

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 1(73) 2020

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 № 6 від 25 лютого 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

Е. В. Афанасенко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМО- Й ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV) З ЯБЛУЧНОЮ КИСЛОТОЮ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ.....	6
В. Ф. Зінченко, В. П. Антонович, В. В. Менчук ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛІВ З ЇХНЬОЮ ЗДАТНІСТЮ ДО УТВОРЕННЯ АКВА (АМІН) КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК	14
Н. Н. Блашко, Л. Д. Гулай, О. В. Марчук, И. Д. Олексюк СИСТЕМА $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$	24
О. С. Климович, І. А. Івашенко, І. Д. Олексюк, О. Ф. Змій ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$	31
В. С. Козак, І. А. Івашенко, І. Д. Олексюк ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$	43
О. В. Шевченко, К. В. Буренкова ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІСТИРОЛУ МОДИФІКОВАНОГО КОБАЛЬТ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДІОНАТОМ	54
Г. І. Дума, К. Д. Сазонов, Л. С. Ляхов, С. В. Топоров, С. А. Ляхов 6- ТА 7-АМІНОМЕТИЛ-11Н-ІНДЕНО[1,2-β]ХІНОКСАЛІН-11-ОНИ – СИНТЕЗ, АФІНІТЕТ ДО ДНК ТА ТОКСИЧНІСТЬ.....	65
Р. Є. Хома, А. А.-А. Еннан, С. В. Водзінський, О. М. Чеботарьов, Л. Т. Осадчий ГІДРОЛІЗ І ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАМАТУ МЕТИЛАМОНІЮ	76
Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов ВИКОРИСТАННЯ ПІДХОДІВ КОЛЬОРОМЕТРІЇ В ДОСЛІДЖЕННІ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ У РОЗЧИНАХ БАРВНИКІВ (ОГЛЯД).....	87
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	98

СОДЕРЖАНИЕ

Е. В. Афанасенко, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV) С ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ.....	6
В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович, В. В. Менчук ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С ИХ СПОСОБНОСТЬЮ К ОБРАЗОВАНИЮ АКВА (АММИН) КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	14
Н. М. Блашко, Л. Д. Гулай, О. В. Марчук, І. Д. Олексеюк СИСТЕМА $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$	24
О. С. Климович, И. А. Иващенко, И. Д. Олексеюк, О. Ф. Змий ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$	31
В. С. Козак, И. А. Иващенко, И. Д. Олексеюк ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$	43
О. В. ШЕВЧЕНКО, Е. В. БУРЕНКОВА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТОМ КОБАЛЬТА	54
А. И. Дума, К. Д. Сазонов, Л. С. Ляхов, С. В. Топоров, С. А. Ляхов 6- И 7-АМИНОМЕТИЛ-11Н-ИНДЕНО[1,2- β]ХИНОКСАЛИН-11-ОНЫ – СИНТЕЗ, АФФИНИТЕТ К ДНК И ТОКСИЧНОСТЬ.....	65
Р. Е. Хома, А. А.-А. Эннан, С. В. Водзинский, А. Н. Чеботарев, Л. Т. Осадчий ГИДРОЛИЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАМАТА МЕТИЛАММОНИЯ.....	76
Д. В. Снигур, А. Н. Чеботарев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ ЦВЕТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ (ОБЗОР) .	87
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	98

CONTENT

E. V. Afanasenko, I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HOMO- AND HETEROMETALLIC GERMANIUM (IV) COORDINATION COMPOUNDS WITH MALIC ACID AND HETEROCYCLIC AMINES	6
V. F. Zinchenko, V. P. Antonovich, V. V. Menchuk RELATIONSHIP OF ACIDITY-BASICITY OF SALTS OF 3d -METALS WITH THEIR ABILITY FOR FORMATION OF AQUA (AMMIN) COMPLEX COMPOUNDS	14
N. M. Blashko, L. D. Gulay, O. V. Marchuk, I. D. Olekseyuk THE $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ SYSTEM	24
O. S. Klymovych, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, O. F. Zmiy PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM	31
V. S. Kozak, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ QUASI-TERNARY SYSTEM	43
O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF POLYSTYRENE OF MODIFIED COBALT 5-METHYL-5-HEXEN-2,4-DIONATE.....	54
H. I. Duma, K. D. Sazonov, L. S. Liakhov, S. V. Toporov, S. A. Liakhov 6- AND 7-AMINOMETHYL-11H-INDENO[1,2- β]QUINOXALINE-11-ONES – SYNTHESIS, DNA AFFINITY AND TOXICITY	65
R. E. Khoma, A. A.-A. Ennan, S. V. Vodzinskii, A. N. Chebotaryov, L. T. Osadchiy HYDROLYSIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF METHYLAMONIUM SULFAMATE AQUEOUS SOLUTIONS	76
D. V. Snigur, A. N. Chebotarev THE USE OF TRISTIMULUS COLORIMETRY METHOD APPROACHES IN ACID-BASE EQUILIBRIUM STUDY IN DYES SOLUTIONS (REVIEW).....	87
INFORMATION FOR AUTHORS	98

УДК 541.49+546.814

Е. В. Афанасенко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. А. ЧебаненкоОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна**СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМО-
Й ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV)
З ЯБЛУЧНОЮ КИСЛОТОЮ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ
АМІНАМИ**

Вперше виділено змішанолігандний $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{bipy})] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) та різнолігандно-різнометальні $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**) комплекси Германію(IV) з яблучною кислотою (H_3Mal) та гетероциклічними амінами – 2,2'-біпіридином (bipy), 1,10-фенантроліном (phen). Встановлено, що у сполуках **1-3** яблучна кислота координується в монопротонованій формі, у зв'язках з $\text{Ge}(\text{IV})$ приймають участь гідроксильна і одна карбоксильна групи, друга карбоксильна залишається вакантною. В комплексі **1** реалізується октаедричний координаційний поліедр Ge за рахунок бідентатної координації 2,2'-біпіridину. У сполуках **2, 3** насичення координаційного числа Ge до 5 відбувається за участю гідроксигрупи, в результаті чого утворюється однаковий комплексний аніон складу $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$.

