійкої комплексної сполуки (КС) [4, 5]. Основною перевагою таких реакцій в хімічному аналізі є збільшення їх вибіркового. Враховуючи останнє, слід звернути увагу на органічні редокс-реагенти, одним із яких є 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін – КАН), який широко використовується в якості барвника (Е122) в харчовій і фармацевтичній промисловостях. Так, в роботах [4, 5] показано, що серед полівалентних р- та d-елементів з КАН здатні взаємодіяти такі редокс-пари як:  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  (0,907 В),  $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$  (1,15 В),  $\text{VO}_4^{3-}/\text{VO}^{2+}$  (1,26 В),  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  (1,33 В) та  $\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$  (1,51 В), що обумовлено величиною їх ОВП.

У роботі авторів [4] вперше досліджено особливості реакції комплексоутворення в окисно-відновній системі меркурій(II) – КАН та визначені її хіміко-аналітичні характеристики ( $\lambda = 590$  нм,  $\text{pH}_{\text{компл.}}$  6,4,  $c_{\text{мін}} = 0,014$  мг/см<sup>3</sup>,  $\varepsilon = 1,5 \cdot 10^3$ ). Встановлено, що у досліджуваній системі меркурій(II) відновлюється до меркурію(I), а кармоазін окислюється до кармоазону (КОН) з подальшою їх взаємодією та утворенням забарвленого у червоно-фіолетовий колір аніонного комплексу Hg(I)–КОН складу Me:L = 1:1. Останній може бути рекомендований в якості аналітичної форми при розробці індикаторних трубок (ІТ), які працюють у динамічному режимі й заповнені твердим носієм (сорбентом). Перевага таких ІТ полягає в простоті й зручності визначення речовин-токсикантів. При цьому процеси сорбції-десорбції необхідно розглядати як багатостадійний гетерогенний процес, який включає ряд закономірностей масопереносу при обтіканні часток сорбенту суцільною рідкою фазою розчину сорбату з врахуванням гідродинамічних умов [6-8]. Найважливішими параметрами, які характеризують ефективність і фізико-хімічні особливості гетерогенних систем, що працюють в динамічному режимі сорбції, є термодинамічні й, в першу чергу, кінетичні [9, 10]. Вивчення впливу властивостей сорбенту, складу розчину, швидкості його пропускання через сорбційну колонку, температури й інших факторів на термодинамічні й кінетичні характеристики процесу сорбції, є необхідним етапом при дослідженні механізму формування адсорбційного шару на поверхні гранул сорбенту.

Як відомо, сорбційне концентрування в статичних та динамічних умовах застосовують як для вилучення металів у вигляді катіонів, аніонів і їхніх комплексів, так і в поєднанні з відомими способами попереднього одержання забарвлених сполук з органічним або неорганічним реагентом у розчині або на поверхні модифікованого сорбенту [11, 12]. Так, враховуючи встановлену авторами роботи [4] високу вибірковість реакції комплексоутворення меркурію(II) з КАН, доцільно обрати спосіб концентрування з попереднім отриманням КС Hg(I)–КОН.

Метою даної роботи є вивчення внеску кінетичних параметрів на ефективність сорбційного вилучення меркурію(II) у вигляді його комплексу з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталіном-1'-азо)нафтолом-1 аніонообмінником АВ-17-8 у динамічному режимі.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Приготування вихідного розчину комплексу Hg(I)–КОН проводили за методикою [4] наступним чином: в ряд мірних колб місткістю 25 см<sup>3</sup> послідовно вносили 0,08 – 0,11 – 0,15 – 0,19 – 0,23 – 0,26 см<sup>3</sup> розчину Hg(II) з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, 11 см<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину (рН 6,4) та аліквотні кількості розчину КАН ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) відповідно: 1,25 – 1,90 – 2,50 – 3,00 – 3,75 – 4,25 см<sup>3</sup>. Потім доводили до мітки ацетатним буферним розчином з рН 6,4 та ретельно перемішували. Світлопоглинання отриманих розчинів вимірювали через 60 хв на спектрофотометрі СФ-46 у скляній кюветі з товщиною оптичного шару  $l = 3$  мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину холостого досліджу.

