

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 25, випуск 3(75) 2020

до 155-річчя

*Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова*

Одеса

ОНУ

2020

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 15 вересня 2020 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

А. А.-А. Еннан, Р. Є. Хома, Р. М. Длубовський, Н. М. Абрамова, С. В. Водзінський АНТИМІКРОБНІ І ПРОТИВІРУСНІ МАТЕРІАЛИ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	6
Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, К. О. Тьотушкіна, Т. М. Кіосе, Б. В. Приступа ВПЛИВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНИХ АЛЮМОСИЛКАТІВ НА АКТИВНІСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ	33
В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук АМФОТЕРНІСТЬ ОКСИДНИХ СПОЛУК ЯК КРИТЕРІЙ Й ОСНОВА СТВОРЕННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ	43
В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук, Л. В. Садковська КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК УРАНУ	56
О. Ю. Марійчак, Ю. А. Олексій, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо СИНТЕЗ, ІЧ–СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ І МІКРОМОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ Ho(III)–ВМІСНИХ ПОЛЮКСОВОЛЬФРАМАТІВ	63
О. М. Лавриненко, О. І. Биков, Ю. М. Батаєв, М. М. Батаєв, О. А. Корнієнко ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ CeO ₂ -Yb ₂ O ₃	76
О. М. Гузенко, Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов, О. М. Жуковецька, А. В. Демчук СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ МАНГАНУ У ФОРМІ КОМПЛЕКСУ З КАРМОАЗІНОМ НА АНІОНІТІ АВ-17-8 У ДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ.....	86
І. В. Говор, І. А. Федюняєва, О. М. Обухова, О. С. Колосова, А. Л. Татарець ЗАСТОСУВАННЯ СТИРИЛОВОГО ТА СКВАРАЇНОВОГО БАРВНИКІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНФОРМАЦІЙНИХ ЗМІН У МОЛЕКУЛАХ ПРОТЕЇНІВ	94
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	104

СОДЕРЖАНИЕ

А. А.-А. Эннан, Р. Е. Хома, Р. М. Длубовский, Н. Н. Абрамова, С. В. Водзинский АНТИМИКРОБНЫЕ И ПРОТИВОВИРУСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	6
Т. А. Киосе, Т. Л. Ракитская, К.А. Тегушкина, Т. М. Киосе, Б. В. Приступа ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА АКТИВНОСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА	33
В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук АМФОТЕРНОСТЬ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК КРИТЕРИЙ И ОСНОВА СОЗДАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ.....	43
В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук, Л. В. Садковская КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА	56
А. Ю. Марийчак, Ю. А. Олексий, Г. М. Розанцев, С. В. Радио СИНТЕЗ, ИК–СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ho(III)–СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ.....	63
Е. Н. Лавриненко, А. И. Быков, Ю. Н. Батаев, Н. Н. Батаев, О. А. Корниенко ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ CeO₂-Yb₂O₃	76
Е. М. Гузенко, Д. В. Снигур, А. Н. Чеботарев, Е. М. Жуковецкая, А. В. Демчук СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА В ФОРМЕ КОМПЛЕКСА С КАРМОАЗИНОМ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8 В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ	86
И. В. Говор, И. А. Федюняева, Е. Н. Обухова, О. С. Колосова, А. Л. Татарец ПРИМЕНЕНИЕ СТИРИЛОВОГО И СКВАРАИНОВОГО КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МОЛЕКУЛАХ ПРОТЕИНОВ.....	94
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	104

CONTENT

A. A. Ennan, R. E. Khoma, R. M. Dlubovskii, N. N. Abramova, S. V. Vodzinskiy ANTIMICROBIAL AND ANTIVIRAL RESPIRATORY MATERIALS	6
T. O. Kiose, T. L. Rakitskaya, K. A. Tiotushkina, T. M. Kiose, B. V. Prystupa EFFECT OF ACID MODIFICATION OF NATURAL ALUMINOSILICATES ON THE ACTIVITY OF Pd(II)-Cu(II)-CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION	33
V. F. Zinchenko, V. V. Menchuk AMPHOTERICITY OF OXIDE COMPOUNDS AS A CRITERION AND THE BASIS FOR THE CREATION OF FILM-FORMING MATERIALS	43
V. F. Zinchenko, V. V. Menchuk, L. V. Sadkovska ACID-BASIC PROPERTIES AND ELECTRONEGATIVITY OF OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS OF URANIUM	56
O. Yu. Mariichak, Yu. A. Oleksii, G. M. Rozantsev, S. V. Radio SYNTHESIS, FT-IR SPECTROSCOPY AND SURFACE MICROMORPHOLOGY OF Ho(III)-CONTAINING POLYOXOTUNGSTATES	63
O. M. Lavrynenko, O. I. Bykov, Y. M. Bataiev, M. M. Bataiev, O. A. Kornienko INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE FORMATION OF STRUCTURES IN THE CeO ₂ -Yb ₂ O ₃ SYSTEM	76
E. M. Guzenko, D. V. Snigur, A. N. Chebotarev, E. M. Zhukovetska, A. V. Demchuk SORPTION OF MANGANESE AS A COMPLEX WITH CARMOISINE ON ANIONITE AV-17-8 IN DYNAMIC MODE	86
I. V. Hovor, I. A. Fedyunyayeva, O. M. Obukhova, O. S. Kolosova, A. L. Tatarts THE APPLICATION OF STYRYL AND SQUARINE DYES FOR DETERMINATION OF CONFORMATION CHANGES IN PROTEIN MOLECULES	94
INFORMATION FOR AUTHORS	104

УДК 541.183:614.894:615.281

**А. А.-А. Эннан¹, Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовский¹,
Н. Н. Абрамова¹, С. В. Водзинский^{1,2}**

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

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

АНТИМИКРОБНЫЕ И ПРОТИВОВИРУСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В связи с продолжающейся в мире вспышкой новой коронавирусной инфекции, которая признана ВОЗ пандемией, практический интерес представляет защита от возбудителей инфекционных заболеваний за счет включения биоцидных агентов в фильтрующие материалы средств индивидуальной защиты органов дыхания и выявление антибактериальной и противовирусной активности в уже существующих хемосорбционных материалах. Охарактеризованы биологические аэрозоли, условия их образования и способы улавливания. Описаны основные методы придания антибактериальных и вирулицидных свойств фильтрующим материалам с применением биоцидов, а также требования, предъявляемые к ним. Отмечены перспективные соединения для создания хемосорбентов с антибактериальными (противовирусными) свойствами.

Ключевые слова: фильтрующие материалы, антибактериальная и противовирусная функции, биоаэрозоли.

Распространение тяжёлой острой респираторной инфекции COVID-19, спровоцированное коронавирусом SARS-CoV-2 (известен также как 2019-nCoV) [1, 2], квалифицировано в марте 2020 г. ВОЗ как пандемия [3]. Ранее (с начала XXI века) коронавирусы (SARS-CoV [4], MERS-CoV [5]) также преодолели видовой барьер, вызывая тяжелые пневмонии у людей.

В настоящее время досконально обсуждаются многие, в частности микробиологические, биохимические и клинические аспекты проблемы COVID-19 [6-10]. В настоящем обзоре освещены вопросы, касающиеся проблем выбора фильтрующих материалов (**ФМ**) для изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания (**СИЗОД**) населения, медицинского персонала в период пандемий. Необходимо отметить, что данная работа не является исчерпывающим обзором; скорее, это попытка лучше понять общее состояние проблемы.

Согласно общепринятой классификации респираторы по функциональному назначению делятся на три типа [11]:

- противопылевые (противоаэрозольные), защищающие от токсичных аэродисперсных частиц различного происхождения (пыль, дым, туман), в том числе в зоне радиационного, химического и биологического заражения;
- противогазовые респираторы, защищающие от токсичных газов и паров;
- газопылезащитные, защищающие от токсичных аэродисперсных частиц различного происхождения (пыль, дым, туман), а также токсичных газов и паров.

В свою очередь противогазовые фильтры, применяемые для снаряжения респираторов, в зависимости от химической природы улавливаемых (обезвреживаемых) ими токсичных газов и паров имеют собственную классификацию [12].

Существующая классификация противопылевых (противоаэрозольных) фильтров отображает степень очистки воздуха от твердых и жидких аэрозолей [13]. Однако указанная классификация не учитывает природу (биологическую, радиоактивную и т.п.) аэрозоля.

Известны требования к СИЗОД, предназначенных «для ограничения передачи инфицирующих агентов, от персонала пациентам во время хирургических операций» (в некоторых случаях, наоборот) и методов их испытаний касаются только «Масок хірургічних» («Surgical masks»), что отражено в европейской и, в свою очередь, в украинской нормативной документации [14, 15], и практически тех же изделий, называемых «Маски медичинські» («Medical face masks») [16, 17], по названию которых можно трактовать как возможность их применения в различных медицинских учреждениях.

Ввиду того, что степень очистки как вдыхаемого, так и выдыхаемого воздуха от различных аэрозолей зависит не только от защитных характеристик ФМ, но и от плотности прилегания полумаски к лицу по полосе обтюрации [12, 18-20] в остальных (нехирургических) случаях защиты от биологических аэрозолей (вирусы, грибки и т.д.) согласно [14-16] следует рассматривать использование исключительно респираторов.

Биологические аэрозоли и способы их улавливания

Биологически опасные субстанции могут присутствовать в воздухе либо в качестве самого агента, как споры сибирской язвы, либо в(на) каком-либо материале, который попадает в воздух. Микроорганизмы (бактерии, риккетсии, вирусы, патогенные грибки и др.) распространяются по воздуху внутри капельных и на поверхности твердых аэрозольных частиц (размером $0,5 \div 100$ мкм по аэродинамическому диаметру), в целом называемых биологическими аэрозолями [21-24]. Указанные микроорганизмы могут воздействовать на живые существа, в том числе и человека, через инфекционные, аллергические, токсические, фармакологические и другие процессы.

Биологические аэрозоли образуются в результате высыхания и подъема с пылью сухих экскрементов больных животных и человека, а также при испарении или выделении больными и бациллоносителями воздушно-капельным путем возбудителей некоторых инфекционных заболеваний (легочная чума, натуральная оспа, грипп, коронавирусы и т.д.) [24].

Время сохранения вирулентной активности (так называемой «живучести» или «жизнеспособности» [25]) микроорганизмов зависит от их биологических свойств, влажности и температуры воздуха, pH и солевого состава капельных аэрозолей, а также физико-химических свойств материалов, поверхностью которого они сорбированы [21, 26-30]. Влияние относительной влажности воздуха на микроорганизмы является важным, но непредсказуемым фактором. Так, к примеру, вирусы без структурных липидов (например, вирусы полиомиелита и ящура) были более стабильными в условиях высокой влажности, тогда как вирусы грип-

па и коровьей оспы со структурными липидами были наименее стабильными. В случае *Francisella tularensis* высокие уровни выживаемости были обнаружены при низкой и высокой влажности, но не на промежуточных уровнях [31]. Следует отметить, что результаты разных исследований трудно сравнивать, поскольку методы (см. обзоры [29, 32]) и условия оценки патогенности микроорганизмов редко бывают одинаковыми.

Количество и величина частиц биоаэрозоля, создаваемого инфекционным больным в воздухе помещения, зависит от силы и частоты физиологических актов (чиханья, кашля, разговора), а также интенсивности образования мокроты [23, 33, 34].

Для удаления микроорганизмов из воздуха в системах очистки активно используют волокнистые или пористые фильтры тонкой очистки. Наряду с этим для обеззараживания воздуха применяются: воздействие ультрафиолетового излучения, озонирование, фотокатализ, холодная плазма, электрический разряд, электропорация в электрическом поле, установки термического обезвреживания, пропускание газов через растворы дезинфицирующих веществ [22, 24, 35].

Улавливание биологических аэрозолей фильтрующими волокнистыми материалами (ФВМ) происходит за счет диффузионного эффекта, а также вследствие инерции, гравитации и седиментации. Электростатический эффект осаждения проявляется в значительной степени при наличии высокозаряженных частиц и/или волокон [23]. При этом на поверхности ФВМ происходит накопление микроорганизмов, которые при повышенной влажности (за счет выдыхаемого воздуха) и температуры сохраняют свою патогенность, а некоторые из них могут и размножаться [36]. Кроме того, конденсация водяного пара в сочетании с соответствующей температурой и влажностью внутри СИЗОД (респиратора, полумаски) создает благоприятную среду для роста и размножения собственных патогенных бактерий (выдыхаемых пользователем), что представляет опасность для здоровья [37].

Воздействие на здоровье вдыхания биоаэрозолей зависит от количества частиц, сохранивших жизнеспособность, тогда как в случае небактериальных аэрозолей это воздействие зависит в основном от совокупной массы частиц [31]. Скорость потока и относительная влажность влияют на уровень проникновения микроорганизмов через респираторные фильтры. Связь между проникновением микробов через респираторные фильтры с аэродинамическим диаметром, формой аэрозолей, размерами или другими физическими характеристиками микроорганизмов остается противоречивой.

Снаряжение СИЗОД клапанами выдоха (или вдоха) частично предотвращает накопление влаги и тепла в подмасочном пространстве и способствует увеличению времени использования от 2 часов (для бесклапанного СИЗОД) до 4÷8 часов (для клапанного СИЗОД) [38].

«Физическая» или механическая фильтрация неспособна полностью инактивировать биоаэрозоли, поэтому существует угроза заражения пользователя СИЗОД [39]. Кроме того, существует вероятность реаэролизации микроорганизмов с поверхности ФМ [31]. Реаэролизация частиц из фильтров возможна, когда ранее захваченные частицы могут проникать и достигать дыхательных путей пользователя с высокой скоростью вдыхания. Альтернативно, захваченные частицы

могут высвобождаться в воздух во время сильного кашля или чихания. Кашель и чихание могут позволить аэрозольным частицам, образующимся у пользователя, проходить обратно через фильтр и загрязнять окружающую среду.

Поэтому существует весьма актуальная проблема создания эффективных ФМ с вирулицидной и антибактериальной активностью для снаряжения внешней и внутренней стороны полумаски СИЗОД.

Антибактериальные и вирулицидные фильтрующие материалы респираторного назначения

Основным методом придания антибактериальных и вирулицидных свойств ФМ является применение биологически активных веществ – биоцидов [40, 41]. Требования к биоцидам, применяемым для нанесения на ФМ, следующие [40, 41]:

- диаметр активной частицы должен составлять $0,1 \div 1$ мкм, чтобы антимикробный состав распределялся равномерно в полимерной матрице;
- эффективность и максимальный срок воздействия на наиболее распространенные микроорганизмы при минимальной концентрации;
- отсутствие токсичного и раздражающего действия на организм пользователя;
- отсутствие запаха;
- отсутствие ухудшения физико-механических, гигиенических и других свойств ФМ в связи с модификацией его биоцидными веществами;
- сочетаемость с другими отделочными препаратами и вспомогательными веществами, применяемыми в процессе производства ФМ;
- активные компоненты добавки должны иметь возможность миграции из внутренних областей волокна на его поверхность;
- светостойкость, атмосферостойкость.
- невысокая стоимость биоцида, которая не должна привести к значительному удорожанию готового изделия с антибактериальными и вирулицидными свойствами.

Биологически активные вещества могут быть введены в полимерную (ый) матрицу (субстрат) с помощью следующих методов [40-42]:

- пропитка биоцидами, химическая и физическая модификация волокон и нитей, формируемых затем в ФМ;
- пропитка ФМ растворами или эмульсиями антибактериального препарата, химическая модификация последнего;
- введение биоцидов в связующее вещество (при производстве нетканых материалов химическим способом);
- придание антимикробных и вирулицидных свойств ФМ в процессе их крашения и заключительной отделки;
- применение дезинфицирующих веществ при химической чистке или стирке ФМ.

В зависимости от метода введения биологически активные вещества могут входить в структуру волокна, быть зафиксированными на волокне химическими связями либо закрепленными на нем с помощью полимерных покрытий или низкомолекулярных посредников.

Химическая модификация и нанесение защитных покрытий составляют достаточно безопасную для человека и окружающей среды группу методов придания ФМ антибактериальных и вирулицидных свойств, но у химических методов модификации есть существенные технологические, экономические и экологические недостатки. Химическая модификация волокон может ухудшить некоторые механические свойства полимерных волокон. Кроме того химическая модификация полимерных волокнистых материалов требует приобретения, транспортировки и монтажа дополнительного оборудования и химических реагентов, что существенно усложняет технологию, увеличивает трудоемкость производственного процесса, что может неблагоприятно сказаться на экологической ситуации и привести к удорожанию конечного продукта [41].

Одним из наиболее эффективных подходов к получению биоцидных материалов является включение биоцидов в структуры полимеров [43]. На сегодняшний день ряд этих агентов, включая триазины [43], соли четвертичного аммония [44-47], соли фосфония [48], активируемые светом генераторы активных форм кислорода (АФК) на основе протопорфирина [49, 50], или металлокомплексов порфиринов [51], поли(эфирокетоны) [52], полигуанидины [53], сульфониевые соли [54], антибиотики [55-59], ионы тяжелых металлов [60], хлорфенильные производные [61], биомиметические полиамиды [62] и N-галамины [63], были введены в обычные полимеры. Биоцидные характеристики этих материалов существенно различаются. Известно [43], что идеальных биоцидных полимеров не существует, для различных целей подходят совершенно разные материалы. Таким образом, доступность широкого спектра биоцидных полимеров обеспечивает значительную гибкость при разработке и оптимизации их ключевых характеристик.

Как и ожидалось, иммобилизация биоцидов на полимерных носителях за счет ковалентного связывания приводит к понижению токсичности первых для пользователей [64].

Термическая обработка (кипячение) полиэтилентерефталатных (ПЭФТ) волокон водными растворами гидроксида натрия, четвертичных аммониевых солей, аммиака и амидов за счет каталитического гидролиза приводит к возрастанию содержания на поверхности волокон гидроксильных групп [65]. Каталитическая активность оснований в реакции гидролитического расщепления ПЭФТ волокон падает в ряду $\text{NH}_2\text{CONH}_2 > \text{NH}_4\text{OH} > \text{NaOH}$. В присутствии карбамида происходит поверхностный аминолит ПЭТФ волокна, обеспечивающий совместно с гидролизом образование на поверхности волокна значительного количества ОН-групп, в 6 раз превышающего исходное, и способствующий дальнейшей более прочной фиксации биоцидов на поверхности волокон [65].

Модификация целлюлозного волокна может быть осуществлена различными способами [66, 67]. Перспективными являются **химические** [68] и **биокаталитические** [69, 70], которые все шире используются в химии волокон для структурной модификации и введения новых функциональных групп в макромолекулу полимера. Химическая модификация целлюлозы повышает гигроскопичность волокон, их устойчивость к действию микроорганизмов и ее способность к взаимодействию с веществами, обеспечивающими придание бактерицидных свойств [66, 67]. Для структурной модификации целлюлозы применяют целлюлазы –

ферменты, катализирующие реакции гидролитического расщепления β -(1,4)-гликозидной связи полиуглеводной цепи. В результате разрыхления высокоупорядоченной структуры полиуглевода увеличивается доступность функциональных групп ее макромолекул для участия в различных реакциях [69, 70].

Биокаталитически или химически модифицированные целлюлозные волокна используются для присоединения антимикробных соединений: фурагина, хлоргексидина биглюконата, ципрофлоксацина [70], бензимидазола [71], бриллиантового зеленого [68] и т.д..

Аппретирование ФМ гидрофобизирующими веществами (например, силиконами) сообщает им достаточно высокую антимикробную активность [41]. Гидрофобизирование материалов может ослаблять вредное воздействие микроорганизмов, так как уменьшается количество адсорбированной влаги. Однако сама по себе гидрофобная отделка не может полностью устранить вредного воздействия микроорганизмов.

Применение поливинилпирролидона в композиции с бензойной кислотой и сульфатом меди при аппретировании целлюлозных волокон позволило получить антимикробный материал [72].

Особого внимания заслуживает синтез водорастворимых высокомолекулярных соединений, в структуру которых внедрены аминогликозидные антибиотики (амикацин [56], гентамицин [56, 58, 73, 74], канамицин [56, 74], неомицин [74] и эритромицин [58, 75, 76]), с последующей иммобилизацией их на поверхности фосфорсодержащих волокнистых целлюлозных и углеродных материалов [56].

Сначала в качестве текстильных носителей для закрепления биоцидов были использованы тканые материалы [66]. Ткани, содержащие химически связанные антисептики (Cu(II), Ag(I), Zn(II), гексахлорофен, фурагин, катамин АБ и др.), обладают высокими антимикробными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре [66, 77]. Они способны обеспечивать изделиям высокие эксплуатационные, эстетические свойства, однако из-за ряда особенностей, связанных с их строением (сравнительно жесткой конструкцией, недостаточной подвижностью, осыпаемостью краев), их использование не всегда может быть желательным [78]. Вышеуказанные материалы достаточно трудоемки в изготовлении, требуют применения высококачественного и дорогостоящего сырья. Использование нетканых материалов в качестве носителей биоцидов оказалось более предпочтительным.

Нетканые материалы производят из дешевого сырья. Благодаря своей структуре они обладают хорошими сорбционными свойствами, что облегчает их пропитку биоцидами [78]. Такие материалы паро- и воздухопроницаемы, гигроскопичны, легки и удобны при эксплуатации, приятны и мягки на ощупь [78, 79]. Их невысокая стоимость позволяет использовать такие материалы для изделий однократного или краткосрочного применения.

Придание антибактериальных и вирулицидных свойств ФМ методом пропитки (**импрегнирования**) их растворами биоцидов является традиционным и проверенным временем способом, однако вещества, применяемые для пропитки, могут быть токсичны для человека и окружающей среды и их долговечность (устойчивость) не всегда велика [41]. Закрепление биоцидов на поверхности волокон

осуществляется за счет образования между ними водородных связей, электростатического (диполь-дипольного) и дисперсионных взаимодействий.

В настоящее время в производство антибактериальных текстильных материалов активно внедряются **нанотехнологии**, что позволяет получить материалы с антимикробными свойствами, безопасные для человеческого здоровья. Использование нанотехнологий позволяет значительно снизить затраты на основной стадии производства, где расход сырья и материалов значителен. Получение антибактериальных текстильных материалов возможно, во-первых, за счет использования текстильных нановолокон и нитей в материалах, и, во-вторых, за счет использования нанодисперсий и наноэмульсий для пропитки и отделки ФМ [41].

В настоящее время одна из быстро развивающихся областей современной нанотехнологии – создание и использование наноразмерных частиц различных металлов. В наноразмерном состоянии многие вещества приобретают новые свойства и становятся весьма активными в биологическом отношении. При этом наиболее перспективны для применения в медицине наноматериалы, отвечающие таким основным требованиям, как биосовместимость и программируемое позитивное действие на биологический объект. В числе наноматериалов, производящие в настоящее время промышленностью, особое внимание привлекают препараты наночастиц серебра, меди, золота и палладия, обладающие антибактериальными свойствами [41, 80]. Введение серебра и его соединений в структуру волокон, наряду с очевидными преимуществами (бактерицидное действие, отсутствие раздражающих воздействий на кожу, длительный антимикробный эффект), приводит к значительному увеличению цены волокон (стоимость добавок из драгоценных металлов) [42].

Классические методы наполнения и пластификации полимерной основы долгое время оставались единственным инструментом для регулирования свойств химических волокон. В настоящее время целенаправленная модификация поверхностного слоя волокон, которая не влияет на их сердцевину, стала ведущей тенденцией в науке о текстильных материалах. Такая модификация реализуется преимущественно через механизм диффузии с использованием технологических сред, которые термодинамически совместимы с полимерной основой волокон. Последнее условие является существенным ограничением диапазона технологического воздействия на структуру поверхностного слоя, что делает невозможным введение в него множества очень эффективных модификаторов мишени [42].

Ситуация коренным образом изменилась при внедрении методологии модификации поверхности химических волокон, основанной на реализации явления крейзинга [42, 81, 82]. **Крейзинг** – это процесс пластической деформации полимеров, приводящий их в определенное структурное состояние. При уровнях нагрузки и свойствах среды (которые являются индивидуальными для каждого материала) в волокнах возникают особые области ориентированного состояния – крейзы. Это микротрещины, стенки которых связаны фибриллами диаметром менее 10 нм. Степень раскрытия крейзов в полиэфирных волокнах (в стеклообразном состоянии при комнатной температуре), подвергнутых ориентационному вытягиванию в поверхностно-активных жидких средах, способствующих растрескиванию волокон, обеспечивает возможность введения в поверхностный

слой волокна любых веществ независимо от их физико-химической природы. Как правило, основными методами модификации химических волокон по механизму крейзинга являются ноу-хау ведущих производителей волокон со специальными свойствами, закрытыми для сторонних специалистов [42].

В некоторых случаях производители антимикробных волокон сообщают, какие активные добавки вводятся в полимерную основу, но гораздо чаще они не предоставляют такую информацию, пытаясь защитить свои ноу-хау; однако в последние годы они обычно называют группу веществ, к которым относится добавка, чтобы показать потребителю, что волокна не содержат веществ, опасных для здоровья. Поскольку подавление активности микроорганизмов не является единственным требованием к антимикробному компоненту синтетических волокон, целесообразно рассмотреть весь спектр таких веществ и определить критерии, которым они должны соответствовать [80].

Перспективы разработки антимикробных и противовирусных импрегнированных материалов респираторного назначения

Среди описанного выше многообразия существующих методов придания фильтрующим материалам антимикробных и противовирусных средств детально остановимся лишь на тех, которые основаны на существующих разработках авторов настоящей публикации.

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины является пионером разработки импрегнированных хемосорбентов респираторного назначения [83]. Практический интерес представляет обнаружение антибактериальной и противовирусной активности в уже существующих хемосорбционных материалах.

Нами ранее [83-89] были разработаны составы водных растворов N-содержащих оснований (гексаметилентетрамин (НМТА), моноэтанолламин (МЕА), диэтанолламин (ДЕА), триэтанолламин (ТЕА) и полиэтиленполиамин (РЕРА)) для получения импрегнированных волокнистых хемосорбентов (ИВХС) кислых газов респираторного назначения (таблица). Преимущества указанных ИВХС – применение при их изготовлении доступных и дешевых химических реагентов и носителей – тканых и нетканых ФМ из природных или/и синтетических волокон отечественного происхождения, а также стандартного оборудования [11, 84, 89, 90].

Антимикробное действие НМТА вызвано коагуляцией белков, а также повреждением структуры ДНК и РНК [91]. Этанолламины [92] и их соли [93, 94] также проявляют антибактериальную активность. Следовательно можно ожидать, что ИВХС на основе НМТА и этанолламинов (таблица) также будут обладать указанными свойствами.

Проведенные нами исследования [95-98] позволили существенно повысить динамическую активность существующих ИВХС кислых газов за счет добавления в пропиточные растворы небольшого количества промоутеров-пролонгаторов, в частности глицина и EDTA, которые сами обладают антибактериальным действием [99, 100], что, вероятно, будет вызывать повышение биоцидных свойств упомянутых ИВХС.

В связи с данными, представленными в работах [101-103], разработанные нами ИВХС кислых газов (на основе комплексных соединений CuSO_4 и МЕА [104] и РЕРА [105]), а также основных газов (на основе смеси CuSO_4 с глицерином [106]) являются перспективными ФМ с дополнительными антибактериальными и противовирусными функциями (таблица).

Особое место занимают хелатирующие агенты: EDTA, ортофосфорная, оксиэтилидендифосфоновая (OEDPhA) и лимонная кислоты (CitrA), обладающие антимикробным действием за счет разрушения клеточной мембраны или снижения ее барьерной функции [91, 100, 107]. Нами предложено применение индивидуальных OEDPhA и CitrAc при получении ИВХС основных газов [83, 108], а также аммониевых солей H_3PO_4 , OEDPhA и CitrA с МЕА и РЕРА – ИВХС-амфолитов (ИВХС-А) [90, 109-112], предназначенных для улавливания кислых или/и основных газов в зависимости от условий эксплуатации (таблица).

Связывание НМТА катионами Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} [120] приводит к увеличению антибактериального действия полученных комплексных соединений [121], которыми, вероятно, будут обладать и хемосорбенты-амфолиты на основе комплексных соединений НМТА с NiCl_2 и CoSO_4 [114-116].

Необходимо также упомянуть об ИВХС с функцией индикации «срабатывания» динамической поглотительной емкости за счет добавления в пропитывающие растворы кислотно-основных индикаторов [127-131], обладающих широким спектром антибактериального действия [132].

По нашему мнению, весьма перспективными для создания хемосорбентов кислых газов с антибактериальными (противовирусными) свойствами являются следующие соединения.

1. Хитозан – аминоксодержащий полимер природного происхождения, основание средней силы ($\text{pK}_a = 6,39 \div 6,51$ [132]), проявляющее антибактериальную активность [107].

2. Полиэтиленмин (РЕИ) – структурный аналог РЕРА, обладающий выраженным противовирусным и антибактериальным действием [134].

3. Аммониевые четвертичные основания как хелатирующие агенты с антибактериальными свойствами [135, 136] вследствие нарушения работы бактериальных ферментов и клеточных мембран катионами аммония [137].

4. Аминоалкансульфонокислоты – практически нетоксичные [138] потенциальные хемосорбенты-амфолиты с противовирусными и антибактериальными свойствами [139-141].

5. Красители различной природы, в том числе и порфирины, которые при облучении светом генерируют активные формы кислорода, оказывающие локальное биоцидное действие на любые бактерии и вирусы. Важной особенностью этого метода (носящего название фотодинамической инактивации) является его способность противостоять возникновению резистентности микроорганизмов к любым антибиотикам поскольку основными объектами фотодинамического воздействия являются внешние микробные структуры, такие как клеточная стенка, клеточная мембрана или вирусный капсид и оболочка [142].

Таблица

Прогнозируемая биологическая активность ИВХС, разработанных
в ФХИЗОСИЧ МОН и НАН Украины

Table

Predicted biological activity of ISCS, which were developed
at PCIEHP of MES and NAS of Ukraine

№ п/п	Характеристика ИВХС		Прогнозируемая биологическая активность		
	Компоненты пронитки носителя	Л-ра	Тип	Тест-культура	Л-ра
1	2	3	4	5	6
Хемосорбенты кислых газов					
1.	НМТА	[83, 85, 89]	Антибактериальная	<i>Escherichia coli, Klebsiella aerogenes</i>	[119]
			Антибактериальная	<i>Salmonella typhi</i>	[120]
			Антибактериальная	<i>Salmonella typhi murium, Salmonella Dublin, Escherichia coli</i>	[121]
2.	Этаноламин	[86, 89, 90]	Антибактериальная	-	[92]
			Антибактериальная	<i>Escherichia coli, Klebsiella pneumonia, Pseudomonas aeruginosa, Salmonella typhimurium, Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Streptococcus pneumonia</i>	[122]
			Антибактериальная	-	[100]
3	МЕА-EDTA	[97]	Антибактериальная	<i>Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Candida albicans, Staphylococcus faecalis</i>	[123]
			Противовирусная	H9N2	[124]
4	CuSO₄-МЕА	[104]	Противовирусная	A/Calif/07/09 H1N1, A/WS/33 H1N1, A/Victoria/03/75 H3N2	[103]
			Антибактериальная	<i>Escherichia coli, Klebsiella pneumonia, Pseudomonas aeruginosa, Salmonella typhimurium, Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Streptococcus pneumonia</i>	[122]
5	МЕА-Glycine	[96]	Антибактериальная	-	[101]
6	РЕРА-Glycine	[95]	Антибактериальная	-	[100]
			Антибактериальная	-	[100]
7	РЕРА-EDTA	[98]	Антибактериальная	<i>Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Candida albicans, Staphylococcus faecalis</i>	[123]

продолжение таблицы
table continuation

1	2	3	4	5	6
Хемосорбенты-амфолиты					
11	NiCl₂-MEA	[113-115]	Антибактериальная	<i>Escherichia coli</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Salmonella typhimurium</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Streptococcus pneumoniae</i>	[122]
12	NiCl₂-HMTA	[115, 116]	Антибактериальная	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Enterobacter chloacae</i> , <i>Schigella flexneri</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Salmonella typhi</i> , <i>Morganella morganii</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Citrobacter freundii</i> , <i>Klebsiella oxytoca</i> , <i>Proteus vulgaris</i>	[120]
17	NiCl₂-EDA	[117, 118]	Антибактериальная		
18	OEDPhA-MEA	[110]	Антибактериальная	<i>ATCC 29212-Enterococcus faecalis</i>	[125]
			Антибактериальная	<i>Escherichia coli</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Salmonella typhimurium</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Streptococcus pneumoniae</i>	[122]
19	CitrA-MEA	[111]	Антибактериальная	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[126]
			Антибактериальная	<i>Escherichia coli</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Salmonella typhimurium</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Streptococcus pneumoniae</i>	[122]
20	CitrA-PEPA	[112]	Антибактериальная	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[126]
Хемосорбенты основных газов					
8	OEDPhA	[108]	Антибактериальная	<i>ATCC 29212-Enterococcus faecalis</i>	[125]
9	CuSO₄ – глицерин	[106]	Противовирусная	H9N2	[124]
			Антибактериальная	A/Calif/07/09 H1N1, A/WS/33 H1N1, A/Victoria/03/75 H3N2	[103]
10	CitrA	[83, 90]	Антибактериальная	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[126]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, необходимо отметить, что сохраняющаяся в настоящее время сложная эпидемическая обстановка стимулирует разработку усовершенствованных СИЗОД от инфицирующих агентов различной природы. Как было показано выше, наиболее адекватной формой такой защиты являются респираторы, эффективность которых в значительной степени зависит не только от качества их дизайна и сборки, но и, главным образом, от природы и свойств ФМ, рассмотрению которых посвящен настоящий обзор. Мы полагаем, что новые высокотехнологичные multifunctional ФМ позволят достичь максимально возможной степени защиты человека как от токсичных газов и аэрозолей, так и от весьма опасных биоаэрозолей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang C., Wang Y., Li X., Ren L., Zhao J., Hu Y., Zhang L., Fan G., Xu J., Gu X., Cheng Z., Yu T., Xia J., Wei Y., Wu W., Xie X., Yin W., Li H., Liu M., Xiao Y., Gao H., Guo L., Xie J., Wang G., Jiang R., Gao Z., Jin Q., Wang J., Cao B. Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan. // *Lancet*. – 2020. – Vol. 395, N 10223. – P. 497-506. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30183-5](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30183-5).
2. Zhu N., Zhang D., Wang W., Li X., Yang B., Song J., Zhao X., Huang B., Shi W., Lu R., Niu P., Zhan F., Ma X., Wang D., Xu W., Wu G., Gao G.F., Tan W. A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China. // *N. Engl. J. Med.* – 2020. – Vol. 382, N 8. – P. 727–733. <https://doi.org/10.1056/nejmoa2001017>
3. Chan J.F., Yuan S., Kok K.H., To K.K., Chu H., Yang J., Xing F., Liu J., Yip C.C.-Y., Poon R.W.-S., Tsoi H.-W., Lo S.K.-F., Chan K.-H., Poon V.K.-M., Chan W.-M., Ip J.D., Cai J.-P., Cheng V.C.-C., Chen H., Hui C.K.-M., Yuen K.-Y. A familial cluster of pneumonia associated with the 2019 novel coronavirus indicating person-to-person transmission: a study of a family cluster. // *Lancet*. – 2020. – Vol. 395, N 10223. – P. 514–523. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30154-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30154-9)
4. Drosten C., Guenther S., Preiser W., van der Werf S., Brodt H.R., Becker S., Rabenau H., Panning M., Kolesnikova L., Fouchier R.A., Berger A., Burguière A.M., Cinatl J., Eickmann M., Escriviou N., Grywna K., Kramme S., Manuguerra J.C., Müller S., Rickerts V., Stürmer M., Vieth S., Klenk H.D., Osterhaus A.D., Schmitz H., Doerr H.W. Identification of a novel coronavirus in patients with severe acute respiratory syndrome. // *N. Engl. J. Med.* – 2003. – Vol. 348, N 20. – P. 1967–1976.
5. Zaki A.M., van Boheemen S., Bestebroer T.M., Osterhaus A.D., Fouchier R.A. Isolation of a novel coronavirus from a man with pneumonia in Saudi Arabia // *N. Engl. J. Med.* – 2012. – Vol. 367. – P. 1814–1820.
6. Walls A.C., Park Y.-J., Tortorici M.A., Wall A., McGuire A.T., Veesler D. Structure, Function, and Antigenicity of the SARS-CoV-2 Spike Glycoprotein. // *Cell*. – 2020. – Vol. 180. – P. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.02.058>
7. Zagarra-Valdivia J., Vilca B.C., Tairo T., Munive V., Lastarria C. Neurological component in coronaviruses induced disease: systematic review of SARS-CoV, MERS-CoV, and SARS-CoV-2 // *Preprint*. – 2020. <https://doi.org/10.31219/osf.io/2fqtz>
8. Farzanehpour M., Karimi M.R., Rezayat P., Bolandian M., Nodoushan M.M., Ghaleh H.E.G. A Review on the Mechanisms Involved in the Immunopathogenesis of SARS-CoV-2. // *J. Mil. Med.* – 2020. – Vol. 22, N 2. – P. 147-160. <https://doi.org/10.30491/JMM.22.2.147>
9. Горенков Д.В., Хантимирова Л.М., Шевцов В.А., Рукавишников А.В., Меркулов В.А., Олефир Ю.В. Вспышка нового инфекционного заболевания COVID-19: β-коронавирусы как угроза глобальному здравоохранению. // *Биопрепараты. Профилактика, диагностика, лечение*. – 2020. – Т. 20, № 1. – С. 6-20. <https://doi.org/10.30895/2221-996X-2020-1-6-20>
10. Прилуцкий А.С. Коронавирусная болезнь 2019. Часть 1: Характеристика коронавируса, эпидемиологические особенности. // *Вестн. эпидемиол. и гигиены*. – 2020. – Т. 24, № 1. – С. 77-86.
11. Каталог виготовляємх засобів індивідуального захисту. Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України уклад.: А. А. Еннан, Н. М. Абрамова, Р. Є. Хома; за заг. ред. А. А. Еннана. Одеса, 2017. 52 с.
12. Батырев В.В., Живулин Г.А. Основы индивидуальной защиты человека от опасных химических и радиоактивных веществ. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ) МЧС России, 2016. – 204 с.