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

Яблучна кислота $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{COOH}$ (H_3Mal) є одним з важливих проміжних продуктів обмінних процесів живих організмів, вона підвищує загальний тонус, сприяє зниженню артеріального тиску. В останні роки яблучна кислота привертає все більше уваги дослідників в якості ліганду для синтезу координаційних сполук металів. Так, одержано низку сполук 3d-металів з різними ізомерами H_3Mal мономерної $[\text{Sr}(\text{S-HMal}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}(\text{R}, \text{S-HMal})]$ [**1**], $(\text{NH}_4)[\text{Zn}(\text{R-H}_2\text{Mal})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{R-H}_2\text{Mal})_2(\text{S-H}_2\text{Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{R-HMal})(\text{S-HMal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [**2**] та полімерної будови $[\text{Cu}_3(\text{S-Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [**1**], $\{[\text{M}(\text{HMal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ [**3**].

Синтез метало-органічних каркасних сполук (metal-organic frameworks MOFs) з різноманітними функціональними властивостями, які застосовуються в гетерогенному каталізі [**4**], для зберігання та розділення газів [**5**], здебільшого проводять шляхом включення до структур гетероциклічних лігандів на кшталт 1,10-фенантроліну (phen), 2,2'- (bipy) або 4,4'- ($4,4'\text{-bipy}$) біпіridину. В таких комплексах каркасного типу на основі яблучної кислоти $[\text{M}_2(\text{Mal})_2(4,4'\text{-bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ [**6**], $[\text{Zn}(\text{HMal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Co}(\text{HMal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Fe}(\text{HMal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ [**7**], $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Mal})(\text{SO}_4)(4,4'\text{-bipy})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ [**8**] всі структурні одиниці (катиони металу, хіральний малатний ліганд і місткові ліганди $4,4'\text{-bipy}$, phen , SO_4^{2-}) об'єднуються в тривимірну сітчасту структуру.

В межах систематичних досліджень координаційних сполук на основі гідроксикарбонових кислот нами вже одержано комплекси германію(IV) із яблучною кислотою та 1,10'-фенантроліном – $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{phen})] \cdot \text{phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{CuCl}(\text{phen})_2] \cdot [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]$, в яких реалізуються дві різні форми германію

Ge^{4+} та гідролізована GeOH^{3+} з утворенням викривленого октаедричного та тетрагонально-пірамідального координаційного поліедру, відповідно [9].

Метою даної роботи є синтез та встановлення будови координаційних малато-германатів різного типу з нікелем(II) та 2,2'-біпіридином (1,10-фенантроліном).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості вихідних речовин для синтезу координаційних сполук використовували реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 , яблучна кислота (H_3Mal), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy, Fluka).

Синтез $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{bipy})] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). Наважки 104.6 мг GeO_2 , 268 мг яблучної кислоти та 312 мг 2,2'-біпіридину розчиняли у 500 мл киплячої води, далі повільно випаровували розчин до об'єму 40 мл (80 °C). Через 24 години спостерігалось утворення білого осаду. Вихід продукту – 64 %.

Синтез $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2). Робочий розчин, який містив 104.6 мг GeO_2 та 268 мг яблучної кислоти в 100 мл води, нагрівали до кипіння і випаровували до 25 мл при 50°C. На наступному етапі 234 мг 2,2'-біпіридину та 119 мг $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 10 мл етанолу та нагрівали до 40°C. Розчини змішували та залишали при кімнатній температурі до випадіння рожевого осаду. Вихід продукту – 70 %.

Синтез $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3). Робочий розчин готували відповідно до синтезу сполуки 2. На другій стадії наважки 1,10-фенантроліну (270 мг) та $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (119 мг) розчиняли в 10 мл етанолу та нагрівали до 40°C. Обидва розчини змішували та залишали при кімнатній температурі на 4 доби, протягом яких формувався осад рожевого кольору. Вихід продукту – 63 %.

Елементний аналіз. Вміст Карбону, Гідрогену та Нітрогену визначали за допомогою напівавтоматичного C,N,H-аналізатора Elemental Analyzer CE-440, Германію та Нікелю – методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою на приладі Optima 2000 DV фірми Perkin Elmer.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{12}$ (M = 685.18) (1) розраховано, %: C 49.08, Ge 10.60, N 8.18, H 4.12; знайдено, %: C 49.21, Ge 10.53, N 8.03, H 4.32.

Для $\text{C}_{46}\text{NiGe}_2\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{34}$ (M = 1234.82) (2) розраховано, %: C 38.31, Ge 9.87, N 5.85, Ni 4.11, H 4.41; знайдено, %: C 38.08, Ge 10.01, N 5.79, Ni 4.05, H 4.58.

Для $\text{C}_{52}\text{NiGe}_2\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{34}$ (M = 1523.07) (3) розраховано, %: C 41.40, Ge 9.32, N 5.67, Ni 3.51, H 4.25; знайдено, %: C 41.01, Ge 9.54, N 5.52, Ni 3.58, H 4.27.

ІЧ спектри поглинання (400-4000 cm^{-1}) комплексів і лігандів в вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer.