Динамічне сорбційне концентрування здійснювали за допомогою сильноосновного органополімерного аніонообмінника АВ-17-8 (Cl-форма) при варіюванні наступних параметрів: діаметр зерен сорбенту різних фракцій –  $d_3$ , мм:  $0,15 \div 0,30$  –

0,30÷0,40 – 0,40÷0,43 – 0,43÷0,50, які знаходилися у термостатованій при 20°C сорбційній колонці діаметром –  $d_k$ , мм: 4 – 6 – 8 – 10; початкова концентрація комплексу на вході в сорбційну колонку –  $c_{\text{поч}} \cdot 10^{-5}$ , моль/дм<sup>3</sup>: 3,2 – 4,4 – 6,0 – 7,6 – 9,2 – 10,4; маса наважки сорбенту –  $m_c$ , г: 0,05 – 0,10 – 0,15; об'ємна швидкість ( $V_{\text{об}}$ ) пропускання розчину КС через сорбційну колонку від 2,0 до 8,0 см<sup>3</sup>/хв. З метою забезпечення сталості гідродинамічних умов експерименту, при варіюванні маси наважки сорбенту, а отже й часу контакту фаз, для збереження постійного сумарного об'єму твердої фази, використовували комбіноване завантаження сорбційної колонки аніонообмінником АВ-17-8 з добавкою інертного носія (здрібнений тefлон відповідного фракційного складу).

Отримані данні опрацьовували за допомогою наступних математичних рівнянь:

$$Q = \frac{c_{\text{поч.}} - c_{\text{зал.}}}{m_c} \cdot V_{\text{р-ну}},$$

$$\tau_{\text{конт.}} = \frac{V_{\text{сорб.}}}{V_{\text{об.}}},$$

$$\beta = \frac{dM}{L \cdot F \cdot \Delta c (1 - \varepsilon) \tau},$$

де  $Q$  – кількість сорбованого КС у фазі сорбенту, мг/г;  $m_c$  – маса наважки сорбенту, г;  $V_{\text{р-ну}}$  – об'єм робочого розчину КС, який був у контакті з фазою сорбенту, см<sup>3</sup>;  $\tau_{\text{конт.}}$  – час контакту розчину КС з фазою сорбенту, хв.;  $V_{\text{сорб.}}$  – об'єм сорбенту у колонці, см<sup>3</sup>;  $\beta$  – коефіцієнт масообміну, с<sup>-1</sup>;  $dM$  – величина сорбції в кг за 1 с;  $\Delta c$  – середня рушійна сила процесу, кг/м<sup>3</sup> ( $\Delta c = c_{\text{поч}} - c_{\text{зал.}}$ );  $F$  – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  – пористість шару аніоніту;  $V_{\text{об}}$  – об'ємна швидкість пропускання розчину крізь шар сорбенту, см<sup>3</sup>/хв.;  $\tau$  – час при виході на плато, хв. ( $\tau = V_{\text{р-ну}} \cdot V_{\text{об.}}$ , де  $V_{\text{р-ну}}$  – об'єм розчину КС при виході на плато, що спостерігалось на вихідній кривій, см<sup>3</sup>);  $H_c$  – висота шару сорбенту, м;  $S_k$  – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м<sup>2</sup>;  $\Delta c \approx c_{\text{поч.}}$  – середня концентрація КС у сорбційній колонці, кг/м<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як відомо [9, 10] побудова динамічних кривих сорбції дозволяє оцінити не тільки робочі характеристики сорбенту, але й одержати інформацію про специфіку формування адсорбційних шарів на їхній поверхні. Із цією метою отримані вихідні криві сорбції комплексу Hg(I)-КОН іонітом АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 1).