13. ДСТУ EN 149:2017 Засоби індивідуального захисту органів дихання. Фільтрувальні півмаски для захисту від аерозолів. Вимоги, випробування, маркування (EN 149:2001+A1:2009, IDT) 01.02.2018
14. EN 14683:2005. Surgical masks – Requirements and test methods
15. ДСТУ EN 14683:2014. Маски хірургічні. Вимоги та методи випробування.
16. ГОСТ Р 58396-2019. Маски медицинские. Требования и методы испытаний
17. ASTM F2101-14. Standard Test Method For Evaluating The Bacterial Filtration Efficiency (BFE) of Medical Face Mask Materials, Using a Biological Aerosol of Staphylococcus Aureus, American National Standards Institute, New York. 2014.
18. Басманов П.И., Каминский С.Л., Коробейникова А.В., Трубицина М.Е. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Справочное руководство. – СПб: ГИИП «Искусство России», 2002. – 400 с.
19. Патент України на корисну модель UA 127920. Спосіб візуалізації місць нещільного прилягання напівмасок до обличчя. Эннан А.А., Чеберячко С.І., Книш І.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М. № u201802701; заявл. 16.03.2018; опубл. 27.08.2018, Бюл. № 16.
20. Honarbakhsh M., Jahangiri M., Ghaem H., Ghorbani M., Omidvari F., Khorasani M.A., Shabani F. Qualitative Fit Testing of Medium – Size N95/FFP2 Respirators on Iranian Health Care Workers // Health Scope. – 2018. – Vol. 7, N 4. <https://doi.org/10.5812/jhealthscope.62884>
21. *Bioaerosols*. Handbook / Ed. C.S. Cox, C.M. Waters. Boca Raton, London, Tokyo: CRC Press, Lewis Publ., 1995. – 621 p.
22. Grinshpun S. Biological Aerosols. In book: *Aerosols // Science and Technology*. – 2010. – Wiley-Vch. – P. 379-406. <https://doi.org/10.1002/9783527630134.ch13>
23. Голубкова А.А., Сисин Е.И. Маски и респираторы в медицине: выбор и использование. – 2011. – 32 с.
24. Чекман И.С., Сырочая А.О., Андреева С.В., Макаров В.А. Аэрозоли – дисперсные системы: Монография. – Харьков: Цифрова друкарня №1, 2013. – 100 с.
25. Chan K.H., Malik Peiris J.S., Lam S.Y., Poon L.L.M., Yuen K.Y., Seto W.H. The Effects of Temperature and Relative Humidity on the Viability of the SARS Coronavirus // *Adv. Virology*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1-7. Article ID 734690. <https://doi.org/10.1155/2011/734690>
26. Pabst G., Hodzic A., Strancar J., Danner S., Rappolt M., Laggner P. Rigidification of Neutral Lipid Bilayers in the Presence of Salts // *Biophys. J.* – 2007. – Vol. 93, N 8. – P. 2688-2696. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.112615>
27. Yang W., Marr L.C. Mechanisms by which ambient humidity may affect viruses in aerosols. // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2012. – Vol. 78. – P. 6781–6788. <https://doi.org/10.1128/AEM.01658-12>
28. Vejerano E.P., Marr L.C. Physico-chemical characteristics of evaporating respiratory fluid droplets // *J. Royal Soc. Interface*. – 2018. – Vol. 15, N 139. – AN 20170939. <https://doi.org/10.1098/rsif.2017.0939>
29. Haddrell A.E., Thomas R.J. Aerobiology: Experimental Considerations, Observations, and Future Tools. // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2017. – Vol. 83, N 17. – e00809-17. <https://doi.org/10.1128/AEM.00809-17>
30. Kampf G., Todt D., Pfaender S., Steinmann E. Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents // *J. Hosp. Infect.* – 2020. – Vol. 104, N 3. – P. 246-251. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2020.01.022>
31. Rengasamy A., Zhuang Z., BerryAnn R. Respiratory protection against bioaerosols: Literature review and research needs // *Am. J. Infect. Control.* – 2004. – Vol. 32, N 6. – P. 345-354. <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2004.04.199>
32. Шмелькова Т.П., Сазанова Е.В., Кравцов А.Л., Малюкова Т.А., Попов Ю.А., Бойко А.В., Девдариани З.Л., Щуковская Т.Н. Определение вирулентных свойств патогенных микроорганизмов *in vitro*: состояние вопроса // *Журн. микробиол., эпидемиол. и иммунобиол.* – 2016. – № 6. – С. 100–108. <https://doi.org/10.36233/0372-9311-2016-6-100-108>
33. Tang J.W., Nicolle A.D., Klettner C.A., Pantelic J., Wang L., Suhaimi A.B., Tan A.Y.L., Ong G.W.X., Su R., Sekhar C., Cheong D.D.W., Tham K.W. Airflow Dynamics of Human Jets: Sneezing and Breathing – Potential Sources of Infectious Aerosols. // *PLoS ONE*. – 2013. – Vol. 8, N 4. – e59970. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0059970>
34. Bourouiba L., Dehandschoewercker E., Bush J.W.M. Violent expiratory events: on coughing and sneezing. // *J. Fluid Mech.* – 2014. – Vol. 745. – P. 537–563. <https://doi.org/10.1017/jfm.2014.88>
35. Василяк Л.М. Физические методы дезинфекции (обзор) // *Успехи прикл. физики*. – 2018. – Т. 6, № 1. – С. 5-17.
36. Jeong S.B., Ko H.S., Seo S.C., Jung J.H. Evaluation of filtration characteristics and microbial recovery rates of commercial filtering facepiece respirators against airborne bacterial particles. // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 682. – P. 729-736. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.153>

37. Rao Y., Li H., Shen S., Yang Q., Zhang G., Zhang X., Li M., Duan S. Water vapor condensation on the inner surface of an N95 filtering facepiece respirator // *Heat Transfer Res.* – 2019. – Vol. 50, N 3. – P. 217-231. <https://doi.org/10.1615/heattransres.2018025255>
38. Chughtai A.A., Seale H., MacIntyre C.R. Availability, consistency and evidence-base of policies and guidelines on the use of mask and respirator to protect hospital health care workers: a global analysis // *BMC Res. Notes.* – 2013. – Vol. 6, N 1. – AN 216. <https://doi.org/10.1186/1756-0500-6-216>
39. Jafari A.J., Rostami R., Ghainy G. Advance in Bioaerosol Removal Technologies. A Review. // *Iranian J. Health, Saf. Environ.* – 2017. – Vol. 5, N 2. – P. 1007-1016.
40. Жмыхов И.Н., Гальбрайт Л.С., Акулич А.В., Щербина Л.А., Сорокин Ф.А. Процессы и оборудование производства волокнистых и пленочных материалов. – Минск: Вышэйшая школа, 2013. – 592 с.
41. Букина Ю.А., Сергеева Е.А. Препараты для придания волокнистым текстильным материалам антибактериальных свойств // *Вестн. Казан. технол. у-та.* – 2013. – Т. 16, № 17. – С. 163-165.
42. Goldade V., Vinidiktova N. Antimicrobial fibers for textile clothing and medicine: Current state. // *ISJ Theor. Appl. Sci.* – 2017. – Vol. 47, N 3. – P. 178-194. <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2017.03.47.27>
43. Chen Z., Sun Y. Antimicrobial polymers containing melamine derivatives. II. Biocidal polymers derived from 2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine. // *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* – 2005. – Vol. 43, N 18. – P. 4089–4098. <https://doi.org/10.1002/pola.20906>
44. Tiller J.C., Lee S.B., Lewis K., Klivanov A.M. Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria. // *Biotechnol. Bioeng.* – 2002. – Vol. 79. – P. 465–471. <https://doi.org/10.1002/bit.10299>
45. Lin J., Tiller J.C., Lee S. B., Lewis K., Klivanov A.M. Insights into bactericidal action of surface-attached poly(vinyl-N-hexylpyridinium) chains // *Biotechnol. Lett.* – 2002. – Vol. 24, N 10. – P. 801–805. <https://doi.org/10.1023/A:1015584423358>
46. Pasquier N., Keul H., Heine E., Moeller M. From Multifunctionalized Poly(ethylene imine)s toward Antimicrobial Coatings // *Biomacromol.* – 2007. – Vol. 8, N 9. – P. 2874-2882. <https://doi.org/10.1021/bm070353r>
47. Черновьянц М.С., Бурыйкин И.В., Писанов Р.В., Шалу О.А. Синтез и противомикробная активность поли(N-метил-4-винилпиридиния трииодида) // *Хим.-фарм. журнал.* – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 13-15. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2010-44-2-13-15>
48. Kenawy E.-R., Abdel-Hay F.I., Shahada L., El-Shanshoury A.E.-R. R., El-Newehy M.H. Biologically active polymers. IV. Synthesis and antimicrobial activity of tartaric acid polyamides. // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2006. – Vol. 102, N 5. – P. 4780–4790. <https://doi.org/10.1002/app.24126>
49. Bozja J., Sherrill J., Michielsen S., Stojiljkovic I. Porphyrin-based, light-activated antimicrobial materials // *J. Pol. Sci. A: Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41, N 15. – P. 2297-2303. <https://doi.org/10.1002/pola.10773>
50. Lyutakov O., Hejna O., Solovyev A., Kalachyova Y., Svoricik V. Polymethylmethacrylate doped with porphyrin and silver nanoparticles as light-activated antimicrobial material // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4, N 92. – P. 50624-50630. <https://doi.org/10.1039/c4ra08385g>
51. Кононенко А.Б., Банникова Д.А., Савинова Е.П., Olkhov A.A., Lobanov A.V. Бактерицидные свойства волокнистого материала на основе полигидроксibuтирата и железо(III)-порфиринов // *Рос. журн. пробл. ветерин. сан., гигиены и экол.* – 2017. – № 4. – С. 83-88.
52. Patel S.A., Patel M.V., Ray A., Patel R.M. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of some novel poly(ether ketone)s // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41. – P. 2335–2344.
53. Стельмах С.А., Гаркушева Н.М., Очиров О.С., Григорьева М.Н., Стельмах А.Е., Батоев В.Б., Могнонов Д.М. Синтез N-октил и N-фенилзамещенных (со)полимеров полиалкилгуанидинового ряда и их антимикробная активность по отношению к условно-патогенным микроорганизмам. // *Химия в интересах устойчив. развития.* – 2016. – № 6. – С. 795-803. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160610>
54. Kenawy E.-R., Worley S. D., Broughton R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. // *Biomacromol.* – 2007. – Vol 8, N 5. – P. 1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
55. Фомин П.А., Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. Исследование бактерицидных ионообменных сорбентов // *Успехи в химии и хим. технол.* – 2008. – Т. 22, № 13. – С. 10-14.
56. Дубкова В.И., Соловский М.В., Смирнова М.Ю., Панарин Е.Ф., Крутько Н.П., Маевская О.И., Белясова Н.А. Полимерно-композиционные целлюлозные и углеволокнистые материалы с антимикробной активностью // *Вестн НАН Беларуси. Серия мед. наук.* – 2012. – № 3. – С. 97 – 103.
57. Полякова И.В. Закономерности межмолекулярного взаимодействия в системе антибактериальный антибиотик эритромицин — полимерные сорбенты. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 030.00.02. Санкт-Петербург, 2004. – 24 с.
58. Писарев О.А., Ежова Н.М., Гаркушина И.С. Взаимодействие эритромицина с полимерными сорбентами, «настроенными» на молекулу антибиотика // *Журн. физ. химии.* – 2009. – Т. 83, № 1. – С. 142-146.

59. *Торопін В.М., Кременчуцький Г.М., Бурмістров К.С., Шункевич О.А., Полікарпов О.П.* Синтез та антибактеріальні властивості 4-амінофенілсульфонамідів, іммобілізованого на полімерному носії // Фармацевтичний часопис. – 2017. – № 1. – С. 5-10. <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2017.1.7525>
60. *Vigo T.L.* Advances in Antimicrobial Polymers and Materials. In Book *Biotechnology and Bioactive Polymers*. Ed. by C.G. Gebelein, C.E. Carraher. Springer: New York, 1994. – P. 225-237.
61. *Patel M.V., Patel S.A., Ray A., Patel R.M.* Antimicrobial activity on the copolymers of 2,4-dichlorophenyl methacrylate with methyl methacrylate: Synthesis and characterization. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2004. – Vol. 42, N 20. – P. 5227–5234. <https://doi.org/10.1002/pola.20348>
62. *Piozzi A., Francolini I.* Biomimetic Polyurethanes. In book: *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity: From Synthesis to Applications*. Ed. by A. Muñoz-Bonilla, M. Cerrada, M. Fernández-García. RSC: Cambridge, 2014. – P. 224-278. <https://doi.org/10.1039/9781782624998-00224>
63. *Ren X., Kou L., Kocer H.B., Zhu C., Worley S.D., Broughton R.M., Huang T.S.* Antimicrobial coating of an N-halamine biocidal monomer on cotton fibers via admicellar polymerization. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2008. – Vol. 317, N 1-3. – P. 711–716. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.007>
64. *Соколовский М.В., Смирнова М.Ю., Тарабукина Е.Б., Захарова Н.В.* Синтез сополимеров акриламида с гидрохлоридом 3-аминоэтилметакрилата – носителей биологически активных веществ // *Журн. общей химии.* – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 1650–1655.
65. *Хорев А.В.* Придание полиэфирным материалам дезодорирующих и антимикробных свойств с использованием поверхностного модифицирования волокна. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.19.02. Иваново, 2010. – 16 с.
66. *Роговин З.А., Гальбрайт Л.С.* Химические превращения и модификация целлюлозы. – М.: Химия, 1979. – 205 с.
67. *Вирник А.Д.* Антимикробные целлюлозные волокнистые материалы // *Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений.* – М., 1986. – Т. 21. – С. 35–96.
68. *Морыганов П.А., Галашина В.Н., Дымина Н.С.* Исследование сорбционно-десорбционных процессов в модифицированных целлюлозных материалах // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технол.* – 2007. – Т. 50, № 3. – С. 48-52.
69. *Барышева Н.В.* Разработка основ ферментативной технологии отварки хлопчатобумажных тканей. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.19.02. – М., 2006. – 17 с.
70. *Белова А.В., Юданова Т.Н., Гальбрайт Л.С.* Получение биологически активных целлюлозных волокон, модифицированных обработкой Ксибеном-Цел // *Химия растит. сырья.* – 2010. – № 4. – С. 11–15.
71. *Patent US6235302.* Int.Cl. A01N 25/34; A61 K9/70; A61 K9/52. Biocide impregnated fiber-reinforced sponge material. Means L., Hammer K.-D. Publ. 22.05.2001
72. *Буркитбай А., Кутжанова А.Ж., Таусарова Б.Р.* Разработка новой композиции для антимикробной отделки целлюлозного текстильного материала // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.* – 2010. – № 12. – С. 20-23.
73. *Соловский М.В., Дубкова В.И., Крутько Н.П., Панарин Е.Ф., Смирнова М.Ю., Белясова Н.А., Маевская О.И.* Антимикробная активность углеволокнистых тканей, модифицированных полимерным комплексом антибиотика гентамицина // *Приклад. биохимия и микробиол.* – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 248-251.
74. *Соловский М.В., Еропкин М.Ю., Еропкина Е.М., Смирнова М.Ю., Гаврилова И.И.* Комплексы антибиотиков-аминогликозидов с сополимерами акриламида с акриловой и с метакриловой кислотами // *Хим.-фарм. журн.* – 2010. – Т. 44, № 6. – С. 28-32. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2010-44-6-28-32>
75. *Смирнова М.Ю.* Функциональные полимеры на основе акриламида, N-(2-гидроксипропил)метакриламида, их комплексы и конъюгаты с антибиотиками. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.06. Санкт-Петербург, 2014. – 22 с.
76. *Гаркушина И.С.* Межмолекулярные взаимодействия в системе «антибактериальный антибиотик эритромицин молекулярно импринтированные полимерные сорбенты». Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 03.01.02. Санкт-Петербург, 2010. – 26 с.
77. *Седов А.В., Гончаров С.Ф., Капцов В.А., Иванов А.А.* Применение изделий из антимикробных текстильных материалов в медицине. – М.: ООО Фирма «РЕИНФОР», 2005. – 284 с.
78. *Бузов Б.А., Мишаков В.Ю., Макарова Н.А., Замета Б.В.* Разработка и исследование антимикробных медицинских материалов на нетканых носителях // *Перспективные материалы.* – 2004. – № 4. – С. 58-63.
79. *Макарова Н.А., Бузов Б.А., Мишаков В.Ю.* Антимикробное нетканое полотно, обработанное препаратом катамин АБ + йодистый калий. // *Техн. текстиль.* – 2003. – № 5. – С. 29-31.
80. *Таусарова Б.Р., Рахимова С.М.* Целлюлозные текстильные материалы с антибактериальными свойствами, модифицированные наночастицами меди // *Химия растит. сырья.* – 2018. – № 1. – С. 163–169. <https://doi.org/10.14258/jcprtm.2018012190>

81. *Городничева Н.А.* Изучение возможности практического применения полиэфирных антимикробных волокон для изготовления текстильных материалов, обладающих биологической активностью // Вестн. ВГТУ. – 2009. – № 16. – С. 17-20.
82. *Городничева Н.А.* Биологически активные волокнистые материалы с содержанием антимикробных полиэфирных волокон // Вестн. ВГТУ. – 2011. – № 21. – С. 41-46.
83. *Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С., Гальбрайт Л.С., Лишевская М.О., Захаренко В.Н.* Импрегнированные сорбционноактивные волокнистые материалы. // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 218-230.
84. *Эннан А.А., Байденко В.И.* Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор). // Экотехн. и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
85. *Патент* України на корисну модель UA 43409 МПК В 01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Чечетов М.О. – № u200903898; заявл. 21.04.2009, опубл. 10.08.2009, Бюл. № 15.
86. *Патент* України на корисну модель UA73387, МПК B01D 39/16 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Шевцова Н.І., Короєва Л.В., Гельмбольдт В.О. – № u201201951; заявл. 21.02.2012; опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18.
87. *Патент* України на корисну модель UA85878, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201304341; заявл. 08.04.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.
88. *Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е.* Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO₂ волокнистыми материалами. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
89. *Эннан А.А.-А., Хома Р.С.* Импрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
90. *Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Грідяєв В.В.* Импрегновані волокнисті хемосорбенти оксиду сірки (IV) і/або аміаку респіраторного призначення. // V Міжн. наук.-практ. конф. «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика». – Херсон. 13-15 вересня 2018. – С. 65-69.
91. *Анурова М.Н., Бахрушина Е.О., Демина Н.Б., Пантелеєва Е.С.* Обзор современных стабилизаторов микробиологической устойчивости // Хим-фарм. журн. – 2019. – Т. 53, № 6. – С. 79-86. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2019-53-6-54-61>
92. *Bakalova S., Mincheva V., Doycheva A., Groudeva V., Dimkov R.* Microbial Toxicity of Ethanolamines. // Biotechnol. Biotechnol. Equip. – 2008. – Vol 22, N 2. – P. 716–720. <https://doi.org/10.1080/13102818.2008.10817540>
93. *Ismail Hossain M., El-Harabawi M., Noaman Y.A., Bustam M.A.B., Alitheen N.B.M., Affandi N.A., Hefter G., Yin C.-Y.* Synthesis and anti-microbial activity of hydroxylammonium ionic liquids. Chemosphere. – 2011. – Vol. 84, N 1. – P. 101–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.048>
94. *Petrović Z.D., Čomić L., Stefanović O., Simijonović D., Petrović V.P.* Antimicrobial activity of the ionic liquids triethanolamine acetate and diethanolamine chloride, and their corresponding Pd(II) complexes. // J. Mol. Liq. – 2012. – Vol. 170. – P. 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.03.009>
95. *Патент* України на корисну модель UA113021, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322; заявл. 10.06.16, опубл. 10.01.17, Бюл. № 1.
96. *Патент* України на корисну модель UA115533, МПК B01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Галак А.В., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201608800; заявл. 15.08.16, опубл. 25.04.17, Бюл. № 8.
97. *Заявка* на патент України на корисну модель. МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201704020. Заявл. 24.04.2017.
98. *Патент* України на корисну модель UA121424, МПК B01D 39/00, D06M 13/00, C07C 229/16 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А. Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201704528; заявл. 10.05.17, опубл. 11.12.17, Бюл. № 23.
99. *Minami M., Ando T., Hashikawa S.-n., Torii K., Hasegawa T., Israel D.A., Ina K., Kusugami K., Goto H., Ohta M.* Effect of Glycine on *Helicobacter pylori* In Vitro. // Antimicrob. Agents Chemother. – 2004. – Vol. 48, N 10. – P. 3782–3788. <https://doi.org/10.1128/AAC.48.10.3782-3788.2004>

100. Finnegan S., Percival S.L. EDTA: An Antimicrobial and Antibiofilm Agent for Use in Wound Care // *Adv. Wound Care.* – 2015. – Vol. 4, N 7. – P. 415–421. <https://doi.org/10.1089/wound.2014.0577>
101. Thurman R.B., Gerba C.P., Bitton G. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. // *Crit. Rev. Env. Control.* // 1989. – Vol. 18, N 4. – P. 295-315
102. Vincent M., Hartemann P., Engels-Deutsch M. Antimicrobial applications of copper. // *Int. J. Hyg. Env. Health.* – 2016. – Vol. 219, N 7. – P. 585–591. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.06.003>
103. Gordon N.A., McGuire K.L., Wallentine S.K., Mohl G.A., Lynch J.D., Harrison R.G., Busath D.D. Divalent copper complexes as influenza A M2. // *Antiviral Res.* – 2017. – Vol. 147. – P. 100-106. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2017.10.009>
104. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
105. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гридяев В.В., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
106. Патент України на корисну модель UA121423, МПК B01D 39/00, C09K 21/00, D06M 11/00, D06M 13/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201704527; заявл. 10.05.17, опубл. 11.12.17, Бюл. № 23.
107. Куликов С.Н., Тюрин Ю.А., Фассахов Р.С., Варламов В.П. Антибактериальная и противогрибная активности хитозана: механизмы действия и роль структуры // *Журн. микробиол., эпидемиологии и иммунобиол.* – 2009. – № 5. – С. 91-97.
108. Патент України на корисну модель UA127588, МПК B01D 309/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А. А.-А., Хома Р.Е., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201802705; заявл. 16.03.18, опубл. 10.08.18, Бюл. № 15.
109. Патент України на корисну модель UA115534, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту Эннан А.А., Хома Р.Е., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201608804; заявл. 15.08.16, опубл. 25.04.17, Бюл. № 8.
110. Патент України на корисну модель UA129785, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.Е., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Гридяев В.В. – № u201805458; заявл. 16.05.2018; опубл. 12.11.2018, Бюл. № 21.
111. Патент України на корисну модель UA 124684, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Эннан А.А., Хома Р.Е., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201707156; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.
112. Патент України на корисну модель UA 139054. МПК B01D 37/02, B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201902877; заявл. 22.03.2019; опубл. 26.12.2019, Бюл. № 24.
113. Патент України на корисну модель заявка UA96010, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Е., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. – № u201409000; заявл. 11.08.2014, опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
114. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтанолламинном. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92-101. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
115. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Манжос А.А. Хемосорбенти-амфоліти на основі комплексних сполук 3d-металів із N-вмісними органічними основами. // VI Міжнародна науково-практична конференція «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика». – Херсон. 11-14 вересня 2019. – С. 129-132.
116. Патент України на корисну модель UA 107184, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. – № u201511537; заявл. 23.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
117. Патент України на корисну модель UA 139792 МПК B01D 39/00, D06M 13/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С. – № u201905991; заявл. 30.05.2019; опубл. 27.01.2020. Бюл. № 2.
118. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент – амфолит на основе комплексного соединения хлорида никеля (II) с этилендиамином. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 90-102. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
119. Greenwood D., Slack R.C.B. The antibacterial activity of hexamine (methenamine), hexamine hippurate and hexamine mandelate // *Infection.* – 1981. – Vol. 9. – P. 223–227.

120. Agwara M.O., Yufanyi M.D., Foba-Tendo J.N., Atamba M.A., Ndinteh D.T. Synthesis, characterisation and biological activities of Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of hexamethylenetetramine // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – Vol. 3, N 3. – P. 196-204.
121. Арзыбаев М., Иманалиев М.И., Алтыбаева Д.Т., Токтомагов Т.А. Токсические свойства и антибактериальная активность соединений гексаметиленetetрамина // Ветеринарная патология. – 2003. – № 3. – С. 85-87.
122. Zardini H.Z., Davarpanah M., Shanbedi M., Amiri A., Maghrebi M., Ebrahimi L. Microbial toxicity of ethanolamines-Multiwalled carbon nanotubes. // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2013. – Vol. 102, N 6. – P. 1774–1781. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34846>
123. Дмитриева Н.А., Кречина Е.К., Ярыгина Л.Б., Ефремова Н.В. Сравнительное изучение антимикробной активности препаратов, использующихся для антисептической обработки корневых каналов зубов. // Стоматология. – 2013. – Т. 92, № 5. – С. 9-11.
124. Horie M., Ogawa H., Yoshida Y., Yamada K., Hara A., Ozawa K., Matsuda S., Mizota C., Tani M., Yamamoto Y., Yamada M., Nakamura K., Imai K. Inactivation and morphological changes of avian influenza virus by copper ions. // Arch. Virol. – 2008. – Vol. 153. – An 1467. <https://doi.org/10.1007/s00705-008-0154-2>
125. Komal N., Sujatha I., Jayalakshmi K.B., Arul S.K., Prasannalatha N. Comparative Evaluation Of Antimicrobial Activity Of Different Root Canal Irrigants With Or Without The Addition Of Etidronic Acid // World J. Adv. Sci. Res. – 2019. – Vol. 2, N 5. – P. 1-11.
126. Bischof Vukušić S., Flinčec Grgac S., Budimir A., Kalenić S. Cotton textiles modified with citric acid as efficient anti-bacterial agent for prevention of nosocomial infections. // Croatian Med. J. – 2011. – Vol. 52, N 1. – P. 68–75. <https://doi.org/10.3325/cmj.2011.52.68>
127. Патент України на винахід UA 116964, МПК D 06M 13/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № a201707157; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.
128. Патент України на винахід UA 112848, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Березовська Т.І. – № a201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
129. Патент України на корисну модель UA 133694, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201808221; заявл. 25.07.2018, опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8.
130. Патент України на корисну модель UA 135209 МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. – № u201812907; заявл. 26.12.2018, опубл. 25.06.2019, Бюл. № 12.
131. Патент України на корисну модель UA 142208. МПК B01D 39/00, D06M 13/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Хома Р.С., Еннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201910436; заявл. 17.10.2019, опубл. 25.05.2020, Бюл. № 10.
132. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Станкевич Г.С. Биологически активные синтетические органические красители // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2017. – Т. 60, № 1. – С. 4-33. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017601.5423>
133. Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N., Wang S.X., Liu C.S., Meng X.H., Liu C.G. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. // Carbohydr. Polym. – 2006. – Vol. 65, N 2. – P. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.001>
134. Haldar J., Weight A.K., Klivanov A.M. Preparation, application and testing of permanent antibacterial and antiviral coatings // Nature Prot. – 2007. – Vol. 2, N 10. – P. 2412–2417. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.353>
135. Rajkowska K., Koziróg A., Otlewska A., Piotrowska M., Nowicka-Krawczyk P., Brycki B., Kunicka-Styczyńska A., Gutarowska B. Quaternary ammonium biocides as antimicrobial agents protecting historical wood and brick. // Acta Biochim. Pol. – 2015. – Vol. 63, N 1. – P. 153–159. https://doi.org/10.18388/abp.2015_1134
136. Tischer M., Pradel G., Ohlsen K., Holzgrabe U. Quaternary Ammonium Salts and Their Antimicrobial Potential: Targets or Nonspecific Interactions? // Chem. Med. Chem. – 2011. – Vol. 7, N 1. – P. 22–31. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100404>
137. Jiao Y., Niu L., Ma S., Li J., Tay F.R., Chen J. Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance. // Progr. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 71. – P. 53–90. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.001>
138. Khoma R.E., Baumer V.N., Ennan A.A., Antonenko P.B., Godovan V.V., Dlubovskiy R.M. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(n-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. // Питання хімії та хімічн. технол. – 2019. – № 6. – С. 255-262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>

139. Гридіна Т.Л., Хома Р.С., Эннан А.А.-А., Федчук А.С., Грузевський О.А. Дослідження протимікробної активності амінометансульфокислот щодо штамів *Staphylococcus aureus* із різним рівнем чутливості до антибіотиків. // Запорозький мед. журн. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 234-239. <https://doi.org/10.14739/2310-1210.2019.2.161502>
140. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гридіна Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. Синтез, антиоксидантная и противогриппозная активность аминотетрагидроксибензойных кислот // Хим.-фарм. журн. – 2019. – Т. 53, № 5. – С. 65-68. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2019-53-5-28-31>
141. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В. Аминотетрагидроксибензойная и алкиламинотетрагидроксибензойная буферные системы. // Укр. хім. журн. – 2019. – Т. 85, № 9. – С. 3-16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
142. Almeida A., Cunha A., Faustino M.A.F., Tomé A.C., Neves M.G.P.M.S. Porphyrins as antimicrobial photosensitizing agents. In Photodynamic Inactivation of Microbial Pathogens: Medical and Environmental Applications. Hamblin M.R., Jori G., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2011. – P. 83–160.

Стаття надійшла до редакції 16.08.2020

А. А.-А. Эннан¹, Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹,
Н. М. Абрамова¹, С. В. Водзінський^{1,2}

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

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

АНТИМІКРОБНІ І ПРОТИВІРУСНІ МАТЕРІАЛИ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Огляд присвячений питанням, що стосуються проблем вибору фільтруючих матеріалів для виготовлення засобів індивідуального захисту органів дихання населення, медичного персоналу в період пандемій. Охарактеризовані біологічні аерозолі, умови їх утворення та способи уловлювання. Час збереження вірулентної активності мікроорганізмів залежить від їх біологічних властивостей, вологості та температури повітря, рН і сольового складу крапельних аерозолів, а також фізико-хімічних властивостей матеріалів, поверхнею, якою вони сорбовані. Описано основні методи (хімічна і біокаталітична модифікація, апретування та імпрегнування) додання антибактеріальних і віруліцидних властивостей фільтруючим матеріалами з застосуванням біоцидів, а також вимоги, що пред'являються до них.

У зв'язку з триваючим спалахом нової коронавірусної інфекції у світі, визнаною ВООЗ пандемією, практичний інтерес представляє надання перспективної біопротекції проти збудників інфекційних захворювань за рахунок включення біоцидних агентів в фільтруючі матеріали респіраторного призначення та виявлення антибактеріальної і противірусної активності в уже існуючих хемосорбційних матеріалах. На основі проведеного аналізу літературних даних зазначено, що розроблені авторами огляду імпрегновані волокнисті хемосорбенти на основі біоцидів: N-вмісних органічних основ (гексаметилентетраміну, етаноламінів), гліцину, хелатуючих агентів (EDTA, ортофосфорної, оксиетилідендифосфонової та лимонної кислот), комплексних сполук міді (II), нікелю (II) і кобальту (II), а також кислотно-основних індикаторів – повинні мати додаткові антибактеріальні і противірусні функції. Для створення хемосорбентів з біоцидними властивостями перспективними є хітозан, поліетиленімін, амонієві четвертинні основи, аміноалкансульфокислоти і барвники різної природи, в тому числі і порфірини.

Ключові слова: фільтруючі матеріали, антибактеріальна і противірусна функції, біоаерозолі.

A. A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2}, R. M. Dlubovskii¹,

N. N. Abramova¹, S. V. Vodzinskiy^{1,2}

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

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

ANTIMICROBIAL AND ANTIVIRAL RESPIRATORY MATERIALS

The review is devoted to issues related to the selection of filter materials for the manufacturing of personal respiratory protection for the population, medical personnel during a pandemic. Biological aerosols, conditions of their formation and methods of capturing are characterized. The time of preservation of the virulent activity of microorganisms depends on their biological properties, air humidity and temperature, pH and salt composition of droplet aerosols, as well as physicochemical properties of sorbents. The main methods (chemical and biocatalytic modification, dressing and impregnation) of imparting antibacterial and virucidal properties to filter materials by biocides using, as well as the requirements for them are described. Because of the ongoing outbreak of a new coronavirus infection in the world, recognized by the WHO as a pandemic, it is of practical interest to provide promising bioprotection against pathogens of infectious diseases by including biocidal agents in filtering materials for respiratory purposes and identifying antibacterial and antiviral activity in existing chemisorption materials. Based on the analysis of the literature data, it was noted that the impregnated fibrous chemisorbents developed by the authors of the review based on biocides: N-containing organic bases (hexamethylenetetramine, ethanolamines); glycine; chelating agents (EDTA, phosphoric, hydroxyethylidenediphosphonic and citric acids); copper (II), nickel (II) and cobalt (II) complexes; acid-base indicators – should have additional antibacterial and antiviral functions. Chitosan, polyethyleneimine, ammonium quaternary bases, aminoalkanesulfonic acids, and dyes of various natures, including porphyrins, are promising for the creation of chemisorbents with biocidal properties.

Key words: filtering materials, antibacterial and antiviral functions, bioaerosols.

REFERENCES

1. Huang C., Wang Y., Li X., Ren L., Zhao J., Hu Y., Zhang L., Fan G., Xu J., Gu X., Cheng Z., Yu T., Xia J., Wei Y., Wu W., Xie X., Yin W., Li H., Liu M., Xiao Y., Gao H., Guo L., Xie J., Wang G., Jiang R., Gao Z., Jin Q., Wang J., Cao B. *Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan*. Lancet., 2020, vol. 395, no 10223, pp. 497–506. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30183-5](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30183-5).
2. Zhu N., Zhang D., Wang W., Li X., Yang B., Song J., Zhao X., Huang B., Shi W., Lu R. Niu P., Zhan F., Ma X., Wang D., Xu W., Wu G., Gao G.F., Tan W. *A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China*. N. Engl. J. Med., 2020, vol. 382, no 8, pp. 727–733. <https://doi.org/10.1056/nejmoa2001017>.
3. Chan J.F., Yuan S., Kok K.H., To K.K., Chu H., Yang J., Xing F., Liu J., Yip C.C.-Y., Poon R.W.-S., Tsoi H.-W., Lo S.K.-F., Chan K.-H., Poon V.K.-M., Chan W.-M., Ip J.D., Cai J.-P., Cheng V.C.-C., Chen H., Hui C.K.-M., Yuen K.-Y. *A familial cluster of pneumonia associated with the 2019 novel coronavirus indicating person-to-person transmission: a study of a family cluster*. Lancet., 2020, vol. 395, no 10223, pp. 514–523. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30154-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30154-9).
4. Drosten C., Guenther S., Preiser W., van der Werf S., Brodt H.R., Becker S., Rabenau H., Panning M., Kolesnikova L., Fouchier R.A., Berger A., Burguière A.M., Cinatl J., Eickmann M., Escriu N., Grywna K., Kramme S., Manuguerra J.C., Müller S., Rickerts V., Stürmer M., Vieth S., Klenk H.D., Osterhaus A.D., Schmitz H., Doerr H.W. *Identification of a novel coronavirus in patients with severe acute respiratory syndrome*. N. Engl. J. Med., 2003, vol. 348, no 20, pp. 1967–1976.
5. Zaki A.M., van Boheemen S., Bestebroer T.M., Osterhaus A.D., Fouchier R.A. *Isolation of a novel coronavirus from a man with pneumonia in Saudi Arabia*. N. Engl. J. Med., 2012, vol. 367, pp. 1814–1820.

6. Walls A.C., Park Y.-J., Tortorici M.A., Wall A., McGuire A.T., Veesler D. *Structure, Function, and Antigenicity of the SARS-CoV-2 Spike Glycoprotein*. Cell., 2020, vol. 180, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.02.058>
7. Zegarra-Valdivia J., Vilca B.C., Tairo T., Munive V., Lastarria C. *Neurological component in coronaviruses induced disease: systematic review of SARS-CoV, MERS-CoV, and SARS-CoV-2*. Preprint., 2020. <https://doi.org/10.31219/osf.io/2fqtz>
8. Farzanehpour M., Karimi M.R., Rezayat P., Bolandian M., Nodoushan M.M., Ghaleh H.E.G. *A Review on the Mechanisms Involved in the Immunopathogenesis of SARS-CoV-2*. J. Mil. Med., 2020, vol. 22, no 2, pp. 147-160. <https://doi.org/10.30491/JMM.22.2.147>
9. Gorenkov D.V., Hantimirova L.M., Shevcov V.A., Rukavishnikov A.V., Merkulov V.A., Olefir Ju.V. *An Outbreak of a New Infectious Disease COVID-19: β -coronaviruses as a Threat to Global Healthcare*. Biopreparations. Prevention, Diagnosis, Treatment.. 2020, vol. 20, no 1, pp. 6-20. <https://doi.org/10.30895/2221-996X-2020-20-1-6-20> (in Russian)
10. Priluckii A.S. *Coronavirus disease 2019. part 1: Coronavirus characteristic, epidemiological features*. Vestn. jepidemiol. i gigieny, 2020, vol. 24, no 1, pp. 77-86. (in Russian)
11. Ennan A.A., Abramova N.N., Khoma R.E. *Katalog виготовляємих засобів індивідуального захисту. Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine*. Ed. by A.A. Ennan. Odesa, 2017, 52 p. (in Ukrainian)
12. Batyrev V.V., Zhivulin G.A. *Basics of individual protection of a person from dangerous chemical and radioactive substances*. Moscow, FGBU VNII GO World Cup (FC), 2016, 204 p. (in Russian)
13. DSTU EN 149:2017 *Respiratory protective devices. Filtering half masks to protect against particles. Requirements, testing, marking is classified in these ICS categories (EN 149:2001+A1:2009, IDT) 01.02.2018* (in Ukrainian)
14. EN 14683:2005. Surgical masks. Requirements and test methods
15. DSTU EN 14683:2014. Surgical masks. Requirements and test methods. (in Ukrainian)
16. GOST R 58396-2019. Medical face masks. Requirements and test methods. (in Russian)
17. ASTM F2101-14. *Standard Test Method For Evaluating The Bacterial Filtration Efficiency (BFE) Of Medical Face Mask Materials, Using A Biological Aerosol Of Staphylococcus Aureus*, American National Standards Institute, New York. 2014.
18. Basmanov P.I., Kaminsky S.L., Korobeinikova A.V., Trubitsyna M.E. *Respiratory protective devices*. Reference manual. Saint-Peterburg, Iskustvo Rossii, 2002, 400 p. (in Russian)
19. Ennan A.A., Chebryachko S.I., Knish I.M., Khoma R.E., Abramova N.M. *Sposib vizualizacii misc 'neshhil' nogo priljagannja napivmasok do oblichchja*. Patent UA, no 127920, publ. 27.08.2018 (in Ukrainian)
20. Honarbakhsh M., Jahangiri M., Ghaem H., Ghorbani M., Omidvari F., Khorasani M.A., Shabani F. *Qualitative Fit Testing of Medium – Size N95/FFP2 Respirators on Iranian Health Care Workers*. Health Scope., 2018, vol. 7, no 4. <https://doi.org/10.5812/jhealthscope.62884>
21. *Bioaerosols*. Handbook Ed. C.S. Cox, C.M. Waters. Boca Raton, London, Tokyo, CRC Press, Lewis Publ., 1995, 621 p.
22. Grinshpun S. *Biological Aerosols*. In book: *Aerosols*. Sci. Technol., 2010, Wiley-Vch, pp. 379-406. <https://doi.org/10.1002/9783527630134.ch13>
23. Golubkova A.A., Sisin E.I. *Maski i respiratory v medicine: vybor i ispol'zovanie*. 2011, 32 p. (in Russian)
24. Chekman I.S., Syrovaja A.O., Andreeva S.V., Makarov V.A. *Ajerezoli – dispersnye sistemy*. Monografija. Kharkov, Cifrova drukarnja no 1, 2013, 100 p. (in Russian)
25. Chan K.H., Malik Peiris J.S., Lam S.Y., Poon L.L.M., Yuen K.Y., Seto W.H. *The Effects of Temperature and Relative Humidity on the Viability of the SARS Coronavirus*. Adv. Virology., 2011, vol. 2011, pp. 1-7. Article ID 734690. <https://doi.org/10.1155/2011/734690>
26. Pabst G., Hodzic A., Štrancar J., Danner S., Rappolt M., Laggner P. *Rigidification of Neutral Lipid Bilayers in the Presence of Salts*. Biophys. J., 2007, vol. 93, no 8, pp. 2688-2696. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.112615>
27. Yang W., Marr L.C. *Mechanisms by which ambient humidity may affect viruses in aerosols*. Appl. Environ. Microbiol., 2012, vol. 78, pp. 6781–6788. <https://doi.org/10.1128/AEM.01658-12>
28. Vejerano E.P., Marr L.C. *Physico-chemical characteristics of evaporating respiratory fluid droplets*. J. Royal Soc. Interface., 2018, vol. 15, no 139. – AN 20170939. <https://doi.org/10.1098/rsif.2017.0939>
29. Haddrell A.E., Thomas R.J. *Aerobiology: Experimental Considerations, Observations, and Future Tools*. Appl. Environ. Microbiol., 2017, vol. 83, no 17, e00809-17. <https://doi.org/10.1128/AEM.00809-17>
30. Kampf G., Todt D., Pfaender S., Steinmann E. *Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents*. J. Hosp. Infect., 2020, vol. 104, no 3, pp. 246-251. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2020.01.022>