ІЧ-спектр 1 (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{O-H}) = 3371$; $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}}) = 3070, 2926$; $\nu(\text{C=O}) = 1718$; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1671$; $\nu(\text{C-C}_{\text{Ar}}) = 1584, 1530, 1501$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1452$; $\nu(\text{C-N}) = 1317$; $\nu(\text{C-O}) = 1099, 1061$; $\delta(\text{C-H}) = 1038, 992, 959, 900$; $\nu(\text{Ge-N}) = 655$; $\nu(\text{Ge-O}) = 729, 769$.

ІЧ-спектр 2 (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{O-H}) = 3396$; $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}}) = 3075, 3000$; $\nu(\text{C=O}) = 1708$; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1678$; $\nu(\text{C-C}_{\text{Ar}}) = 1598, 1567, 1493$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1443$; $\nu(\text{C-N}) = 1314$; $\nu(\text{C-O}) = 1130, 1074$; $\delta(\text{C-H}) = 934, 906$; $\delta(\text{Ge-O-H}) \sim 854$; $\nu(\text{Ge-O}) = 778, 737$; $\nu(\text{Ni-N}) = 420 \text{ cm}^{-1}$.

ІЧ-спектр **3** (ν , см^{-1}): $\nu(\text{O-H}) = 3387$; $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}}) = 3066, 2920$; $\nu(\text{C=O}) = 1708$; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1671$; $\nu(\text{C-C}_{\text{Ar}}) = 1586, 1518, 1497$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1446$; $\nu(\text{C-N}) = 1315$; $\nu(\text{C-O}) = 1105, 1081$; $\delta(\text{C-H}) = 998, 967, 908$; $\delta(\text{Ge-O-H}) \sim 855$; $\nu(\text{Ge-O}) = 760, 725$; $\nu(\text{Ni-N}) = 418 \text{ см}^{-1}$.

Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) одержані на дериватографі STAR^o SW 9.00 (швидкість нагрівання зразків – $5^\circ\text{C}/\text{хв}$, наважка зразку – 9,1760 мг, інтервал температур 20-1000 $^\circ\text{C}$).

Мас-спектри отримано прямим мас-спектрометричним аналізом (DIMS – direct infusion mass spectrometry) на приладі Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3. Елементний, термогравіметричний та мас-спектрометричний аналізи проведено на базі Віденського університету в межах гранту стипендіального фонду Австрії OeAD для молодих вчених.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами елементного аналізу продуктів **1-3** встановлено, що в їх складі реалізується мольне співвідношення Ge : малат : біру = 1:2:2, Ge : малат : Ni : біру (phen) = 1:2:1:3.

Порівняльним аналізом ІЧ-спектрів комплексів **1-3** і вихідних яблучної кислоти, 1,10-фенантроліну або 2,2'-біпіридину, з урахуванням відповідних літературних даних [2, 9-14], було проведено віднесення характеристичних частот коливань функціональних груп, які відповідають за утворення зв'язків з металами.

Встановлено, що в **1-3** присутні смуги валентних коливань $\nu(\text{C-C}_{\text{Ar}})$ ароматичного кільця $\sim 1598\text{-}1493 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) \sim 1315 \text{ см}^{-1}$, а також $\nu(\text{Ge-N}) = 655 \text{ см}^{-1}$ (для **1**), $\nu(\text{Ni-N}) = 420 \text{ см}^{-1}$ (для **2, 3**), що свідчить про наявність в молекулах комплексів біру або phen. Смуги коливань $\nu(\text{C=O}) \sim 1708 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1671 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1448 \text{ см}^{-1}$ є характерними для вакантних карбоксильних та монодентатно зв'язаних карбоксилатних груп ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 220 \text{ см}^{-1}$). В **1-3** зафіксовані також смуги $\nu(\text{C-O}) \sim 1130 \text{ см}^{-1}$ алкогольної групи $\nu(\text{Ge-O}) \sim 778\text{-}725 \text{ см}^{-1}$. Відмінністю ІЧ-спектрів різнометальних комплексів **2, 3** є наявність смуги деформаційних коливань зв'язку Ge-O-H $\sim 855 \text{ см}^{-1}$.

При терморозкладі **1** в температурному інтервалі 80-230 $^\circ\text{C}$ відбувається елімінація в газову фазу двох молекул води ($\Delta m_{\text{пр}} = 5.30 \%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 5.26 \%$). При нагріванні від 270 до 360 $^\circ\text{C}$ видаляються одна молекула біру та дві молекули CO_2 ($\Delta m_{\text{пр}} = 58.39 \%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 58.50 \%$). Подальший розклад супроводжується екзо-ефектом, при якому відбувається окисна термодеструкція органічної частини комплексу, що завершується утворенням кінцевого продукту – GeO_2 (маса залишку $m_{\text{пр}} = 30.00 \%$, $m_{\text{теор}} = 30.54 \%$).

Однаковий склад, подібність у характері термолізу та ІЧ-спектрах сполуки **1** та охарактеризованого раніше комплексу $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{phen})] \cdot \text{phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9] свідчить про те, що вони є аналогічними різнолігандними структурами. Таким чином, комплексу **1** відповідає формула $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{біру})] \cdot \text{біру} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

При дослідженні термічної стійкості комплексів **2 і 3** виявлено особливості їх термолізу: ступінчастий характер, високі температури та широкий інтервал елімінації молекул води в газову фазу. На початковій стадії відбувається видалення в газову фазу 12 молекул води ($\Delta m_{\text{пр}} = 17.50$ (**2**), 14.50 (**3**) %, $\Delta m_{\text{теор}} = 17.49$ (**2**), 14.18

(**3**) %), що супроводжується першим ендотермічним ефектом при температурі 110-220 °С (↓170 °С). В інтервалі 220-260 °С (↓225 °С) в результаті ендоефекту спостерігається процес деакватації – видалення двох молекул води, які утворюються за рахунок взаємодії протону карбоксильної групи з гідроксильною GeOH, що є типовим для подібних комплексів германію ($\Delta m_{\text{пр}} = 3.00$ (**2**), 2.40 (**3**) %, $\Delta m_{\text{теор}} = 2.91$ (**2**), 2.36 (**3**) %) [15].