При порівняльному аналізі вихідних кривих можна відмітити ідентичність їх форми, а також наявність трьох ділянок, які характеризують відповідні етапи формування адсорбційних шарів КС на поверхні аніоніту. Ділянка I свідчить про початок формування первинного шару на поверхні сорбенту; ділянка II – про завершення формування монослою; ділянка III – про формування більш щільного адсорбційного шару. Цей факт можна пояснити наступним чином. Основним процесом, який визначає адсорбційну взаємодію у досліджуваній системі є електростатичне

притягання негативно зарядженого комплексу позитивно зарядженою поверхнею аніоніту та утворення міцного моношару комплексу. Додаткове закріплення комплексу обумовлене гідрофобними взаємодіями між молекулами КС та фенільними радикалами матриці АВ-17-8. При цьому адсорбційний моношар КС частково гідрофобізує поверхню гранул аніоніту й імовірно розташовується переважно планарно (ділянки I та II). У подальшому, формування додаткових адсорбційних шарів (ділянка III) на гідрофобізованій поверхні, може бути пов'язано з частковою переорієнтацією молекул КС відносно поверхні сорбенту, у наслідок чого з'являються нові адсорбційні центри, які до цього були блоковані молекулами КС.

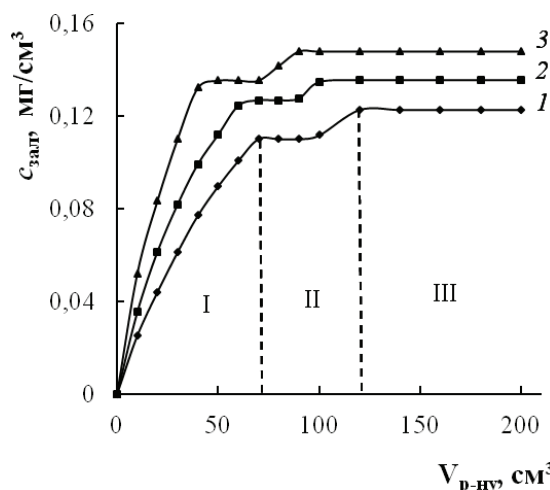


Рис. 1. Вихідні криві соропці комплексу Hg(I)-KON поверхнею АВ-17-8  
( $C_{\text{поч. Hg(II)}} = 0,15 \text{ мг/см}^3$ ;  $d_k = 4 \text{ мм}$ ,  $m_c = 0,1 \text{ г}$ ;  $d_s = 0,43 \div 0,50 \text{ мм}$ ;  $V_{\text{об}}, \text{ см}^3/\text{хв}$ : 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8).

Fig. 1. The initial sorption curves of Hg(I)-KON complex by AV-17-8 surface  
( $C_{\text{init. Hg(II)}} = 0.15 \text{ mg/cm}^3$ ;  $d_k = 4 \text{ mm}$ ,  $m_s = 0.1 \text{ g}$ ;  $d_s = 0.43 \div 0.50 \text{ mm}$ ;  
 $V_v, \text{ cm}^3/\text{min}$ : 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8).

Для виявлення індивідуальних особливостей сорбції комплексу на АВ-17-8 проведено обробку відповідних ділянок вихідних кривих, отриманих при варіюванні  $V_{\text{об}}$ ,  $d_k$ ,  $d_s$  та  $m_c$  у координатах  $Q = f(\tau_{\text{конт.}})$  та розраховані (таблиця) числові значення коефіцієнтів швидкості процесу сорбції ( $B, \text{ мг}/(\text{г} \cdot \text{хв})$ ).

Як видно з таблиці, малі числові значення коефіцієнта  $B$  можна пояснити як впливом структури матриці аніоніту АВ-17-8, так і впливом просторової будови комплексу Hg(I)-KON. Так, при формуванні адсорбційного шару зазначений вище процес переорієнтації КС відносно поверхні сорбенту, а отже й коефіцієнт швидкості процесу сорбції, може уповільнюватися при збільшенні  $m_c$  і  $d_s$  та прискорюватися при збільшенні  $V_{\text{об}}$  і  $d_k$ . Останнє підтверджують графічні залежності коефіцієнта масообміну ( $\beta, 1/\text{с}$ ) від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту, які отримані при варіюванні  $m_c$ ,  $d_s$ ,  $V_{\text{об}}$  та  $d_k$  (рис. 2).