31. Rengasamy A., Zhuang Z., BerryAnn R. *Respiratory protection against bioaerosols: Literature review and research needs*. Am. J. Infect. Control., 2004, vol. 32, no 6, pp. 345-354. <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2004.04.199>
32. Shmelkova T.P., Sazanova E.V., Kravtsov A.L., Malyukova T.A., Popov Yu.A., Boiko A.V., Devdariani Z.L., Schukovskaya T.N. *Determination of virulence properties of pathogenic microorganisms in vitro: state-of-art*. Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol., 2016, no 6, pp. 100–108. <https://doi.org/10.36233/0372-9311-2016-6-100-108> (in Russian)
33. Tang J.W., Nicolle A.D., Klettner C.A., Pantelic J., Wang L., Suhaimi A.B., Tan A.Y.L., Ong G.W.X., Su R., Sekhar C., Cheong D.D.W, Tham K.W. *Airflow Dynamics of Human Jets: Sneezing and Breathing – Potential Sources of Infectious Aerosols*. PLoS ONE., 2013, vol. 8, no 4, e59970. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0059970>
34. Bourouiba L., Dehandschoewercker E., Bush J.W.M. *Violent expiratory events: on coughing and sneezing*. J. Fluid Mech., 2014, vol. 745, pp. 537–563. <https://doi.org/10.1017/jfm.2014.88>
35. Vasilyak L.M. *Physical methods of disinfection (a review)*. Uspekhi Prikladnoi Fiziki, 2018, vol. 6, no 1, pp. 5-17. (in Russian)
36. Jeong S.B., Ko H.S., Seo S.C., Jung J.H. *Evaluation of filtration characteristics and microbial recovery rates of commercial filtering facepiece respirators against airborne bacterial particles*. Sci. Total Environ., 2019, vol. 682, pp. 729-736. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.153>
37. Rao Y., Li H., Shen S., Yang Q., Zhang G., Zhang X., Li M., Duan S. *Water vapor condensation on the inner surface of an N95 filtering facepiece respirator*. Heat Transfer Res., 2019, vol. 50, no 3, pp. 217-231. <https://doi.org/10.1615/heattransres.2018025255>
38. Chughtai A.A., Seale H., MacIntyre C.R. *Availability, consistency and evidence-base of policies and guidelines on the use of mask and respirator to protect hospital health care workers: a global analysis*. BMC Res. Notes., 2013, vol. 6, no 1, AN 216. <https://doi.org/10.1186/1756-0500-6-216>
39. Jafari A.J., Rostami R., Ghainy G. *Advance in Bioaerosol Removal Technologies. A Review*. Iranian J. Health, Saf. Environ., 2017, vol. 5, no 2, pp. 1007-1016.
40. Zhmyhov I.N., Gal'braj L.S., Akulich A.V., Shherbina L.A., Sorokin F.A. *Processy i oborudovanie proizvodstva voloknistykh i plenochnykh materialov*. Minsk, Vyshhejskaja shkola, 2013, 592 p. (in Russian)
41. Bukina Ju.A., Sergeeva E.A. *Preparaty dlja pridaniya voloknistym tekstil'nykh materialam antibakterial'nykh svoystv*. Bull. Technol. Univ., 2013, vol. 16, no 17, pp. 163-165. (in Russian)
42. Goldade V., Vinidiktova N. *Antimicrobial fibers for textile clothing and medicine: Current state*. ISJ Theor. Appl. Sci., 2017, vol. 47, no 3, pp. 178-194. <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2017.03.47.27>
43. Chen Z., Sun Y. *Antimicrobial polymers containing melamine derivatives. II. Biocidal polymers derived from 2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine*. J. Polymer Sci. A: Polymer Chem., 2005, vol. 43, no 18, pp. 4089–4098. <https://doi.org/10.1002/pola.20906>
44. Tiller J.C., Lee S.B., Lewis K., Klivanov A.M. *Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria*. Biotechnol. Bioeng., 2002, vol. 79, pp. 465–471. <https://doi.org/10.1002/bit.10299>
45. Lin J., Tiller J.C., Lee S. B., Lewis K., Klivanov A.M. *Insights into bactericidal action of surface-attached poly(vinyl-N-hexylpyridinium) chains*. Biotechnol. Lett., 2002, vol. 24, no 10, pp. 801–805. <https://doi.org/10.1023/A:1015584423358>
46. Pasquier N., Keul H., Heine E., Moeller M. *From Multifunctionalized Poly(ethylene imine)s toward Antimicrobial Coatings*. Biomacromol., 2007, vol. 8, no 9, pp. 2874-2882. <https://doi.org/10.1021/bm070353r>
47. Chernov'yants M.S., Burykin I.V., Pisanov R.V., Shalu O.A. *Synthesis and antimicrobial activity of poly(N-methyl-4-vinylpyridinium triiodide)*. Pharm. Chem. J., 2010, vol. 44, no 2, pp. 13-15. <https://doi.org/10.1007/s11094-010-0398-5>
48. Kenawy E.-R., Abdel-Hay F.I., Shahada L., El-Shanshoury A.E.-R. R., El-Newehy M.H. *Biologically active polymers. IV. Synthesis and antimicrobial activity of tartaric acid polyamides*. J. Appl. Polymer Sci., 2006, vol. 102, no 5, pp. 4780–4790. <https://doi.org/10.1002/app.24126>
49. Bozja J., Sherrill J., Michielsen S., Stojiljkovic I. *Porphyrim-based, light-activated antimicrobial materials*. J. Pol. Sci. A: Polym. Chem., 2003, vol. 41, no 15, pp. 2297-2303. <https://doi.org/10.1002/pola.10773>
50. Lyutakov O., Hejna O., Solovyev A., Kalachyova Y., Svorcik V. *Polymethylmethacrylate doped with porphyrin and silver nanoparticles as light-activated antimicrobial material*. RSC Adv., 2014, vol. 4, no 92, pp. 50624-50630. <https://doi.org/10.1039/c4ra08385g>

51. Kononenko A.B., Bannikova D.A., Savinova E.P., Olkhov A.A., Lobanov A.V. *Bactericidal properties of the fibrous material based on polyhydroxybutyrate and iron(III)-porphyrins.* // Russ. J. Problems Veterinary Sanitation Hyg. Ecol., 2017, no 4, pp. 83-88. (in Russian)
52. Patel S.A., Patel M.V., Ray A., Patel R.M. *Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of some novel poly(ether ketone)s.* J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 2003, vol. 41, pp. 2335–2344.
53. Stelmakh S.A., Garkusheva N.M., Ochirov O.S., Grigor'yeva M.N., Stelmakh A.E., Batoev V.B., Mognonov D.M. *Synthesis of N-octyl and N-Phenyl-substituted (Co)polymers of a Series of Polyalkylguanidines and Their Antimicrobial Activity Towards Conditionally Pathogenic Microorganisms.* Chem. Sustainable Dev., 2016, no 6, pp. 795-803. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160610> (in Russian)
54. Kenawy E.-R., Worley S. D., Broughton R. *The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review.* Biomacromol., 2007, vol 8, no 5, pp. 1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
55. Fomin P.A., Lejkin Ju.A., Cherkasova T.A. *Issledovanie baktericidnykh ionoobmennyykh sorbentov.* Uspehi v himii i him. tehnol., 2008, vol. 22, no 13, pp. 10-14 (in Russian)
56. Dubkova V.I., Solovskiy M.V., Smirnova M.Ju., Panarin E.F., Krutko N.P., Maevskaja O.I., Beljasova N.A. *Polymer-composite cellulose and carbon fibrous materials with antimicrobial properties.* Proceed. National Acad. Sci. Belarus. Med. Ser., 2012, no 3, pp. 97–103. (in Russian)
57. Poljakova I.V. *Zakonomernosti mezhmolekuljarnogo vzaimodejstvija v sisteme antibakterial'nykh antibiotik jeremomicin — polimernye sorbenty.* Abstract for the degree of Candidate of Technical Sciences. 030.00.02. St. Petersburg, 2004, 24 p. (in Russian)
58. Pisarev O.A., Ezhova N.M., Garkushina I.S. *The interaction of erythromycin with polymeric sorbents adjusted to the antibiotic molecule.* Russ. J. Phys. Chem., 2009, vol. 83, no 1, pp. 142-146. (in Russian)
59. Toropin V.M., Kremenchutskiy G.M., Burmistrov K.S., Shunkevich O.A., Polikarpov O.P. *Synthesis and antibacterial properties of 4-aminophenylsulfonamide immobilized on the polymeric carrier.* Pharm. Rev., 2017, no 1, pp. 5-10. (in Ukrainian)
60. Vigo T.L. *Advances in Antimicrobial Polymers and Materials.* In Book Biotechnology and Bioactive Polymers. Ed. by C.G. Gebelein, C.E. Carraher. Springer: New York, 1994, pp. 225-237. (in Russian)
61. Patel M.V., Patel S.A., Ray A., Patel R.M. *Antimicrobial activity on the copolymers of 2,4-dichlorophenyl methacrylate with methyl methacrylate: Synthesis and characterization.* J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 2004, vol. 42, no 20, pp. 5227–5234. <https://doi.org/10.1002/pola.20348>
62. Piozzi A., Francolini I. *Biomimetic Polyurethanes.* In book: Polymeric Materials with Antimicrobial Activity: From Synthesis to Applications. Ed. by A. Muñoz-Bonilla, M. Cerrada, M. Fernández-García. RSC: Cambridge, 2014, pp. 224-278. <https://doi.org/10.1039/9781782624998-00224>
63. Ren X., Kou L., Kocer H.B., Zhu C., Worley S.D., Broughton R.M., Huang T.S. *Antimicrobial coating of an N-halamine biocidal monomer on cotton fibers via admicellar polymerization.* Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects., 2008, vol. 317, no 1-3, pp. 711–716. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.007>
64. Sokolovskii M.V., Smirnova M.Yu., Tarabukina E.B., Zaharova N.V. *Sintez sopolimerov akrilamida s gidrohlordom 3-aminojetilmetakrilata – nositelej biologicheskij aktivnykh veshhestv.* Zh. Obshch. Khim., 2012, vol. 82, no 10, pp. 1650–1655. (in Russian)
65. Khorev A.V. *Pridanie polijefirnym materialam dezodorirujushchih i antimikrobnij svojstv s ispol'zovaniem poverhnostnogo modifikirovanija volokna.* Abstract for the degree of Candidate of Technical Sciences. 05.19.02. Ivanovo, 2010, 16 p. (in Russian)
66. Rogovin Z.A., Gal'braikh L.S. *Chemical Conversions and Modifications of Cellulose,* Moscow, Khimiya, 1979, 205 p. (in Russian)
67. Virnik A.D. *Antimikrobnije celljuloznye voloknistye materialy.* Itogi Nauki Tekh., Ser. Khim. Tekhnol. Vysokomolek. Soedin., Moscow, 1986, vol. 21, pp. 35–96. (in Russian)
68. Moryganov P.A., Galashina V.N., Dymnikova N.S. *Study of sorption– desorption processes in modified cellulose materials.* Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim., 2007, vol. 50, no 3, pp. 48-52. (in Russian)
69. Barysheva N.V. *Razrabotka osnov fermentativnoj tehnologii otvarki hlochatobumazhnykh tkaney.* Abstract for the degree of Candidate of Technical Sciences. 05.19.02. Moscow, 2006, 17 p. (in Russian)
70. Belova A.V., Judanova T.N., Gal'braikh L.S. *Poluchenie biologicheskij aktivnykh celljuloznykh volokon, modifikirovannykh obrabotkoj Ksibetenom-Cel.* Khimija Rastitel'nogo Syr'ja, 2010, no 4, pp. 11–15. (in Russian)
71. Patent US6235302. Int.Cl. A01N 25/34; A61 K9/70; A61 K9/52. *Biocide impregnated fiber-reinforced sponge material.* Means L., Hammer K.-D. Publ. 22.05.2001
72. Burkitbaj A., Kutzhanova A.Zh., Tausarova B.R. *Razrabotka novoj kompozicii dlja antimikrobnij otdelki celljuloznogo tekstil'nogo materiala.* Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk., 2010, no 12, pp. 20-23. (in Russian)

73. Solovskii M.V., Panarin E.F., Smirnova M.Yu., Dubkova V.I., Krut'ko N.P., Maevskaya O.I., Belyasova N.A. *Antimicrobial activity of carbon fiber fabric modified with a polymer-gentamicin complex*. Appl. Biochem. Microbiol. 2009, vol. 45, no 2, pp. 248-251. (in Russian)
74. Solovskii M.V., Eroshkin M.Y., Eroshkina E.M., Smirnova M.Yu., Gavrilo I.I. *Complexes of aminoglycoside antibiotics with copolymers of acrylamide with acrylic and methacrylic acids*. Pharm. Chem. J., 2010, vol. 44, no 6, pp. 314-318. <https://doi.org/10.1007/s11094-010-0458-x>
75. Smirnova M.Yu. *Funkcional'nye polimery na osnove akrilamida, N-(2-gidroksipropil)metakrilamida, ih komplekсы i konjugaty s antibiotikami*. Abstract for the degree of Candidate of Chemical Sciences. 02.00.06. St. Petersburg, 2014, 22 p. (in Russian)
76. Garkushina I.S. *Mezhmolekuljarnye vzaimodejstviya v sisteme «antibakterial'nyj antibiotik jeritromicin molekularno imprintirovannye polimernye sorbenty»*. Abstract for the degree of Candidate of Technical Sciences. 03.01.02. St. Petersburg, 2010, 26 p. (in Russian)
77. Sedov A.V., Goncharov S.F., Kapcov V.A., Ivanov A.A. *Primenenie izdelij iz antimikrobnih tekstil'nyh materialov v medicine*. Moscow, Reinfor, 2005, 284 p. (in Russian)
78. Buzov B.A., Mishakov V.Ju., Makarova N.A., Zameta B.V. *Razrabotka i issledovanie antimikrobnih medicinskih materialov na netkanyh nositeljah*. Perspektivnye materialy, 2004, no 4, pp. 58-63. (in Russian)
79. Makarova H.A., Buzov B.A., Mishakov V.Ju. *Antimikrobnoe netkanoe polотно, obrabotannoe preparatom katamin AB + jodistyj kalij*. Tehnicheskij tekstil', 2003, no 5, pp. 29-31. (in Russian)
80. Tausarova B.R., Rahimova S.M. *Cellulosic textile materials with antibacterial properties modified with copper nanoparticles*. Chem. Plant Raw Mater.I, 2018, no 1, pp. 163-169. (in Russian)
81. Gorodnichenka N.A. *Izuchenie vozmozhnosti prakticheskogo primeneniya polijefirnyh antimikrobnih volokon dlja izgotovleniya tekstil'nyh materialov, obladajushhih biologicheskoj aktivnost'ju*. Vestnik of Vitebsk State Technol. University. 2009, no 16, pp. 17-20. (in Russian)
82. Gorodnichenka N.A. *Biologically active fibrous materials containing antimicrobial polyester fibres*. Vestnik of Vitebsk State Technol. University, 2011, no 21, pp. 41-46. (in Russian)
83. Ennan A.A., Bajdenko V.I., Zaharenko Ju.S., Gal'braj L.S., Lishevskaja M.O., Zaharenko V.N. *Impregnirovannye sorbcionnoaktivnye voloknistye materialy*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 218-230. (in Russian)
84. Ennan A.A., Bajdenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashchity (Obzor)*. Jenergotekhnologii i resursoberezenie, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
85. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Chechetov M.O. *Compound for impregnation of filtering material*. Patent UA, no 43409, publ. 10.08.2009. (in Ukrainian)
86. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Shevtsova N.I., Koroieva L.V., Gelmboldt V.O. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 73387, publ. 25.09.2012. (in Ukrainian)
87. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 85878, publ. 10.12.2013. (in Ukrainian)
88. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO₂ Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
89. Ennan A.A.-A., Khoma R.E. *Impregnated Fibrous Chemosorbents of Acid Gases For Respiratory Purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
90. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Gridjaev V.V. *Impregnovani voloknisti hemosorbenti oksidu sirki (IV) i/abo amiaku respiratornogo priznachennja*. V Mizhnarodna nauko-praktichna konferenciya «Bezpeka zhittedijal'nosti na transporti ta virobnictvi – osvita, nauka, praktika», Kherson. 13-15 September 2018, pp. 65-69. (in Ukrainian)
91. Anurova M.N., Bakhrushina E.O., Demina N.B., Panteleeva E.S. *Modern Preservatives of Microbiological Stability (Review)*. Pharm. Chem. J., 2019, vol. 53, no 6, pp. 564-571. <https://doi.org/10.1007/s11094-019-02038-4>
92. Bakalova S., Mincheva V., Doycheva A., Groudeva V., Dimkov R. *Microbial Toxicity of Ethanolamines*. Biotechnol. Biotechnol. Equip., 2008, vol 22, no 2, pp. 716-720. <https://doi.org/10.1080/13102818.2008.10817540>
93. Ismail Hossain M., El-Harbawi M., Noaman Y.A., Bustam M.A.B., Alitheen N.B.M., Affandi N.A., Hefter G., Yin C.-Y. *Synthesis and anti-microbial activity of hydroxylammonium ionic liquids*. Chemosphere, 2011, vol. 84, no 1, pp. 101-104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.048>

94. Petrović Z.D., Čomić L., Stefanović O., Simijonović D., Petrović V.P. *Antimicrobial activity of the ionic liquids triethanolamine acetate and diethanolamine chloride, and their corresponding Pd(II) complexes*. J. Mol. Liq., 2012, vol. 170, pp. 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.03.009>
95. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 113021, publ. 10.01.2017. (in Ukrainian)
96. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Galak A.V., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 115533, publ. 25.04.2017 (in Ukrainian)
97. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnating composition for obtaining chemisorbent-ampholyte*. Zajavka UA, no u201704020, decl. 24.04.2017. (in Ukrainian)
98. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 121424, publ. 11.12.2017 (in Ukrainian)
99. Minami M., Ando T., Hashikawa S.-n., Torii K., Hasegawa T., Israel D.A., Ina K., Kusugami K., Goto H., Ohta M. *Effect of Glycine on Helicobacter pylori In Vitro*. Antimicrob. Agents Chemother., 2004, vol. 48, no 10, pp. 3782–3788. <https://doi.org/10.1128/AAC.48.10.3782-3788.2004>
100. Finnegan S., Percival S.L. *EDTA: An Antimicrobial and Antibiofilm Agent for Use in Wound Care*. Adv. Wound Care., 2015, vol. 4, no 7, pp. 415–421. <https://doi.org/10.1089/wound.2014.0577>
101. Thurman R.B., Gerba C.P., Bitton G. *The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses*. Crit. Rev. Env. Control., 1989, vol. 18, no 4, pp. 295–315.
102. Vincent M., Hartemann P., Engels-Deutsch M. *Antimicrobial applications of copper*. Int. J. Hyg. Env. Health., 2016, vol. 219, no 7, pp. 585–591. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.06.003>
103. Gordon N.A., McGuire K.L., Wallentine S.K., Mohl G.A., Lynch J.D., Harrison R.G., Busath D.D. *Divalent copper complexes as influenza A M2. Antiviral Res.*, 2017, vol. 147, pp. 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2017.10.009>
104. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)
105. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyaev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous Chemisorbent of Sulfur Dioxide Based on the Complex Compounds of Cooper (II) Sulphate and Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95–105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian)
106. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 121423, publ. 11.12.2017. (in Ukrainian)
107. Kulikov S.N., Tiurin Ju.A., Fassakhov R.S., Varlamov V.P. *Antibacterial and antimycotic activity of chitosan: mechanisms of action and role of the structure*. Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol., 2009, no 5, pp. 91–97. (in Russian)
108. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 127588, publ. 10.08.2018. (in Ukrainian)
109. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Galak A.V., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 115534, publ. 25.04.2017 (in Ukrainian)
110. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Gridyaev V.V. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 129785, publ. 12.11.2018. (in Ukrainian)
111. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 124684, publ. 25.04.2018 (in Ukrainian)
112. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 139054, publ. 26.12.2019 (in Ukrainian)
113. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for the Filter Material Impregnation*. Patent UA, no 96010, publ. 12.01.2015 (in Ukrainian)
114. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous Chemisorbents-Ampholyte Based on the Complex Compound of Nickel(II) Chloride and Monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
115. Ennan A.A.-A., Homa R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.M., Manzhos A.A. *Hemosorbenti-amfoliti na osnovi kompleksnih spoluk 3d-metaliv iz N-vmisnimi organichnimi osnovami*. VI Mizhnarodna naukovopraktichna konferenciya «Bezpeka zhittedijal'nosti na transporti ta virobnictvi – osvita, nauka, praktika», Kherson. 11-14 September 2019, pp. 129–132. (in Ukrainian)
116. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Abramova N.N., Dlubovskiy R.M., Gusel'nikova N.O. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 107184, publ. 25.05.2016 (in Ukrainian)

117. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 139792, publ. 27.01.2020 (in Ukrainian)
118. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Mikhaylova T.V. *Fibrous Chemosorbent-Amfolite Based on the Complex Compounds of Nickel (II) Chloride and Ethylenediamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 3, pp. 90-102. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739) (in Russian)
119. Greenwood D., Slack R.C.B. *The antibacterial activity of hexamine (methenamine), hexamine hippurate and hexamine mandelate*. Infection., 1981, vol. 9, pp. 223–227.
120. Agwara M.O., Yufanyi M.D., Foba-Tendo J.N., Atamba M.A., Ndinteh D.T. *Synthesis, characterisation and biological activities of Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of hexamethylenetetramine*. J. Chem. Pharm. Res., 2011, vol. 3, no 3, pp. 196-204.
121. Arzybaev M., Imanaliev M.I., Altybaeva D.T., Toktomatov T.A. *Toksicheskie svoystva i antibakterial'naja aktivnost' soedinenij geksametilentetramina*. Veterinarnaja patologiya. 2003, no 3, pp. 85-87. (in Russian)
122. Zardini H.Z., Davarpanah M., Shanbedi M., Amiri A., Maghrebi M., Ebrahimi L. *Microbial toxicity of ethanolamines-Multiwalled carbon nanotubes*. J. Biomed. Mater. Res. A, 2013, vol. 102, no 6, pp. 1774–1781. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34846>
123. Dmitrieva N.A., Krechina E.K., Jarygina L.B., Efremova N.V. *Comparative evaluation of antimicrobial activity of root canal irrigation agents*. Stomatologiya, 2013, vol. 92, no 5, pp. 9-11. (in Russian)
124. Horie M., Ogawa H., Yoshida Y., Yamada K., Hara A., Ozawa K., Matsuda S., Mizota C., Tani M., Yamamoto Y., Yamada M., Nakamura K., Imai K. *Inactivation and morphological changes of avian influenza virus by copper ions*. Arch. Virol., 2008, vol. 153, an 1467. <https://doi.org/10.1007/s00705-008-0154-2>
125. Komal N., Sujatha I., Jayalakshmi K.B., Arul S.K., Prasannalatha N. *Comparative Evaluation Of Antimicrobial Activity Of Different Root Canal Irrigants With Or Without The Addition Of Etidronic Acid*. World J. Adv. Sci. Res., 2019, vol. 2, no 5, pp. 1-11.
126. Bischof Vukušić S., Flinčec Grgac S., Budimir A., Kalenić S. *Cotton textiles modified with citric acid as efficient anti-bacterial agent for prevention of nosocomial infections*. Croatian Med. J., 2011, vol. 52, no 1, pp. 68–75. <https://doi.org/10.3325/cmj.2011.52.68>
127. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 116964, publ. 25.05.2018. (in Ukrainian)
128. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Berezhovska T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 112848, publ. 10.11.2016. (in Ukrainian)
129. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 133964, publ. 25.04.2019. (in Ukrainian)
130. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Gridyaev V.V. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 135209, publ. 25.06.2019. (in Ukrainian)
131. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Gridyaev V.V. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 142208, publ. 25.05.2020. (in Ukrainian)
132. Kuznetsov D.N., Kobrakov K.I., Ruchkina A.G., Stankevich G.S. *Biologically active synthetic organic dyes*. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim., 2017, vol. 60, no 1, pp. 4-33. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017601.5423> (in Russian)
133. Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N., Wang S.X., Liu C.S., Meng X.H., Liu C.G. *Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation*. Carbohydr. Polym., 2006. vol. 65, no 2, pp. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.001>
134. Haldar J., Weight A.K., Klivanov A.M. *Preparation, application and testing of permanent antibacterial and antiviral coatings*. Nature Prot., 2007, vol. 2, no 10, pp. 2412–2417. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.353>
135. Rajkowska K., Koziróg A., Otlewska A., Piotrowska M., Nowicka-Krawczyk P., Brycki B., Kunicka-Styczyńska A., Gutarowska B. *Quaternary ammonium biocides as antimicrobial agents protecting historical wood and brick*. Acta Biochim. Pol., 2015, vol. 63, no 1, pp. 153–159. https://doi.org/10.18388/abp.2015_1134
136. Tischer M., Pradel G., Ohlsen K., Holzgrabe U. *Quaternary Ammonium Salts and Their Antimicrobial Potential: Targets or Nonspecific Interactions?* Chem. Med. Chem., 2011, vol. 7, no 1, pp. 22–31. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100404>
137. Jiao Y., Niu L., Ma S., Li J., Tay F.R., Chen J. *Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance*. Progr. Polym. Sci., 2017, vol. 71, pp. 53–90. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.001>
138. Khoma R.E., Baumer V.N., Ennan A.A., Antonenko P.B., Godovan V.V., Dlubovskiy R.M. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(n-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of*

- aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2019, no 6, pp. 255-262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>.
- 139.Hridina T.L., Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Fedchuk A.S., Gruzevskiy O.A. *Investigations of the antimicrobial activity of aminomethanesulfonic acids against strains of Staphylococcus aureus with different levels of antibiotic sensitivity*. Zaporozhye Med. J., 2019, vol. 21, no 2, pp. 234-239. <https://doi.org/10.14739/2310-1210.2019.2.161502> (in Ukrainian)
- 140.Khoma R.E., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. *Synthesis, antioxidant and anti-influenza activity of aminomethanesulphonic acids*. Pharm. Chem. J., 2019, vol. 53, no 5, pp. 436-439. <https://doi.org/10.1007/s11094-019-02016-w>
- 141.Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V. *Aminomethansulfonic and alkylaminomethansulfonic buffer systems*. // Ukr. Chem. J., 2019, vol. 85, no 9, pp. 3-16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16> (in Russian)
- 142.Almeida A., Cunha A., Faustino M.A.F., Tomé A.C., Neves M.G.P.M.S. *Porphyrins as antimicrobial photosensitizing agents*. In Photodynamic Inactivation of Microbial Pathogens: Medical and Environmental Applications. Hamblin M.R., Jori G., Eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2011, pp. 83–160.

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. О. Кіосе¹, Т. Л. Ракитська¹, К. О. Тьотушкіна¹, Т. М. Кіосе¹,
Б. В. Приступа²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
E-mail: kioetatyana@gmail.com

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармакології
і фармакогнозії, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ НА АКТИВНІСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ CARBONU

Розроблено хімічний метод цілеспрямованої зміни фізико-хімічних характеристик природних сорбентів (кліноптилоліт, бентоніт, базальтовий туф), який полягає в кислотно-термальній модифікації носія S шляхом його кип'ятіння протягом 30 хвилин в розчині кислоти (3 моль/л) за умови варіювання природи кислоти (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, C₆H₈O₇). Зразки каталізаторів K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/S (S – кислотомодифікований природний носій – кліноптилоліт, бентоніт, базальтовий туф) тестовано в реакції окиснення CO киснем за умови температури навколишнього середовища, підвищеної відносної вологості та початкової концентрації CO в газоповітряній суміші 300 мг/м³ (15 ГПК). Визначено, що, незалежно від природи кислоти, активність каталізаторів убуває в ряду модифікованих носіїв: 3HX X-БТ-0,5 > 3HX-Кл-0,5 > 3HX-Бент-0,5. Каталітичні композиції, базовими компонентами яких є паладій(II) і купрум(II) є перспективними для очищення повітря від CO в колективних та індивідуальних засобах захисту органів дихання людини.

Ключові слова: монооксид карбону, низькотемпературне окиснення, каталізатори, кислотне модифікування, алюмосилікати.

До складу гетерогенізованого каталізатора Ваккер-типу низькотемпературного окиснення монооксиду карбону незмінно входять солі паладію(II), купруму(II) та носії, синтетичні або природного походження [1, 2]. Активність такого каталізатора залежить від прекурсорів паладію, купруму, їх співвідношення та природи носія, структурні та фізико-хімічні властивості якого можна варіювати шляхом зміни умов модифікування носія фізичними і хімічними методами. Дослідження щодо впливу попередньої обробки синтетичних носіїв, АВ [3, 4] і Al₂O₃ [5], переважно нітратною або хлоридною кислотами, на активність каталізаторів Ваккер-типу не були систематичними та до того ж помітного зростання активності не було виявлено. У разі носіїв природного походження, а саме, кліноптилоліту, морденіту, монтморилоніту, базальтових туфів, трепелів, їх попередня обробка призводить до суттєвої зміни активності купрум-паладієвого каталізатора [6, 7]. Аналіз численних літературних даних показав, що існує багато варіацій умов кислотного модифікування природних носіїв. Визначальними параметрами кислотного модифікування є природа та концентрація кислоти, час контакту кислоти з носієм, кратність обробок, співвідношення твердої (т) рідкої (р) фаз та температура. Після кислотної обробки алюмосилікатних носіїв змінюються структурні параметри, розмір кристалітів, співвідношення Si/Al, адсорбційні властивості відносно пари

води та іонів металів, кислотність поверхні, структура пор та величина питомої поверхні [8-14]. Треба зазначити, що для модифікування природних алюмосилікатів в більшій мірі використовують хлоридну та нітратну кислоти, хоча є приклади застосування фосфатної [15] та ацетатної [16] кислот. Але ці результати не розглядалися в контексті зміни активності закріплених металокомплексних каталізаторів, наприклад, в реакції окиснення монооксиду карбону.

Мета роботи – отримати модифіковані різними кислотами зразки алюмосилікатів (\bar{S}) і каталізatori складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ та визначити їх активність в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі використовували зразки природних та кислотно-модифікованих базальтового туфу (П-БТ) (Закарпатська обл., родовище Полицьке II, глибина залягання – 20-30 м), кліноптилоліту (Закарпатська обл., Сокириньке родовище; ТУ У 14.5-00292540.001-2001), бентоніту (Черкаська обл., Дашуковське родовище; ТУ У 14.2-00223941-006:2010). У табл. 1 наведено хімічний склад природних носіїв у перерахунку на оксидні форми.

Таблиця 1

Хімічний склад природних сорбентів

Table 1

Chemical compositions of some natural sorbents

Зразок	Вміст, мас. %					SiO_2/Al_2O_3	pH _s
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	TiO_2		
П-Кл	71,5	13,6	0,9	0,68	-	5,3	7,95
П-Бент	49,6	13,5	7,2	2,0	-	3,7	8,97
П-БТ	63,62	19,60	10,49	0,12	1,82	3,2	6,50

Природні зразки П-Кл, П-Бент, П-БТ кип'ятили зі зворотним холодильником в розчині 3М HNO_3 впродовж 0,5 години при співвідношенні рідкої і твердої фаз 1: 2. Зразки відмивали дистильованою водою до pH 5,0 та сушили при 110 °C протягом 3 годин. Таку ж процедуру здійснювали у разі інших кислот: H_2SO_4 , H_3PO_4 та $C_6H_8O_7$ (лимонна кислота). Умовне позначення кислотно-модифікованих зразків: $3HX-\bar{S}-0,5$ (\bar{S} = Кл, Бент, БТ; HX = HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $C_6H_8O_7$).

Металокомплексні каталізatori складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3HX-\bar{S}-0,5$ отримували методом імпрегнування носія масою 10 г за вологоємністю водним розчином, що містить солі металів, а саме, паладію(II) і купруму(II), та галогенід-іони у заданих співвідношеннях. Вміст компонентів у складі каталізаторів був однаковим і складав (моль/г): $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за умови 20-25 °C протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110 °C до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури.

Випробування каталізаторів складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3HX-\bar{S}-0,5$ здійснювали в проточній за газом термостатованій при 20 °C установці, в скляному реак-

торі з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора, фракційний склад зразків каталізатора, лінійна швидкість газоповітряної суміші (ГПС) відповідали режиму ідеального витискування та перебігу реакції в кінетичній області.

ГПС із заданою концентрацією СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об.% СО) очищеним повітрям. Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву (C_{CO}^k) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м³. Вологість ГПС ($\phi_{ГПС}$) підтримували постійною (67 %). Лінійна швидкість ГПС у всіх дослідях становила 4,2 см/с.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{\omega(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{m_k}, \text{ моль/(г·с)} \quad (1)$$

де $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата, л/с; C_{CO}^n , C_{CO}^k – початкова та кінцева концентрації СО, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

На підставі експериментальних даних для стаціонарного режиму розраховували константу швидкості реакції першого порядку:

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^n}{C_{CO}^k}, \text{ с}^{-1} \quad (2)$$

де τ' – ефективний час контакту ГПС з каталізатором, с.

Ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$) та стехіометричний коефіцієнт (n) визначали за формулами:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \% \quad (3)$$

$$n = Q_{досл} / Q_{Pd(II)}, \quad (4)$$

де $Q_{досл}$ – кількість моль СО, що прореагувала на кінець досліду, а $Q_{Pd(II)}$ – кількість моль паладію(II).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ідентифікацію вихідних природних матеріалів здійснювали методом РФА. Дифрактограми зразків кліноптилоліту, бентоніту та базальтового туфу представлені на рис. 1.

Фазу кліноптилоліту, вміст якої складає > 70 мас. %, визначено за трьома базовими рефlekсами при 2θ (d, Å): 9,865 (8,966); 22,146 (3,963) та 30,070 (2,972). Домінуючою фазою в бентоніті є монтморилоніт (Монт): 5,739 (15,387); 19,743 (4,493); 35,830 (2,504); 61,710 (1,501). Фазу α -SiO₂ у бентоніті визначали за такими параметрами 20,801 (4,266); 26,640 (3,343); 50,080 (1,819). Домішкову фазу кальциту ідентифікували за двома найбільш інтенсивними рефlekсами: 29,405 (3,035); 48,523 (1,874). Базальтовий туф – поліфазний мінерал, він містить фази Кл, Монт, Морденіт (Морд), α -SiO₂ та ін. Перелічені фази мають наступні

рентгеноспектральні характеристики 2θ (d, Å): 6,073 (14,8645); 19,887 (4,461); 61,782 (1,500) – для монтморилоніту; 9,833 (8,988), 22,543 (3,941), 29,797 (2,996) – для кліноптилоліту; 21,899 (4,055), 23,482 (3,785) – для морденіту; 20,805 (4,266), 26,572 (3,352) 50,062(1,821) – для α -кварцу. За вибраних умов кислотного модифікування фазовий склад зразків зберігається, помітних змін в структурі кліноптилоліту, бентоніту та базальтового туфу не відбувається [6, 7].

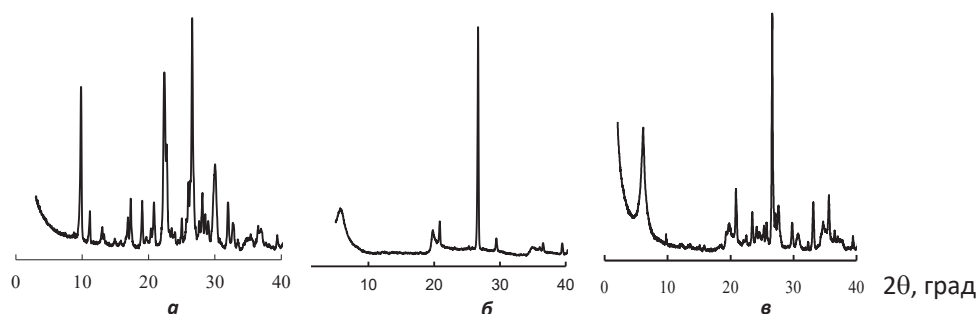


Рис. 1. Дифрактограми зразків кліноптилоліту (а), бентоніту (б) та базальтового туфу (в)

Fig. 1. XRD patterns of clinoptilolite (a), bentonite (b), and basalt tuff (v)

Попередні дослідження [6, 14, 17] показали, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на природних носіях, не виявляють каталітичних властивостей в реакції окиснення монооксиду карбону. Це пояснюється високими значеннями рН суспензії (табл. 1), що не сприяє формуванню необхідного складу комплексів паладію(II) та купруму(II) [1, 17]. Після обробки кислотами значення рН суспензій суттєво знижується та знаходиться в межах 4,0-5,5. Наприклад, рН суспензії модифікованих різними кислотами зразків базальтового туфу, змінюється у такій послідовності: $C_6H_8O_7$ -БТ (5,55) > HNO_3 -БТ (5,20) > H_3PO_4 -БТ (4,28) > H_2SO_4 -БТ (4,03). За нашими даними в зазначеній області рН закріплені на різних носіях купрум-паладієві комплекси виявляють найбільшу каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону.

На рис. 2а-в представлені кінетичні криві, які відображають зміну кінцевої концентрації монооксиду карбону (C_{CO}^K) у часі (τ) при окисненні його киснем повітря в присутності каталізаторів, що мають однаковий компонентний склад, але відрізняються природою носія, тобто, отримані на основі кліноптилоліту (рис. 2а), бентоніту (рис. 2б) та базальтового туфу (рис. 2в).

Отримані результати свідчать про те, що, незалежно від природи носія та природи кислоти, кінетичні криві мають однаковий профіль: на початку реакції C_{CO}^K знижується, а потім досягає сталого значення – реакція перебігає в стаціонарному режимі. Тільки в одному випадку, у разі зразка каталізатора на основі базальтового туфу, модифікованого лимонною кислотою, кінетика реакції відрізняється (рис. 2в, крива 4): впродовж 20 хвилин C_{CO}^K зростає до 8 мг/м³ і залишається сталою до завершення тестування зразка.

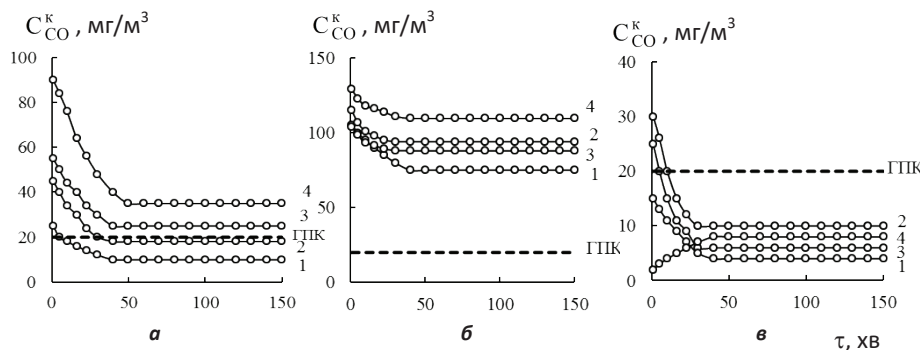


Рис. 2. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів на основі кліноптилоліту (а), бентоніту (б), базальтового туфу (в), модифікованих різними кислотами:
1 – HNO_3 ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – H_3PO_4 ; 4 – $C_6H_8O_7$.

Fig. 2. Time dependences of C_{CO}^f for the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen over Pd(II)-Cu(II)-catalysts based on clinoptilolite (a), bentonite (b), and basalt tuff (v) modified with the following acids:
 HNO_3 (1), H_2SO_4 (2), H_3PO_4 (3), and $C_6H_8O_7$ (4).

Важливим показником каталізатора є стабільна очистка повітря від СО в стаціонарному режимі до концентрації, що не перевищує гранично припустиму концентрацію (ГПК) монооксиду карбону у повітрі робочої зони, а саме, 20 мг/м^3 . Аналіз даних за цим показником показав, що незалежно від природи кислоти у разі зразків на основі базальтового туфу (рис. 2в) в стаціонарному режимі $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$; у разі зразків на основі бентоніту $C_{CO}^k \gg ГПК_{CO}$ (перевищення в 3-5 разів) (рис. 2б), у разі зразків на основі кліноптилоліту тільки при модифікуванні нітратною та сульфатною кислотами (рис. 2а, криві 1, 2) виконується умова $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$. Кінетичні (W_p , $W_{ст}$, k_1) та стехіометричні ($Q_{досл}$, n) параметри реакції, а також показник активності каталізатора – ступінь перетворення СО в стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$) узагальнені в табл. 2. Можна зробити наступні висновки. Незалежно від природи кислоти активність каталізаторів убуває в ряду модифікованих носіїв $3НХ\text{-}БТ\text{-}0,5 > 3НХ\text{-}Кл\text{-}0,5 > 3НХ\text{-}Бент\text{-}0,5$. Оскільки коефіцієнт $n > 1$, то у всіх випадках процес є істинно-каталітичним.