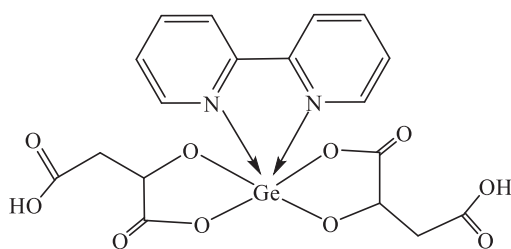


Рис. 1. Схема будови різнолігандного комплексу **1**

Fig. 1. Scheme of the structure of different-ligand complex **1**

Наступний ендотермічний ефект на термограмах **2**, **3** відбувається в інтервалі 260-340 °С (↓300 °С) і супроводжується значним убутком маси, пов'язаним з видаленням двох молекул біру або phen, разом з тим відбувається декарбоксилювання.

За останнім ендоефектом безпосередньо один за одним спостерігаються два екзоефекти в інтервалах 400-570 °С (↑550 °С), 600-880 °С (↑710 °С), при яких відбувається окисна термодеструкція комплексів та утворення суміші $\text{NiGeO}_3 + \text{GeO}_2$, що узгоджується з масою кінцевих продуктів (маса залишку $m_{\text{пр}} = 31.50$ (**2**), 25.50 (**3**) %, $m_{\text{теор}} = 31.48$ (**2**), 25.53 (**3**) %).

В мас-спектрах аніонів комплексів **2** і **3** спостерігається утворення однакових уламкових іонів $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Ge}(\text{HMal})_2]$ з $m/z \sim 243$ та 337 (рис. 2).

Подібність ІЧ-спектрів, терморозкладу та мас-спектрів аніонів сполук **2** і **3** та раніше структурно охарактеризованого різнометального комплексу $[\text{CuCl}(\text{phen})_2] \cdot [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]$ [9] вказує на їх однотипну будову $[\text{Ni}(\text{phen})_3] [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3] \cdot [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Ліганд – яблучна кислота – координується в монопротонованій формі, проявляє себе як бідентатний. У зв'язках з Ge(IV) приймають участь одна гідроксильна і одна карбоксильна групи, друга карбоксильна залишається вакантною, тобто насичення координаційного числа Ge до 5 відбувається за участю гідроксогрупи, в результаті чого утворюється однаковий комплексний аніон складу $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]$ (рис. 3а).

Катіони $[\text{Ni}(\text{bipy}/\text{phen})_3]^{2+}$ (рис. 3 б) в комплексах **2**, **3** формуються за рахунок координації нікелем трьох молекул 2,2'-біпіридину або 1,10-фенантроліну, як було раніше зафіксовано для біс(цитрато)- та тартратогерманатів [11, 12]. Встановлено, що комплекси **2**, **3** відносяться до катіон-аніонного типу та утворюються в результаті електростатичної взаємодії.

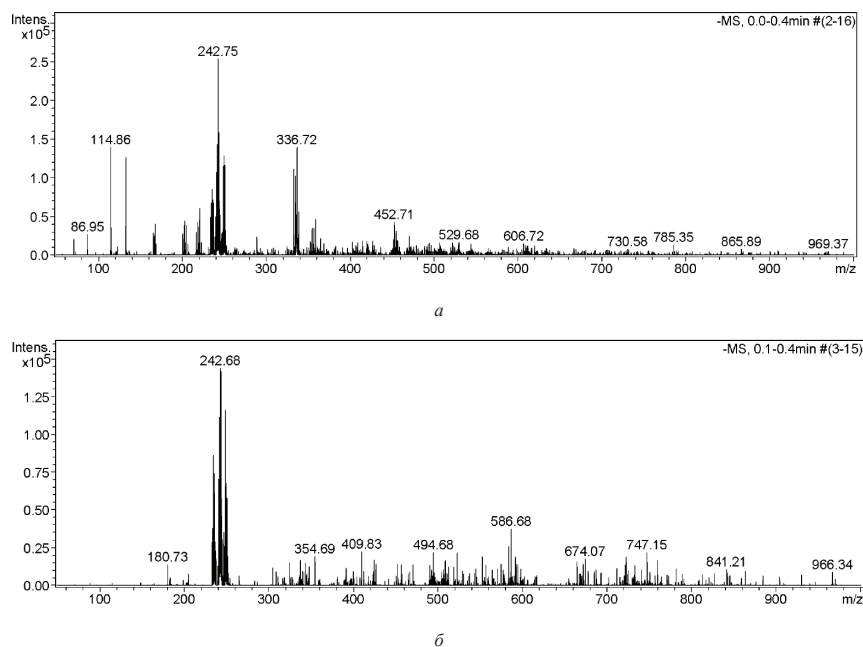


Рис. 2. Мас-спектри аніонів комплексів **2** (а) та **3** (б)

Fig. 2. Mass spectra of anions of complexes **2** (a) and **3** (б)

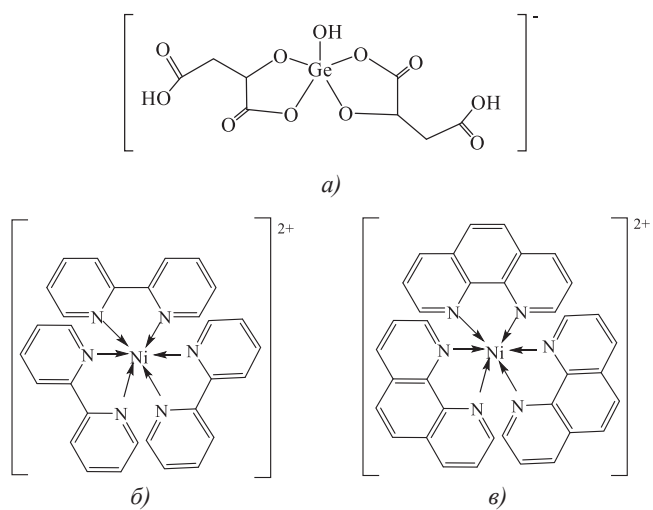


Рис. 3. Схеми будови аніону $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$ (а) та катіонів $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (б) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ (в) в комплексах **2** та **3**