Таблиця

Числові значення коефіцієнту В системи Hg(I)-КОН – АВ-17-8

Table

The values of the coefficient B of the system Hg(I)-CON-AV-17-8

Параметр системи		В, мг/(г·хв)		
		Ділянка I	Ділянка II	Ділянка III
$V_{об}, \text{см}^3/\text{хв}$	2	0,0011	0,0007	0,0005
	4	0,0012	0,0007	0,0006
	8	0,0028	0,0012	0,0007
$d_k, \text{мм}$	4	*	0,0019	0,0001
	6	*	0,0023	0,0007
	8	0,0015	*	0,0012
	10	0,0060	*	0,0015
$m_c, \text{г}$	0,05	0,0059	*	0,0030
	0,10	0,0020	*	0,0009
	0,15	0,0011	*	0,0004
$d_3, \text{мм}$	0,15÷0,30	0,0025	*	0,0005
	0,30÷0,40	0,0016	*	0,0004
	0,40÷0,43	0,0009	*	0,0001
	0,43÷0,50	0,0005	*	0,0001

\* відсутність або мала вираженість відповідної ділянки на вихідній кривій сорбції не дозволяє розраховувати коефіцієнт В.

Як видно з рис. 2, на низхідних ділянках отриманих кривих спостерігається зменшення коефіцієнта масообміну з подальшою стабілізацією на протязі тривалого часу. Однак, при проведенні вилучення КС у сорбційній колонці з  $d_k = 10 \text{ мм}$  (крива 4 на рис. 2б) та  $V_{об} = 2 \text{ см}^3/\text{хв}$  (крива 1 на рис. 2а) коефіцієнт  $\beta$  залишається сталим у широкому часовому інтервалі.

На підставі отриманих експериментальних даних побудовано ізотеру сорбції комплексу Hg(I)-КОН аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 3).

За класифікацією Джайлса [13] отриману ізотеру можна віднести до S-типу, що вказує на взаємодії типу сорбат-сорбат в досліджуваній системі. Наявність на ізотермі пологої ділянки, яка переходить у невелике плато з подальшим збільшенням величини адсорбції (А), підтверджує вище наведені міркування щодо специфіки формування адсорбційних шарів при вилученні комплексу Hg(I)-КОН аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі та узгоджується з описаними вище процесами на відповідних ділянках вихідної кривої.

Таким чином, в результаті даної роботи досліджено особливості сорбційного вилучення ртуті(II) у вигляді його комплексу з кармоазіном аніонообмінником АВ-17-8 у динамічному режимі. Показано, що при виборі оптимальних умов концентрування комплексу Hg(I)-КОН, можливий досить широкий діапазон геометричних параметрів сорбційної колонки та фракції іоніту. Визначено, що опти-

мальна об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку повинна бути не менш ніж  $2 \text{ см}^3/\text{хв.}$ , діаметр сорбційної колонки –  $10,0 \text{ мм}$ , мінімальна наважка сорбенту –  $0,05 \text{ г}$ , діаметр зерен іоніту –  $0,43 \div 0,50 \text{ мм}$ .