Встановлено, що каталітична активність композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} в реакції окиснення СО киснем повітря значно підвищується за умови кислотного модифікування носія киплячою нітратною, сульфатною, фосфатною та лимонною кислотами. За міру активності зазначених композицій обрано ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$, %) та отримано наступні ряди активності: для зразків першої серії (3Н-Кл-0,5): $3HNO_3\text{-}Кл\text{-}0,5 > 3H_2SO_4\text{-}Кл\text{-}0,5 > 3H_3PO_4\text{-}Кл\text{-}0,5 > 3C_6H_8O_7\text{-}Кл\text{-}0,5$; для зразків другої серії (3Н-Бент-0,5): $3HNO_3\text{-}Бент\text{-}0,5 > 3H_3PO_4\text{-}Бент\text{-}0,5 > 3H_2SO_4\text{-}Бент\text{-}0,5 > 3C_6H_8O_7\text{-}Бент\text{-}0,5$; для зразків третьої серії (3Н-БТ-0,5): $3HNO_3\text{-}БТ\text{-}0,5 > 3H_3PO_4\text{-}БТ\text{-}0,5 > 3C_6H_8O_7\text{-}БТ\text{-}0,5 > 3H_2SO_4\text{-}БТ\text{-}0,5$;

Таблиця 2

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО
в присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3\bar{H}\bar{X}-\bar{S}-0,5$
 $(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^{in} = 300 \text{ мг/м}^3)$

Table 2

Kinetic and stoichiometric parameters of the reaction of CO oxidation
over $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3\bar{H}\bar{X}-\bar{S}-0,5$ catalysts
 $(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}; C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3)$

Носій	$W \cdot 10^3, \text{ моль/г} \cdot \text{с}$		$C_{CO}^K, \text{ мг/м}^3$	$k_p, \text{ с}^{-1}$	$\eta_{cr}, \%$	$Q_{доел} \cdot 10^4, \text{ моль CO}$	n
	W_n	W_{cr}					
Модифікуючий агент – 3М HNO ₃							
3HNO ₃ -БТ-0,5	16,80	17,64	6	7,52	98	15,10	5,55
3HNO ₃ -Кл-0,5	16,76	17,40	10	6,54	97	14,90	5,48
3HNO ₃ -Бент-0,5	12,00	13,50	75	2,67	75	10,70	3,93
Модифікуючий агент – 3М H ₂ SO ₄							
3H ₂ SO ₄ -БТ-0,5	16,44	17,40	10	6,54	97	14,90	5,48
3H ₂ SO ₄ -Кл-0,5	15,62	16,92	18	5,41	94	14,60	5,37
3H ₂ SO ₄ -Бент-0,5	11,58	12,36	94	2,23	69	10,60	3,90
Модифікуючий агент – 3М H ₃ PO ₄							
3H ₃ PO ₄ -БТ-0,5	17,22	17,76	7	7,23	98	15,20	5,59
3H ₃ PO ₄ -Кл-0,5	15,24	16,50	25	4,78	92	14,20	5,22
3H ₃ PO ₄ -Бент-0,5	12,12	12,72	88	2,36	71	10,90	4,01
Модифікуючий агент – 3М C ₆ H ₈ O ₇							
3C ₆ H ₈ O ₇ -БТ-0,5	17,82	17,52	8	6,97	97	15,00	5,51
3C ₆ H ₈ O ₇ -Кл-0,5	13,24	15,90	35	4,13	88	13,70	5,04
3C ₆ H ₈ O ₇ -Бент-0,5	10,62	11,40	110	1,93	63	9,75	3,58

Визначено, що, незалежно від природи кислоти, активність каталізаторів убуває в ряду модифікованих носіїв: $3\bar{H}\bar{X}$ -БТ-0,5 > $3\bar{H}\bar{X}$ -Кл-0,5 > $3\bar{H}\bar{X}$ -Бент-0,5. Каталітичні композиції, базовими компонентами яких є паладій(II) і купрум(II), є перспективними для очищення повітря від СО в колективних та індивідуальних засобах захисту органів дихання людини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Эннан А.А., Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 4(48). – С. 5-12.
3. Park E.D. and Lee J.S. Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts // J. Catal. – 2000. – Vol. 193, N 1. – P. 5-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
4. Wang L., Zhang Y., Lou Y. Pd catalyst supported on activated carbon honeycomb monolith for CO oxidation and the application in air purification of vehicular tunnel // Fuel Process. Technol. – 2014. – Vol. 122. – P. 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.009>
5. Desai M.N., Butt J.B. and Dranoff J.S. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst // J. Catal. – 1983. – Vol. 79, N 1. – P. 95-103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen // Chem. Cent. J. – 2017. – Vol. 11, N 1. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
7. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhyga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites // Adsorpt. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 35, N 5-6. – P. 482-489. <https://doi.org/10.1177/02F0263617417697713>
8. Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites // J. Porous Mater. – 2000. – Vol. 7. – P. 443-454. <https://doi.org/10.1023/A:1009662408173>
9. Elaipoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis // Microporous Mesoporous Mater. – 2010. – Vol. 134. – P. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.004>
10. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // Catal. Today. – 2016. – Vol. 135, N 1. – P. 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>
11. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Кюсе Т.А., Захария А.Н. Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d металлов природным и кислотомодифицированным клиноптилолитом // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2-3. – С. 85-91.
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Ya. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples // Chem. Phys. Technol. Surf. – 2012. – Vol. 3, N 4. – P. 455-462.
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // Russ. J. Phys. Chem. – 2016. – Vol. 90, N 6. – P. 1128-1135.
14. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М., Герасева В.Г. Влияние продолжительности кислотного-термального модифицирования на адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1(57). – С. 24-35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67509](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67509)
15. Armbruster T., Gunter M. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K // Am. Mineral. – 1991. – Vol. 76. – P. 1872-1873.
16. Burris L.E., Juenger M.G. The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials // Cem. Concr. Res. – 2016. – Vol. 79. – P. 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>
17. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Кюсе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 2(54). – С. 27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626)

Стаття надійшла до редакції 17.08.2020

**Т. А. Кiose¹, Т. Л. Ракитская¹, К. А. Тетушкина¹, Т. М. Кiose¹,
Б. В. Приступа²**

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: kioesatyana@gmail.com

²Одесский национальный медицинский университет, кафедра фармакологии и фармакогнозии, пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА АКТИВНОСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Разработан химический метод целенаправленного изменения физико-химических характеристик природных сорбентов (клиноптилолита, бентонита, базальтового туфа), который состоит в кислотном модифицировании носителя путем его кипячения в течение 30 минут в растворе кислоты (3 моль/л) при условии варьирования природы кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Образцы катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/S}$ ($\bar{\text{S}}$ – кислотномодифицированные природные носители) протестированы в реакции окисления CO кислородом при температуре окружающей среды, повышенной относительной влажности и начальной концентрации CO в газовой смеси 300 мг/м³ (15 ПДК). Установлено, что, независимо от природы кислоты активность катализаторов убывает в ряду модифицированных носителей: $3\text{H}\bar{\text{X}}\text{-BT-0,5} > 3\text{H}\bar{\text{X}}\text{-Кл-0,5} > 3\text{H}\bar{\text{X}}\text{-Бент-0,5}$. Каталитические композиции, базовыми компонентами которых являются палладий(II) и медь(II), перспективны для очистки воздуха от CO в коллективных и индивидуальных средствах защиты органов дыхания человека.

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление, кислотное модифицирование, алюмосиликаты.

**Т. О. Кiose¹, Т. Л. Rakitskaya¹, К. А. Tiotushkina¹, Т. М. Кiose¹,
Б. В. Prystupa²**

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: kioesatyana@gmail.com

²Odessa National Medical University, Department of Pharmacology and Pharmacognosy, 2, Valikhovsky Lane, 65082, Odessa, Ukraine

EFFECT OF ACID MODIFICATION OF NATURAL ALUMINOSILICATES ON THE ACTIVITY OF Pd(II)-Cu(II)- CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

A chemical method for purposeful change of physico-chemical parameters of natural sorbents (clinoptilolite, CLI, bentonite, Bent, and basalt tuff, BT) based on the acid modification of a natural support, by its boiling in solution (3 mol/L) of different acids (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) for 30 minutes has been developed. $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/S}$ catalyst samples ($\bar{\text{S}}$ is an acid modified clinoptilolite, bentonite or basalt tuff) were tested in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen at ambient temperature, high relative humidity of a gas-air mixture (GAM), and a CO inlet concentration in the GAM of 300 mg/m³ (15 MPC_{CO}). It has been found that the acid modification of clinoptilolite, bentonite, and basalt tuff does not result in significant changes in the structures of these natural aluminosilicates. The treatment of the natural sorbents with acids of the different nature leads to a considerable decrease in pH

values of their aqueous suspensions, i.e. to 4.0-5.5. It has been found that the catalytic activity of Pd(II)-Cu(II)/S compositions in the reaction of CO oxidation with air oxygen significantly increases after modification of the supports with nitric, sulfuric, phosphoric, and citric acid. A value of CO conversion in the steady-state mode (η_{st} , %) was chosen as a measure of activity for the above mentioned compositions and their dependence on acid modified supports can be presented as the following orders: $3\text{HNO}_3\text{-CLI-0.5} > 3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CLI-0.5} > 3\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CLI-0.5} > 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-CLI-0.5}$, $3\text{HNO}_3\text{-Bent-0.5} > 3\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Bent-0.5} > 3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Bent-0.5} > 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-Bent-0.5}$, and $3\text{HNO}_3\text{-BT-0.5} > 3\text{H}_3\text{PO}_4\text{-BT-0.5} > 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-BT-0.5} > 3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-BT-0.5}$. It has been determined that regardless of the acid nature an activity of the catalytic compositions decreases in the order $3\text{HX-BT-0.5} > 3\text{HX-CLI-0.5} > 3\text{HX-Bent-0.5}$. The catalytic compositions based on such active components as palladium(II) and copper(II) are promissory for air purification from CO in collective and personal respiratory protective devices.

Keywords: carbon monoxide, low-temperature oxidation, acid modification, aluminosilicates.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.I. *Nizkotemperaturnaia kataliticheskaia ochistka vozdukhа ot monooksida ugleroda*. Odessa: Ekologiya, 2005, p. 191. (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiga A.M., Volkova V.Ia., Golubchik K.O. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda respiratornogo naznacheniia. III. Nanesennye metallokompleksnye katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4(48), pp. 5-12. (in Russian)
3. Park E.D. and Lee J.S. *Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts*. J. Catal., 2000, vol. 193, no 1, pp. 5-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
4. Wang L., Zhang Y., Lou Y. *Pd catalyst supported on activated carbon honeycomb monolith for CO oxidation and the application in air purification of vehicular tunnel*. Fuel Process. Technol., 2014, vol. 122, pp. 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.009>
5. Desai M.N., Butt J.B. and Dranoff J.S. *Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst*. J. Catal., 1983, vol. 79, no 1, pp. 95-103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen*. Chem. Cent. J., 2017, vol. 11, no 1, pp. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
7. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhiga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. *Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites*. Adsorpt. Sci. Technol., 2017, vol. 35, no 5-6, pp. 482-489. <https://doi.org/10.1177/026907261771417697713>
8. Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. *Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites*. J. Porous Mater., 2000, vol. 7, pp. 443-454. <https://doi.org/10.1023/A:1009662408173>
9. Elaiopoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E. *Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis*. Microporous Mesoporous Mater., 2010, vol. 134, pp. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.004>
10. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikołajczyk M. *Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite*. Catal. Today, 2016, vol. 135, no 1, pp. 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>
11. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zakhariia A.N. *Kitaiskaia V.V. Adsorbtsiia ionov 3d metallov prirodnym i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2-3, pp. 85-91. (in Russian)
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Ya. *Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples*. Chem. Phys. Technol. Surf., 2012, vol. 3, no 4, pp. 455-462.
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation*. Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128-1135.
14. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Dlubovskii R.M., Gerasova V.G. *Vliianie prodolzhitel'nosti kislotno-termalnogo mo-difitsirovaniia na adsorbtsionno-strukturnye kharakteristiki*

- klinopti-lolita*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1(57), pp. 24-35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67509](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67509) (in Russian)
15. Armbruster T., Gunter M. *Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K*. Am. Mineral., 1991, vol. 76, pp. 1872-1873. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>
16. Burris L.E., Juenger M.G. *The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials*. Cem. Concr. Res., 2016, vol. 79, pp. 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mekhanizmy formirovaniia na poristyykh nositeliakh kompleksov d metallov i ikh kataliticheskaia aktivnost v redoks-reaktsiiakh*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2(54), pp. 27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626) (in Russian)

УДК: 543

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук²¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
2, Дворянська вул., м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

АМФОТЕРНІСТЬ ОКСИДНИХ СПОЛУК ЯК КРИТЕРІЙ Й ОСНОВА СТВОРЕННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглянуто питання визначення амфотерності оксидів за їхнім положенням на шкалі електронегативностей. Виходячи з відомих у неорганічній хімії емпіричних даних, для амфотерних оксидів встановлено приблизні границі значень електронегативності від 1,6 до 2,2 eV^{1/2}/O²⁻. Детально проаналізовано можливість прояву амфотерних властивостей у оксидів складу MO, M₂O₃, MO₂, M₂O₅ та MO₃. Виявлено вплив форми бінарного оксиду (оксо-, орто-, мета- та ін.) на електронегативність й кислотно-основні властивості сполук. Встановлено можливість вирівнювання електронегативностей у складних оксидах з набуттям останніми амфотерності. Встановлено взаємозв'язок між електронегативністю оксидів, з одного боку, та їхніми температурами плавлення й кипіння – з другого, й виявлено екстремально високі значення останніх для амфотерних оксидів. Показано можливі шляхи керування експлуатаційними властивостями оксидів на підставі їхніх електронегативностей з метою створення нових плівкоутворюючих матеріалів

Ключові слова: оксиди, амфотерність, електронегативність, термічні параметри, плівкоутворюючі матеріали.

Плівкоутворюючими матеріалами, або матеріалами для інтерференційної оптики слугують багато оксидних сполук – як простих, так і складних оксидів [1]. Далеко не усі сполуки є придатними для виконання такої важливої для сучасних оптичних приладів функції, як просвітлення, захист, відбиття тощо; так, необхідно, щоб виготовлені з них покриття виявляли потрібне сполучення високих експлуатаційних і оптичних параметрів, таких, як висока механічна міцність, кліматична тривкість, прозорість, необхідний показник заломлення тощо. Відбір такого роду матеріалів, як правило, відбувається методом проб та помилок, а також за інтуїцією матеріалознавців та фахівців з оптики. Між тим, у своїх роботах [2, 3] ми висунули достатньо надійний з хімічної точки зору критерій відбору потрібних сполук, що базується на концепції кислотності-основності. Після ретельного аналізу було окреслено коло сполук, що відповідають вимогам, що ставляться до них як основи матеріалів. Справа у тому, що оксиди із занадто високою основністю є вельми нестійкими у навколишньому середовищі, як і оксиди із надмірною кислотністю. Отже, залишаються оксиди, що займають проміжне становище. Вони отримали назву «амфотерні» через здатність виявляти як кислотні, так і основні властивості, але у незначній мірі. Це відбувається через переважно ковалентний тип кристалічної структури із незначною домішкою йонної та молекулярної скла-

дових. Наразі кислотно-основні характеристики, як власне й поняття амфотерності твердих оксидів залишаються якісними категоріями і потребують подальшого розвитку.

ТЕОРЕТИЧНІ УЯВЛЕННЯ

Протягом тривалого часу у хімії, зокрема, неорганічній хімії явище амфотерності, тобто здатності сполуки до прояву як кислотних, так і основних властивостей розглядається з позицій концепції Бренстеда-Лаурі. В її основі лежить здатність сполук до передачі (віддачі-прийняття) протона H^+ , а саме: кислотність – це здатність до віддачі протона, а основність – це здатність до його прийняття. Отже, за цією концепцією амфотерною слід вважати сполуку (гідроксид), яка здатна, залежно від партнера, або віддавати, або приймати протон. Це такі добре відомі з неорганічної хімії сполуки, як $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ тощо. Амфотерну сполуку, наприклад, гідроксид Алюмінію можна уявити як таку, що перебуває у двох формах – основній ($\text{Al}(\text{OH})_3$) та кислотній (H_3AlO_3), що дисоціюють й обмінюються протонами різним чином з типовою кислотою та лугом, відповідно. При розгляді оксидних сполук треба мати на увазі відсутність протонів у їхньому складі. За концепцією Лукса-Флуда [4], мірою прояву кислотно-основних властивостей оксиду є його здатність до передачі (прийняття або віддачі) аніона O^{2-} . В цьому разі кислотою вважають сполуку, що приймає зазначений йон, а основою – що його віддає. Амфотерні оксиди, зрозуміло, мають виявляти, залежно від сполуки – партнера, здатність як до першого, так і до другого процесу. Прикладами амфотерних оксидів є BeO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 тощо. Так, якщо взяти як приклад оксид Алюмінію, то з типовим кислотним оксидом, SO_3 він поводить себе як основа й реагує за схемою:



у той час як з основним оксидом, MgO він поводить себе як кислота й реагує іншим чином:



У роботі [2] нами розвинуто концепцію електронегативності (χ) оксидів та інших сполук як кількісної характеристики кислотності; її розраховано з величини ентальпії утворення складного оксиду з простих оксидів, віднесеної до одиничного йона O^{2-} , тобто вираженої у $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. На жаль, визначення електронегативності більшості оксидів, не кажучи вже про сполуки інших класів, наразі є неможливим через брак термодинамічних даних. Проте навіть така обмежена кількість даних дозволила зробити певні узагальнення, а саме, розподілити їх на три класи: основні оксиди – від 0,3 до 1,6 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, кислотні – від 2,2 до 3,2 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ і амфотерні – від 1,6 до 2,2 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. До речі, до останньої групи оксидів потрапляє й вода, загально визнаний амфотерний оксид. Слід зазначити, що значення електронегативності H_2O залежить від того, якою є функція цієї сполуки – кислотною (1,77 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) або основою (2,04 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$). Очевидно, така особливість є характерною для усіх амфотерних оксидів, оскільки приєднання й відрив йо-

на O^{2-} пов'язані з різними енергетичними зусиллями. Розглянемо детальніше особливості прояву амфотерності в оксидних сполук різного складу.

Оксиди типу MO . Найбільш відомими оксидами такого складу, що виявляють амфотерні властивості, є BeO та ZnO , значення електронегативності яких становлять, відповідно, 1,72 та 1,59 $eV^{1/2}/O^{2-}$ (основна функція). На жаль, відсутність термодинамічних даних для берилатів та цинкатів лужних або лужноземельних металів не дає змоги розрахувати аналогічні значення для кислотної функції. Зважаючи на значення електронегативності CuO (1,65 $eV^{1/2}/O^{2-}$), зазначена сполука також має виявляти ознаки амфотерності. Проте, основні властивості в усіх трьох зазначених сполуках мають переважати над кислотними.

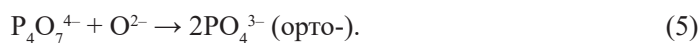
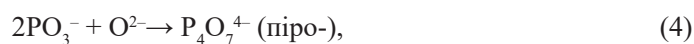
Оксиди типу M_2O_3 . Практично усі оксиди металів зазначеного складу, за винятком хіба оксидів рідкісноземельних елементів, можна віднести до безумовно амфотерних. До них відносяться Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , значення електронегативності яких лежать у межах 1,73-1,98 $eV^{1/2}/O^{2-}$ (основна функція) та 1,91-2,20 $eV^{1/2}/O^{2-}$ (кислотна функція). Як і для оксидів попередньої групи, значення електронегативності відносно кислотної функції визначено лише для кількох оксидів. Найбільшу різницю у значеннях електронегативності для різних функцій виявлено для Al_2O_3 та Cr_2O_3 – оксидів з приблизно однаковими основною та кислотною функціями. Цікавою особливістю перших трьох оксидів зі зазначеного вище ряду є немонотонна зміна електронегативності, або так звана «галієва аномалія». Особливе місце серед оксидів даного типу посідає оксид Бору, B_2O_3 , який чітко відноситься до кислотних сполук та який утворює значну кількість боратів металів, включно розглянутих вище. Проте, маючи не надто високу електронегативність (2,29 $eV^{1/2}/O^{2-}$), він здатен утворювати сполуки з типовими кислотними оксидами, наприклад, з P_2O_5 (BPO_4 , що є вельми міцною сполукою).

Оксиди типу MO_2 . Серед сполук цього ряду можна розглядати як амфотерні такі оксиди, як GeO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , значення електронегативності яких лежать у межах 1,96-2,16 $eV^{1/2}/O^{2-}$, для яких більш характерною є кислотна функція. До цієї групи можна також умовно віднести CeO_2 з переважно основними властивостями (значення електронегативності 1,60 $eV^{1/2}/O^{2-}$), проте, з типовими основними оксидами він утворює церати металів, виявляючи таким чином кислотну функцію. Цікаво, що він реагує з діоксидом Титану з утворенням складного оксиду $CeTiO_4$. Такий же склад має й діоксид Силіцію, проте він виявляє переважно кислотну функцію (електронегативність становить 2,27 $eV^{1/2}/O^{2-}$); у той же час він також реагує з P_2O_5 з утворенням низки сполук. Ще одним прикладом оксиду з амфотерними властивостями є UO_2 , значення електронегативностей основної та кислотної функцій якого дещо відрізняються одне від одного і становлять 1,84 та 1,95 $eV^{1/2}/O^{2-}$, відповідно.

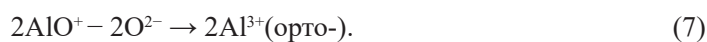
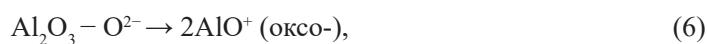
Оксиди типу M_2O_5 . Серед оксидів такого складу можна виокремити лише Nb_2O_5 та Ta_2O_5 як такі, що можуть виявляти амфотерні властивості завдяки відносно низьким значенням електронегативності (біля 2,1 $eV^{1/2}/O^{2-}$). При взаємодії з P_2O_5 вони утворюють низку сполук, в яких роль катіонів відіграють складні частки типу ніобілу (NbO_2^+) або танталілу (TaO_2^+). Натомість ніобати і танталати металів утворюються значно легше через суттєво виразнішу кислотну функцію зазначених оксидів.

Сполуки типу MO_3 , наприклад, MoO_3 та WO_3 поведуться як типові кислотні оксиди через високі значення електронегативності (біля $2,4 \text{ eV}^{1/2}/O^{2-}$), хоча також можуть утворювати фосфати металів. Окремо слід відмітити оксид того ж складу, а саме, UO_3 , у якого прояв основної функції зумовлений дуже високою міцністю частки уранілу (UO_2^+).

До питання амфотерності тісно прилягає такий прояв кислотності – основності, як утворення мета-, орто- та піро-форм у випадку кислотних оксидів й орто- та оксо-форм у випадку основних оксидів при їх взаємодії одне з одним. Вельми характерним таке явище є для такого кислотного оксиду, як P_2O_5 , утворення різних форм для якого можна розглядати як послідовне приєднання до його «молекул» йонів O^{2-} за схемою:



Очевидно, приєднання першого йона O^{2-} відбувається з найбільшим енергетичним ефектом, наступні ж приєднання відбуваються дещо слабше. Звідси випливає, що й електронегативність P_2O_5 також має знижуватися у цьому ж напрямі. Дійсно, розраховані з термохімічних даних величини електронегативності P_2O_5 становлять 2,93 та 2,82 $\text{eV}^{1/2}/O^{2-}$, відповідно, для мета- й ортофосфатів. Завдяки цьому ефекту мета-форма V_2O_5 є кислотним оксидом (електронегативність дорівнює 2,48 $\text{eV}^{1/2}/O^{2-}$), натомість орто-форма – амфотерним (2,12 $\text{eV}^{1/2}/O^{2-}$). Прояв тієї чи іншої форми в кислотного оксиду, як й у випадку амфотерних оксидів, залежить від природи основного оксиду та кількісного співвідношення між ними. Проте, деякі кислотні оксиди здатні утворювати лише одну з форм, наприклад, N_2O_5 або Cl_2O_7 утворюють лише мета-форми. Аналогічним чином мають відбуватися зміни різних форм й у випадку прояву кислотної функції амфотерного оксиду: так, мета-форма (AlO_2^-) для Al_2O_3 має бути енергетично вигіднішою, ніж орто-форма (AlO_3^{3-}). Ілюстрацією цього факту є рівняння (2), наведене вище. Зворотною є ситуація у випадку основного оксиду або амфотерного оксиду, що проявляє основні властивості, наприклад, La_2O_3 або Al_2O_3 , відповідно. В останньому випадку має відбуватися послідовний відрив йона O^{2-} за схемами:



Звісно, відрив першого йону O^{2-} вимагає менших енергетичних витрат, ніж наступних йонів, і тому оксо-формі має відповідати вища основність, а отже нижча електронегативність порівняно із орто-формою. Очевидно, сполучення мета-форми кислотного оксиду або амфотерного оксиду з кислотною функцією та оксо-форми основного оксиду або амфотерного оксиду з основною функцією є найбільш сприятливим з енергетичної точки зору; натомість сполучення орто-форм

обидвох оксидів (кислотного й основного типу або функції) є найменш вигідним для взаємодії з утворенням складного оксиду.

Питання амфотерності складних оксидів та їхньої здатності до кислотно-основної взаємодії досі не розглядалися. Між тим, більшість речовин у природі є складними (тернарними, тетрарними й т.ін.) оксидами, що свідчить про їхню вищу стабільність порівняно з простими та бінарними оксидами. Розглянемо декілька прикладів тернарних оксидів, або інакше, подвійних оксигенвмісних солей.

Складні сульфати $K_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3$ ($K [M (SO_4)_2]$), $M - Al, Cr(III), Fe(III)$. Такі сполуки, що у своєму складі містять певну кількість молекул кристалізаційної води, зазвичай називають галунами (російською «квасцы»). Вони знаходять доволі широке використання у практиці; це пов'язано з тим, що вони є більш стійкими до гідролізу порівняно з $M_2(SO_4)_3$, і це робить їх зручнішим джерелом йонів M^{3+} . Складні сульфати такого типу легко утворюються з простих сульфатів прямо у водному розчині завдяки меншій розчинності порівняно з індивідуальними компонентами [5,6]. Реакція відбувається за схемою:



У науковій літературі майже відсутні термодинамічні дані стосовно такого роду реакцій. Виняток становить $K [Cr(SO_4)_2]$, для якого визначено ентальпію утворення за стандартних умов, що становить -42 кДж/моль. Це значення відповідає різниці електронегативностей реагентів у $0,66$ еВ^{1/2}/O²⁻. Розраховане за принципом адитивності значення електронегативності K_2SO_4 становить $1,72$ еВ^{1/2}/O²⁻, що свідчить про амфотерність сполуки. Розраховані з ентальпії утворення й за принципом адитивності значення електронегативності $Cr_2(SO_4)_3$ майже збігаються одне з одним ($2,38$ та $2,37$ еВ^{1/2}/O²⁻, відповідно) і вказують на кислотну природу сполуки. Натомість адитивне значення електронегативності тернарного оксиду ($2,05$ еВ^{1/2}/O²⁻) свідчить на користь амфотерної природи з певним переважанням кислотної функції. Для порівняння, розраховане за принципом адитивності значення електронегативності бінарного оксиду $MgCr_2O_4$ становить $1,78$ еВ^{1/2}/O²⁻, що також вказує на його амфотерний характер, що правда з переважанням основної функції. Отже, заміна йона O²⁻ на йон SO₄²⁻ призводить до посилення кислотних властивостей складного оксиду. Зважаючи на однакові заряди йонів, основною причиною цього явища слід вважати зростання йонного радіусу SO₄²⁻ майже у 2 рази [4] порівняно з таким для O²⁻.

Складний карбонат $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ($Ca [Mg(CO_3)_2]$). Тернарний оксид існує у природі у вигляді мінералу доломіту. За даними термодинамічних розрахунків реакції за схемою:



значення ентальпії утворення складного карбонату становить -22 кДж/моль, що відповідає різниці електронегативностей реагентів у $0,48$ еВ^{1/2}/O²⁻. Оскільки розраховане за принципом адитивності значення електронегативності $CaCO_3$ становить $1,75$ еВ^{1/2}/O²⁻ (амфотерний оксид), то звідси впливає значення електронегативності $MgCO_3$ у $2,23$ еВ^{1/2}/O²⁻, що відповідає слабко кислотному оксидові. Дещо

інше її значення отримано розрахунком за принципом адитивності – $1,95 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що свідчить на користь амфотерності карбонату Магнію. Зрозуміло, що й для тернарного оксиду розраховані значення електронегативності ($1,85\text{-}1,99 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) вказуватимуть на його амфотерну природу.

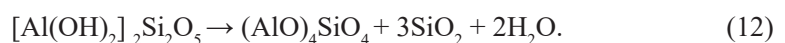
Складний силікат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ($K [Al(SiO_3)_2 Si_2O_5]$). Складний оксид має назву димета-,метасилікатоалюмінат Калію й у природі існує у вигляді мінералу під назвою ортоклаз; він є однією зі складових гірської породи - граніту. Процес утворення зазначеної вище сполуки можна представити схемою:



Електронегативність сполуки, розрахована за принципом адитивності, становить біля $1,79 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто оксид відноситься до амфотерних сполук за своїми кислотно-основними властивостями. На відкритому повітрі з ортоклазом відбувається дуже тривалий геохімічний процес його часткового розкладання, що носить назву вивітрювання, під дією CO_2 й пари води за схемою:

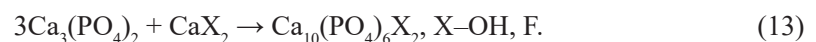


Отже, відбувається перетворення тернарного оксиду на три простіші: простий, бінарний та змішаний бінарний. Останній має назву диметасилікат дигідроксоалюмінію і в природі існує у вигляді мінералу каолініту; він становить основну частину дуже поширеної гірської породи, що має назву глина. Через видалення оксиду Калію з ортоклазу, глина набуває слабко кислотних властивостей, а завдяки дрібнодисперсному стану вона виявляє здатність до обмінної адсорбції йонів металів. При термообробці (прожарюванні) каолініту відбувається його розкладання за схемою:



Утворюваний при цьому бінарний оксид – ортосилікат оксоалюмінію вже є амфотерним оксидом через видалення води і діоксиду Силіцію; їх спек (композит) має назву кераміка і дуже широко застосовується у техніці та побуті.

Апатити $M_{10}(PO_4)_6X_2$, $M - Ca, Sr, Ba$; $X - OH, F, Cl$ Це окрема група складнооксидних, точніше змішаноаніонних сполук. Апатити складають мінеральну основу кістяка тварин, а також багатьох природних мінералів та гірських порід. Є цінною сировиною для одержання сполук фосфору і фтору. Розглянемо як приклад найпоширеніші з них – кальцієвий гідроксоapatит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та кальцієвий фтороapatит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Їх утворення за кислотно-основним механізмом описується схемою:



Слід з'ясувати, яку роль – кислотну чи основну – відіграє кожен з компонентів, а звідси записати реальну формулу сполуки. Розраховане за принципом ади-

тивності значення $\chi(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,97 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, у той же час значення $\text{Ca}(\text{OH})_2 \approx \text{CaF}_2 \approx 1,56 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Таким чином, останні зі сполук відіграють роль основ, у той час як $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – складного кислотного оксиду. У даному випадку при взаємодії $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CaF}_2)$ добуває внутрішню сферу. Зі структурних даних відомо, що у внутрішній сфері апатиту задіяно 6 атомів Ca^{2+} , у той час як решта 4 атоми Ca^{2+} є зовнішньосферними [7]. Таким чином, схема реакції має вигляд:



Виходячи з цього, можна оцінити усереднене значення χ (апатиту), що становить $\sim 1,85 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто апатит є амфотерною сполукою зі слабо вираженою основною функцією.

ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИДІВ ЯК ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

При нанесенні покриттів шляхом термічного випаровування матеріалів у вакуумі (резистивний або електронно-променевий варіанти) важливого значення набувають термічні характеристики вихідних сполук, у тому числі й оксидів: температури плавлення, кипіння (сублімації), а також т.зв. умовні температури [1], за яких тиск насиченої пари випаровуваної речовини становить 1 Па. У табл. 1 наведено значення термічних характеристик у порівнянні з електронегативностями деяких простих оксидів, перспективних для створення на їхній основі плівкоутворюючих матеріалів. Температури кипіння та умовні температури змінюються симбатно ентальпіям випаровування, що, у свою чергу, відображають міцність кристалічних решіток відповідних сполук, а значить, і тривкість одержаних з них покриттів. У той же час має місце своєрідна екстремальна залежність термічних характеристик від електронегативності оксидів. Так, при зменшенні її значень від 1,72 до 0,84 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ симбатно знижуються термічні характеристики оксидів металів складу МО, тобто від амфотерного оксиду ВеО до типового основного оксиду ВаО.

Натомість у ряді оксидів ВаО – La_2O_3 – HfO_2 – Ta_2O_5 – WO_3 зі значеннями електронегативності, відповідно, 0,84; 1,32; 1,98; 2,09 та 2,38 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ спостерігається максимум температур кипіння саме для амфотерного діоксиду Гафнію. Цей феномен можна пояснити тим, що амфотерні оксиди володіють найбільш міцними кристалічними решітками ковалентної структури. Зростання йонного внеску (ВаО) або молекулярної складової структури (WO_3), відповідно, основних або кислотних оксидах знижує її міцність. Отже, виходить, що амфотерні оксиди з найміцнішими кристалічними решітками є найкращими кандидатами при виборі основи матеріалів для тонкоплівкових покриттів. Оскільки коло індивідуальних оксидів, що мають амфотерну природу, є вельми обмеженим, при створенні нових матеріалів та оптимізації їхнього складу можна скористатися концепцією електронегативності у поєднанні з іншими загально прийнятими принципами. За певних умов стає можливим використання бінарних оксидів як плівкоутворюючих матеріалів. Наступні вимоги є необхідними до виконання: а) близькість значень умовних температур вихідних простих оксидів; б) наявність достатньої різниці елек-

тронегаивностей простих оксидів для утворення ними сполук, тобто складних оксидів; в) усереднене за принципом адитивності значення електронегативності має укладатися у межі, встановлені вище для амфотерних оксидів; г) стабільність складу вихідних простих оксидів, а отже, сталість валентного стану елементів, що їх складають. З наведених у табл. 1 даних одразу випадають в око наступні можливі комбінації простих оксидів як основи створення нових матеріалів: Ln_2O_3 (Ln – Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) - SiO_2 , - TiO_2 , - Ta_2O_5 . Дійсно, умовні температури оксидів з лівого та правого боків систем не відрізняються більш, ніж на 100 K; різниця електронегативностей становить 0,5-0,9 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що є цілком достатнім для утворення достатньо міцних бінарних оксидів (силікатів, титанатів та танталатів лантанідів), що підтверджується наявними діаграмами стану відповідних систем [8,9] ; розраховані усереднені значення електронегативності для бінарних оксидів лежать у межах 1,68-1,91 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що відповідає критерію амфотерності; і, наре-

Таблиця 1

Кореляція між електронегативністю й термічними параметрами
випаровування оксидів

Table 1

Correlation between electronegativity and thermal parameters
of evaporation of oxides

M_xO_y	$\chi, \text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	$T_{\text{кнп.}}, \text{K}$	$T_{\text{ум.}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{вип., 298}}^\circ, \text{кДж/моль}$
BeO	1,72	2853	4533	2549	740
MgO	1,42	3098	3873	—	605
CaO	1,07	2903	3123	2328	592
SrO	0,90	2923	<3273	—	562
BaO	0,84	2293	<2273	1825	416
B_2O_3	2,35	723	~2273	1459	421
Al_2O_3	1,76	2323	>3273	2327	—
Ga_2O_3	1,98	1998	—	—	573
In_2O_3	1,71	2183	3573	—	—
La_2O_3	1,32	2553	4473	2148	
Lu_2O_3	1,54	2723	4253	2303	
SiO_2	2,27	1953	3223	2273	591
TiO_2	2,05	2143	3273	2273	604
ZrO_2	2,16	2973	4573	2883	806
HfO_2	~2,10	3053	5673	2573	—
Ta_2O_5	~2,2	2143	—	2273	—
WO_3	2,38	1746	1943	933	—

пті, до переліку оксидів не варто включати оксиди Церію, Празеодиму, Європію, Тербію та Ітербію, що не відповідають критерію стабільності. Наразі синтезовано й випробувано як плівкоутворюючі матеріали дититанати лантанідів ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Одержані з $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ тонкоплівкові покриття виявили високі значення оптичних і експлуатаційних параметрів [10].

Другу, дещо менш переконливу групу складають системи $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $-\text{WO}_3$. Незважаючи на досить велику різницю умовних температур оксидів у зазначених парах, вони мають непогану перспективу через значну різницю у електронегативностях (понад $1,5 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$). Це має зумовлювати надзвичайно високу термічну міцність утворюваних складних оксидних сполук (боратів й вольфраматів Барію) й через це – можливість їх конгруентного випаровування й конденсації на підкладці. Що стосується критерію амфотерності, усереднені значення $\bar{\chi}$ становлять величини понад $1,6 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто вписуються у відповідні вимоги. До того ж Бор у оксидних сполуках виявляє стабільний валентний стан В(III), а достатньо стабільний валентний стан W(VI) додатково стабілізується у складній оксидній сполучі.

Важливою характеристикою плівкоутворюючих матеріалів є їхня стійкість до впливу з боку оточуючого середовища на них та вироблені з них покриття (т.зв. кліматична стійкість). Серед компонентів повітря, що можуть вплинути на кліматичну стійкість, слід зазначити кисень, водяну пару та вуглекислий газ. Хоча азот і становить біля 80% усього повітря, його хімічним впливом, як і впливом аргону, Ar можна знехтувати через їхню інертність за звичайних умов. Дуже часто має місце спільна дія компонентів повітря, наприклад, O_2 та H_2O або H_2O та CO_2 .

Розглянемо побіжно, як змінюється кліматична стійкість оксидних сполук різного типу.

1. Основні оксиди ($\chi \leq 1,6$). Це, у першу чергу оксиди лужних ($\text{Li}_2\text{O} \div \text{Cs}_2\text{O}$) ($\text{MgO} \div \text{BaO}$) металів, а також оксиди 3d-металів у ступені окиснення (+2) – від MnO до NiO , а також PbO . Усі вони більш – менш активно реагують з газуватими компонентами повітря, зазначеними вище. Найбільш активні оксиди лужних та лужноземельних металів утворюють пероксиди різного складу:



Оксиди менш активних металів утворюють, як правило, гідроксокарбонати:



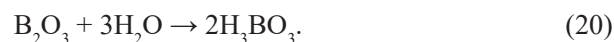
Аналогічним чином реагують ZnO та PbO . Оксиди d-металів окиснюються до сполук металів у вищих ступенях окиснення:



Таким чином, у ряді основних оксидів спостерігається певна (зворотна) кореляція між значенням електронегативності та здатністю до взаємодії з повітрям.

2. Кислотні оксиди (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 тощо) через вищий ступінь окиснення нездатні до взаємодії з киснем повітря, а через кислотний харак-

тер – і з CO_2 . Проте, з водяною парою, що міститься у повітрі, деякі з них (B_2O_3 , GeO_2 , WO_3) реагують з утворенням гідратів різного складу, наприклад:



Якщо розглядати кислотні оксиди у цілому, то вимальовується така закономірність: чим більшою є електронегативність, тим сильнішою є їх гідратація, тобто нижчою є їхня кліматична стійкість.

3. Амфотерні оксиди, що займають проміжне становище за величиною електронегативності, взагалі відзначаються незначною здатністю до взаємодії з компонентами повітря різної природи. Таким чином, їх можна найуспішнішим чином застосувати як плівкоутворюючі матеріали зі значною кліматичною стійкістю. Це, мабуть, стосується не тільки індивідуальних оксидів металу, але й складних оксидів, усереднене значення електронегативності яких відповідає критерію амфотерності.