Fig. 3. Schemes of structures of anions (a) and cations $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (б) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ (в) in complexes **2** and **3**

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ghosh A., Rao C.N.R. Chiral and Achiral Malate Frameworks with Different Dimensionalities // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – Vol. 634. – P. 1115-1122. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200700582>
2. Zhang R.H., Hong Q.-M., Yang J.-M. et. al. Syntheses, spectroscopies and structures of zinc complexes with malate // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 362. – P. 2643-2649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2008.12.001>
3. Feng-Tong Xie, Li-Mei Duan, Ji-Qing Xu et. al. Solvothermal syntheses and structural characterisation of three isostructural 3D metal-malate coordination polymers: $\{[M(C_4H_4O_5)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ ($M = Co^{II}, Ni^{II}, Co^{II}/Ni^{II}$) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 4375-4379. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400556>
4. Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110, N 8. – P. 4606-4655. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9003924>
5. Getman R.B., Bae Y.S., Wilmer C.E., Snurr R.Q. Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, N 2. – P. 703-723. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200217c>
6. Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Synthesis and characterization of expected and unexpected topologies of homochiral porous metal(II) malate frameworks // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 394. – P. 367-372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.08.012>
7. Lu J., Chu D.-Q., Yu J.-H., Zhang X., Bi M.-H., Xu J.-Q. In situ ligands syntheses involving malic acid in hydrothermal condition // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 359. – P. 2495-2500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.02.043>
8. Lah N., Kralj Cigi I., Leban I. Solvothermal synthesis of a novel mixed valence Cu(I)/Cu(II) complex containing sulphate, malate and 4,4'-bipyridine, $[Cu^I Cu^{II}_2 (mal)(SO_4)(bpy)_2 \cdot H_2O]_n$. Unique binding mode of the malate anion // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 6. – P. 1441-1444. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2003.08.029>
9. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline // *Chem. J. Moldova.* – 2017. – Vol. 12, N 2. – P. 28-33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
10. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) $(Hbipy)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ and $[CuCl(bipy)_2][Ge(HCit)_2] \cdot 8H_2O$ // *Chem. J. Moldova.* – 2016. – Vol. 11, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
11. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis and crystal structure of bis(citrate)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation // *Chem. J. Moldova.* – 2018. – Vol. 13, N 2. – P. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
12. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Supramolecular organization and structure of Cu(II) and Ni(II), 2,2'-bipyridine cations with tartratogermanate anions // *Polyhedron.* – 2019. – Vol. 169. – P. 261-265. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061>
13. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85 с.
14. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
15. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ. 2015. – 148 с.

Стаття надійшла до редакції 18.01.2020

Е. В. Афанасенко, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2,
Одесса, 65082, Украина

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV) С ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Впервые выделены смешаннолигандный $[Ge(HMal)_2(bipy)] \cdot bipy \cdot 2H_2O$ (1) и разнолигандно-разнометалльные $[Ni(phen)_3][Ge(OH)(HMal)_2] \cdot 12H_2O$ (2), $[Ni(bipy)_3][Ge(OH)(HMal)_2] \cdot 12H_2O$ (3) комплексы германия(IV) с яблочной кислотой (H_3Mal) и гетероци-

клическими аминами – 2,2'-бипиридином (bipy), 1,10-фенантролином (phen). Установлено, что в соединениях **1-3** яблочная кислота координируется в монопротонированной форме, с Ge(IV) связываются гидроксильная и одна карбоксильная группы лиганда, вторая карбоксильная остается вакантной. В комплексе **1** реализуется октаэдрический координационный полиэдр Ge за счет бидентатной координации 2,2'-бипиридина. В соединениях **2, 3** насыщение координационного числа Ge до 5 происходит с участием гидроксигруппы, в результате чего образуется одинаковый комплексный анион состава $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$.

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

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

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HOMO- AND HETEROMETALLIC GERMANIUM (IV) COORDINATION COMPOUNDS WITH MALIC ACID AND HETEROCYCLIC AMINES

The mixed-ligand $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{bipy})] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and mixed-ligand-heterometallic $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**) germanium complexes with malic acid (H_3Mal) and heterocyclic amines 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen) were obtained for the first time. It was established that in the IR-spectra of **1-3** stretching vibrations of aromatic rings $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{ar}}) \sim 1598\text{-}1493\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) \sim 1315\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) \sim 1315\text{ cm}^{-1}$, and also $\nu(\text{Ge}-\text{N}) = 655\text{ cm}^{-1}$ (for **1**), $\nu(\text{Ni}-\text{N}) = 420\text{ cm}^{-1}$ (for **2, 3**) are presented. This evidences about the presence of bipy or phen in the molecules of compounds. The absorption bands $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1708\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1671\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1448\text{ cm}^{-1}$ are specific for the vacant carboxylic and monodentate protonated carboxylate groups ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 220\text{ cm}^{-1}$). The absorption bands $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1130\text{ cm}^{-1}$ of the alcoholic group $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 778\text{-}725\text{ cm}^{-1}$ have been also detected in the IR-spectra of **1-3**. The feature of heterometallic complexes **2, 3** is presence of deformation vibrations band of the bond $\text{Ge}-\text{O}-\text{H} \sim 855\text{ cm}^{-1}$. In the mass-spectra of anions **2** and **3** the formation of same fragmentation ions $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ge}(\text{HMal})_2]$ with $m/z \sim 243$ and 337. In the compounds **1-3** malic acid coordinates in the monoprotonated form, one hydroxyl and one carboxyl groups take part in the formation of bonds with Ge(IV) atom, the second carboxyl group stays vacant. In the complex **1** the octahedral coordination polyhedron of Ge is formed through the bidentate coordination of 2,2'-bipyridine (bipy). Complexes **2,3** are of cation-anionic type with the electrostatic interaction between their cations and anions. In **2,3** Germanium has coordination number 5 and saturates its coordination sphere by binding to the OH-group, and as the result similar complex anion with the composition $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$ is formed. Cations $[\text{Ni}(\text{bipy}/\text{phen})_3]^{2+}$ are formed through the coordination three molecules of 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen) by nickel atom.