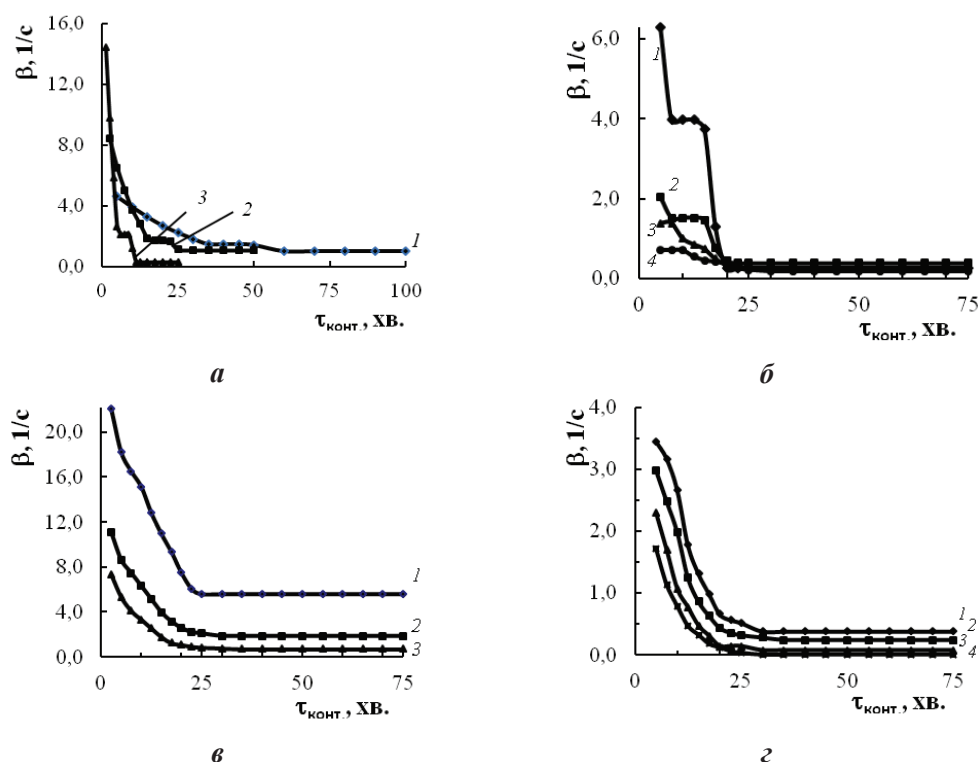


Рис. 2. Залежність коефіцієнта масообміну від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту (а – при варіюванні  $V_{об}$ ,  $\text{см}^3/\text{хв.}$ : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; б – при варіюванні  $d_к$ , мм: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; в – при варіюванні  $m_с$ , г: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; г – при варіюванні  $d_с$ , мм: 1 –  $0,15 \div 0,30$ ; 2 –  $0,30 \div 0,40$ ; 3 –  $0,40 \div 0,43$ ; 4 –  $0,43 \div 0,50$ ).

Fig. 2. The dependence of the mass transfer coefficient on the contact time of the sorbate solution with the sorbent phase (а –  $V_{об}$ ,  $\text{см}^3/\text{min}$ : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; б –  $d_к$ , mm: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; в –  $m_с$ , g: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; г –  $d_с$ , mm: 1 –  $0,15 \div 0,30$ ; 2 –  $0,30 \div 0,40$ ; 3 –  $0,40 \div 0,43$ ; 4 –  $0,43 \div 0,50$ ).

Результати проведених експериментів можна застосувати для розробки візуально-кольориметричної тест-методики визначення меркурію(II) за допомогою індикаторних трубок, а також кількісного – з використанням методу спектроскопії дифузного відбиття.

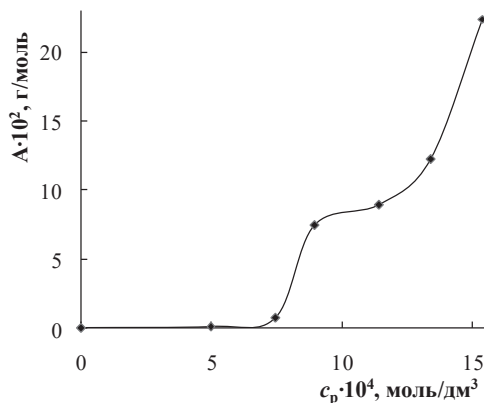


Рис. 3. Ізотерма сорбції комплексу Hg(I)-КОН аніонітом АВ-17-8 в динамічному режимі.