ВИСНОВКИ

1. Визначено кількісну характеристику поняття амфотерності оксидів через величину ефективної електронегативності у межах значень $1,6-2,2 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Показано, що у найбільшій мірі цьому критерію відповідають сполуки типу M_2O_3 ($\text{M} - \text{Al, Ga, In, Cr, Mn, Fe}$), у решті ж амфотерних оксидів переважають основні (MO ($\text{M} - \text{Be, Zn, Cu}$)) або кислотні (MO_2 ($\text{M} - \text{Sn, Ti, Zr, Hf}$), M_2O_5 ($\text{M} - \text{Nb, Ta}$), MO_3 ($\text{M} - \text{U, W}$)) властивості. Прояв кислотних та основних функцій залежить також від форм існування складних оксидів (оксо-, орто-, мета-, тощо).

2. Вибір оптимального складу бінарного або складного оксиду для застосування в якості плівкоутворюючого матеріалу визначається ступенем вираженості його амфотерності. При відхиленні від оптимального значення електронегативності оксиду у бік зростання основних або кислотних властивостей спостерігається послаблення його структури, що проявляється у зниженні температур плавлення й кипіння. Можливим є сполучення слабкоосновного й слабкокислотного оксидів у складному оксиді з вирівнюванням електронегативностей вихідних компонентів до оптимальних значень. Отже, значення електронегативностей оксидів може слугувати за надійний критерій у спрямованому пошуку матеріалів з високими експлуатаційними параметрами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духонел И.И., Зубаков Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.
2. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений : монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
3. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П. Особенности кислотно-основных свойств кислородных соединений кремния и германия // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4(64). – С. 45-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115922](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115922)
4. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987. – 696 с.

5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А. Лидин. М.: Химия, 1987. – 320 с.
6. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
7. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Перевод с английского. Под ред. акад. НАН Украины А.П. Шпака и В.Л. Карбовского. – Киев: Наукова думка, 1998. – 297 с.
8. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып.5. Двойные системы. Ч. 1 / Отв. ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. – 284 с.
9. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып.5. Двойные системы. Ч. 2 / Отв. ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1986. – 359 с.
10. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P., Sadkovska L.V., Timukhin Ye.V. Application of $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in Technology of Mirrors for He-Ne Laser // 5th Int. Conf. On Advanced Optoelectronic and Lasers "CAOL'2010": Proceedings. – Sevastopol, 2010. – P. 233-235.

Стаття надійшла до редакції 12.06.2020

В. Ф. Зинченко¹, В. В. Менчук²

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2, Дворянская ул., г. Одесса, 65026, Украина, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

АМФОТЕРНОСТЬ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК КРИТЕРИЙ И ОСНОВА СОЗДАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрен вопрос количественного определения амфотерности оксидов по значениям их электроотрицательности. Установлены приблизительные границы электроотрицательности амфотерных оксидов от 1,6 до 2,2 эВ^{1/2}/О² по концепции кислотности-основности Льюиса-Флуда. Проанализирована возможность проявления амфотерных свойств с различным соотношением кислотной и основной функций в оксидах состава MO , M_2O_3 , MO_2 , M_2O_5 та MO_3 , причем наиболее сбалансированным это соотношение проявляют оксиды состава M_2O_3 . Определены предельные значения электроотрицательности для кислотной и основной функции, которые различаются на 0,3-0,4 эВ^{1/2}/О². Объяснено влияние формы бинарного оксида (оксо-, орто-, мета- и др.) на значение электроотрицательности простых оксидов, которую они проявляют при кислотно-основном взаимодействии. Показано влияние кислотно-основного взаимодействия на электроотрицательность оксидов при образовании тернарных оксидов (сложных сульфатов, силикатов и фосфатов) металлов с их выравниванием и вступлением амфотерных свойств. Установлена взаимосвязь между электроотрицательностью простых оксидов и их термическими характеристиками (температура плавления и кипения), характеризующие прочность кристаллических решеток. Показано, что амфотерные оксиды, имеющие преимущественно ковалентную кристаллическую структуру, обладают высокими значениями термических параметров по сравнению с оксидами преимущественно ионной или молекулярной природы, то есть основными или кислотными оксидами. С другой стороны, имея наиболее стабильную кристаллическую структуру, в меньшей степени проявляют способность к химическому взаимодействию с компонентами окружающей среды, то есть имеют более высокую климатическую устойчивость по сравнению с кислотными или основными оксидами. Это указывает на возможные пути выбора простых оксидов как основы пленкообразующих материалов, а также создания бинарных и тернарных оксидов с приобретением амфотерных свойств.

Ключевые слова: оксиды, амфотерность, электроотрицательность, термические параметры, пленкообразующие материалы.

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk²

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86,LustdorfskayaDoroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2,Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

AMPHOTERICITY OF OXIDE COMPOUNDS AS A CRITERION AND THE BASIS FOR THE CREATION OF FILM-FORMING MATERIALS

The question of the quantitative determination of the amphotericity of oxides by the values of their electronegativity is considered. The approximate boundaries of the electronegativity of amphoteric oxides from 1.6 to 2.2 eB^{1/2}/O²⁻ are established according to the concept of acidity-basicity of Lux-Flood. The possibility of the manifestation of amphoteric properties with a different ratio of acid and basic functions for oxides of the composition MO, M₂O₃, MO₂, M₂O₅ and MO₃ is analyzed, and the oxides of the composition M₂O₃ exhibit the most balanced ratio. The limit values of electronegativity for acid and basic functions are established, which differ by 0.3-0.4 eB^{1/2}/O²⁻. The influence of the binary oxide form (oxo-, ortho-, meta-, etc.) on the value of the electronegativity of simple oxides, which they manifest during acid-base interaction, is explained. The influence of the acid-base interaction on the electronegativity of binary oxides at the formation of ternary oxides (complex sulfates, silicates and phosphates) of metals with their equalization and the acquisition of amphoteric properties is shown. The relationship between the electronegativity of simple oxides and their thermal characteristics (melting and boiling points) characterizing the strength of crystal lattices is established. It has been shown that amphoteric oxides having a predominantly covalent crystalline structure have higher thermal parameters than oxides of a predominantly ionic or molecular nature, i.e., basic or acidic oxides. On the other hand, having the most stable crystalline structure, they are less able to chemically interact with environmental components, that is, they have higher climatic stability compared to acidic or basic oxides. This indicates the possible ways of choosing simple oxides as the basis of film-forming materials, as well as creating binary and ternary oxides with the acquisition of amphoteric properties.

Keywords: oxides, amphotericity, electronegativity, thermal parameters, film-forming materials.

REFERENCES

1. Bubis I.YA., Veydenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznetsov S.M., Lisitsyn Iu.V., Okatov M.A., Petrovskiy G.T., Pridatko G.D., Sergeyev L.V., Smirnov V.I., Suykovskaya N.V., Torbin I.D., Chudin B.A. *Spravochnik tekhnologa-optika*. Pod obshch. red. Kuznetsova S.M. i Okatova M.A. [Directory for optics technologist] Ed. Kuznetsov S.M. and Okatov M.A. Leningrad: Mashinostroyeniye, 1983, 414 p. (in Russian).
2. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislotno-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soedineniy : monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I.Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P. *Osobennosti kislotno-osnovnykh svoystv kislородnykh soedineniy kremniia i germaniia* [Peculiarities of acid-basic properties of Silicon and Germanium oxy-compounds] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 45-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115922](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115922) (in Russian).
4. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, 1983, 889 p.
5. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiya, 1987, 320 p. (in Russian).

6. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Svoystva neorganicheskikh soedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Directory] . Leningrad, Khimiya, 1983, 392 p. (in Russian).
7. Kanazawa T. (Ed.) *Inorganic phosphate materials (materials science monograph. Book 52)*. Amsterdam, Elsevier Publ. BV, 1989, 288 p.
8. *Diagrammy sostoiianiia sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik. Vyp.5 Dvoynnye sistemy. Ch.1* [Diagrams of the state of the systems of refractory oxides: a directory. Iss.5. Binary systems. Part 1] Ed. F.Ia. Galakhov. Leningrad, Nauka, 1985, 284 p. (in Russian).
9. *Diagrammy sostoiianiia sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik Vyp.5 Dvoynnye sistemy. Ch.2* [Diagrams of the state of the systems of refractory oxides: a directory. Iss.5. Binary systems. Part 2] Ed. F.Ia. Galakhov. Leningrad, Nauka, 1986, 359 p. (in Russian).
10. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P., Sadkovska L.V., Timukhin Ye.V. *Application of $Sm_2Ti_2O_7$ in Technology of Mirrors for He-Ne Laser*. 5th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers "CAOL'2010": Proceedings. Sevastopol, 2010. pp. 233-235.

УДК 543

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук², Л. В. Садковська¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
2, Дворянська вул., м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК УРАНУ

Розглянуто взаємозв'язок кислотно-основних властивостей і електронегативності оксигенвмісних сполук, а саме, оксидів, гідрооксидів, уранатів, солей уранілу і оксогалогенідів Урану. Показано, що діоксид та триоксид Урану проявляють амфотерні властивості, які дуже слабо виражені у UO_2 , в той час як основна і кислотна функції UO_3 виражені значно сильніше. Наявність досить надійних термодинамічних даних для цілої низки солей, що містять частку UO_2 (ураніл) дозволило оцінити усереднені значення електронегативності UO_3 у його основній функції. З термодинамічних параметрів UO_2F_2 і UO_2Cl_2 розраховані значення електронегативностей UF_6 і UCl_6 , які вказують на їх більш виражені кислотні властивості в порівнянні з UO_3 . Вперше розрахована електронегативність U_2O_5 на основі термодинамічних параметрів змішано-валентного оксиду складу U_3O_8 .

Ключові слова: кислотно-основні властивості, оксигенвмісні сполуки, Уран.

Свого часу сполуки Урану, зокрема, прості й складні оксиди Урану привертали значну увагу дослідників через їх застосування у атомній енергетиці та як проміжних продуктів для одержання зброї масового ураження. Проблему кислотно-основних властивостей оксидних або оксигенвмісних сполук Урану досить детально розглянуто у спеціальних монографіях, присвячених хімії Урану [1,2]. Відомо, що в оксидних сполуках Уран виявляє переважно ступені окиснення +4 та +6. Крім того, у сполуці U_3O_8 Уран перебуває у ступенях окиснення +6 й +5, тобто її можна записати у вигляді $\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5$ [3]. Загальновідомим є факт посилення кислотних й послаблення основних властивостей оксидів елемента при зростанні його ступеня окиснення. Зазвичай оксиди металу (+4) володіють амфотерними властивостями, а оксиди металу (+6) – кислотними (прикладами є ZrO_2 та WO_3). Проте, через значне зростання йонного радіусу порівняно з таким для Zr або W відбувається певний зсув у бік певного посилення основності. Так, UO_2 виявляє лише основні властивості, і лише з міцними розчинами лугів утворює нестійкі солі U(+4). Натомість, UO_3 є аморфним оксидом і утворює з розчинами лугів солі типу уранатів Na_2UO_4 або диуранатів $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$; з кислотами він утворює солі уранілу, наприклад, UO_2SO_4 [3,4]. Слід зазначити, що йон UO_2^{2+} є вельми міцним і зберігається незмінним у різних реакціях, де виявляються основні властивості UO_3 . Слід зазначити, що крім солей оксигенвмісних кислот зазначений йон міститься й у сполуках типу оксогалогенідів UO_2F_2 та навіть у гідроксиді $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. У той же час кількісної оцінки співвідношення кислотних й основних властивостей оксидних

сполук Урану у різних ступенях окиснення та формах у літературі не виявлено. Вирішенню цієї проблеми присвячено дану роботу.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ОКСИДНИХ СПОЛУК УРАНУ У РІЗНИХ СТУПЕНЯХ ОКИСНЕННЯ

За основу методу розрахунку електронегативності оксидних сполук в нашій попередній роботі [5] покладено концепцію кислотності-основності за Луксом-Флудом, згідно якій суть кислотно-основної взаємодії полягає у передачі йона O^{2-} від однієї «молекули» оксиду до іншої з відповідним перерозподілом електронної щільності. Далі, згідно з Полінгом, це призводить до зростання йонності зв'язку між зовнішньосферним катіоном та утворюваним складним аніоном. У подальшому скористалися вельми вдалим прийомом, що використовував Л.Полінг при розробці термохімічної шкали електронегативності атомів елементів; при цьому замість електронів узято за основу йони O^{2-} , який відіграє у кислотно-основних реакціях роль, аналогічну тій для електронів у окисно-відновних реакціях між елементними речовинами. Аналогічно Полінгу, за точку відліку узято оксид з найбільш виразними кислотними властивостями, а саме, SO_3 , для якого прийнято значення електронегативностей $\chi(SO_3) \equiv 3,00 \text{ eV}^{1/2}/O^{2-}$. Далі залишилося провести розрахунки із застосуванням термодинамічних параметрів для сульфатів металів. Значення відносної електронегативності розраховували за формулою:

$$\chi = \chi(SO_3) - (\Delta H_{\text{утв.,298}}^\circ)^{1/2}, \quad (1)$$

де $\chi(SO_3) \equiv 3,00 \text{ eV}^{1/2}/O^{2-}$; $\Delta H_{\text{утв.,298}}^\circ (\text{eV}/O^{2-}) = \Delta H_{\text{утв.,298}}^\circ (\text{Дж/моль } O^{2-})/96485$.

Результати розрахунків значень χ оксидів металів (а через них – й оксидів інших неметалів, крім SO_3) виявилися цілком передбачуваними й такими, що узгоджуються із загальними уявленнями про кислотність-основність оксидів (і не тільки) елементів, судячи про їхнє положення у Періодичній системі. Дійсно, найнижчу електронегативність, а отже, найвищу основність виявляють оксиди лужних й лужноземельних металів з поступовим її посиленням згори донизу; подальшу позицію окиснення +3. Оксиди р-металів (Sn, Pb, Sb) й d-металів (Fe, Cu, Zn), володіють дещо вищими значеннями електронегативності, особливо, у вищих ступенях окиснення, що свідчить про зростання їхніх кислотних властивостей.

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ОКСИДНИХ ТА ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК УРАНУ

Оксид Урану (+4), або діоксид Урану, UO_2 . Сполука чорно-коричневого кольору. Утворюється при нагріванні у струмені водню UO_3 або U_3O_8 . Температура плавлення становить $2500-2600^\circ\text{C}$. Випаровується без розкладання. Не реагує з водою й лугами, слабо – з кислотами. Раніше розраховане значення $\chi(UO_2) = 1,84 \text{ eV}^{1/2}/O^{2-}$. Розрахунок проведено, виходячи зі значень ентальпій утворення ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: $UO_2 - 1085$, $U(SO_4)_2 - 2368$, $SO_3 - 439$.

Для порівняння, значення для аналогічного за формулою діоксиду Цирконію становлять: $\chi_k(\text{ZrO}_2) = 1,74 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, $\chi_a(\text{ZrO}_2) = 2,16 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, для ThO_2 : $\chi_k(\text{ThO}_2) = 1,50 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ та CeO_2 : $\chi_k(\text{CeO}_2) = 1,60 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Наявність двох значень χ для діоксиду Цирконію вказує на те, що той має амфотерні властивості і реагує як з кислотами, утворюючи солі Цирконію, так і з лугами, утворюючи цирконати металів. Значення електронегативностей у цьому випадку суттєво різняться – на $0,42 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$.

Оксид Урану (+6), або триоксид Урану, UO_3 . Сполука має оранжево-жовтий колір. Хімія триоксиду Урану є значно багатшою порівняно з UO_2 . Його одержують обережним прожарюванням сполук: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ або $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_4$. При сильному нагріванні UO_2 перетворюється на U_3O_8 . Як зазначали вище, UO_3 має амфотерні властивості і утворює сполуки двох видів: а) уранати металів; б) сполуки (солі) уранілу.

Розраховано значення $\chi(\text{UO}_3)$ через термодинамічні параметри уранату і диуранату натрію [6]. Значення ентальпій утворення сполук становлять ΔH_{298}° , Дж/моль: Na_2UO_4 –1897, UO_3 –1225, Na_2O –418, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ –3195. Відповідні значення $\chi_a(\text{UO}_3) = 2,27$ та $2,49 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ для UO_3 в уранаті та диуранаті Натрію. Аналогічне явище має місце й у випадку Na_2SO_4 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [7]. Значно більшу кількість сполук утворює UO_3 при прояві основних властивостей.

ОКСИГЕНВМІСНІ СОЛІ УРАНІЛУ [8, 9]

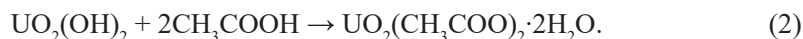
Сульфат уранілу, UO_2SO_4 . Виходили з наступних значень ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: UO_2SO_4 –1888, UO_3 –1225, SO_3 –439. $\chi(\text{SO}_3) = 3,00 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Розраховано значення $\chi_k(\text{UO}_3) = 1,48 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$.

Карбонат уранілу, UO_2CO_3 . Виходили зі значень ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: UO_2CO_3 –1646, UO_3 –1225, CO_2 –393, $\chi(\text{CO}_2) = 2,43 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Одержали значення $\chi_k(\text{UO}_3) = 1,53 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$.

Нітрат уранілу, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Значення ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ –1377, UO_3 –1225, N_2O_5 –47, $\chi(\text{N}_2\text{O}_5) = 2,87 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. $\chi_k(\text{UO}_3) = 1,57 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Усереднене значення становить: $\chi_k(\text{UO}_3) \approx 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Отже, значення χ для кислотної та основної функцій різняться на майже $1 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що сприяє прояву обох функцій для даного оксиду.

Гідроксид уранілу, $(\text{UO}_2(\text{OH})_2$ або H_2UO_4). Термодинамічні параметри, ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ –1535, UO_3 –1225, H_2O –286, $\chi_k(\text{H}_2\text{O}) = 2,04 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. $\chi_a(\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Отже, одержані дані для UO_3 майже цілком збігаються із відповідними (із усередненнями) значеннями χ , розраховані через інші сполуки.

Ацетат уранілу, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та оксалат уранілу, $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Принцип усереднення надає можливість розширити коло сполук для проведення розрахунків електронегативності, а саме, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$, із використанням термодинамічних даних, наведених у роботі [10]. Напишемо рівняння:



Термодинамічні параметри сполук становлять, ΔH_{298}° , кДж/моль: $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ –1535, CH_3COOH –487, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –2557. Розраховано значення $\Delta\chi =$

0,69 eV^{1/2}/O²⁻. Шляхом усереднення знайдено значення $\chi_k(\text{UO}_2(\text{OH})_2) = (\chi_k(\text{UO}_3) + \chi_k(\text{H}_2\text{O}))/2 \approx 1,65 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Звідси одержано величину $\chi(\text{CH}_3\text{COOH})$, а саме, 2,34 eV^{1/2}/O²⁻, що майже збігається із розрахованими раніше даними [5]. Далі можна оцінити значення термодинамічних параметрів та електронегативностей оцтового ангідриду для чого записано схему його взаємодії з UO₃ та водою:



З останнього з рівнянь оцінено значення $\chi(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ за правилами усереднення електронегативностей, що становить 2,63 eV^{1/2}/O²⁻, тобто більше за таке для оцтової кислоти, що є логічним. З попереднього рівняння, використовуючи значення ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: UO₃ –1225, UO₂(CH₃COO)₂ –1457 та $\Delta\chi = 1,10 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, розраховано значення $\Delta H_{298}^\circ((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = -627 \text{ кДж/моль}$. Розраховане таким чином значення може бути використано для оцінки значної кількості хімічних процесів за участю оцтового ангідриду.

Для оцінки значення $\chi(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ напишемо рівняння:



а також застосуємо термодинамічні параметри ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: UO₃ –1225, H₂C₂O₄ –827, UO₂(COO)₂·H₂O –2112. Звідси одержано $\Delta\chi = 0,79 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, й, далі $\chi(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,36 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Відомо, що щавлевого ангідриду, тобто сполуки (COO)₂O у природі не існує, а при дегідратації кислоти утворюється суміш CO та CO₂. При цьому, шляхом приблизних оцінок можна отримати приблизне значення електронегативності CO, що становить 1,81 eV^{1/2}/O²⁻; таким чином несолеотворний оксид займає проміжну позицію за електронегативністю між кислотними й основними оксидами.

Оксофторид Урану, UO₂F₂ й оксохлорид Урану, UO₂Cl₂ [8, 9, 11].

Для оцінки $\chi(\text{UF}_6)$ напишемо рівняння:



Використано термодинамічні дані ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: UO₃ –1225, UF₆ –2188, UO₂F₂ –1669, $\chi_k(\text{UO}_3) = 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Одержано значення $\chi_a(\text{UF}_6) = 2,65 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто помітно вище, ніж $\chi_a(\text{UO}_3) = 2,27 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що є цілком логічним, зважаючи на більшу основність оксидів порівняно із фторидами.

Аналогічним чином проведено оцінку для оксохлориду Урану. Напишемо рівняння:



Використано значення ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: UO₃ –1225, UCl₆ –1133, UO₂Cl₂ –1268, $\chi_k(\text{UO}_3) = 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Одержано значення $\chi_a(\text{UCl}_6) = 2,40 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$,

тобто дещо вище, ніж $\chi_a(\text{UO}_3) = 2,27 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що є цілком логічним, зважаючи на більшу основність оксидів порівняно із хлоридами.

Змішановалентний оксид Урану (+5, +6), U_3O_8 . [3,12]. Існують різні точки зору на природу цієї найбільш стійкої сполуки, а саме: $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ та $\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5$. Отже, є різні версії запису реальних формул у вигляді, відповідно, $\text{U}(\text{UO}_4)_2$ та $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_2$. Очевидно, враховуючи нестабільність валентних станів Урану [3], слід схилитися на бік останньої з версій. Можна використати наступні значення ΔH_{298}° , кДж/моль сполук: UO_3 –1226, U_2O_5 –2386 [12], U_3O_8 –3580, $\chi_a(\text{UO}_3) = 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Одержано значення $\Delta\chi(\text{U}_2\text{O}_5) \approx 0,58 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, звідки $\chi_a(\text{U}_2\text{O}_5) = 2,10 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто дещо менше, ніж $\chi_a(\text{UO}_3)$, що є цілком прийнятним, зважаючи на більші розміри йона $\text{U}(+5)$ порівняно із $\text{U}(+6)$ (значення йонних радіусів становлять, відповідно, 90 та 87 пм [13]).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кац Д., Рабинович Е. Химия урана. – М.: Издательство, 1954. – 425 с.
2. Вдовенко В.М. Химия урана и трансураниевых элементов, М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 706 с.
3. Remy H. Lehrbuch der Anorganischen Chemie B.II Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-C., 1961. – 633 s.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. – М.: Химия, 1967. – 399 с.
5. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кисотно-основные свойства неорганических соединений : монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
6. Kordfunke E.H.P., Muis K.P., Outweltjes W., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. The Thermodynamic properties of Na_2UO_4 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ and NaUO_3 // J. Chem. Thermodyn. – 1982. – Vol. 14, N 4. – P. 313-322. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(82\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(82)90049-0)
7. Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Менчук В.В. Взаємозв'язок кислотності-основності солей 3d-металів з їхньою здатністю до утворення аква (амін) комплексних сполук // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, №1(73). – С. 14-23. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198310](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198310).
8. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Под ред. Р.А Лидин. М.: Химия, 1987. – 320 с.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
10. O'Hare P.A.G. Thermochemistry of uranium compounds. X. Standard enthalpies of formation of uranyl oxalate, uranyl acetate, and their hydrates. Thermodynamics of the $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ systems. // J. Chem. Thermodyn. – 1977. – Vol. 9, N 11. – P. 1077-1086. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90186-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90186-0)
11. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Перев. с англ. Под ред. акад. И.В. Тананаева. – М.: Атомиздат, 1972. – 272 с.
12. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатокова Т.Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковальченко М.С., Косолапова Т.Я., Малахов Я.С., Малахов В.Я., Панасюк А.Д., Славутич В.И. Ткаченко Н.И. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
13. Huheey J.E. Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York, Harper & Row publ., 1983. – 889 p.

Стаття надійшла до редакції 25.06.2020

В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук, Л. В. Садковская

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2, Дворянская ул., г. Одесса, 65026, Украина, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Рассмотрена взаимосвязь кислотно-основных свойств и электроотрицательности кислородсодержащих соединений, а именно, оксидов, гидроксидов, уранатов, солей уранила и оксогалогенидов урана. Показано, что диоксид и триоксид урана проявляют амфотерные свойства; они весьма слабо выражены у UO_2 (интервал электроотрицательности – от 1,84 до 1,95 $\text{эВ}^{1/2}/\text{O}^{2-}$), в то время как основная и кислотная функции UO_3 выражены значительно сильнее – от 1,52 до 2,27 $\text{эВ}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, соответственно. Наличие достаточно надежных термодинамических данных по целому ряду солей, содержащих частицу UO_2 (уранил), а именно, сульфату, нитрату, карбонату, ацетату, оксалату уранила, а также их гидратов позволило оценить точно усредненные значения электроотрицательности UO_3 в его основной функции. Оценка электроотрицательности уксусной и щавелевой кислот (2,34-2,36 $\text{эВ}^{1/2}/\text{O}^{2-}$), а также ацетангидрида (2,63 $\text{эВ}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) дала вполне адекватные значения, характерные для относительно сильных органических кислот. Аналогичным путем рассчитаны из термодинамических параметров UO_2F_2 и UO_2Cl_2 значения электроотрицательности UF_6 и UCl_6 , составляющие, соответственно, 2,65 и 2,40 $\text{эВ}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, что указывает на их более сильные кислотные свойства по сравнению с UO_3 . Впервые рассчитана электроотрицательность U_3O_8 на основе термодинамических параметров смешанно-валентного оксида состава U_3O_8 ; ее значение (2,10 $\text{эВ}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) указывает на менее выраженные кислотные свойства по сравнению с UO_3 , что согласуется с общим характером оксидов и значениями ионных радиусов U^{5+} и U^{6+} . Таким образом, электроотрицательность оксидов урана в ряду $\text{UO}_2, \text{U}_2\text{O}_5, \text{UO}_3$ изменяются вполне закономерно и в соответствии с общепринятыми представлениями неорганической химии.

Ключевые слова: кислотно-основные свойства, кислородсодержащие соединения, уран.

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk², L. V. Sadkovska¹

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86, Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2, Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ACID-BASIC PROPERTIES AND ELECTRONEGATIVITY OF OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS OF URANIUM

The relationship between the acid-basic properties and the electronegativity of oxygen-containing compounds of Uranium, namely, oxides, hydroxide, uranates, uranyl salts and oxohalides is examined. It is shown that Uranium dioxide and Uranium trioxide exhibit amphoteric properties; they are very weakly expressed in UO_2 (range of electronegativity – from 1.84 to 1.95 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$), while the basic and acid functions of UO_3 are much more pronounced – from 1.52 to 2.27 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, respectively. The availability of sufficiently reliable thermody-

namic data on a number of salts containing a particle of UO_2 (uranyl), namely, sulfate, nitrate, carbonate, acetate, oxalate, as well as their hydrates, made it possible to accurately estimate the average values of the electronegativity of UO_3 in its main function. Assessment of the electronegativity of acetate and oxalate acids ($2.34\text{--}2.36 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$), as well as acetic anhydride ($2.63 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) gave quite adequate values characteristic of relatively strong organic acids. In a similar way, the electronegativities of UF_6 and UCl_6 were calculated from the thermodynamic parameters of UO_2F_2 and UO_2Cl_2 , which are 2.65 and $2.40 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, respectively, which indicates their stronger acidic properties compared to UO_3 . For the first time, the electronegativity of U_2O_5 was calculated based on the thermodynamic parameters of a mixed valence oxide of the composition U_3O_8 ; its value ($2.10 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) indicates less pronounced acidic properties compared to UO_3 , which is consistent with the general character of the oxides and the ionic radii of U^{5+} and U^{6+} . So, electronegativity of Uranium oxides in the series UO_2 , U_2O_5 , UO_3 varies quite natural and in agreement with generally accepted views of inorganic chemistry.

Keywords: acid-basic properties, oxygen-containing compounds, Uranium.

REFERENCES

1. Kats D., Rabinovich Ie. *Khimiia urana* [Chemistry of Uranium] Moscow, Inostrannaia Literatura publ. 1954, 494 p. (in Russian).
2. Vdovenko V.M. *Khimiia urana i transuranovykh elementov* [Chemistry of Uranium and trans-Uranium elements] Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1960, 706 p. (in Russian).
3. Remy H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie B.II* Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-C., 1961, 633 p.
4. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchey khimii* [Bases of general Chemistry] vol. 2, Moscow, Khimiia, 1967, 399 p. (in Russian).
5. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislотно-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I. Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian).
6. Kordfunke E.H.P., Muis K.P., Outweltjes W., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. *The thermodynamic properties of Na_2UO_4 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ and NaUO_3* . J. Chem. Thermodyn., 1982, vol. 14, no 4, pp. 313-322. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(82\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(82)90049-0)
7. Zinchenko V.F., Antonovich V.P., Menchuk V.V. *Vzayemosvyzok kislотности-osnovnosti soley 3d-metaliv z ikh niu zdatnistiu do utvorennia akva (amin) kompleksnykh spoluk* [Relationship of acidity-basicity of salts of 3d-metals with their ability for formation of aqua (ammin) complex compounds]. Visn. Odes. nac. univ. Him. 2020, vol. 25, no 1, pp. 14-23. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198310](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198310) (in Ukrainian).
8. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia, 1987, 320 p. (in Russian).
9. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Svoystva neorganicheskikh soedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Directory]. Leningrad, Khimiya, 1983, 392 p. (in Russian).
10. O'Hare P.A.G. *Thermochemistry of uranium compounds. X. Standard enthalpies of formation of uranyl oxalate, uranyl acetate, and their hydrates. Thermodynamics of the $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ systems*. J. Chem. Thermodyn., 1977, vol. 9, no 11, pp. 1077-1086. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90186-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90186-0)
11. Brown D. *Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides* // A. Wiley-Interscience, London – New York – Sydney, 1968, 280 p.
12. Samsonov G.V., Borisova A.L., Zhidkova T.G., Znatokova T.N., Kaloshina Iu.P., Kiseliyova A.F., Kislyy P.S., Koval'chenko M.S., Kosolapova T.Ia., Malakhov Ia.S., Malakhov V.Ia., Panasiuk A.D., Slavuta V.I., Tkachenko N.I. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov. Spravochnik*. [Physico-chemical properties of oxides. Directory] Ed. G.V. Samsonov, Moscow, Metallurgiya, 1978, 472 p. (in Russian).
13. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, 1983, 889 p.

УДК 546(786+665):546.05:543.427.34

О. Ю. Марійчак, Ю. А. Олексій, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо

Донецький національний університет імені Василя Стуса, факультет хімії, біології і біотехнологій, кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії, вул. 600-річчя, 21–215А, Вінниця, 21027, Україна

СИНТЕЗ, ІЧ–СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ І МІКРОМОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ Ho(III)–ВМІСНИХ ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТІВ

Досліджено утворення Ho(III)–вмісних поліоксовольфраматів у підкислених до різної кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29$ та 1.50 розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Встановлено умови синтезу $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ з підкисленого водного розчину за $Z = 0.80$ шляхом висолювання дією ацетону. Методом ІЧ–спектроскопії показано належність аніону $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ в синтезованій сполуці до структури Пікока–Уіклі. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність солі та визначено розмір зерен ($d = 200\text{--}400$ нм). Методами хімічного аналізу та ІЧ–спектроскопії досліджено виділену за $Z = 1.50$ подвійну сіль натрію–гольмію з лакунарним ундекавольфрамат–аніоном, похідним від структури Кеггіна, $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Синтезовано гольмію(III) паравольфрамат $\text{B Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ за обмінною реакцією гольмію(III) нітрату з натрію паравольфраматом $\text{B Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ та методом скануючої електронної мікроскопії доведено його однофазність.

Ключові слова: ізополіаніон, гетерополіаніон, аніон паравольфрамату Б, гольмій, мікроморфологія поверхні.

На даний час Ho(III)–вмісні поліоксовольфрамати є недостатньо вивченими. У [1] розраховано концентраційні та термодинамічні константи рівноважних процесів протонування $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$, побудовано діаграми розподілу гетерополідекавольфраматгольміат(III)–аніонів, які використано для синтезу талієвих солей з аніоном зі структурою Пікока–Уіклі та контрольованою кількістю протонів – $\text{Ti}_7\text{H}_2[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_6\text{H}_3[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_5\text{H}_4[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. У [2] синтезовано сіль $\text{Na}_5\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ прямою реакцією WO_4^{2-} та Ho^{3+} у водному розчині за pH 2.2. У [3] синтезовано $(\text{NH}_4)_2[(\text{Ho}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_9)((\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}))] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (L = піридин-3,5-дикарбоксилат) з використанням в якості прекурсору амонію метавольфрамату $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ за pH = 3.5. У [4] з $\text{A-Na}_{10}(\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34})$ з трилакунарним аніоном зі структурою Кеггіна та Ho^{3+} в ацетатному буферному розчині з pH 4.7 синтезовано $\text{Na}_4\text{K}_8[\{\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ з монолакунарним аніоном зі структурою Кеггіна.

Проведений аналіз літератури [1–5] вказує на складність та непередбачуваність взаємодії іонів лантанодів, зокрема Ho(III), з підкисленими водними розчинами натрію вольфрамату. Ho(III)–вмісні поліоксовольфрамати можуть бути отримані як завдяки реакціям самозбирання з Ho^{3+} та WO_4^{2-} в підкислених водних розчинах [1–2, 5], так і завдяки обмінній взаємодії Ho^{3+} з попередньо синтезованим поліоксовольфрамат–аніоном [3–4]. Представлений результат продовжує дослідження в області хімії Ln(III)–вмісних поліоксовольфраматів, серед яких нами було раніше описано гетерополісполуки з аніоном зі структурою Пікока–Уіклі та

гетероатомами Tm(III) [6], Ce(III) та Ce(IV) [7], Sm(III) [8]. Однак, у попередніх роботах ми обмежувалися лише кислотністю $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ для синтезу гетерополісполук $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6–8] та $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ [7] або областю $Z = 0.90\text{--}1.20$ для встановлення границі Z утворення кислих солей $\text{Na}_{9-x}\text{H}_x[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [8], у той час як у представленій роботі проведено дослідження взаємодії гольмію(III) нітрату з розчинами Na_2WO_4 за $Z = 0.80, 1.17, 1.29$ і 1.50 , у яких окрім гетерополівольфрамат-аніону (ГПВА) можливе утворення ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) різного складу. Це дозволило синтезувати $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ й $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_{23}] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ та дослідити їх методами ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні речовини. Розчин Na_2WO_4 готували розчиненням $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) у дистильованій воді. Розчин HNO_3 готували з концентрованої HNO_3 (х.ч., $w = 63\%$). Точну концентрацію Na_2WO_4 встановлювали гравіметрично (в формі WO_3 , $\delta = 0.5\%$), а HNO_3 – титруванням наважки перекристалізованої бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (індикатор метиловий червоний, $\delta = 0.5\%$) за описаними в [9–10] методиками. Розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ готували розчиненням $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) у дистильованій воді. Концентрацію Ho(III) визначали прямим комплексонометричним титруванням розчином трилону Б в ацетатному буферному розчині з pH 5.5 (74.8 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), 1 фіксанал CH_3COOH) (індикатор ксиленоловий помаранчевий) [11].

ІЧ-спектроскопічний аналіз. Інфрачервоні (ІЧ) спектри синтезованих солей, висушених на повітрі за кімнатної температури (293–298 K), записували на ІЧ спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin–Elmer) в області хвильових чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для цього наважки солей 3 мг перетирали з 600 мг кристалічного KBr (ос.ч.) та спресовували у тонкі диски.

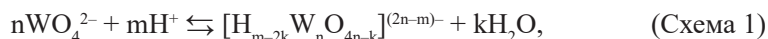
Атомно-абсорбційна спектроскопія. Визначення вмісту Натрію(I) в солях ($\delta = 2\%$) проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі «Сатурн-3» в полум'ї ацетилен-повітря з аналітичною лінією 589.6 нм, використовуючи в якості джерела резонансного випромінювання високочастотну безелектродну лампу ВСБ–2 (за сили струму $I = 70\text{ мА}$).

Мікроскопічний аналіз. Мікроскопічні дослідження проводили методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі JSM–6490LV (JEOL, Японія). Сканування поверхні порошків $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_{23}] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ проводили для висушених на повітрі зразків, нанесених на графітовий скотч, у режимі зворотно-розсіяних електронів (BEC) під час елементного аналізу та в режимі вторинних електронів (SEI) під час дослідження мікроморфології поверхні одержаних солей. Елементний аналіз виконано на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

Методики синтезу. Для синтезу солей півторакратний мольний надлишок (в перерахунку на ІПВА) або стехіометричну кількість (для синтезу ГПВА) $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ додавали за інтенсивного перемішування до 0.1 М розчинів Na_2WO_4 , підкислених

до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29, 1.50$. Саме ці значення Z відповідають утворенню гетерополідекавольфрамогільміат(III)-аніону $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($Z = 0.80$)), паравольфрамат-аніонів $(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2)^{10-}$ ($Z = 1.17$), $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ ($Z = 1.29$)), метавольфрамат-аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($Z = 1.50$) згідно з загальними схемами 1–2 [1, 5, 12]:

– для ПВА:



– для ГПВА:



Осади одержували з двох типів розчинів. З нерівноважного розчину – до підкисленого до необхідної кислотності Z розчину Na_2WO_4 відразу додавали розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$. З рівноважного розчину – підкислений розчин Na_2WO_4 залишали на 2 місяці для досягнення рівноваги між окремими ПВА та після цього додавали розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$. Додавання Ho(III) проводили за інтенсивного перемішування. Утворені осади перемішували протягом 4 годин та залишали за 279 К на 3 доби. Після чого відокремлювали осад від маточного розчину фільтруванням через фільтр «синя стрічка», промивали холодною дистильованою водою, висушували на повітрі до постійної маси.

Для синтезу $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ було використано 0.1 М розчин Na_2WO_4 , підкислений до кислотності $Z = 0.80$, до якого по краплях додавали розчин $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ за ретельного перемішування. Після зливання компонентів у стехіометричному співвідношенні $\text{Ln}:\text{W} = 1:10$ до системи додавали ацетон (до 50 об. %) та спостерігали утворення світло-жовтого кристалічного осаду. Знайдено (розраховано) для кристалів $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 9.0$ (8.7), $\text{Ho}_2\text{O}_3 - 6.0$ (5.9), $\text{WO}_3 - 72.1$ (72.4), $\text{H}_2\text{O} - 13.1$ (13.0); вихід 91%.

З підкислених до $Z = 1.17, 1.29$ та 1.50 0.1 М розчинів Na_2WO_4 було виділено рентгенаморфні осади світло-жовтого кольору, результати хімічного аналізу яких приведено в таблиці.

Встановлено, що утворення поліоксовольфрамату з ундекавольфрамат-аніоном $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (розраховано, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 0.89$, $\text{Ho}_2\text{O}_3 - 10.88$, $\text{WO}_3 - 73.44$, $\text{H}_2\text{O} - 14.79$) спостерігається за кислотності $Z = 1.50$ ($\text{pH} = 3.71$ до моменту додавання гольмію нітрату) з виходом за Вольфрамом 12.2 % після попереднього відокремлення фази зі співвідношенням компонентів $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 1:9.70$. Слід зазначити, що за описаною в [2] методикою, яка відрізняється від запропонованої у даній роботі, вихід $\text{Na}_3\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ становив 9.1 %.