Keywords: germanium, nickel, malic acid, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, coordination compounds.

REFERENCES

1. Ghosh A., Rao C.N.R. *Chiral and Achiral Malate Frameworks with Different Dimensionalities*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2008, vol. 634, pp. 1115-1122. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200700582>
2. Zhang R.H., Hong Q.-M., Yang J.-M. et. al. *Syntheses, spectroscopies and structures of zinc complexes with malate*. Inorg. Chim. Acta., 2009, vol. 362, pp. 2643-2649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2008.12.001>
3. Feng-Tong Xie, Li-Mei Duan, Ji-Qing Xu et. al. *Solvothermal syntheses and structural characterisation of three isostructural 3D metal-malate coordination polymers: $\{[M(C_4H_4O_3)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ ($M = Co^{II}, Ni^{II}, Co^{II}/Ni^{II}$)*. Eur. J. Inorg. Chem., 2004, pp. 4375-4379. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400556>
4. Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X. *Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis*. Chem. Rev., 2010, vol. 110, no 8, pp. 4606-4655. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9003924>
5. Getman R.B., Bae Y.S., Wilmer C.E., Snurr R.Q. *Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks*. Chem. Rev., 2012, vol. 112, no 2, pp. 703-723. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200217c>
6. Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Synthesis and characterization of expected and unexpected topologies of homochiral porous metal(II) malate frameworks*. Inorg. Chim. Acta., 2013, vol. 394, pp. 367-372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.08.012>
7. Lu J., Chu D.-Q., Yu J.-H., Zhang X., Bi M.-H., Xu J.-Q. *In situ ligands syntheses involving malic acid in hydrothermal condition*. Inorg. Chim. Acta., 2006, vol. 359, pp. 2495-2500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.02.043>
8. Lah N., Kralj Cigi I., Leban I. *Solvothermal synthesis of a novel mixed valence Cu(I)/Cu(II) complex containing sulphate, malate and 4,4'-bipyridine, $[Cu^I Cu^{II}_2 (mal)(SO_4)(bpy)_2 \cdot H_2O]_n$. Unique binding mode of the malate anion*. Inorg. Chem. Commun., 2003, vol. 6, pp. 1441-1444. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2003.08.029>
9. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline*. Chem. J. Moldova, 2017, vol. 12, no 2, pp. 28-33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
10. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) $(Hbipy)_2[Ge(HCit)] \cdot 2H_2O$ and $[CuCl(bipy)]_2[Ge(HCit)] \cdot 8H_2O$* . Chem. J. Moldova, 2016, vol. 11, no 2, pp. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
11. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and crystal structure of bis(citrate)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation*. Chem. J. Moldova, 2018, vol. 13, no 2, pp. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
12. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Supramolecular organization and structure of Cu(II) and Ni(II), 2,2'-bipyridine cations with tartratogermanate anions*. Polyhedron, 2019, vol. 169, pp. 261-265. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061>
13. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85p. (in Russian)
14. Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij*. Moscow, MGU, 2012, 54 p. (in Russian)
15. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)

УДК 543

В. Ф. Зінченко¹, В. П. Антонович¹, 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

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛІВ З ЇХНЬОЮ ЗДАТНІСТЮ ДО УТВОРЕННЯ АКВА (АМІН) КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Встановлено загальний характер впливу кислотно-основних властивостей солей 3d-металів на їхню здатність до утворення аква- та амінкомплексних сполук (гідратів та амоніакатів). Термічна міцність (ентальпія утворення зв'язку M–L) донорно-акцепторних зв'язків зменшується при зростанні координаційного числа й зростає при збільшенні електронегативності сполук у рядах нітрати-хлориди-сульфати та Mn^{2+} – Fe^{2+} – Co^{2+} – Ni^{2+} – Cu^{2+} . Заміна H_2O на NH_3 у комплексних сполуках призводить до різкого зростання міцності зв'язків метал-ліганд. Спостерігається кореляція у зміні загальних ентальпій утворення кристалогідратів сульфатів 3d-металів та їх розведених розчинів. Аналогічні, проте менш виразні процеси спостерігаються й у гідроксидах 3d-металів, що володіють переважно основними властивостями.