Fig. 3. The sorption isotherm of the complex Hg(I) -CON by anion resin AV-17-8 in dynamic mode.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супер экотоксикантов. – М.: Химия. – 1996. – 320 с.
2. Гладышев В.П., Левицкая С.А. Аналитическая химия ртути. – М.: Мир, 1971. – 324 с.
3. Роева Н.Н., Саввин С.Б. Органические реагенты для спектрофотометрического определения ртути // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, №10-11. – С. 1750–1764.
4. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 – редокс-реагент для спектрофотометрического определения ртути(II) // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – № 820. Вип. 16(39). – С. 136-141.
5. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water // J. Water Chem. Technol. – 2015. – Vol.37. – P.172-178. <https://doi.org/10.3103/S1063455X15040049>
6. Корольков Н.М., Михайлов Ю.А. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция. – Рига: Наука, 1976. – 246 с.
7. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
9. Веницианов Е.В., Ковалев И.Б., Цизин Г.И. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии // В сб.: Теор. и пр. сорбц. процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. – Воронеж.: Воронежск. гос. университет. – № 23. – 1998. – С. 24.
10. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 480 с.
11. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. Использование динамического концентрирования при определении хрома в различных объектах // Вісник ОНУ. Хімія – 2007. – Т. 12, № 1. – С. 15 – 32.
12. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1276–1282.
13. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // J. Chem. Soc. – 1960. – N 0 – P. 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>

Стаття надійшла до редакції 01.10.2019



**А. Н. Чеботарев, Е. М. Гузенко, Е. М. Жуковецкая, Д. В. Снигур**  
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

## **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕРКУРИЯ(II) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С КАРМОАЗИНОМ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8 В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

С использованием динамических и кинетических кривых, учитывающих изменение коэффициента скорости процесса сорбции от времени его продолжительности, проведена оценка механизма формирования адсорбционных слоев в сорбционной колонке при извлечении ртути(II) в виде комплекса с 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 поверхностью анионообменника АВ-17-8 в динамическом режиме. На основании рассчитанных массообменных коэффициентов процесса сорбции и соответствующей изотермы установлены оптимальные условия извлечения комплекса, а именно: объемная скорость пропускания сорбата через сорбционную колонку составляет не менее – 2 см<sup>3</sup>/мин; диаметр колонки – 10,0 мм; минимальная навеска сорбента – 0,05 г; диаметр зерен ионита – 0,43÷0,50 мм. Полученные данные в дальнейшем могут быть использованы для разработки тест-системы в варианте индикаторной трубки, а также и количественного сорбционно-спектроскопического определения ртути(II) в водах различных категорий.

**Ключевые слова:** ртути(II), кармоазин, сорбция, кинетика, динамический режим.

**A. N. Chebotarev, E. M. Guzenko, E. M. Zhukovetska, D. V. Snigur**  
Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

## **SORPTION OF MERCURY(II) AS A COMPLEX WITH KARMOAZIN ON ANIONITE AV-17-8 IN DYNAMIC MODE**

In present paper, the kinetic features of mercury(II) adsorption from dilute aqueous solutions in a dynamic mode was studied. Using dynamic and kinetic curves that take into account the change in the rate coefficient of the sorption process versus its duration, the mechanism of the formation of adsorption layers in the sorption column during the sorption of mercury (II) in the form of its complex with 4-sulfo-2-(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 (Car-moazine) which formed after corresponding redox-reaction by surface of the organopolymer anion exchanger AV-17-8 in dynamic mode. Azo dye carmoazine, which is a selective reagent for mercury(II), was used for its preliminary binding to a strong complex prior to sorption removal. The main process that determines the adsorption interaction in the studied system is the electrostatic attraction of the anionic complex to the positively charged surface of the anionite and the formation of a strong monolayer. The additional fixation of complex is due to the hydrophobic interactions between its molecules and the phenyl radicals of the AV-17-8 matrix. Based on the calculated mass transfer coefficients of the sorption process and the corresponding sorption isotherm, the optimal conditions for the extraction of the complex are established, namely: the volumetric rate of transmission of the sorbate through the sorption column is at least – 2 cm<sup>3</sup>/min; column diameter – 10.0 mm; the minimum weight of the sorbent is 0.05 g; the diameter of the ionite grains is 0.43 ÷ 0.50 mm. Based on the complex of the experimental results obtained and their interpretation, taking into account the known provisions, a mechanism of sorption in the dynamic mode and the formation of adsorption



layers in the studied system was proposed. The data obtained can then be used to develop a test system in the form of an indicator tubes and as well as for quantitative sorption-spectroscopic determination of mercury(II) in various categories of waters.