Синтез гольмію(III) паравольфрамату Б з натрію паравольфрамату Б проводили наступним чином. Наважку $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (1.1381 г, $3.165 \cdot 10^{-4}$ моль) розчиняли в 100 мл дистильованої води та за інтенсивного перемішування додавали розчин гольмію(III) нітрату ($C = 0.2298$ моль/л, $V = 4.59$ мл, $1.055 \cdot 10^{-3}$ моль). Одержаний жовтуватий осад перемішували протягом 8 годин за 279 К та залишали за цієї ж температури на 3 доби. Після чого осад відділяли від розчину фільтруванням, промивали холодною водою та висушували на повітрі до постійної маси. Для одержання $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ до розчину натрію вольфрамату

Таблиця

Результати хімічного аналізу осадів, отриманих за $Z = 1.17$ – 1.50

Table

The results of chemical analysis of solids isolated at $Z = 1.17$ – 1.50

Результати хімічного аналізу	w, мас. %		
	Ho ₂ O ₃	WO ₃	H ₂ O
Знайдено для осаду, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.17$	15.06	69.48	13.25
Знайдено для осаду, виділеного з рівноважного розчину за $Z = 1.17$	15.50	67.48	14.08
Знайдено для осаду, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.29$	14.26	71.02	13.82
Знайдено для осаду, виділеного з рівноважного розчину за $Z = 1.29$	17.02	67.52	13.92
Знайдено для осаду, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.50$	12.50	74.37	13.22
Знайдено для кристалічного осаду Na ₂ Ho ₂ [Ho ₂ (H ₂ O) ₁₀ W ₂₂ O ₇₂ (OH) ₂] ₂ ·46H ₂ O, виділеного з нерівноважного розчину за $Z = 1.50$ після відокремлення рентгенаморфного осаду	10.82 Ho ₂ O ₃ , 0.80 Na ₂ O	74.35	14.63
Знайдено для осаду, виділеного з рівноважного розчину за $Z = 1.50$	17.73	64.99	17.20

($C_w = 0.20$ моль/л, $V = 200$ мл) додавали нітратну кислоту ($C = 0.6127$ моль/л; $V = 38.19$ мл) до досягнення кислотності $Z = 1.17$. За 2 тижні білі кристали Na₁₀[W₁₂O₄₀(OH)₂]₂·27H₂O відділяли від розчину фільтруванням, промивали холодною водою та висушували на повітрі до постійної маси. Знайдено (розраховано) для світло-жовтого порошку Ho₁₀[W₁₂O₄₀(OH)₂]₃·54H₂O, мас. %: Ho₂O₃ – 16.7 (16.8), WO₃ – 73.9 (74.1), H₂O – 9.2 (9.1); вихід 93%.

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

1. Кислотність $Z = 0.80$. За результатами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії (рис. 1) виділеному кристалічному осаду приписано формулу Na₉[Ho(W₅O₁₈)₂]₂·23H₂O. Характер коливань каркасу Вольфрам–Оксиген в ІЧ-спектрі солі свідчить про наявність у її складі гетерополіаніону 10-го ряду зі структурою Пікока–Уіклі, [Ho(W₅O₁₈)₂]⁹⁻. Синтез цієї середньої солі був виконаний за методикою, раніше розробленою для отримання солей із іншими Ln-гетероатомами [6, 13].

Мікроскопічний аналіз показує, що поверхня зерен Na₉[Ho(W₅O₁₈)₂]₂·23H₂O має нечіткі розмиті границі. Розмір зерен зразка знаходиться у межах 200–400 нм (рис. 2a). Рівномірний контраст поверхні в режимі ВЕС свідчить про однофазність одержаної сполуки (рис. 2b).

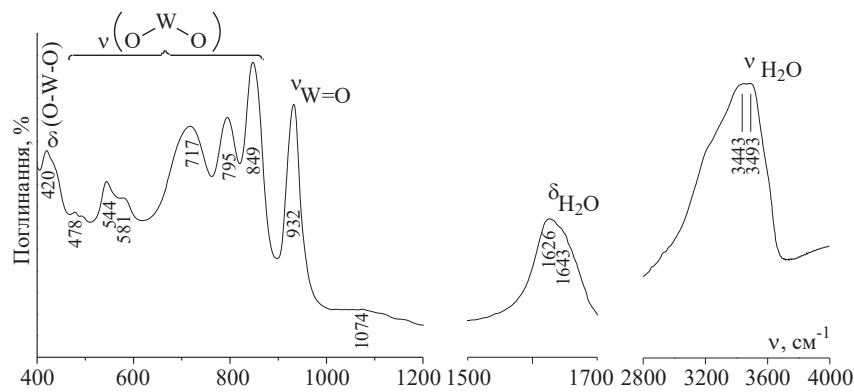


Рис. 1. ІЧ-спектр $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 1. FT-IR spectrum for $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

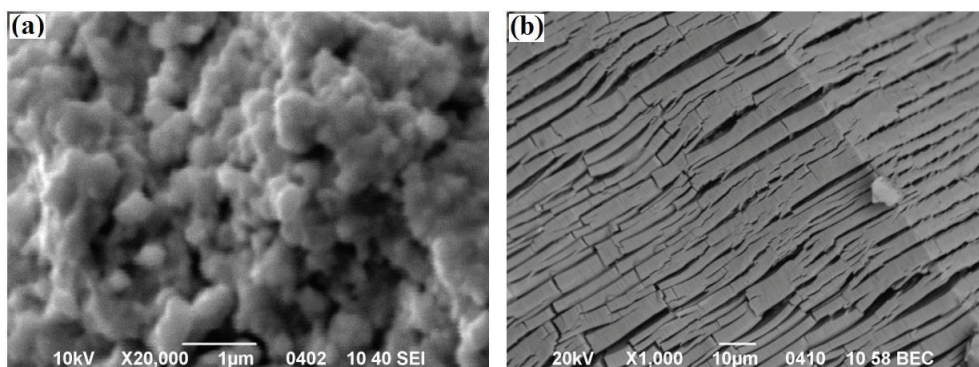


Рис. 2. SEM-зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$:
(a) у режимі SEI ($\times 20\,000$ разів); (b) у режимі BEC ($\times 1\,000$ разів).

Fig. 2. SEM image for $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ powder surface:
(a) in SEI mode ($\times 20,000$); (b) in BEC mode ($\times 1,000$).

На мікрофотографіях порошку солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл Ho, Na, W, O без сегрегацій і ліквацій, що підтверджує однофазність продукту (рис. 3).

Рентгеноспектральний мікроаналіз, проведений у різних областях поверхні порошку з різною площею підтвердив результати класичного хімічного аналізу та склав для $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ мольне відношення елементів Ho:Na:W = 1.0:9.1:10.1 (розраховане Ho:Na:W = 1.0:9.0:10.0).

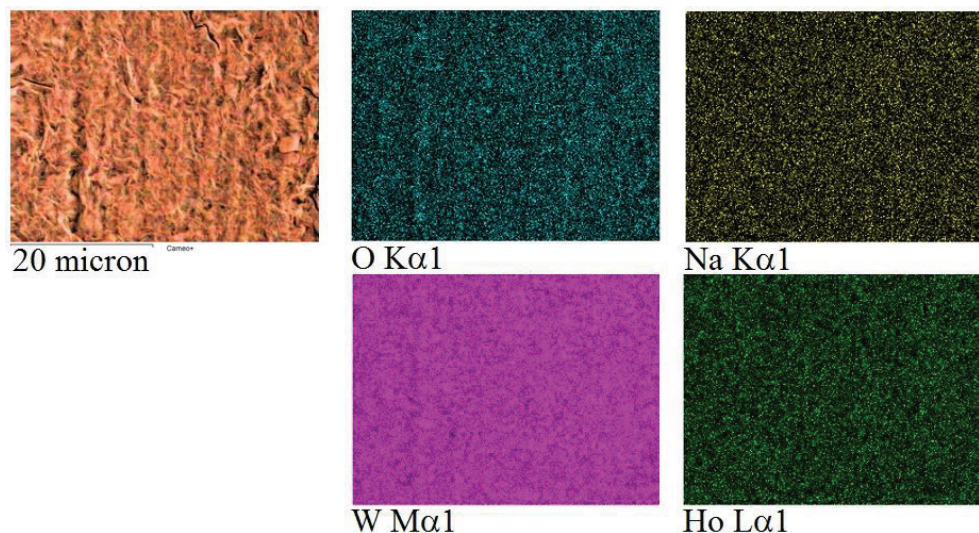


Рис. 3. Зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ в характерному рентгенівському випромінюванні.

Fig. 3. Image of the $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation.

2. Кислотність $Z = 1.17$ – 1.50 . Усі виділені з нерівноважних і рівноважних розчинів за $Z = 1.17$ – 1.50 осаді виявилися рентгенаморфними, що не дозволило провести належну ідентифікацію їх будови. Відношення Ho:W (див. таблицю) у складі солей, виділених із нерівноважних розчинів (1:3.76 для $Z = 1.17$, 1:4.06 для $Z = 1.29$, 1:4.85 для $Z = 1.50$) і рівноважних розчинів (1:3.54 для $Z = 1.17$, 1:3.23 для $Z = 1.29$, 1:3.86 для $Z = 1.50$), також не відповідають індивідуальним сполукам, та, скоріш за все, свідчать про утворення сумішей гольмію паравольфрамату Б (відношення Ho:W = 1:3.60) та гольмію гідрогептавольфрамату $\text{Ho}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (відношення Ho:W = 1:4.20). ІЧ-спектри цих фаз також не можна віднести до ІЧ-спектрів індивідуальних гольмію гептавольфраматів [14] або паравольфраматів Б [15–16].

Виявився цікавим той факт, що в інтервалі $Z = 1.17$ – 1.50 у складі осадів, виділених із нерівноважних розчинів, лінійно зростає вміст W(VI), у той час як вміст Ho(III) зменшується (рис. 4). Це дозволяє синтезувати зразки з заданим вмістом Гольмію(III) та Вольфраму(VI), що може виявитися цікавим із точки зору цілеспрямованого одержання фаз із необхідним співвідношенням Ho:W.

За результатами хімічного аналізу (таблиця) та з урахуванням даних ІЧ-спектроскопії (рис. 5) виділені за $Z = 1.50$ з нерівноважного розчину кристали можна ідентифікувати як натрію–гольмію ундекавольфрамогольміат(III) – $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Як було показано в [2], в аніоні $[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]^{8-}$ два атоми Гольмію виступають містками, які додатково стабілізують два лакунарних фрагменти зі структурою Кеггіна, котрі з'єднані двома термінальними атомами Оксигену.

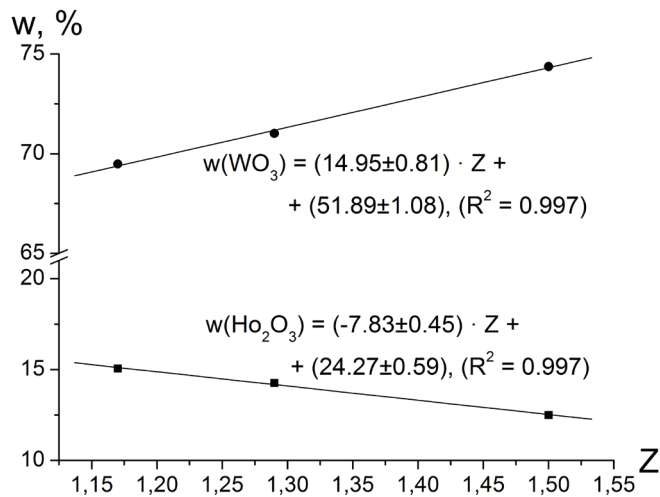


Рис 4. Залежність вмісту WO_3 та Ho_2O_3 в осадах, виділених із нерівноважних розчинів, від Z осадження.

Fig. 4. Dependence of the content of WO_3 and Ho_2O_3 in solids isolated from nonequilibrium solutions on Z of precipitation.

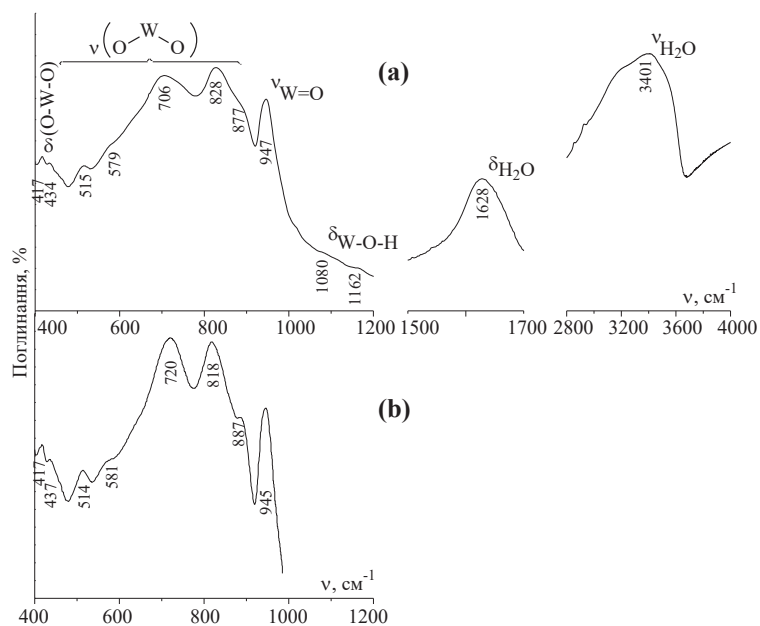


Рис. 5. ІЧ-спектри: (a) $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (синтезований у роботі за $Z = 1.50$); (b) $\text{Na}_3\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ [2].

Fig. 5. FT-IR spectra: (a) $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (synthesized at $Z = 1.50$ in this work); (b) $\text{Na}_3\text{Ho}[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (taken from [2]).

3. Синтез $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$. Гольмію(III) паравольфрамат Б $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ було синтезовано з натрію паравольфрамату Б за обмінною реакцією. Відсутність іонів Na(I) у складі синтезованої солі доведено методами атомно-абсорбційної спектроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу.

ІЧ-спектр солі (рис. 6а) за характером коливань у каркасі Вольфрам–Оксиген є подібним до ІЧ-спектру ніколу паравольфрамату Б, будову аніону в якому підтверджено методом РСА (рис. 6b [16]), що вказує на присутність саме цього аніону в отриманій солі.

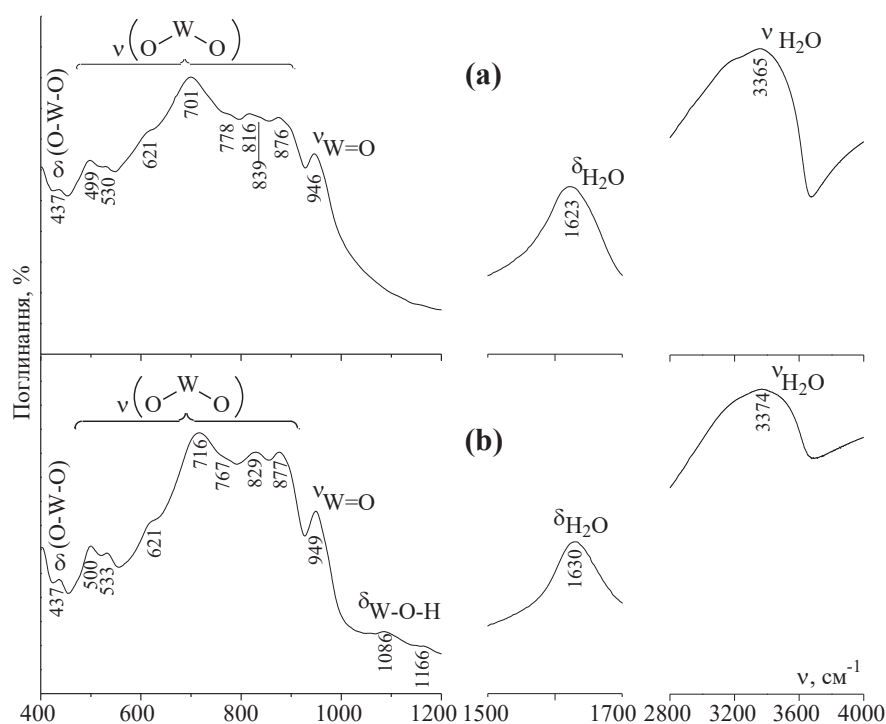


Рис. 6. ІЧ-спектри: (а) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (синтезований із натрію паравольфрамату); (б) $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ [16].

Fig. 6. FT-IR spectra: (a) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (synthesized from sodium paratungstate B); (b) $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (taken from [16]).

Мікроскопічний аналіз показав, що поверхня зерен одержаних солей має нечіткі розмиті границі. Розмір зерен зразка знаходиться у межах 200–450 нм (рис. 7а). Рівномірний контраст поверхні в режимі зворотно-розсіяних електронів ВЕС (рис. 7b) може свідчити про однофазність одержаної сполуки.

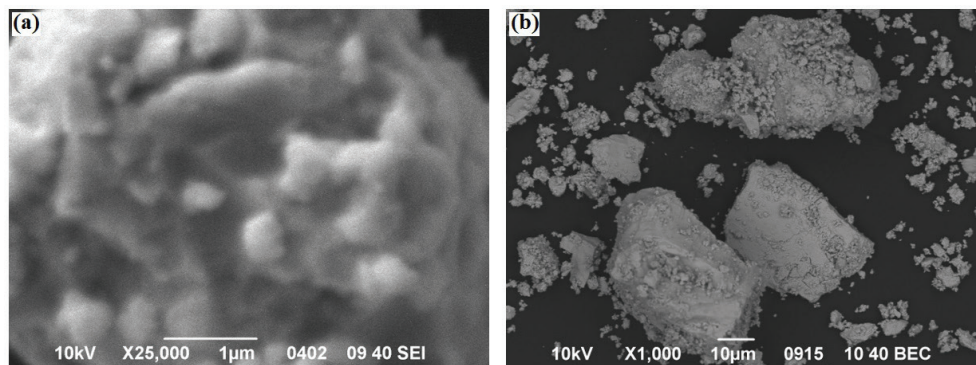


Рис. 7. SEM-зображення поверхні порошку $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$:
(a) у режимі вторинних електронів; (b) у режимі зворотно-розсіяних електронів.

Fig. 7. SEM image of $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ powder surface:
(a) in the mode of secondary electrons; (b) in the mode of backscattered electrons.

На мікрофотографіях порошку солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл Ho, W, O без сегрегацій і ліквацій, що також підтверджує однофазність продукту (рис. 8).

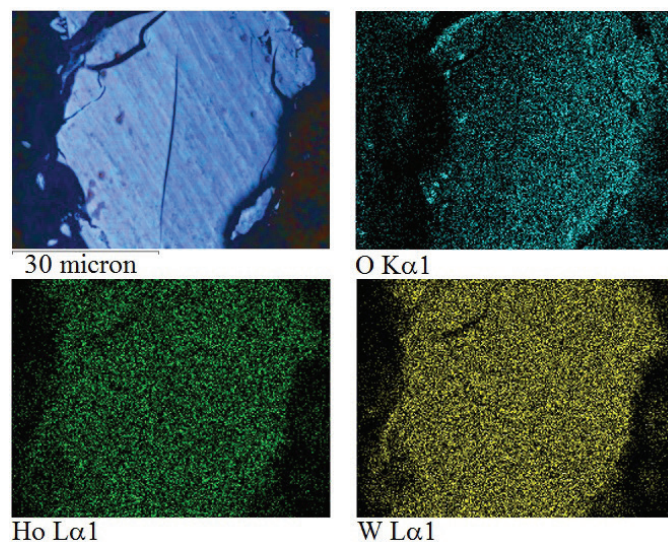


Рис. 8. Зображення поверхні порошку $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні.

Fig. 8. Image of $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови синтезу $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ з підкисленого до $Z = 0.80$ водного розчину з відношенням $\nu(\text{Ho}):\nu(\text{W}) = 1:10$ та з додаванням ацетону. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено належність аніону в синтезованій сполуці до структури Пікока–Уіклі. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що сіль є однофазною і розмір її зерен $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ знаходиться у межах 200–400 нм. Розроблена в роботі методика одержання натрію гетерополідекавольфрамогосьміату(III) є новою й дозволяє синтезувати середню сіль, що може бути використано для синтезу інших середніх натрію гетерополідекавольфрамолантанідатів(III).

2. Методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено, що з нерівноважного розчину за $Z = 1.50$ відбувається кристалізація натрію-гольмію ундекавольфраму $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ з лакунарним метавольфрамат-аніоном зі структурою Кеггіна.

3. За обмінною реакцією гольмію(III) нітрату з натрію паравольфрамоматом Б синтезовано гольмію(III) паравольфрамат Б, будова аніону в якому ідентифікована методом ІЧ-спектроскопії. Методом скануючої електронної мікроскопії доведено однофазність зразку та встановлено, що розмір зерен $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ знаходиться у межах 200–450 нм.

ПОДЯКА

Робота виконана у відповідності до програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України (проект 0119U100025).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, N 9. – P. 1509-1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
2. Ismail A.H., Dickman M.H., Kortz U. 22-Isopolytungstate Fragment $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$ Coordinated to Lanthanide Ions // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 48, N 4. – P. 1559-1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
3. Zhang Z. Self-Assembly of Isopolyanion Clusters and Lanthanide-Organic Units into 2D Layers: $(\text{NH}_4)_2[(\text{Ho}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_9)(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Tb, Ho) // J. Clust. Sci. – 2011. – Vol. 22, N 1. – P. 705-714. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0416-0>
4. Firasat H., Sandriesser S., Speldrich M., Patzke G.R. A new series of lanthanoid containing Keggin-type germanotungstates with acetate chelators: $[(\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})_2)]^{12-}$. (Ln=Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)) // J. Solid State Chem. – 2011. – Vol. 184, N 1. – P. 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.005>
5. Peacock R.D., Weakley T.J.R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. – 1971. – P. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology // Вopr. химии и хим. технологии. – 2015. – № 3. – С. 38-44.
7. Марійчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Синтез, ІК-спектроскопічний аналіз і мікроморфологія поверхності Ce(III) і Ce(IV)-содержащих гетерополивольфраматов с анионом со структурой Пикока-Уикли // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 3 (63). – С. 42-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388)

8. Марийчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. Синтез и исследование гетерополидекавольфрамосамарато в(III) с анионом со структурой Пикока–Уикли // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2017. – № 6 (115). – С. 23–31.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – 975 с.
10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 400 с.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
12. Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavialova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ // *J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol. 63, N 10. – P. 1678–1689. <https://doi.org/10.1080/00958972.2010.489947>
13. Марийчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. Спосіб одержання лантанод(III)-вмісних поліоксовольфраматів // Патент України 121322. Заявка № u2017 07269 від 10.07.2017, МПК (2017.01) C01G 41/00, C30B 29/32 (2006.01), дата публікації 27.11.2017, Бюл. № 22. – 5 с.
14. Wang X.-F., Cao J., Huang K.-L., Xu Y.-Q., Chi Y.-N., Hu C.-W. 3D Coordination Polymer of $[\text{HW}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ Stabilized by a Copper(II) Complex and Sodium Cations: Structure, Solid-State Stability, and Aqueous Solution Behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – N 10–11. – P. 1788–1792. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200810>
15. Gumerova N.I., Dobrov A., Roller A., Rompel A. Iron(II) and copper(II) paratungstates B: a single-crystal X-ray diffraction study // *Acta Cryst. C.* – 2018. – Vol. 74, N 11. – P. 1252–1259. <https://doi.org/10.1107/S2053229618010021>
16. Radio S.V., Rozantsev G.M., Baumer V.N., Shishkin O.V. Crystal structure of nickel paratungstate B $\text{Ni}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ // *J. Struct. Chem.* – 2011. – Vol. 52, N 1. – P. 111–117. <https://doi.org/10.1134/S002247661101015X>

Стаття надійшла до редакції 22.06.2020

А. Ю. Марийчак, Ю. А. Олексій, Г. М. Розанцев, С. В. Радио
Донецкий национальный университет имени Василя Стуса,
факультет химии, биологии и биотехнологий, кафедра неорганической,
органической и аналитической химии,
ул. 600-летия, 21–215А, Винница, 21027, Украина

СИНТЕЗ, ИК–СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ *Ho(III)*– СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ

Исследовано образование *Ho(III)*–содержащих полиоксовольфраматов в подкисленных до различной кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29$ и 1.50 растворах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Установлены условия синтеза $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ из подкисленного водного раствора при $Z = 0.80$ путем высаливания действием ацетона. Методом ИК–спектроскопии показана принадлежность аниона $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ в синтезированном соединении к структуре Пикока–Уикли. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность соли и определен размер зерен ($d = 200\text{--}400$ нм). Разработанная в работе методика получения декавольфрамогольмиата(III) натрия является новой и отличается тем, что позволяет синтезировать среднюю соль, что может быть использовано для синтеза других средних солей гетерополидекавольфрамолантанидов(III) натрия. В результате попыток синтезировать соли при взаимодействии нитрата гольмия(III) с подкисленными до $Z = 1.17$ и 1.29 водными растворами вольфрамата натрия были выделены рентгенморфные осадки, которые, скорее всего, представляют собой смеси паравольфрамата Б и гептавольфрамата гольмия. Методами химического анализа и ИК–спектроскопии исследована выделенная при $Z = 1.50$ двойная соль натрия–гольмия $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ с лакунарным ундекавольфрамат–анионом, производным от структуры Кеггина. Синтезирован паравольфрамат Б гольмия(III) $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3\cdot 54\text{H}_2\text{O}$ по обменной реакции

нитрата гольмия(III) с паравольфраматом Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ и методом сканирующей электронной микроскопии доказана его однофазность. Установлено, что размер зерен образца находится в пределах 200–450 нм. Отсутствие ионов натрия(I) в составе синтезированной соли доказано методами атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. На микрофотографиях порошков $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют зоны с различной морфологией поверхности, и наблюдается равномерное распределение Na, Ho, W и O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов.

Ключевые слова: изополианион, гетерополианион, анион паравольфрамата Б, гольмий, микроморфология поверхности.

O. Yu. Mariichak, Yu. A. Oleksii, G. M. Rozantsev, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Biology, and Biotechnology, Department of Inorganic, Organic and Analytical Chemistry, vul. 600-richchia, 21–215A, Vinnytsia, 21027, Ukraine

SYNTHESIS, FT-IR SPECTROSCOPY AND SURFACE MICROMORPHOLOGY OF Ho(III)-CONTAINING POLYOXOTUNGSTATES

The formation of Ho(III)-containing polyoxotungstates in acidified to different acidity $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80, 1.17, 1.29$, and 1.50 solutions of the $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ system was studied. The conditions for the synthesis of $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ from the aqueous solution of sodium tungstate acidified to $Z=0.80$ and with acetone admixture were elaborated. The FT-IR spectroscopy was used to determine the belonging of anion $[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ in the synthesized compound to the Peacock-Weakley type of structure. By the method of scanning electron microscopy salt is proved to be single-phase, and its grain size is in the range 200–400 nm. The technique developed in this work for the preparation of sodium decatungstoholmiate(III) is new and differs in that it allows one to synthesize a normal salt, which can be used for the synthesis of other normal salts of sodium heteropoly decatungstolanthanides(III). As a result of attempts to synthesize salts by the interaction of holmium(III) nitrate with aqueous solutions of sodium tungstate acidified to $Z = 1.17$ and 1.29, X-ray amorphous solids were obtained, which most likely are mixtures of paratungstate B and holmium heptatungstate. Using the methods of chemical analysis and FTIR spectroscopy, the conditions for the formation of a sodium-holmium double salt with lacunar undecatungstate anion, derived from Keggin structure $\text{Na}_2\text{Ho}_2[\text{Ho}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ are established. Procedure for the synthesis of holmium(III) paratungstate B $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ by the exchange reaction of holmium(III) nitrate with sodium paratungstate B was elaborated, and by the method of scanning electron microscopy it is proved to be single-phase. It was found that the grain size of the sample is in the range 200–450 nm. The absence of sodium(I) ions in the composition of the synthesized salt was proved by atomic absorption spectroscopy and EDX. Microphotographs of the salt powders $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ in the characteristic X-ray radiation show no zones with different surface morphologies, and show uniform distribution of Na, Ho, W, O is observed without segregation, which confirms the single-phase nature of the products.

Key words: isopoly anion, heteropoly anion, paratungstate B anion, Holmium, surface micromorphology.

REFERENCES

1. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions*. Russ. J. Inorg. Chem. 2006, vol. 51, no 9, pp. 1509-1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
2. Ismail A.H., Dickman M.H., Kortz U. *22-Isopolytungstate Fragment $[H_2W_{22}O_{74}]^{14-}$ Coordinated to Lanthanide Ions*. Inorg. Chem. 2009, vol. 48, no 4, pp. 1559-1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
3. Zhang Z. *Self-Assembly of Isopolyanion Clusters and Lanthanide-Organic Units into 2D Layers: $(NH_4)_2[(Ho_2(HL)_2(H_2O)_9)]((H_2W_{12}O_{40}))_nH_2O$ ($Ln = Gd, Tb, Ho$)*. J. Clust. Sci. 2011, vol. 22, no 1, pp. 705-714. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0416-0>
4. Firasat H., Sandriesser S., Speldrich M., Patzke G.R. *A new series of lanthanoid containing Keggin-type germanotungstates with acetate chelators: $[(Ln(CH_3COO)GeW_{11}O_{39}(H_2O))_2]^{12-}$ ($Ln=Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)$)*. J. Solid State Chem. 2011, vol. 184, no 1, pp. 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.005>
5. Peacock R.D., Weakley T.J.R. *Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions*. J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. 1971, pp. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2015, no 3, pp. 38-44.
7. Mariichak O.Yu., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Sintez, IK-spektroskopicheskii analiz i mikromorfologiya poverkhnosti Ce(III) i Ce(IV)-soderzhashchikh geteropolivol'framatov s anionom so strukturoy Pikoka-Uikli* [Synthesis, FTIR spectroscopy, and surface micromorphology of Ce(III) and Ce(IV)-containing heteropoly tungstates with Peacock-Weakley structure of anion]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 3 (63), pp. 42-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388) (in Russian)
8. Mariichak O.Yu., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Sintez i issledovaniye geteropolidekavol'framosamaratov(III) s anionom so strukturoy Pikoka-Uikli* [Synthesis and study of heteropoly decatungstosamarates(III) with Peacock-Weakley type anion]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2017, no 6 (115), pp. 23-31. (in Russian)
9. Charlot G. *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya, 1965, 975 p. (in Russian)
10. Korostelev P.P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimicheskikh i analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]. Moscow, Nauka, 1964, 400 p. (in Russian)
11. Schwarzenbach G., Flaschka H. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexonometric Titrations]. Moscow, Khimiya, 1970, 360 p. (in Russian)
12. Radio S.V., Kryuchkov M.A., Zavialova E.G., Baumer V.N., Shishkin O.V., Rozantsev G.M. *Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate $B Co_3[W_{12}O_{40}(OH)_3] \cdot 37H_2O$* . J. Coord. Chem. 2010, vol. 63, no 10, pp. 1678-1689. <https://doi.org/10.1080/00958972.2010.489947>
13. Mariichak O.Yu., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Sposib oderzhannya lantanoyid(III)-vmisnykh polioksovolframativ* [The method of obtaining of lanthanide(III)-containing polyoxotungstates]. Patent of Ukraine, no. 121322. Application № u2017 07269 from 10.07.2017, IPC (2017.01) C01G 41/00, C30B 29/32 (2006.01), date of publication 27.11.2017, Bull. no. 22. (in Ukrainian)
14. Wang X.-F., Cao J., Huang K.-L., Xu Y.-Q., Chi Y.-N., Hu C.-W. *3D Coordination Polymer of $[HW_7O_{24}]^{5-}$ Stabilized by a Copper(II) Complex and Sodium Cations: Structure, Solid-State Stability, and Aqueous Solution Behavior*. Eur. J. Inorg. Chem. 2013, no 10-11, pp. 1788-1792. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200810>
15. Gumerova N.I., Dobrov A., Roiler A., Rompel A. *Iron(II) and copper(II) paratungstates B: a single-crystal X-ray diffraction study*. Acta Cryst. C. 2018, vol. 74, no 11, pp. 1252-1259. <https://doi.org/10.1107/S2053229618010021>
16. Radio S.V., Rozantsev G.M., Baumer V.N., Shishkin O.V. *Crystal structure of nickel paratungstate $B Ni_3[W_{12}O_{40}(OH)_3] \cdot 37H_2O$* . J. Struct. Chem. 2011, vol. 52, no 1, pp. 111-117. <https://doi.org/10.1134/S002247661101015X>

УДК: 546.655 + 546.668 : 544.228

**О. М. Лавриненко, О. І. Биков, Ю. М. Батаєв, М. М. Батаєв,
О. А. Корнієнко**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України, м. Київ, вул Кржижановського 3, 03142

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Температурна обробка сумішей рідкісноземельних оксидів (РЗО) широко застосовується для створення різних функціональних матеріалів технічного призначення та дає змогу отримати матеріали із наперед заданими властивостями. За допомогою методів рентгенофазового аналізу (РФА) та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) проведено вивчення процесу структуроутворення при термічній обробці гомогенізованої механохімічним методом подвійної суміші діоксиду церію (5 мол. %) та оксиду ітербію (95 мол %) за температур 120, 1100 та 1500 °С. Встановлено зміну фазового складу і структури кераміки на основі CeO_2 і Yb_2O_3 при збільшенні температури та тривалості прожарювання. В гетерогенному складі зразка, отриманого після термообробки за $T = 1500$ °С впродовж 50 год, доведено наявність впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 . На спектрах ЕПР продемонстровано вплив температурної обробки зразків у діапазоні від 120 до 1500 °С на інтенсивність, форму та положення спектральних ліній, значення g-фактору. Встановлено, що термообробка суміші призводить до зміни спектральних ЕПР характеристик і властивостей оксидів церію та ітербію. На підставі даних ЕПР проведено інтерпретацію фізичних і хімічних змін складових суміші (оксидів РЗЕ в заданому молярному співвідношенні) при її обробці в зазначеному інтервалі температур. Встановлено, що на утворення впорядкованої фази типу перовскиту впливає не тільки підвищення температури, але і тривалість термічної обробки. Показано, що за всіх режимів термообробки зразка домінуючою є кубічна фаза $\text{Ce-Yb}_2\text{O}_3$.

Ключові слова: діоксид церію, оксид ітербію, механосинтез, наночастинки РЗО, тверді розчини, перовскит, ЕПР

На теперішній час нано- і мікророзмірні структури на основі оксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) набувають все більшого попиту при створенні функціональних матеріалів технічного і медико-біологічного призначення [1, 2]. Особливу увагу привертають до себе структури типу перовскиту на основі РЗЕ, які використовуються для отримання фотокаталізаторів, напівпровідників, сенсорів, сонячних елементів тощо [3-5]. Фізико-хімічні властивості матеріалів на основі сполук із структурою типу перовскиту, зокрема, електронна та іонна провідність, значення діелектричної проникності та магнітного моменту значною мірою залежать від будь-яких змін в структурі фаз ABO_3 [6]. Специфічні властивості фаз типу перовскиту можуть бути обумовленими як ідеальною структурою, яка не містить дефектів, так і структурою з дефектами, що виникли внаслідок заміщення катіонів в позиціях А та В [7]. Особливої уваги привертає до себе гетеровалентне заміщення в структурі ABO_3 , в процесі якого компенсація заряду в кристалічній решітці здійснюється за рахунок утворення великої кількості кисневих вакансій, що призводить до формування структури із змішаною електронно-іонною провідністю [8].

Специфіка формування таких структур полягає у виборі відповідних параметрів синтезу, зокрема, співвідношення складових сумішей; температури та тривалості обробки порошків; середовища, в якому проходить формування структур тощо [9]. Зокрема, в роботі [10] було доведено можливість отримання фази типу перовскиту в подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) за температури 1250 °С в середовищі H_2 , але впорядкування структури перовскиту в присутності кожного доданого до діоксиду церію оксиду лантаніда потребувало різної тривалості ізотермічної витримки. Вірогідна причина такої відмінності полягала у різниці іонних радіусів рідкісноземельних елементів-допантів. Зокрема, при зменшенні іонного радіусу Ln^{3+} час впорядкування фази CeLnO_3 зменшувався від 652 год. (Tm^{3+}), до 206 год. (Yb^{3+}) та 48 год. (Lu^{3+}). Параметри елементарної комірки структур CeLnO_3 теж залежали від складу доданого до CeO_2 оксиду Ln_2O_3 і становили: в присутності (Tm^{3+}) – $a = 0,6026$ нм, $b = 0,8397$ нм, $c = 0,5823$ нм; (Yb^{3+}) – $a = 0,6006$ нм, $b = 0,8374$ нм, $c = 0,5802$ нм; та, відповідно, (Lu^{3+}) – $a = 0,5996$ нм, $b = 0,8344$ нм, $c = 0,5796$ нм (Lu^{3+}) [10]. Тобто, чітко простежується пряма кореляційна залежність між іонними радіусами допуючого РЗЕ і параметрами елементарної комірки отриманого на його основі перовскиту та часом температурної обробки оксидної суміші.

Водночас, подальші дослідження свідчать про існування фази типу перовскиту в системі $\text{CeO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3$ при 1100 °С, але, в цьому випадку, принципової ролі набувають окисно-відновні умови проведення синтезу: суто окисні або відновні (вакуум чи атмосфера водню) [11]. Вірогідно, що для суміші оксидів церію і лютецію із співвідношенням складових 50:50 різниця іонних радіусів Ce^{4+} та Lu^{3+} сприйнятлива для впорядкування кисневих вакансій компенсаційної природи. В цілому, утворення фази типу перовскиту в подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$) залежить від температури, середовища та тривалості ізотермічної витримки.

Разом з тим, для іншої пари оксидів CeO_2 та Yb_2O_3 існування фази CeYbO_3 , в атмосфері повітря, виглядає сумнівним, або потребує значно більшого часу для гомогенізації суміші та перебудови кристалічної решітки оксидів в єдину структур типу перовскиту. При дослідженні фазових рівноваг в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ в діапазоні температур від 600 до 1500 °С та широкому інтервалі співвідношень вмісту оксидів церію та ітербію, формування структури CeYbO_3 виявлено не було [12]. З наведених даних випливає, що утворення впорядкованої фази типу перовскиту в рівноважних умовах не відбувається.

Мета дослідження – вивчення фазових перетворень і поверхневих магнітних властивостей (магнітної структури) кераміки, отриманої в системі $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ залежно від умов її термічної обробки.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу зразків використовували промислові оксиди церію та ітербію у співвідношенні 5 мол.% CeO_2 до 95 мол.% Yb_2O_3 , з вмістом основного компоненту 99,99 %, які змішували протягом години в шаровому млині з додаванням етилового спирту, випаровували, пресували в таблетки діаметром 5 мм під тиском 13,3 МПа та прожарювали за температур 1100 та 1500 °С протягом 10 та 50 год..

Визначення фазового складу отриманих зразків проводили методом порошкової рентгенографії (рентгенофазового аналізу) на пристрої ДРОН-3 з випромінюванням мідного аноду (CuK_α). Шаг сканування складав 0,05-0,1 град, експозиція – 4 с, діапазон кутів 2θ – від 15 до 90°. Зйомку зразків проводили за стандартної температури. Періоди кристалічних ґраток розраховували за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC з похибкою не нижче 0,0001 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу було використано базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (*JSPDS International Center for Diffraction Data 1999*). Дослідження магнітної структури отриманих наноматеріалів на основі оксидів CeO_2 та Yb_2O_3 здійснювали на мікроскопічному рівні методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [13]. Експериментальні ЕПР вимірювання проводили за допомогою спектрометра Radiopan 2547 SE/X, обладнаного резонансною порожниною ТЕ. Для вимірювання температурних залежностей в діапазоні від 77 до 300 К застосовували модуль кріостату рідкого азоту [14].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно даних рентгенофазового аналізу, при впровадженні механосинтезу у вихідних зразках, які висушували за температури 120 °С, чітко простежується наявність двох фаз: кубічна гранецентрована решітка діоксиду церію F-CeO₂ (PDF № 81-0792), просторова група *Fm3m*, та об'ємноцентрована кубічна решітка оксиду ітербію C-Yb₂O₃ (PDF № 87-2374), просторова група *Ia-3*. Отримані дані свідчать про те, що за таких умов взаємодія між вихідними компонентами не відбувається. При прожарюванні зразка за $T = 1100$ °С впродовж 10 год. інтенсивність рефлексів кубічної ГЦ решітки зменшується, що свідчить про утворення гетерогенного складу, основу якого складає твердий розчин на основі кубічної С-модифікації оксиду ітербію з незначними слідами іншої кубічної фази F-CeO₂ (рис. 1а). При підвищенні температури обробки до 1500 °С (10 год.) спостерігається утворення лише кубічних твердих розчинів C-Yb₂O₃ (рис. 1б). Отриманий результат підтверджує викладене вище припущення про те, що для впорядкування фази типу перовскиту з перебудовою кристалічної решітки оксидної фази, необхідно триваліша термічна обробка. Згідно даних РФА, прожарювання зразка (50 год.) за температури 1500 °С призводить до утворення гетерогенної суміші. Аналіз даних вказує на те, що новоутворені рефлекси на дифрактограмі (рис. 1в) відповідають впорядкованій фазі CeYbO₃, яка кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним викривленням. Отже, в зазначених умовах зареєстроване утворення гетерогенної суміші C-Yb₂O₃ та CeYbO₃.