Ключові слова: кислотність-основність, електронегативність, солі 3d-металів, аква- та амін-комплекси, гідроксиди

Питання кислотності-основності, поряд з такими поняттями, як йонність-ковалентність зв'язку, донорно-акцепторна взаємодія є засадничими у неорганічній хімії та й хімії взагалі. Найчастіше за усе хімікам у дослідницькій роботі доводиться мати справу з водними розчинами солей. У багатьох випадках при роботі навіть з твердими речовинами користуються не безводними сполуками (якщо це не є спеціально обумовленим), а т.зв. кристалогідратами, тобто сполуками, утвореними сіллю з водою. У тих випадках, коли міцність зв'язків молекул з H_2O з іншою сполукою є достатньо високою, можна говорити про комплексоутворення за рахунок донорно-акцепторної взаємодії [1]. Характерними представниками такого роду кристалогідратів є група сполук із загальною тривіальною назвою «купороси». До таких відносять залізний, мідний, цинковий купороси, що мають формули $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. До цієї групи тісно примикають аквакомплексні сполуки інших двовалентних 3d-металів, а саме: $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Завдяки наявності кристалізаційної води у структурі сполук останні набувають характерного забарвлення, відповідно рожевого, світло-зеленого, червоного, зеленого, синього ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ є безбарвним). Ця зміна є наочним підтвердженням утворення доволі міцних зв'язків між йоном M^{2+} та молекулами води. Слід зазначити, що безпосередньо у донорно-акцепторній взаємодії метал-ліганд бере участь лише 6 молекул H_2O (у випадку $CuSO_4$ – лише 4), натомість остання, сьома (п'ята) молекула H_2O зв'язується з аніоном SO_4^{2-} за рахунок водневих (значно слабших зв'язків). У випадку $MnSO_4$ кількість

молекул H_2O є змінною залежно від температури: до 9°C – 7 молекул, понад 9°C – 5 молекул.

На разі нами [2, 3] розроблено й застосовується поняття електронегативності (χ) сполук як міри їхньої кислотності. Було б цікавим застосувати цей критерій до реакцій комплексоутворення за участю солей (сульфатів, нітратів та галогенідів) 3d-металів, з одного боку, і лігандів типу H_2O , NH_3 , що суттєво різняться між собою за кислотно-основними властивостями – з другого. При цьому ми оминаємо питання гідратації безпосередньо оксидів металів з перетворенням на гідроокси-ди, яке детально розглянуто в одній з попередніх робіт [3].

Кислотно-основні властивості сполук

Порівнюючи спорідненості до протона газуватих речовин (H_2O та NH_3), слід зазначити, що їх значення становлять відповідно, 724 та 858 кДж/моль [4], що свідчить про беззаперечне переважання основних властивостей NH_3 відносно H_2O . За нашими підрахунками [2], у конденсованому стані значення електронегативності H_2O становлять 1,77 та 2,04 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ при прояві кислотних та основних властивостей води, відповідно.

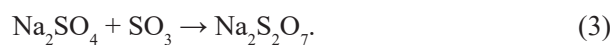
Далі слід було оцінити значення електронегативностей оксигенвмісних солей відповідних металів, а саме, MSO_4 та $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, де M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Величини їхніх χ знаходили, керуючись принципом Полінга щодо вирівнювання електронегативностей компонентів у складній сполуці. Таким чином, значення χ_{MSO_4} розраховували як середнє арифметичне зі значень χ_i , тобто:

$$\chi_{\text{MSO}_4} = (\chi_{\text{MO}} + \chi_{\text{SO}_3})/2, \quad (1)$$

де χ_{MO} , χ_{SO_3} – електронегативності оксидів металів та триоксиду сульфуру, відповідно. Аналогічним чином розраховували значення χ для нітратів металів:

$$\chi_{\text{M}(\text{NO}_3)_2} = (\chi_{\text{MO}} + \chi_{\text{N}_2\text{O}_5})/2. \quad (2)$$

Перевірку коректності цього підходу проведено на прикладі сульфату Натрію за реакцією:



Одержано значення різниці $\Delta\chi = 1,07$ і, знаючи, що $\chi_{\text{SO}_3} \equiv 3,00$, розраховано $\chi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,93 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Усереднене значення, розраховане за формулою (1), становить 1,83 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто є достатньо близьким до термодинамічного розрахунку. Оскільки значення $\chi_{\text{SO}_3} > \chi_{\text{N}_2\text{O}_5}$, усереднені величини χ сульфатів мають бути дещо більшими за такі для нітратів. Через близькість зарядово-розмірних параметрів іонів NO_3^- та Cl^- можна вважати значення електронегативностей нітратів і хлоридів металів подібними одне до одного (кислотність хлоридів є дещо вищою). При аніонній заміні Cl на Br кислотність сполук має дещо зростати (питання щодо електронегативності йодидів є поки ще нез'ясованим через вплив

фактору йонності зв'язків М–І). Розраховані таким чином значення χ_{MSO_4} (табл. 1) лежать у межах від 2,21 для MnSO_4 до 2,33 для CuSO_4 у випадку сульфатів металів та від 2,15 для $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ до 2,26 для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ для нітратів металів.

Таблиця 1

Термічна міцність аква (амін) комплексних сполук 3d-металів

Table 1

Thermal strength of aqua (ammine) – complex compounds of 3d-metals

M^{2+}	$r_p, \text{\AA}^*, ** [4]$	Сполука $\text{MX} \cdot n\text{L}$	χ_{MX}	$\Delta\chi = \chi_{\text{MX}} - \chi_{\text{L}}$	$\Delta H_{\text{MX-L}, 298}^\circ$ кДж/моль L
Mn^{2+}	0,97	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,21	0,31	9,6
		$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,21	0,31	34,0
		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,15	0,25	7,8
		$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	15,3
Fe^{2+}	0,92	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,24	0,34	12,1
		$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	16,5
Co^{2+}	0,89	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,26	0,36	12,7
		$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,26	0,36	13,2
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,20	0,30	11,8
		$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	14,0
		$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	13,5
		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	—	—	68,8
		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	—	—	68,3
Ni^{2+}	0,83	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,29	0,39	14,6
		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	—	—	69,5
		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	—	—	70,5
Cu^{2+}	0,87	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,33	0,43	16,0
		$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,33	0,43	18,3
		$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,33	0,43	29,0
		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,26	0,36	16,3
		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	2,26	1,23	83,5
		$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	15,5
Zn^{2+}	0,88	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	—	—	63,0
		$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,30	0,40	13,6
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,23	0,33	17,8
		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	—	—	96,0