**Keywords:** mercury(II), sorption, oranopolymeric anion-exchangers, AV-17-8, carmoazine, dynamic mode.

## REFERENCES

1. Majstrenko V.N., Hamitov R.Z., Budnikov G.K. *Jekologo-analiticheskij monitoring super jekotoksikantov* [Ecological and analytical monitoring of super ecotoxics]. Moscow, Khimia, 1996, 320 p. (in Russian)
2. Gladyshev V.P., Levickaja S.A. *Analiticheskaja himija rtuti* [Analytical chemistry of mercury]. Moscow, Mir, 1971, 324 p. (in Russian)
3. Roeva N.N., Savvin S.B. *Organicheskie reagenty dlja spektrofotometricheskogo opredelenija rtuti*. Zhurn. analit. himii., 1992, vol. 47, no 10-11, pp. 1750-1764. (in Russian)
4. Chebotarev A.N., Efimova I.S. *4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'-azo)naftol-1 – redoks-reagent dlja spektrofotometricheskogo opredelenija rtuti(II)*. Visnik Har'kivs'kogo nac. un-tu. Khimia, 2008, no 16(39), pp. 136-141.
5. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. *Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water*. J. Water Chem. Technol., 2015, vol. 37, pp.172-178. <https://doi.org/10.3103/S1063455X15040049>
6. Korol'kov N.M., Mihajlov Ju.A. *Massoobmennye processy himicheskoi tehnologii. Zhidkostnaja sorbcija* [Mass transfer processes of chemical technology. Liquid sorption.]. Riga. Nauka, 1976, 246 p. (in Russian)
7. Kogan V.B. *Teoreticheskie osnovy tipovykh processov himicheskoi tehnologii* [Theoretical foundations of typical processes of chemical technology]. Leningrad, Khimia, 1977, 592 p. (in Russian)
8. Koganovskij A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. *Adsorbicija organicheskikh veshhestv iz vody* [Adsorption of organic matter from water]. Leningrad: Khimia, 1990, 256 p. (in Russian)
9. Venicianov E.V., Kovalev I.B., Cizin G.I. *Optimizacija dinamicheskogo sorbcionnogo koncentrirovaniya v analiticheskoi himii*. Teor. i pr. sorbc. processov. Mezhvuzovskij sb. nauch. trudov. Voronezh.: Voronezhsk. gos. universitet., 1998, no 23, pp. 24. (in Russian)
10. Cizin G.I., Statkus M.A. *Sorbcionnoe koncentrirovanie mikrokomponentov v dinamicheskikh uslovijah* [Sorption preconcentration of microcomponents in dynamic conditions]. Moscow, LENAND, 2016, 480 p. (in Russian)
11. Chebotarev A.N., Guzenko E.M. *Ispol'zovanie dinamicheskogo koncentrirovaniya pri opredelenii hroma v razlichnykh ob'ektah*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2007, vol. 12, no 1, pp. 15-32. (in Russian)
12. Kostenko E.E., Shtokalo M.I. *Tverdofaznaja spektrofotometrija – jeffektivnyj metod opredelenija tjazhelykh metallov v pishhevnykh ob'ektah*. Zhurn. analit. himii, 2004, vol. 59, no 12, pp. 1276–1282. (in Russian)
13. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc., 1960, no 10, pp. 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>

## 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 (рисунки 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).

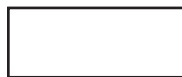
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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.

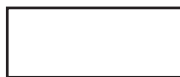
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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 підписувачих підписів.

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



*a*



*б*

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, і 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. *Скопченко 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., Скороход 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.С., 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 kompaktnyi 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 Iu.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 англійський блок інформації про статтю, який завантажується на англійський 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.

Редаколегія 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 24.12.2019 р. Формат 70х108/16.  
Ум. друк. арк. 9,1. Тираж 100 прим. Зам. № 2045.

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