Натомість, при дослідженні фазових рівноваг подвійної системи CeO₂-Yb₂O₃, із застосуванням хімічного синтезу вихідних оксидів, було встановлено відсутність впорядкованої фази типу перовскиту [15]. Можливо припустити, що для отримання даної фази необхідно використовувати вихідний матеріал нанометрового розміру, який в даному контексті, характеризується зміною фізико-хімічних властивостей. Зокрема, при зменшенні розміру нанокристалів CeO_{2-x} на їх поверхні відбувається відновлення частини катіонів Ce⁴⁺ з утворенням катіонів Ce³⁺. Як відомо, параметри елементарних комірок більшості речовин зменшуються вна-

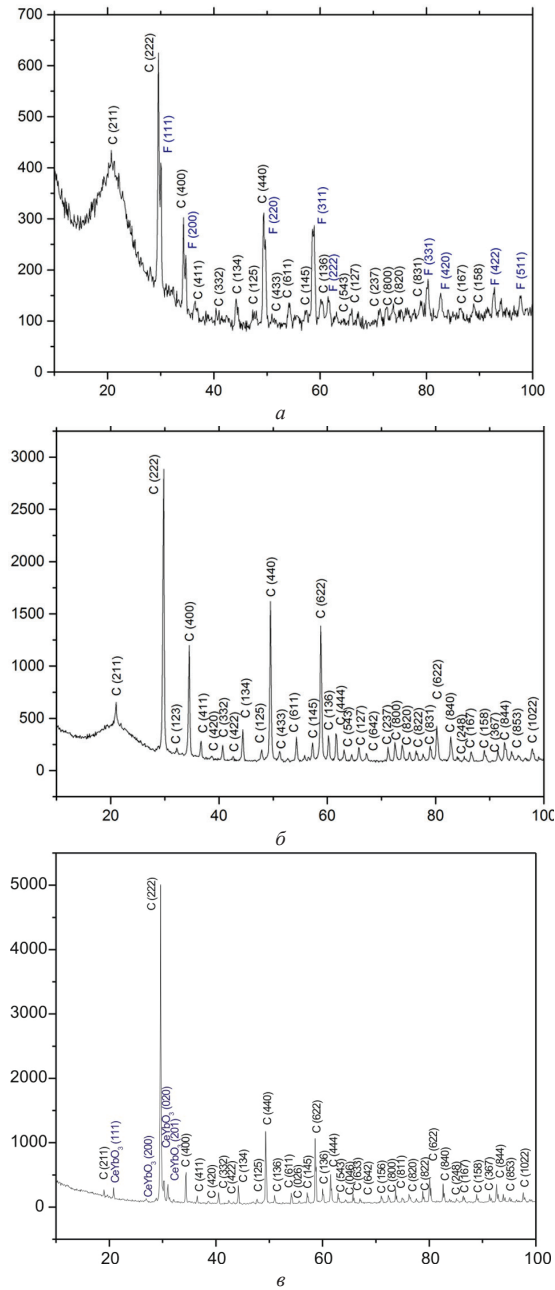


Рис. 1. Дифрактограми зразків кераміки (5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3), отриманої після проведення термообробки: а – $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, 10 год.; б – $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, 10 год.; в – $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, 50 год.

Fig. 1. XRD-patterns of the ceramic samples (5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3) obtained after heat treatment at: а – $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h; б – $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h; в – $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, 50 h.

слідок збільшення поверхневого натягу [16]. Водночас, для деяких оксидних сполук, зокрема, CeO_2 , параметр елементарної комірки збільшується при зменшенні розміру частинок. Даний факт обумовлений зменшенням ступеня окиснення катіонів внаслідок видалення частини кисню на поверхню та утворення кисневих вакансій, і, як наслідок, часткового або повного відновлення Ce^{4+} до Ce^{3+} . Таке положення було підтверджено в ході проведеного нами дослідження. Встановлено, що для складу зразка, який містить 5 мол. % CeO_2 і 95 мол. % Yb_2O_3 , параметр елементарної комірки кубічних твердих розчинів С-типу, отриманих хімічним методом, становить $a = 1,0438$ нм [12], а для зразка, отриманого методом механосинтезу параметр елементарної комірки дещо збільшується і дорівнює $a = 1,0447$ нм.

Таким чином, показано, що на відміну від рівноважних умов, за яких було отримано однофазний зразок твердого розчину С-типу [12], при впровадженні механосинтезу та прожарюванні суміші нанорозмірних оксидів церію та ітербію за температури 1500°C протягом 50 год. спостерігалось утворення гетерогенної суміші, до складу якої увійшли тверді розчини $\text{Ce-Yb}_2\text{O}_3$ та впорядкована фаза типу перовскиту CeYbO_3 . Беручи до уваги факт, що наявність фази перовскиту у складі кераміки встановлено лише після 50 год. прожарювання суміші оксидів церію та ітербію за $T = 1500^\circ\text{C}$, можна стверджувати, що для упорядкування структури зразка з отриманням фази перовскиту необхідно проведення довготривалої термічної обробки. Утворення незначної кількості впорядкованої фази типу перовскиту в даному складі зразка обумовлено тим, що стехіометричний склад даної сполуки відповідає співвідношенню 50 % CeO_2 – 50 % Yb_2O_3 , якого не було задано у вихідній суміші 5 % CeO_2 – 95 % Yb_2O_3 , відповідно.

Наявність в структурі кераміки на основі оксидів церію та ітербію у співвідношенні оксидів РЗЕ 5 мол.% : 95 мол.% впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 було доведено за допомогою ЕПР дослідження.

Залежності інтенсивності спектрів поглинання ЕПР наноматеріалу, до складу якого входить 5 мол. % CeO_2 і 95 мол. %. Yb_2O_3 , від режиму його термічної обробки, наведено на рис. 2. Результати вимірювання свідчать про суттєвий вплив температури обробки на спектроскопічні характеристики керамічного матеріалу.

Зокрема, в ЕПР спектрі вихідного зразка, зневодненого при $T = 120^\circ\text{C}$ без подальшого прожарювання, наявні лінії на 1508 і 3502 G, які характеризують індивідуальні оксиди CeO_2 та Yb_2O_3 з g-фактором 3,893 та 2,025, відповідно, між якими не відбувається жодної структурної взаємодії.

В зразку, який пройшов термічну обробку за $T = 1100^\circ\text{C}$, проявилися зміни інтенсивності та ширини спектральної лінії оксиду Yb_2O_3 , які відповідають появі в спектрі ЕПР лінії катіона Yb^{3+} при незмінних характеристиках стану оксиду церію на 1550 G.

В зразку після термообробки за $T = 1500^\circ\text{C}$ в спектрі ЕПР Yb_2O_3 наявні G лінії: 3911, 4196, 4456, 5084, 5495 і 5854 з відповідними значеннями g-фактору 1,72, 1,611, 1,522, 1,354, 1,254 і 1,188. Отримані результати вказують на наявність кількох фаз. Встановлено, що структура отриманого за $T = 1500^\circ\text{C}$ (50 год.) наноматеріалу складається із структурних елементів кубічної та ромбічної сингоній. Лінії на 2,96, 1,279, 1,17 відповідають ромбічній фазі. На підставі даних рентгенофазового аналізу ромбічну фазу було охарактеризовано як впорядковану структуру

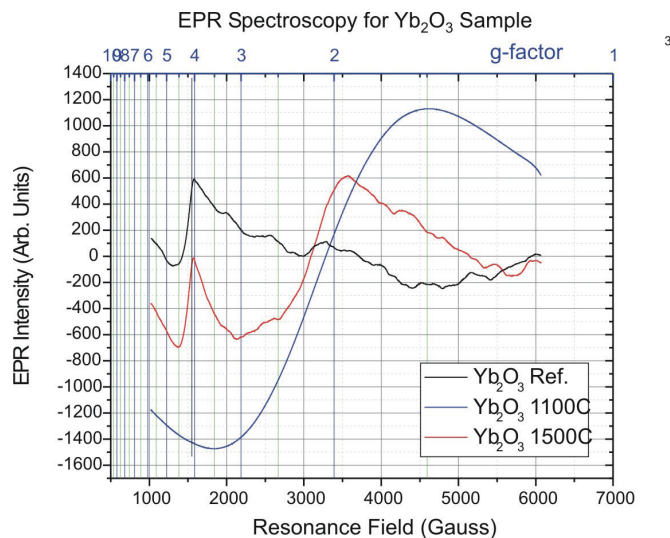


Рис. 2. Лінії поглинання ЕПР зразків складу 5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3 після термообробки за температур: 120, 1100, 1500 °С.

Fig. 2. EPR absorption lines of samples containing 5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3 that were obtained after heat treatment at the temperatures: 120, 1100, 1500 °C.

типу перовскиту. Зазначені лінії знаходяться на шкалі резонансного поля в ЕПР спектрі на 2120, 5378 і 5921 G. Лінії ЕПР на 1,611, 1,254, 1,279, 1,188 також відповідають ромбічній фазі CeYbO_3 . Дані лінії знаходяться в ЕПР спектрі на 4196, 5495, 5378 і 5854 G на шкалі резонансного поля. Ітербій (III) в кристалах CeYbO_3 знаходиться в формі катіонів, локалізованих у вузлах решітки.

Також в керамічному матеріалі після термообробки 1500 °С, проявилися спектральні лінії на 1508, 3502 і 5495 G. Інтенсивність лінії на 1508 G максимальна та співвідноситься з появою в спектральних характеристиках зразка катіона Ce^{3+} . Даний факт вказує на частковий перехід катіону Ce^{4+} в катіон Ce^{3+} .

Кубічному твердому розчину С-типу відповідають лінії із значенням g-фактору 2,030 та 3,891. Інтенсивні лінії з даним g-фактором домінують в спектрах зразків, отриманих за всіх умов термообробки і знаходяться в спектрі на 1592 і 3250 G на шкалі резонансного поля. В даному випадку катіон Yb^{3+} відіграє роль головного іону в кристалічній структурі зразка.

Залежність інтенсивності експериментальних ліній ЕПР, виміряних для вихідного та прожарених зразків, повністю відповідає теоретичній моделі Лоренца (рис. 3, 4). Характерні параметри спектрів зразків (ширина, центр ваги спектра та форма ліній ЕПР) до та після прожарювання оксидної суміші, демонструють зміни в рамках *Найтовського Зсуву*. Висота ліній та площі під кривими зразків свідчать про лінійне зростання структурної перебудови під впливом температури, що супроводжується збільшенням кількості магнітних доменів.

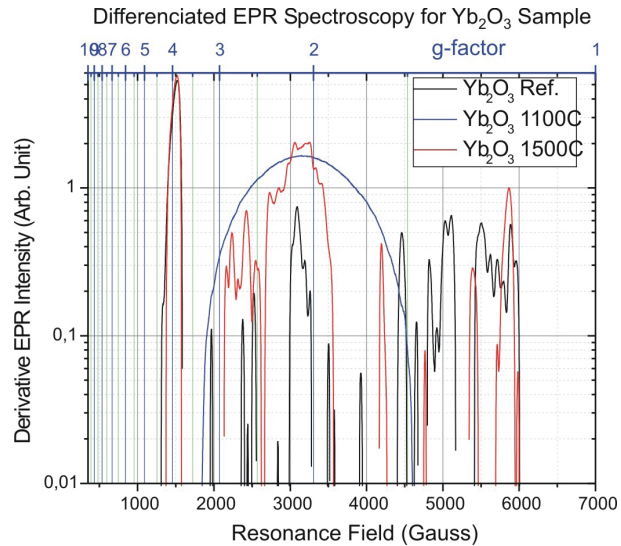


Рис. 3. Похідні від спектроскопічних ліній ЕПР зразків складу 5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3 та їх спектральні характеристики після обробки за температур: 120, 1100, 1500 °C.

Fig. 3. Derivatives from spectroscopic EPR lines of samples containing 5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3 and their widest characteristics after heat treatment at the temperatures: 120, 1100, 1500 °C.

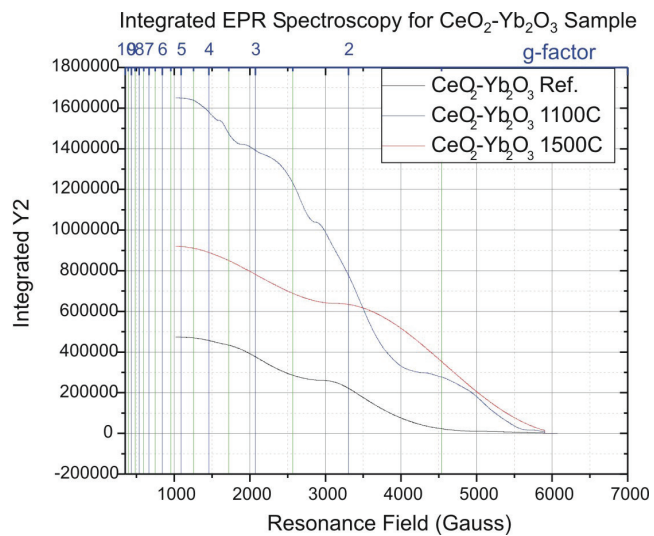


Рис. 4. Інтегровані лінії спектрів ЕПР зразків 5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3 , залежно від температури термічної обробки, та їх відповідність теоретичній моделі Лоренца.

Fig. 4. Integrated lines of EPR spectra of the samples (5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3) depending on the duration of heat treatment; their correspondence to theoretical Lorentz model.

ВИСНОВОК

Дослідження структуроутворення в подвійній системі діоксиду церію (5 мол. %) та оксиду ітербію (95 мол. %) за температур 120, 1100 та 1500 °C було проведене при комбінуванні рентгенофазового аналізу та електронного парамагнітного резонансу. Отримані дані свідчать про зміну фазового складу і структури кераміки на основі CeO_2 і Yb_2O_3 під впливом температурної обробки вихідної суміші. Встановлення факту формування впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 при тривалій обробці за $T = 1500$ °C вихідної суміші нанопорошків CeO_2 і Yb_2O_3 виглядає важливим як з наукової, так і з практичної точки зору. Подальші дослідження мають бути спрямовані на вивчення стехіометричного складу впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 , меж концентраційного та температурного інтервалів її існування.

Робота виконана за підтримки МОН України проект № М/120-2019.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Giese E.C. Rare earth elements: Therapeutic and diagnostic applications in modern medicine 2: 2018. <https://doi.org/10.15761/CMR.1000139>
2. He L., Su Y., Lanhong J., Shi S. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. // J. Rare Earths. – 2015. – Vol. 33, N 8. – P. 791–799. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60486-5](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60486-5)
3. Huang Y., Liu J., Deng Y., Qian Y., Jia X., Ma M., Yang C., Liu K., Wang Z., Qu Sh., Wang Z. The application of perovskite materials in solar water splitting // J. Semicond. – 2020. – Vol. 41 – 011701. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011701>
4. Вильданова М.Ф., Никольская А.Б., Козлов С.С., Карягина О.К., Ларина Л.Л., Шевалеевский О.И., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Наноструктуры на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ для перовскитных солнечных элементов // ДАН. – 2019. – Т. 484, № 6. – С. 712–715.
5. He J., Sunarso J., Zhu Y., Zhong Y., Miao J., Zhou W., Shao Z. High-performance non-enzymatic perovskite sensor for hydrogen peroxide and glucose electrochemical detection // Sens. Actuators B: Chem. – 2017. – Vol. 244. – P. 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.012>
6. Зеленько М.А., Неділько С.А., Дегтярьова К.В. Токопровідні оксидні матеріали на основі 3d-металів та рідкісноземельних елементів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 108–114.
7. Pena M., Fierro J.L.G. Chemical structures and performances of perovskite oxides // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101. – P. 1981–2017.
8. Magnone E.A. Systematic Literature Review on BSCF-Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications // J. Fuel Cell Sci. Technol. – 2010. – N 6 (7). – 064001-064012
9. Mao Y., Zhou H., Wong S. S. Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide // Mater. Matters. – 2010. – Vol. 5.2, 50.
10. Ito K., Tezuka K., Hinatsu Y. Preparation, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat on Interlanthanide Perovskites ABO_3 (A=La-Nd, B=Dy–Lu) // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 157. – P. 173–179.
11. Malecka Małgorzata A., Burkhardt U., Kaczorowski D., Schmidt Marcus P., Goran D., Kepin'ski L. Structure and phase stability of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2-\delta}$ (Ln=Yb, Lu) in oxidizing and reducing atmosphere // J. Nanopart. Res. – 2009. – Vol. 11. – P. 2113–2124.
12. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Bykov A.I. Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600° C // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 39, N 9. – P. 2930–2935. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021>
13. Farle M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers // Reports on Progress in Physics. – 1998. – Vol. 61, N 7. – P. 755–826. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/7/001>
14. Spektrometer EPR SE/X 2547, Manual, Radiopan. – 2016.
15. Корніснко О.А. Взаємодія оксидів церію та ітербію при 1100 °C // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2016. – Т. 24, № 2. – С. 94–101. <https://doi.org/10.15421/081613>
16. Sun C., Xue D. Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15, N 3-4. – P. 14414–14419.

Стаття надійшла до редакції 21.07.2020

Е. Н. Лавриненко, А. И. Быков, Ю. Н. Батаев, Н. Н. Батаев,

О. А. Корниенко

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича

Национальной академии наук Украины, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, 03142

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Температурная обработка смесей редкоземельных оксидов (РЗО) широко применяется для создания различных функциональных материалов технического назначения и позволяет получить материалы с заранее заданными свойствами. При помощи методов рентгенофазового анализа (РФА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проведено исследование процесса структурообразования при термической обработке гомогенизированной механохимическим методом двойной смеси диоксида церия (5 мол.%) и оксида иттербия (95 мол.%) при температурах 120, 1100 и 1500 °С. Установлено изменение фазового состава и структуры керамики на основе CeO_2 и Yb_2O_3 при увеличении температуры и продолжительности прокаливания. В гетерогенном составе образца полученного после термообработки при $T = 1500^\circ\text{C}$ в течение 50 ч, доказано наличие упорядоченной фазы типа перовскита CeYbO_3 . На спектрах ЭПР прослеживается влияние температурной обработки образцов в диапазоне от 120 до 1500 °С на интенсивность, форму и положение спектральных линий, значение g-фактора. Установлено, что термообработка смеси приводит к изменению спектральных ЭПР характеристик и свойств оксидов церия и иттербия. На основании данных ЭПР проведена интерпретация физических и химических изменений составляющих смеси (оксидов РЗЭ в заданном молярном соотношении) при ее обработке в указанном интервале температур. Установлено, что на образование упорядоченной фазы типа перовскита влияет не только повышение температуры, но и продолжительность термической обработки. Показано, что при всех режимах термообработки образца доминирует кубическая фаза $\text{C-Yb}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: диоксид церия, оксид иттербия, механосинтез, наночастицы РЗО, твердые растворы, перовскит, ЭПР

O. M. Lavrynenko, O. I. Bykov, Y. M. Bataiev, M. M. Bataiev,

O. A. Kornienko

Frantsevych Institute for Problems of Material Science of NAS of Ukraine, 3

Krzhizhanovskii Str., Kyiv 142, Ukraine, 03142

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE FORMATION OF STRUCTURES IN THE $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ SYSTEM

The heat treatment of mixtures of rare-earth oxides (REO) has been widely used to create various functional materials for technical purposes and it allows to get various materials with predetermined properties. The process of the structure formation of a homogenized via mechanochemical method of double mixture of cerium dioxide (5 mol. %) and ytterbium oxide (95 mol. %) by application of heat treatment at temperatures 120, 1100 and 1500 °C was studied using of X-ray diffraction data (XRD) and electronic paramagnetic resonance (EPR). It was found the increase in temperature and duration of calcinations leads to change of the phase composition and structure of ceramics based on CeO_2 and Yb_2O_3 . Namely, XRD data show the presence of two separate phases such as ceria dioxide and ytterbium oxide when the initial mixture was heated at 120 °C. The heterogeneous solid solution based on C-modification of ytterbium oxide with admixture of another cubic F- CeO_2 phase was obtained when the sample

was sintered during 10 h at 1100 °C. The increase in temperature up to 1500 °C within 10 h led to the formation of the cubic $C-Yb_2O_3$ solid solution. The presence of an ordered phase likes $CeYbO_3$ perovskite was proved in the heterogeneous composition of the sample obtained after heat treatment at $T = 1500$ °C for 50 h. The EPR spectra show the influence of the temperature treatment of samples in the range from 120 to 1500 °C on the intensity, shape and position of the spectral lines, and the value of the g-factor. The spectral EPR characteristics and properties of cerium and ytterbium oxides are changed when the mixture heat treatment. Based on the EPR data, an interpretation of the physical and chemical changes in the constituents of the REE oxide mixture in a given molar ratio was carried out during its processing in the indicated temperature range. The formation of an ordered phase likes perovskite is affected not only by an increase in temperature, but also by the duration of the heat treatment. It is shown the cubic $C-Yb_2O_3$ phase is dominated under all heat treatment modes.

Key words: cerium dioxide, ytterbium oxide, mechanosynthesis, REO nanoparticles, solid solutions, perovskite, EPR.

REFERENCES

1. Giese E.C. *Rare earth elements: Therapeutic and diagnostic applications in modern medicine* 2: 2018. <https://doi.org/10.15761/CMR.1000139>
2. He L., Su Y., Lanhong J., Shi S. *Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review*. J. Rare Earths, 2015, vol., 33, no 8, pp. 791–799. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60486-5](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60486-5)
3. Huang Y., Liu J., Deng Y., Qian Y., Jia X., Ma M. Yang C., Liu K., Wang Z., Qu Sh., Wang Z. *The application of perovskite materials in solar water splitting*. J. Semicond., 2020, vol. 41, 011701. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011701>.
4. Vildanova M.F., Nikolskaya A.B., Kozlov S.S., Karyagina O.K., Larina L.L., Shevaleevskiy O.I., Almyasheva O.V., Gusarov V.V. *Nanostruktury na osnove sistemy ZrO_2 - Y_2O_3 dlya perovskitnykh solnechnykh elementov*. DAN, 2019, vol. 484, no 6, pp. 712–715. (in Russian)
5. He J., Sunarso J., Zhu Y., Zhong Y., Miao J., Zhou W., Shao Z. *High-performance non-enzymatic perovskite sensor for hydrogen peroxide and glucose electrochemical detection*. Sens. Actuators B: Chem., 2017, vol. 244, pp. 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.012>
6. Zelenko M.A., Nedilko S.A., Dehtiarova K.V. *Tokoprovodni oksydni materialy na osnovi 3d-metaliv ta ridkiszozemelnykh elementiv*. Fizyka i khimiia tverdogo tila, 2013, vol. 14, no 1, pp. 108–114. (in Ukrainian)
7. Pena M., Fierro J.L.G. *Chemical structures and performances of perovskite oxides*. Chem. Rev, 2001, vol. 101, pp. 1981–2017.
8. Magnone E.A. *Systematic Literature Review on BSCF-Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications*. J. Fuel Cell Sci. Technol., 2010, no 6 (7), pp. 064001–064012.
9. Mao Y., Zhou H., Wong S.S. *Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide*. Mater. Matters, 2010, vol. 5.2, 50.
10. Ito K., Tezuka K., Hinatsu Y. *Preparation, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat on Interlanthanide Perovskites ABO_3 ($A = La-Nd$, $B = Dy-Lu$)*. J. Solid State Chem., 2001, vol. 157, pp. 173–179.
11. Małecka Małgorzata A., Burkhardt U., Kaczorowski D., Schmidt Marcus P., Goran D., Kepin'ski L. *Structure and phase stability of nanocrystalline $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ ($Ln = Yb, Lu$) in oxidizing and reducing atmosphere*. J. Nanopart. Res., 2009, vol. 11, pp. 2113–2124.
12. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Bykov A.I. *Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600° C*. J. Eur. Ceram. Soc., 2019, vol. 39, no 9, pp. 2930–2935. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021>
13. Farle M. *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*. Rep. Prog. Phys., 1998, vol. 61, no 7, pp. 755–826. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/7/001>
14. *Spektrometer EPR SE/X 2547*, Manual, Radiopan. 2016.
15. Kornienko O.A. *Vzaimodiia oksydiv tseriiu ta iterbiu pry 1100 °S*. Visnyk Dnipropetrovskoho universytetu. Seriya Khimiia, 2016, vol. 24, no 2, pp. 94–101. <https://doi.org/10.15421/081613> (in Ukrainian)
16. Sun C., Xue D. *Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, vol. 15, no 3–4, pp. 14414–14419.

УДК 543.554

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

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ МАНГАНУ У ФОРМІ 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, проведена оцінка механізму формування адсорбційних шарів у сорбційній колонці при вилученні комплексу мангану(II) з продуктом окиснення 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолу-1 аніонообмінником 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 8 см³/хв.; діаметр колонки – 10,0 мм; наважка сорбенту – 0,5 г; діаметр зерен іоніту – 0,43÷0,50 мм. Одержані данні в подальшому можуть бути використані для розробки тест-системи у варіанті індикаторної трубки, а також і кількісного визначення мангану у водах різних категорій за допомогою відповідних кольориметричних шкал.

Ключові слова: манган, кармоазін, сорбція, кінетика, динамічний режим.

Однією з важливих задач аналітичної хімії – є розробка нових високочутливих методів визначення біогенних елементів, які впливають на стан природних водойм. Сполуки Мангану потрапляють у водойми зі стічними водами марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості та з шахтними водами. Зрештою Манган активно включається у біогеохімічний колообіг за участю водних організмів, насамперед фітопланктону [1, 2].

Загальновідомо, що Манган, як важкий метал, є загрозливим для біоти через його гостру токсичність і здатність до акумуляції у водоймах до небезпечних рівнів. У процесі окиснення і адсорбції на завислих у воді органічних і неорганічних частинках Манган переходить у форми, які накопичуються у донних відкладах, зумовлюючи вторинне забруднення водойм, а вихід його з мулових шарів значно погіршує якість води та є загрозливим для питного водопостачання [2, 3]. Надмірне надходження сполук Мангану в організм людини і тварин спочатку може призвести до ураження центральної нервової системи, згодом – до порушення функціонування легеневої, серцево-судинної та гепатобіліарної систем.

Серед органічних реагентів (ОР), що здатні до взаємодії з іонами Мангану у відповідному ступені окиснення з утворенням забарвлених продуктів реакції, в основному використовуються такі: формальдоксим, 1-(2-піридилазо)-нафтол-2, 4-(2-піридилазо)-резорцин, діетилдітіокарбамінат натрію, дитизон, піридин, дифенілкарбазон та ін. [4]. Проте перераховані ОР, як і більшість інших ОР характеризуються малою селективністю, що потребує маскування або відокремлення заважаючих мікро- та мікроелементів та ускладнює визначення цільового іону металу. Особливий інтерес викликають реакції, які супроводжуються зміною

окисно-відновного потенціалу (**ОВП**) хімічної системи, у наслідок чого проходить взаємне окиснення-відновлення металу і ОР з утворенням стійкої комплексної сполуки (**КС**) [5, 6], а перевагою при використанні таких реакцій в аналізі є збільшення їх селективності. Уваги заслуговують органічні редокс-реагенти, одним із яких є 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін–**КАН**). Так, в роботах [5, 6] показано, що серед р- та d- полівалентних елементів з КАН здатні взаємодіяти такі редокс-пари як: Hg^{2+}/Hg_2^{2+} (0,907 В), SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-} (1,15 В), VO_4^-/VO^+ (1,26 В), CrO_4^{2-}/Cr^{3+} (1,33 В) та MnO_4^-/Mn^{2+} (1,51 В), що обумовлено величиною їх ОВП.

У роботах [5-7] вперше досліджено процес комплексоутворення Маргану(VII) з КАН. Показано, що у слабкокислому середовищі (рН 6) $Mn(VII)$ відновлюється до $Mn(II)$, а КАН деструктивно окислюється до двох самостійних нітрогеновмістних органічних сполук. Подальша стадія комплексоутворення протікає між іонами $Mn(II)$ і одним із продуктів окиснення молекули КАН з утворенням негативно зарядженої, забарвленої у цегляно-рожевий колір КС складу $Me:L = 1:1$ ($\lambda = 430$ нм, $pH_{\text{компл.}}$ 6, $\varepsilon = 9,5 \cdot 10^3$). Отриманий комплекс може бути рекомендований в якості аналітичної форми при розробці простих і зручних у використанні індикаторних трубок (ІТ), які працюють у динамічному режимі й заповнені твердим носієм (сорбентом). При цьому процеси сорбції-десорбції, які протікають в ІТ необхідно розглядати як багатостадійний гетерогенний процес, який включає ряд закономірностей масопереносу при обтіканні частинок сорбенту суцільною рідкою фазою розчину сорбату з врахуванням гідродинамічних умов [8-10], а найважливішими параметрами, які характеризують ефективність і фізико-хімічні особливості гетерогенних систем, що працюють в динамічному режимі сорбції, є термодинамічні й, в першу чергу, кінетичні [11, 12]. 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.

Таким чином, мета даної роботи полягає в оптимізації умов сорбційного вилучення Мангану у вигляді його комплексу з продуктом окиснення 4-сульфо-2(4'-сульфонафталіном-1'-азо)нафтолу-1 аніонообмінником АВ-17-8 у динамічному режимі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Приготування вихідного розчину КС проводили за методикою [7] наступним чином: в ряд мірних колб місткістю 100 см^3 послідовно вносили від 0,18 до $12,00 \text{ см}^3$ розчину $Mn(VII)$ концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, по 2 см^3 розчину КАН ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) та доводили об'єм до мітки бідистильованою водою з рН 6, ретельно перемішували отримані розчини. Світлопоглинання розчинів вимірювали через 10 хв на спектрофотометрі СФ-46 у скляній кюветі з товщиною оптичного шару $l = 2$ см при довжині хвилі 430 нм відносно розчину холостого досліді.

Динамічне сорбційне концентрування здійснювали за допомогою сильноосновного органополімерного аніонообмінника АВ-17-8 (СІ-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: 6 – 8 – 10; початкова концентрація ($c_{\text{поч}}$) комплексу на вході в сорбційну колонку від 0,2 мг/дм³ до 2 мг/дм³; маса наважки сорбенту (m_c) 0,5 г; об'ємна швидкість ($V_{\text{об}}$) пропускання розчину КС через сорбційну колонку від 4,0 до 10,0 см³/хв.

Отримані данні опрацьовували за допомогою наступних формул:

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

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

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

де A – 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, см³; $\tau_{\text{конт.}}$ – час контакту розчину КС з фазою сорбенту, хв.; $V_{\text{сорб.}}$ – об'єм сорбенту у колонці, см³; β – коефіцієнт масообміну, с⁻¹; dM – величина сорбції в кг за 1 с; Δc – середня рушійна сила процесу, кг/м³ ($\Delta c = c_{\text{поч}} - c_{\text{зал}}$); F – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м²; ε – пористість шару аніоніту; $V_{\text{об}}$ – об'ємна швидкість пропускання розчину крізь шар сорбенту, см³/хв.; τ – час при виході на плато, хв. ($\tau = V_{\text{р-ну}} \cdot V_{\text{об.}}$); H_c – висота шару сорбенту, м; S_k – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м²; $\Delta c \approx c_{\text{поч.}}$ – середня концентрація КС у сорбційній колонці, кг/м³.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як відомо [11, 12] побудова динамічних кривих сорбції дозволяє оцінити не тільки робочі характеристики сорбенту, але й одержати інформацію про специфіку утворення адсорбційних шарів на їхній поверхні. Із цією метою отримані вихідні криві сорбції КС аніонітом 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. Ділянки I та II свідчать про початковий етап формування моношару на поверхні сорбенту; ділянка III – про завершення формування моношару, що супроводжується утворенням 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 дисперсійними 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 більш

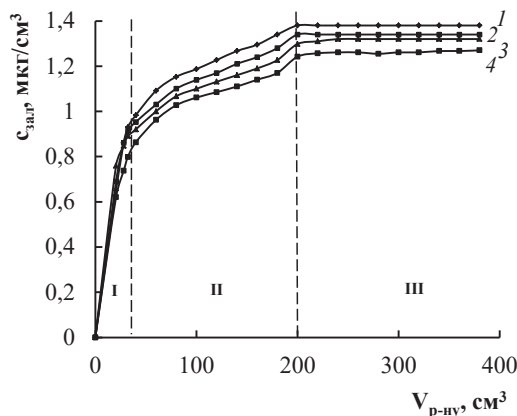


Рис. 1. Вихідні криві сорбції досліджуваного КС у фазі сорбенту АВ-17-8 ($C_{\text{поч. Mn(VII)}} = 2,0$ мкг/см³; $d_k = 10$ мм, $m_s = 0,5$ г; $d_s = 0,43 \div 0,50$ мм; $V_{\text{об}}$, см³/хв: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 8, 4 – 10).

Fig. 1. The initial sorption curves of studied complex by AV-17-8 surface ($C_{\text{init. Mn}} = 2.0$ mg/cm³; $d_k = 10$ mm, $m_s = 0.5$ g; $d_s = 0.43 \div 0.50$ mm; V_v , cm³/min: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 8, 4 – 10).

щільного адсорбційного шару (ділянка III) на гідрофобізованій поверхні, може бути пов'язано з частковою переорієнтацією молекул КС відносно поверхні сорбенту, що призводить до відкриття нових адсорбційних центрів, які були блоковані молекулами КС.

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

Таблиця

Числові значення коефіцієнту B досліджуваній системі

Table

The values of the coefficient B in the studied system

	Параметр системи					
	$V_{\text{об}}$, см ³ /хв				d_k , мм	d_s , мм
	4	6	8	10	4 – 6 – 8 – 10	0,15÷0,30; 0,30÷0,40; 0,40÷0,43; 0,43÷0,50
B , мг/(г·хв)	9,24	15,75	19,72	27,52	19,72	16,16

Як видно з таблиці, при формуванні адсорбційного шару вищеописаний процес переорієнтації КС відносно поверхні сорбенту, а отже й коефіцієнт швидкості процесу сорбції, збільшується зі зростанням $V_{\text{об}}$. Отже, максимальні значення коефіцієнту B спостерігаються при $V_{\text{об}} = 10$ см³/хв. До того ж коефіцієнт B залишається незмінним при варіюванні d_s і d_k . Останнє підтверджують графічні

залежності коефіцієнта масообміну (β , 1/с) від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту, які отримані при варіюванні $V_{об}$, d_3 та d_k (рис. 2). Враховуючи ідентичний характер кривих, отриманих при варіюванні d_3 та d_k , на рис. 2б наведено залежності, отримані при різних d_k .

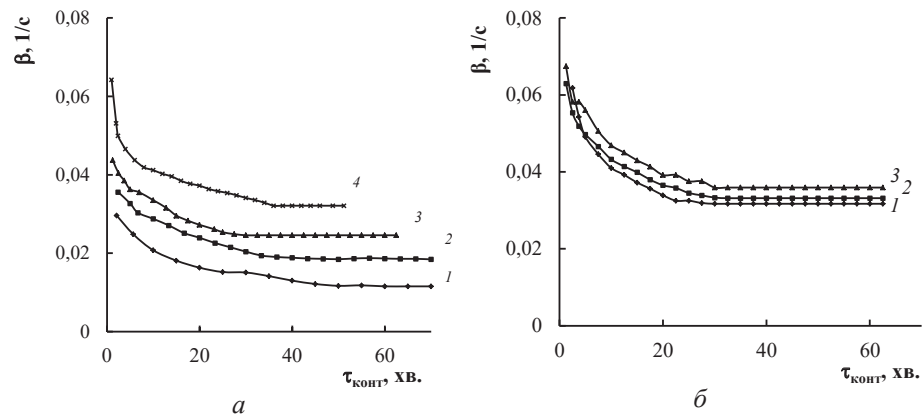


Рис. 2. Залежність коефіцієнта масообміну від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту (а – при варіюванні $V_{об}$, $\text{см}^3/\text{хв}$: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; б – при варіюванні d_k , мм: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10).

Fig. 2. The dependence of the mass transfer coefficient on the contact time of the sorbate solution with the sorbent phase (а – V_v , cm^3/min : 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; б – d_k , mm: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10).

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 сорбційних колонках з різними d_3 та d_k числові значення коефіцієнту масообміну змінюється майже однаково. На відміну від цього, при $V_{об}$ від $4 \text{ см}^3/\text{хв}$ до $8 \text{ см}^3/\text{хв}$ (криві 1-3 на рис. 2а) коефіцієнт β змінюється повільно протягом усього досліджуваного часового інтервалу. Необхідно зазначити, що при виборі оптимальних умов сорбційного вилучення речовин у динамічному режимі, обирають ті параметри, при яких найменш суттєво змінюється коефіцієнт масообміну протягом усього часу експерименту [8, 12]. Отже, для подальшого дослідження системи обрано $V_{об} = 8 \text{ см}^3/\text{хв}$.

На підставі отриманих експериментальних даних побудовано ізотеру сорбції досліджуваного КС аніоном АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 3).

За класифікацією Джайлса [13] отриману ізотеру можна віднести до Н-типу, що свідчить про високу спорідненість сорбату до поверхні сорбенту. Наявність на ізотері плато з подальшим збільшенням величини адсорбції (A), підтверджує вище наведені міркування щодо специфіки формування адсорбційних шарів при вилученні КС аніоном АВ-17-8 у динамічному режимі та повністю корелює з описаними вище процесами на відповідних ділянках вихідної кривої.

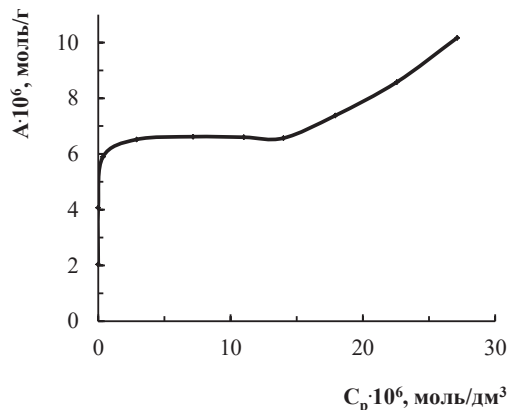


Рис. 3. Ізотерма сорбції досліджуваного КС аніонітом АВ-17-8 в динамічному режимі.

Fig. 3. The sorption isotherm of the studied complex by anion resin AV-17-8 in dynamic mode.

Таким чином, в результаті даної роботи досліджено особливості сорбційного вилучення Мангану(VII) у вигляді його комплексу з продуктом окиснення кармоазіну аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі. Показано, що при виборі оптимальних умов концентрування комплексу, можливий досить широкий діапазон геометричних параметрів сорбційної колонки та фракції іоніту. Визначено, що оптимальна об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку повинна бути 8 см³/хв., діаметр сорбційної колонки – 10,0 мм, наважка сорбенту – 0,5 г, діаметр зерен іоніту – 0,43÷0,50 мм. Результати проведених експериментів можна застосувати для розробки візуально-кольорометричної тест-методики визначення Мангану(VII) за допомогою індикаторних трубок, а також кількісного – з використанням методу спектроскопії дифузного відбиття.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: монограф. – Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006», 2011. – 296 с.
2. Романенко В.Д. Основы гидроэкологии: учебн. для студентов высших учебных заведений. – К.: Генеза, 2004. – 664 с.
3. Аристархова Е.О. Проблема підвищеного вмісту мангану у водоймах // Вісник аграрної науки. – 2016. – № 1. – С. 52-55.
4. Лаврухина А. К., Лукина Л. В. Аналитическая химия марганца. – М.: Химия, 1974. – 220 с.
5. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. Комплексообразование в редокс-системе марагнец(VII)-4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтол-1 // Методы и объекты химического анализа – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 172–178.
6. 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.
7. Єфімова І.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 – редокс-реагент для фотометричного визначення ряду іонів металів у вищих ступенях окиснення // Автореф. дис... канд. хім. наук. – ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. – Одеса, 2010. – 16 с.
8. Корольков Н.М., Михайлов Ю.А. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция. – Рига: Наука, 1976. – 246 с.

9. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
10. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
11. 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.
12. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 480 с.
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 18.07.2020

Е. М. Гузенко, Д. В. Снігур, А. Н. Чеботарев, Е. М. Жуковецкая, А. В. Демчук

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА В ФОРМЕ 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 марганца(VII) в виде комплекса с продуктом окисления 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-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 - 8 см³/мин; диаметр колонки - 10,0 мм; минимальная навеска сорбента - 0,5 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-спектро스코пического определения марганца в водах различных категорий с помощью соответствующих цветометрических шкал.

Ключевые слова: марганец, кармоазин, сорбция, кинетика, динамический режим.

E. M. Guzenko, D. V. Snigur, A. N. Chebotarev, E. M. Zhukovetska, A. V. Demchuk

Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

SORPTION OF MANGANESE AS A COMPLEX WITH CARMOISINE ON ANIONITE AV-17-8 IN DYNAMIC MODE

In current paper, the kinetic features of manganese adsorption from dilute aqueous solutions in a dynamic mode were 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 manganese(II)

in the form of its complex with 4-sulfo-2-(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 oxidation products 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 manganese(VII), 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 removal of the complex are established, namely: the volumetric rate of transmission of the sorbate through the sorption column is at least - 8 cm³/min; column diameter - 10.0 mm; the minimum weight of the sorbent is 0.5 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 Manganese in various categories of waters via corresponding colorimetric scales.

Keywords: manganese, sorption, oranopolymeric anion-exchangers, AV-17-8, carmoisine, dynamic mode.

REFERENCES

1. Zapol'skij A.K. *Ochistka vody koagulirovaniem* [Water purification by coagulation]. Kamenec-Podol'skij, ChP «Medobory-2006», 2011, 296 p. (in Russian)
2. Romanenko V.D. *Osnovy gidroekologii* [The bases of hydroecology]. Kyiv, Geneza, 2004, 664 p. (in Russian)
3. Aristarhova E.O. *Problema pidvishhenogo vmistu manganu u vodojmah*. Visnik agrarnoi nauki, 2016, no 1, pp. 52-55. (in Ukrainian)
4. Lavruhina A.K., Lukina L.V. *Analiticheskaja himija marganca* [Analytical chemistry of manganese]. Moscow, Khimia, 1974, 220 p. (in Russian)
5. Chebotarev A.N., Efimova I.S. *Kompleksoobrazovanie v redoks-sisteme maragnec(VII)-4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'-azo) naftol-1*. Methods and objects of chem. analysis, 2010, no 3, pp. 172-178. (in Russian)
6. 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>
7. Yefimova I.S. *4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'-azo)naftol-1 – redoks-reahent dlya fotometrychnoho vyznachennya ryadu ioniv metaliv u vyshchychk stupenyakh okysnennya*. Dis. kand. him. nauk [4-sulfo-2 (4'-sulfonaphthalene-1'-azo) naphthol-1-redox reagent for the photometric determination of a number of metal ions in higher oxidation stages. Dis. kand. him. nauk] FCI im. O.V. Bohats'koho NANU, Odessa, 2010, 16 p. (in Ukrainian)
8. Korol'kov N.M., Mihajlov Ju.A. *Massoobmennye processy himicheskoy tehnologii. Zhidkostnaja sorbcija* [Mass transfer processes of chemical technology. Liquid sorption.]. Riga, Nauka, 1976, 246 p. (in Russian)
9. Kogan V. B. *Teoreticheskie osnovy tipovyh processov himicheskoy tehnologii* [Theoretical foundations of typical processes of chemical technology]. Leningrad, Khimia, 1977, 592 p. (in Russian)
10. 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)
11. Venicianov E.V., Kovalev I.B., Cizin G.I. *Optimizacija dinamicheskogo sorbcionnogo koncentrirovaniya v analiticheskoy himii*. Teor. i pr. sorbc. processov. Mezhvuzovskij sb. nauch. trudov. Voronezh., Voronezhsk. gos. universitet., 1998, no 23, pp. 24. (in Russian)
12. Cizin G.I., Statkus M.A. *Sorbcionnoe koncentrirovaniye mikrokomponentov v dinamicheskikh usloviyah* [Sorption preconcentration of microcomponents in dynamic conditions]. Moscow, LENAND, 2016, 480 p. (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>

УДК 543.42:543.421/.422+543.423.3:57.088

**І. В. Говор, І. А. Федюняєва, О. М. Обухова, О. С. Колосова,
А. Л. Татарець**Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс »Інститут
монокристалів» НАН України», пр. Науки 60, м. Харків, 61072, Україна;
e-mail: altatarets@gmail.com**ЗАСТОСУВАННЯ СТИРИЛОВОГО ТА СКВАРАЙНОВОГО
БАРВНИКІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНФОРМАЦІЙНИХ
ЗМІН У МОЛЕКУЛАХ ПРОТЕЇНІВ**

Досліджено спектральні властивості та FRET між двома барвниками, що мають поглинання у різних областях спектру, та оцінено можливість використання такої FRET-пари для визначення конформаційних змін у протеїнах. У якості донора використовували стиріловий барвник (St), який поглинає в блакитній області спектру, а в якості акцептору — довгохвильовий скварайн (Sq). Властивості St та Sq досліджено в полярному (фосфатний буфер), неполярному (хлороформ) середовищах та при нековалентному зв'язуванні з альбумінами BSA та HSA, а також вивчено вплив змін конформації цих протеїнів на спектральні властивості барвників та ефективність переносу енергії. Виявлено, що полярність середовища по-різному впливає на флуоресцентні властивості досліджених барвників: стиріловий барвник має позитивний сольватохромізм, а скварайн — негативний, але обидва барвники проявляють негативний сольватохромізм, а їх квантові виходи флуоресценції різко зростають у менш полярному оточенні. Незважаючи на спектральні відмінності комплексів St з різними альбумінами, їх квантові виходи співпадають, а у випадку скварайну квантовий вихід для Sq-HSA майже у 2 рази вищий за Sq-BSA. При зміні конформації протеїнів барвники переходять до водної фази, внаслідок чого інтенсивність їх флуоресценції знижується майже до рівня флуоресценції вільного барвника у фосфатному буфері. В спектрах флуоресценції комплексів альбумінів з обома барвниками одночасно присутні дві смуги, що відповідають донору та акцептору. Встановлено, що ефективність переносу енергії між барвниками для HSA змінюється в 11.5 рази, а для BSA лише в 2.1 рази, тобто, за допомогою пари барвників St-Sq можлива реєстрація зміни конформації протеїнів, однак ефективність FRET між барвниками залежить від властивостей протеїну, що досліджується.

Ключові слова: FRET, стиріловий барвник, скварайновий барвник, альбуміни, зміни конформації.

Методи флуоресцентної спектроскопії з використанням лазерів у якості джерела збуджуючого світла [1, 2], широко застосовують у медико-біологічних дослідженнях та клінічній діагностиці. Найбільш розповсюдженими у таких флуоресцентних приладах є блакитні лазери з фіксованою довжиною хвилі збуджуючого світла 476 або 488 нм, що потребує використання барвників з поглинанням на відповідних довжинах хвиль.

Раніше ми вивчили вплив конформаційних змін бичачого сироваткового альбуміну (BSA) на ферстеровській резонансний перенос енергії (FRET) між чутливими до мікрооточення барвниками [3, 4]. Нами були досліджені скварайни, довгохвильові барвники, флуоресценція яких збуджується червоними лазерами, які є менш розповсюдженими, ніж блакитні [5]. Через це ми дослідили FRET між барвниками, що мають поглинання у різних областях спектру для оцінки можли-

вості використання такої FRET-пари для визначення конформаційних змін у протеїнах. У якості донора використовували стириловий барвник (**St**), який поглинає в блакитній області спектру, а в якості акцептору – довгохвильовий сквараїн (**Sq**) (рис. 1).

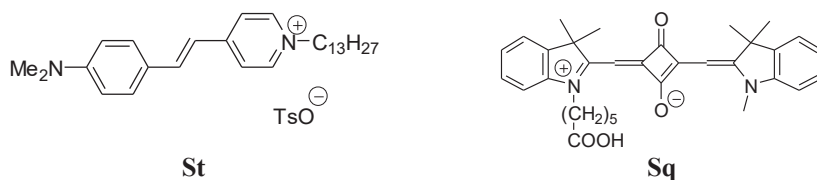


Рис. 1. Молекулярна будова стирилового (**St**) та сквараїнового (**Sq**) барвників

Fig. 1. Molecular structure of styryl (**St**) and squaraine (**Sq**) dyes

В цій роботі ми досліджуємо властивості **St** та **Sq** у фосфатному буфері (PB), хлороформі та при нековалентному зв'язуванні з альбумінами BSA та HSA (сироватковий альбумін людини), а також вплив змін конформації протеїнів на спектральні властивості барвників і ефективність переносу енергії. Конформаційні зміни в протеїнах, як і в роботах [6, 7], ініціювали додаванням сечовини в концентраціях до 7 М.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Барвники **St** і **Sq** синтезовано за методиками [8, 9]. Протеїни BSA та HSA отримано з Sigma. Спочатку готували концентровані розчини барвників з концентрацією 1.5×10^{-4} М у ДМФА та розчини протеїнів з концентрацією 1.5×10^{-4} М у 10 мМ фосфатному буфері з pH 7.4 (PB). Для одержання комплексів до 3 мл розчинника (PB або розчин сечовини у PB) додавали по 20 мкл аліквоти концентрованих розчинів протеїну та барвників. Усі вимірювання проводили при концентрації барвників і протеїнів 1 мкМ.

Спектральні вимірювання проводили за кімнатної температури на спектрофотометрі PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis і спектрофлуориметрі Varian Cary Eclipse у стандартних 1 см кварцових кюветах. Усі експериментальні спектри флуоресценції виправляли математично з урахуванням спектральної чутливості спектрофлуориметру, а при визначенні FRET спектри флуоресценції також коригувались на ефект внутрішнього фільтра [10].

Ефективність переносу енергії (E_{FRET}) розраховували за формулою 1 [10]:

$$E_{\text{FRET}} = [1 - (I_{\text{DA}} / I_{\text{D}})] \times 100\%, \quad (1)$$

де I_{D} — інтенсивність флуоресценції донора (**St**) в максимумі у відсутності акцептора (**Sq**), I_{DA} — інтенсивність флуоресценції донора (**St**) у присутності акцептора (**Sq**) у максимумі смуги флуоресценції донора.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектральні характеристики барвників наведено у таблиці 1. Внаслідок сильної донорно-акцепторної взаємодії між електронодонорними та електроноакцепторними фрагментами барвників, обидві сполуки є чутливими до полярності оточення та змінюють свої спектральні властивості в залежності від полярності середовища. У водному розчині барвники майже не флуоресціюють (табл. 1), проте в менш полярному оточенні (хлороформ або водний розчин протеїну) їх квантові виходи зростають. Гасіння флуоресценції полярних молекул у полярних розчинниках, до яких відносяться водні розчини, є добре відомим фактом [11].

При переході від водного розчину до хлороформу спектри поглинання **St** та **Sq** зсуваються у довгохвильову частину спектру, відповідно, на 32 нм та 12 нм, тобто барвники проявляють негативний сольватохромізм. При цьому зміни у флуоресценції барвників є протилежно направлені, при зменшенні полярності середовища максимуми **Sq** зсуваються у довгохвильову область спектру, а **St**, навпаки, у короткохвильову (табл. 1). Таким чином, стириловий барвник має позитивний сольватофлуорохромізм, а сквараїн – негативний.

Таблиця 1
Спектральні характеристики барвників **St** і **Sq** у фосфатному буфері (PB),
хлороформі та у комплексах з протеїнами

Table 1

Spectral characteristics of **St** and **Sq** dyes in phosphate buffer (PB),
chloroform and in complexes with proteins

Барвник	Середовище	Максимум поглинання, нм	Максимум флуоресценції, нм	Квантовий вихід, %
St	PB	456	615	0.6
	хлороформ	488	585	6.7
	BSA	474	598	13.0
	HSA	486	601	13.0
Sq	PB	622	632	1.7
	хлороформ	634	644	25.0
	BSA	642	655	26.0
	HSA	637	649	48.0

Негативний сольватохромізм проявляється також при утворенні протеїнових комплексів, оскільки барвник розташовується у неполярних ділянках протеїну, так званих, “гідрофобних кишнях” [12, 13]. Незважаючи на досить близьку амінокислотну послідовність та третинну структуру сироваткових альбумінів [14], BSA та HSA відрізняються за гідрофільно-гідрофобними властивостями [15, 16], через що спектральні характеристики барвників залежать від протеїну, з яким вони утворюють комплекс. Відносно вільного барвника у PB, максимуми поглинання комплексів **St** мають батохромний зсув на 18 нм та 30 нм, відповідно, для

BSA та HSA. Максимуми флуоресценції при цьому зсуваються у короткохвильову частину спектру на 17 нм для BSA та 14 нм для HSA. Незважаючи на спектральні відмінності комплексів **St**-BSA та **St**-HSA, їх квантові виходи співпадають та становлять 13%.

На відміну від стирилового барвника, для скварайну зниження полярності оточення барвника у гідрофобних кишнях протеїнів приводить до довгохвильових зсувів максимумів як поглинання, так і флуоресценції комплексів **Sq**-BSA та **Sq**-HSA. Окрім спектральних максимумів комплекси відрізняються і за квантовим виходом, який для **Sq**-HSA у 1.8 рази вищий за **Sq**-BSA (табл. 1).

У розчинах сечовини з концентрацією від 0 М до 7 М відбувається розгортання третинної структури протеїнів, яке збільшується зі зростанням кількості сечовини [17, 18]. Збільшення ступеня денатурації протеїнів проявляється у поступовому зменшенні упорядкованості їх компактної структури [7, 19] та зростанні рівня гідратації неполярних областей протеїнів [20, 21] з подальшим їх руйнуванням. З цієї причини барвник не має відповідних умов для знаходження у гідрофобних кишнях протеїну та стає доступним до впливу розчинника (води), що відображається у зміні положення та інтенсивності смуг поглинання і випромінювання (рис. 2).

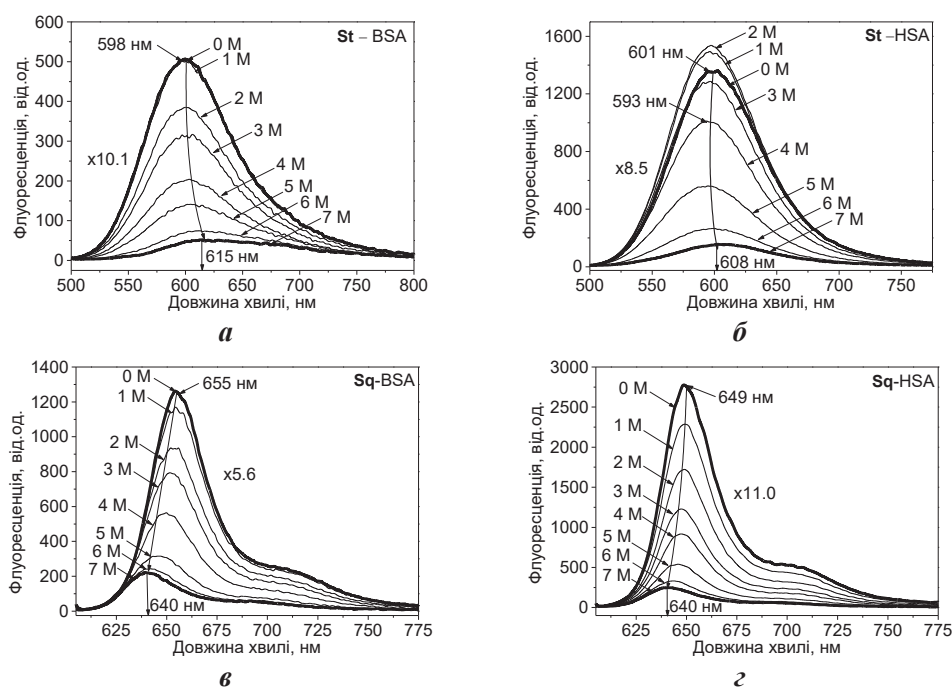


Рис. 2 Спектри флуоресценції комплексів **St**-BSA (а), **St**-HSA (б), **Sq**-BSA (в) та **Sq**-HSA (г) у розчинах сечовини ($c_{\text{сечовини}} = 0-7$ М)

Fig. 2. Fluorescence spectra of **St**-BSA (a), **St**-HSA (b), **Sq**-BSA (c) and **Sq**-HSA (d) complexes in urea solutions ($c_{\text{urea}} = 0-7$ M)

У відсутності сечовини ($c_{\text{сечовини}} = 0$ М) максимум флуоресценції комплексу **St-BSA** становить 598 нм (рис. 2а). При додаванні сечовини максимум флуоресценції комплексу зсувається у довгохвильову область спектру та при $c_{\text{сечовини}} = 7$ М сягає значення 615 нм, що дорівнює випромінюванню вільного барвника у РВ. Таким чином, при розгортанні **BSA St** повністю переходить до водної фази, внаслідок чого інтенсивність його флуоресценції знижується в 10.1 рази.

Більш складний характер змін мають спектри випромінювання комплексів **St** з **HSA** (рис. 2б). При $c_{\text{сечовини}} = 0$ М максимум комплексу становить 601 нм, а додавання сечовини в кількості 1–2 М приводить до незначного зростання інтенсивності флуоресценції без зміни положення максимуму. Поступове збільшення концентрації сечовини до 5 М знижує інтенсивність випромінювання комплексу та зсуває максимум до 593 нм. В подальшому (при $c_{\text{сечовини}} > 5$ М) відбувається зворотній зсув спектрів у довгохвильову область до 608 нм. Такі складні зміни спектрів флуоресценції комплексів відбуваються внаслідок змін мікрооточення **St** при розгортанні молекул протеїну. При малих концентраціях сечовини розпушення щільної упаковки протеїну дає можливість барвнику глибше проникнути у молекулу **HSA**, що підвищує інтенсивність флуоресценції та зсуває максимуми у короткохвильову область. При значних концентраціях сечовини, коли протеїн денатурує, його гідрофобні області стають доступними для розчинника, що збільшує полярність оточення барвника і, як наслідок, смуги флуоресценції комплексів зсуваються у довгохвильову область, а їх інтенсивність зменшується у 8.5 разів у порівнянні з флуоресценцією **St-HSA** у РВ.

Для скваряїну збільшення полярності оточення, внаслідок розгортання протеїнів при додаванні сечовини, призводить до короткохвильового зсуву спектрів флуоресценції та зменшенню інтенсивності в 5.6 разів для **BSA** та 11.0 разів для **HSA** (рис. 2. в, г).

В спектрах флуоресценції подвійних комплексів **St-BSA-Sq** та **St-HSA-Sq** присутні дві смуги, що відповідають донору та акцептору, співвідношення інтенсивностей цих смуг змінюється зі зміною конформації протеїнів (рис. 3).

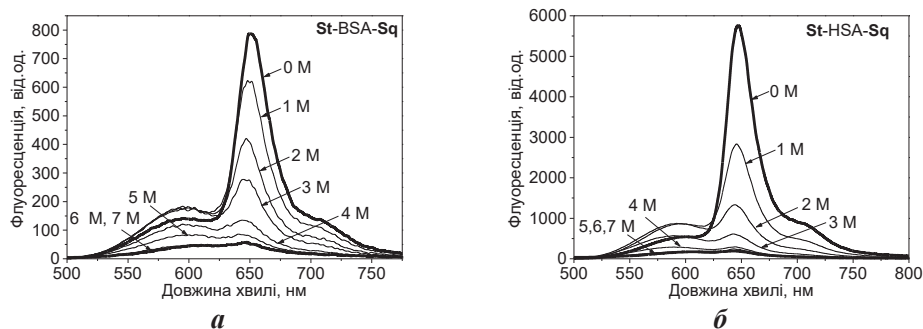


Рис. 3. Спектри флуоресценції подвійних комплексів **St-BSA-Sq** (а) та **St-HSA-Sq** (б) у розчинах сечовини ($c_{\text{сечовини}} = 0-7$ М)

Fig. 3. Fluorescence spectra of **St-BSA-Sq** (a) and **St-HSA-Sq** (b) double complexes in urea solutions (urea= 0-7 M)

Зі збільшенням ступеню розгортання молекул протеїнів інтенсивність смуги акцептора поступово зменшується, а протилежний ефект сольватофлуорохромізму барвників, стає причиною складної зміни інтенсивності смуги донора. У присутності 1–3 М сечовини інтенсивність смуги флуоресценції **St** спочатку зростає, відносно спектру у РВ, а потім зменшується при подальшому збільшенні концентрації сечовини.

Використовуючи спектри **St**-BSA, **St**-HSA та подвійних комплексів, ми розраховували значення ефективності переносу енергії між **St** та **Sq** при різних концентраціях сечовини, які відповідають поступовим змінам конформацій протеїнів (рис. 4).

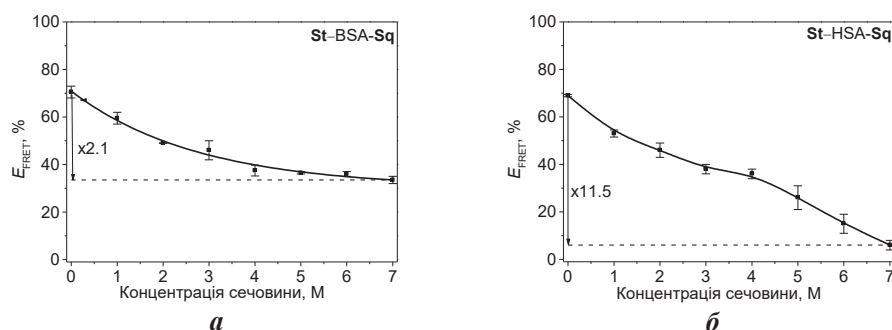


Рис. 4. Залежність ефективності переносу енергії (E_{FRET}) в подвійних комплексах **St**-BSA-**Sq** (а) та **St**-HSA-**Sq** (б) від концентрації сечовини

Fig. 4. Energy transfer efficiency (E_{FRET}) vs. urea concentration in **St**-BSA-**Sq** (a) and **St**-HSA-**Sq** (b) double complexes

Виявилось, що пара барвників стирил–скварайн у різному ступені чутлива до розгортання структури цих альбумінів. Ефективність переносу для HSA змінюється в 11.5 рази, а для BSA лише в 2.1 рази. Таким чином, за допомогою пари барвників **St**–**Sq** є можливою реєстрація зміни конформації протеїнів, однак ефективність FRET між барвниками залежить від властивостей протеїну, що досліджується.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлено, що полярність середовища різним чином впливає на флуоресцентні властивості барвників: стириловий барвник (**St**) має позитивний сольватофлуорохромізм, а скварайн (**Sq**) – негативний. В той самий час, обидва барвники проявляють негативний сольватохромізм, а їх квантові виходи різко зростають у менш полярному оточенні (хлороформ або комплекс з протеїном). Незважаючи на спектральні відмінності комплексів **St**-BSA та **St**-HSA, їх квантові виходи співпадають, а у випадку скварайну квантовий вихід для **Sq**-HSA майже у 2 рази вищий за **Sq**-BSA. При зміні конформа-

ції протеїнів (розгортанні) барвники переходять до водної фази, внаслідок чого інтенсивність їх флуоресценції знижується майже до рівня флуоресценції вільного барвника у РВ. В спектрах флуоресценції подвійних комплексів **St-BSA-Sq** та **St-HSA-Sq** присутні дві смуги, що відповідають донору та акцептору, а пара барвників пектр–скварайн у різному ступені чутлива до розгортання структури цих альбумінів: ефективність переносу для HSA змінюється в 11.5 рази, а для BSA лише у 2.1 рази. Тобто за допомогою пари **St-Sq** є можливою реєстрація змін конформації протеїнів, однак ефективність використання цієї пари залежить від властивостей протеїну, що досліджується.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sanchez-Rico C., Voith von Voithenberg L., Warner L., Lamb C.D. and Sattler M. Effects of fluorophore attachment on protein conformation and dynamics studied by spFRET and NMR // Chem. – 2017. – Vol. 23, N 57. – P. 14267–14277. <https://doi.org/10.1002/chem.201702423>
2. Komatsu N., Terai K., Imanishi A., Kamioka Y., Sumiyama K., Jin T., Okada Y., Nagai T., Matsuda M. A platform of BRET-FRET hybrid biosensors for optogenetics, chemical screening, and in vivo imaging // Sci. Rep. – 2018. – Vol. 8. – 8984. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27174-x>
3. Govor I.V., Tatarets A.L., Obukhova O.M., Terpetschnig E.A., Gellerman G., Patsenker L.D. Tracing the conformational changes in BSA using FRET with environmentally-sensitive squaraine probes // Methods Appl. Fluoresc. – 2016. – Vol. 4, N 2. – 024007. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/4/2/024007>
4. Говор І.В., Обухова О.М., Татарець А.Л., Колосова О.С., Паценкер Л.Д. Вплив конформаційних змін у молекулі альбуміну (BSA) на спектральні властивості скварайнового та диціанометилена-скварайнового барвників // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 67-79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140802](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140802)
5. Sanderson M.J., Smith I., Parker I., Bootman M.D. Fluorescence Microscopy // Cold Spring Harbor Protocols. – 2014. – Vol. 10. – P. 1042-1065. <https://doi.org/10.1101/pdb.top071795>
6. Brennan J.M., Hollingshead S.E., Wilker J.J., Liu J.C. Critical factors for the bulk adhesion of engineered elastomeric proteins // R. Soc. Open. Sci. – 2018. – Vol. 5. – 171225. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.c.4079948>
7. Das A., Mukhopadhyay Ch. Urea-Mediated Protein Denaturation: A Consensus View // J. Phys. Chem. B – 2009. – Vol. 113. – P. 12816–12824. <https://doi.org/10.1021/jp906350s>
8. Dubur G.Y., Dobretsov G.E., Deme A.K., Dubure R.R., Lapshin E.N., Spirin M.M. Fluorescent probes based on styrylpyridinium derivatives: optical properties and membrane binding // J. Biochem. Biophys. Methods. – 1984. – Vol. 10. – P. 123-134. [https://doi.org/10.1016/0165-022x\(84\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0165-022x(84)90032-0)
9. Volkova K.D., Kovalska V.B., Tatarets A.L., Patsenker L.D., Kryvorotenko D.V., Yarmoluk S.M. Spectroscopic study of squaraines as protein-sensitive fluorescent dyes // Dyes and Pigments. – 2007. – Vol. 72, N 3. – P. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.09.007>
10. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. – 3rd ed., Springer, 2006. – 960 p.
11. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. Cyanines during the 1990s: A Review // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, N. 6. – P. 1973–2012. <https://doi.org/10.1021/cr990402t>
12. Chang-Ying Y., Yi L., Dan Zh., Jun-Cheng Z., Jie D. Luminescence of aniline blue in hydrophobic cavity of BSA // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2007. – Vol. 188. – P. 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.017>
13. Xing P., Niu Y., Mu R., Wang Z., Xie D., Li H., Dong L., Wang C. A pocket-escaping design to prevent the common interference with near-infrared fluorescent probes in vivo // Nature Commun. – 2020. – Vol. 10. – 1573. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15323-8>
14. Gelamo E.L., Tabak M. Spectroscopic studies on the interaction of bovine (BSA) and human (HSA) serum albumins with ionic surfactants // Spectrochim. Acta Part A. – 2000. – Vol. 56. – P. 2255–2271. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00313-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00313-9)
15. Akdogan Y., Reichenwallner J., Hinderberger D. Evidence for Water-Tuned Structural Differences in Proteins: An Approach Emphasizing Variations in Local Hydrophilicity // PloS ONE. – 2012. – Vol. 7, Iss. 9. – e45681. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0045681>
16. Mukherjee S.K., Gautam S., Biswas S., Kundu J., Chowdhury P.K. Do Macromolecular Crowding Agents Exert Only an Excluded Volume Effect? A Protein Solvation Study // J. Phys. Chem. B. – 2015. – Vol. 119. – P. 14145–14156. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09446>

17. Kumaran R., Ramamurthy P. Denaturation Mechanism of BSA by Urea Derivatives: Evidence for Hydrogen-Bonding Mode from Fluorescence Tools // J. Fluoresc. – 2011. – Vol. 217. – P. 1499–1508. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-0836-0>
18. Bennion B.J., Daggett V. The molecular basis for the chemical denaturation of proteins by urea // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2003. – Vol. 100, N 9. – 5142–5147. <https://doi.org/10.1073/pnas.0930122100>
19. Boeris V., Farruggia B., Romanini D., Picó G. How flexible polymers interact with proteins and its relationship with the protein separation method by protein–polymer complex formation // Protein J. – 2009. – Vol. 28, N 5. – P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s10930-009-9188-x>
20. Itri R., Caetano W., Barbosa L.R.S., Baptista M.S. Effect of Urea on Bovine Serum Albumin in Aqueous and Reverse Micelle Environments Investigated by Small Angle X-Ray Scattering, Fluorescence and Circular Dichroism // Brazilian J. Phys. – 2004. – Vol. 34, N 1. – P. 58–63. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332004000100009>
21. Zhang T., Li D. Influences of urea and pH on the interaction of cinchonidine with bovine serum albumin by steady state fluorescence spectroscopy // Spectrochim. Acta Part A. – 2013. – Vol. 112. – P. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.032>

Стаття надійшла до редакції 03.08.2020

**И. В. Говор, И. А. Федюняева, Е. Н. Обухова, О. С. Колосова,
А. Л. Татарец**

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины», пр. Науки 60, г. Харьков,
61072, Украина; e-mail: altatarets@gmail.com

ПРИМЕНЕНИЕ СТИРИЛОВОГО И СКВАРАИНОВОГО КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МОЛЕКУЛАХ ПРОТЕИНОВ

В результате исследований спектральных свойств стирилового (**St**) и сквараинового (**Sq**) красителей в полярном, неполярном растворителях и при нековалентном связывании с альбуминами БСА и ЧСА обнаружено, что полярность среды влияет на флуоресцентные свойства красителей по-разному: стироловый краситель имеет положительный сольватфлуорохромизм, а сквараин – отрицательный. Оба красителя проявляют отрицательный сольватохромизм, а их квантовые выходы флуоресценции существенно увеличиваются с уменьшением полярности среды. Несмотря на спектральные различия комплексов **St**-BSA и **St**-HSA, их квантовые выходы одинаковы, а в случае сквараина квантовый выход для **Sq**-HSA почти в 2 раза выше, чем для **Sq**-BSA. При изменении конформации белка, инициированных мочевиной, красители переходят в водную среду, в результате чего интенсивность их флуоресценции снижается почти до уровня флуоресценции свободного красителя в фосфатном буфере. В спектрах флуоресценции двойных комплексов **St**-BSA-**Sq** и **St**-HSA-**Sq** присутствуют две полосы, соответствующие донору и акцептору, соотношение интенсивностей которых изменяется с увеличением степени разворачивания протеинов. При этом пара **St** и **Sq** по-разному чувствительна к конформационным изменениям. Эффективность переноса энергии между красителями в случае HSA изменяется в 11.5 раз, а для BSA только в 2.1 раза. Таким образом, пара **St**-**Sq** обладает способностью регистрировать изменения конформации белков, но эффективность применения этой пары зависит от свойств исследуемого белка.

Ключевые слова: FRET, стироловый краситель, сквараиновый краситель, альбумины, конформационные изменения.

**I. V. Govor, I. A. Fedyunyayeva, O. M. Obukhova, O. S. Kolosova,
A. L. Tatarsky**

State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of the
National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., Kharkiv, 61072, Ukraine;
e-mail: altatarsky@gmail.com

THE APPLICATION OF STYRYL AND SQUARINE DYES FOR DETERMINATION OF CONFORMATION CHANGES IN PROTEIN MOLECULES

It is known, that the application of Förster Resonance Energy Transfer (FRET) between two dyes absorbing in different spectrum regions allows shifting of the excitation wavelength into the blue region. We investigated spectral properties and FRET between styryl (St) and squaraine (Sq) dyes to evaluate the possibility of using such FRET-pair to determine conformational changes in proteins. Spectral properties of St and Sq in polar (phosphate buffer), nonpolar (chloroform) solvents and in non-covalent complexes with BSA (bovine serum albumin) and HSA (human serum albumin) were studied. The effect of changes in protein conformation induced by urea solutions of various concentrations on the spectral properties of dyes and energy transfer efficiency was also studied. It was found that the polarity of the medium affects the fluorescent properties of dyes in different ways: styryl dye has a positive solvatochromism, while the squaraine dye has the negative one. Both dyes show negative solvatochromism, and their quantum yields substantially increase in a less polar environment. Despite the spectral differences of the St-BSA and St-HSA complexes, their quantum yields are the same, and in case of squaraine dye the quantum yield for Sq-HSA is almost twice higher than for Sq-BSA. When the conformation of protein changes, the dyes go into the aqueous phase, as a result the intensity of their fluorescence decreases almost to the level of fluorescence of the free dye in phosphate buffer. There are two bands corresponding to the donor and acceptor in the fluorescence spectra of the double complexes St-BSA-Sq and St-HSA-Sq. The pair of styryl-squaraine dyes is differently sensitive to the conformation changes in these albumins caused by urea: the FRET efficiency for HSA changes by 11.5 times, while for BSA only by 2.1 times. Thus, the St-Sq pair has the ability to detect a change in the conformation of proteins, but the efficiency of the pair depends on the properties of the protein under study.

Keywords: FRET, Styryl dye, Squaraine dye, Albumins, Conformational changes.

REFERENCES

1. Sanchez-Rico C., Voith von Voithenberg L., Warner L., Lamb C.D., Sattler M. *Effects of fluorophore attachment on protein conformation and dynamics studied by spFRET and NMR*. Chem., 2017, vol. 23, no 57, pp. 14267–14277. <https://doi.org/10.1002/chem.201702423>
2. Komatsu N., Terai K., Imanishi A., Kamioka Y., Sumiyama K., Jin T., Okada Y., Nagai T., Matsuda M. *A platform of BRET-FRET hybrid biosensors for optogenetics, chemical screening, and in vivo imaging*. Sci. Rep., 2018, vol. 8, 8984. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27174-x>
3. Govor I.V., Tatarsky A.L., Obukhova O.M., Terpetschnig E.A., Gellerman G., Patsenker L.D. *Tracing the conformational changes in BSA using FRET with environmentally-sensitive squaraine probes*. Methods. Appl. Fluoresc., 2016, vol. 4, no 2, 024007. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/4/2/024007>
4. Govor I.V., Obukhova O.M., Tatarsky A.L., Kolosova O. S., Patsenker L.D. *Vplyv konformacijnih zmin u molekuli al'buminu (BSA) na spektral'ni vlastivosti skvaraïnovogo ta dicianometilen-skvaraïnovogo barvnikiv*. [The impact of conformational changes in albumin molecule (BSA) on the spectral properties of squaraine and dicyanomethylene squaraine dyes]. Visn. Odes. nac. univ. Him., vol. 23, no 3, pp. 67-79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140802](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140802) (in Ukrainian)
5. Sanderson M. J., Smith I., Parker I., Bootman M. D. *Fluorescence Microscopy*. Cold Spring Harbor Protocols, 2014, vol. 10, pp. 1042-1065. <https://doi.org/10.1101/pdb.top071795>
6. Brennan J.M., Hollingshead S.E., Wilker J.J., Liu J.C. *Critical factors for the bulk adhesion of engineered elastomeric proteins*. R. Soc. Open. Sci., 2018, vol. 5, 171225. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.c.4079948>

7. Das A., Mukhopadhyay Ch. *Urea-Mediated Protein Denaturation: A Consensus View*. J. Phys. Chem. B, 2009, vol. 113, pp. 12816–12824. <https://doi.org/10.1021/jp906350s>
8. Dubur G. Y., Dobretsov G. E., Deme A. K., Dubure R. R., Lapshin E. N., Spirin M. M. *Fluorescent probes based on styrylpyridinium derivatives: optical properties and membrane binding*. J. Biochem. Biophys. Methods., 1984, vol. 10, pp. 123–134. [https://doi.org/10.1016/0165-022x\(84\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0165-022x(84)90032-0)
9. Volkova K.D., Kovalska V.B., Tatarets A.L., Patsenker L.D., Kryvorotenko D.V., Yarmoluk S.M. *Spectroscopic study of squaraines as protein-sensitive fluorescent dyes*. Dyes and Pigments, 2007, vol. 72, no 3, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.09.007>
10. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. – 3rd ed., Springer, 2006, 960 p.
11. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. *Cyanines during the 1990s: A Review*. Chem. Rev, 2000, vol. 100, no 6, pp. 1973–2012. <https://doi.org/10.1021/cr990402t>
12. Chang-Ying Y., Yi L., Dan Zh., Jun-Cheng Z., Jie D. *Luminescence of aniline blue in hydrophobic cavity of BSA*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2007, vol. 188, pp. 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.017>
13. Xing P., Niu Y., Mu R., Wang Z., Xie D., Li H., Dong L., Wang C. *A pocket-escaping design to prevent the common interference with near-infrared fluorescent probes in vivo*. Nature Commun., 2020, vol. 10, 1573. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15323-8>
14. Gelamo E.L., Tabak M. *Spectroscopic studies on the interaction of bovine (BSA) and human (HSA) serum albumins with ionic surfactants*. Spectrochim. Acta Part A, 2000, vol. 56, pp. 2255–2271. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00313-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00313-9)
15. Akdogan Y., Reichenwallner J., Hinderberger D. *Evidence for Water-Tuned Structural Differences in Proteins: An Approach Emphasizing Variations in Local Hydrophilicity*. PLoS ONE, 2012, vol. 7, no 9, e45681. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0045681>
16. Mukherjee S. K., Gautam S., Biswas S., Kundu J., and Chowdhury P. K. *Do Macromolecular Crowding Agents Exert Only an Excluded Volume Effect? A Protein Solvation Study*. J. Phys. Chem. B, 2015, vol. 119, pp. 14145–14156. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09446>
17. Kumaran R., Ramamurthy P. *Denaturation Mechanism of BSA by Urea Derivatives: Evidence for Hydrogen-Bonding Mode from Fluorescence Tools*. J. Fluoresc., 2011, vol. 217, pp. 1499–1508. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-0836-0>
18. Bennion B.J., Daggett V. *The molecular basis for the chemical denaturation of proteins by urea*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2003, vol. 100, no 9, pp. 5142–5147. <https://doi.org/10.1073/pnas.0930122100>
19. Boeris V., Farruggia B., Romanini D., Picó G. *How flexible polymers interact with proteins and its relationship with the protein separation method by protein–polymer complex formation*. Protein J., 2009, vol. 28, no 5, pp. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s10930-009-9188-x>
20. Itri R., Caetano W., Barbosa L.R.S., Baptista M.S. *Effect of Urea on Bovine Serum Albumin in Aqueous and Reverse Micelle Environments Investigated by Small Angle X-Ray Scattering, Fluorescence and Circular Dichroism*. Brazilian J. Phys., 2004, vol. 34, no 1, pp. 58–63. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332004000100009>
21. Zhang T., Li D. *Influences of urea and pH on the interaction of cinchonidine with bovine serum albumin by steady state fluorescence spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part A, 2013, vol. 112, pp. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.032>

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 РУКОПISУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Текст статті і список літератури.

9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

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

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

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

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

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

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; 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 підписуваних підписів.

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

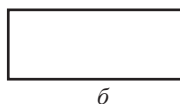
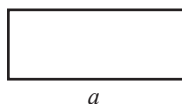


Рис. Підпис рисунку.

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, МКІ 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: *Friktsionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. (in Russian).

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

Grigor'ev 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 англійськомовний блок інформації про статтю, який завантажується на англійськомовний 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).

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 28.09.2020 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 9,63. Тираж 100 прим. Зам. № 2155.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідцтво 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