Примітка: * – координаційне число = 6;

** – високоспіновий стан

Ці значення характеризують зазначені сполуки як перехідні від амфотерних до слабо кислотних; отже, молекули H_2O у цьому випадку мають відігравати роль слабо основних сполук та координуватися через атом О (основу) до відповідного катіону металу M^{2+} (кислоти). Значення $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ у цьому випадку, скоріш за все, лежить у межах між 1,77 та 2,04 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто його можна прийняти за середнє арифметичне $\sim 1,90 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. Молекулярний NH_3 при взаємодії з сульфатами, нітратами та галогенідами металів має відігравати, безумовно, роль основи з координацією через атом N, а значення χ_{NH_3} становить близько 1,03 $\text{eV}^{1/2}$ у перерахунку на O^{2-} . Як випливає з представлених у табл. 1 даних, різниця $\Delta\chi = \chi_{\text{MSO}_4} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$ становить $0,31 \div 0,43 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, у той час як у випадку застосування молекул NH_3 як лігандів – понад 1,2 $\text{eV}^{1/2}$.

Отже, слід очікувати, що амінкомплексні сполуки мають бути значно міцнішими порівняно з аквакомплексними сполуками, що, як відомо, насправді й має місце.

Міцність зв'язків ліганд – центральний йон металу розраховували за термічними ($-\Delta H_{298}^\circ$) параметрами вихідних сполук і комплексних сполук за даними [5, 6]. Як випливає з табл. 1, значення $\Delta H_{\text{MX-L},298}^\circ$ у перерахунку на 1 ліганд становлять 10-20 кДж/моль L у випадку аквакомплексних сполук, у той час для амінкомплексних сполук їх величини сягають декількох десятків (майже до 100) кДж/моль L. У ряді аквакомплексних сульфатів металів від MnSO_4 до CuSO_4 міцність зв'язків зростає симбатно різниці $\Delta\chi$; натомість при переході від сульфатів до нітратів спостерігається помітне зниження значення $\Delta H_{\text{MX-L},298}^\circ$, що також корелює зі зменшенням різниці електронегативностей. Ще однією особливістю є поступове (але доволі значне) зменшення міцності кожного наступного зв'язку метал – ліганд, що проявляється у зменшенні величини $\Delta H_{\text{MX-L},298}^\circ$ на 1 зв'язок зі збільшенням координаційного числа у випадку аквакомплексних сполук металів. Що стосується амінкомплексних сполук, встановлення кореляції у цьому випадку є утрудненим через значну міцність зв'язків $\text{M}-\text{NH}_3$ й стабільність координаційного числа (його зміну можна спостерігати лише при заміні зовнішньосферного аніона, наприклад, Cl^- на NO_3^-). Спостерігається кореляція між термічною міцністю аквакомплексів сульфатів 3d-металів та ентальпією розчинення сполук за великого розведення розчину. Дійсно, ентальпія розчинення $\Delta H_{\text{aq},298}^\circ$ (табл. 2) є тим більшою за абсолютною величиною, чим більшою є міцність аквакомплексів відповідних сполук ($-\Delta H_{\text{MX-L},298}^\circ$). Це й зрозуміло, оскільки утворення аквакомплексів є однією зі стадій процесу розчинення солі у воді. Дійсно, водні розчини сульфатів металів мають той же колір, що й тверді аквакомплексні сполуки, лише значно нижчої інтенсивності. Проте, на відміну від утворення аквакомплексів, процес розчинення включає також руйнування утвореної кристалічної ґратки аквакомплексної сполуки. Саме тому значення ентальпії розчинення солі у воді є дещо (на 6-15 кДж/моль) вищими за ентальпію гідратації твердої сполуки. Утворення великих за розмірами комплексних йонів $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ у випадку CuSO_4) та $[\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$, очевидно, призводить до послаблення йонних зв'язків між ними та розпушення структур в цілому.

Таблиця 2

Кореляція ентальпій утворення аквакомплексних сполук – сульфатів
3d-металів та їх розведених розчинів

Table 2

Correlation of the formation enthalpies of aqua – complex
compounds – sulfates of 3d-metals and their diluted solutions

ΔH_{298}° кДж/моль					
M	MSO ₄	[MSO ₄]	$-\Delta H_{aq,298}^{\circ}$	$n\Delta_{MX-L}$	$\delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{aq,298}^{\circ} - nH_{MX-L,298}^{\circ}$
Mn ²⁺	1066	1127	61	67	6
Fe ²⁺	928	1000	72	85	13
Co ²⁺	889	966	77	89	12
Ni ²⁺	873	961	88	102	14
Cu ²⁺	770	838	68	80	12
Zn ²⁺	980	1060	80	95	15

Примітка: квадратними дужками позначено сполуку у розведеному розчині.

Через вплив різних факторів на міцність аквакомплексів залежність її від розмірів центральних йонів (M²⁺) у ряді 3d-металів – від Mn²⁺ до Zn²⁺ не є монотонною. Оскільки молекули H₂O є лігандами відносно слабкого поля, йони Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ та Ni²⁺ є високоспіновими через слабкий вплив H₂O на процес спаровування спінів на 3d-підрівні. Через це йони Ni²⁺ мають найнижчі значення йонного радіусу (табл. 1), що й пояснює високу кислотність NiSO₄ та міцність утворених ним аквакомплексних сполук.

Представляло інтерес оцінити також термічні характеристики процесів розчинення безпосередньо зі значень розчинності вихідних сполук, які видаються вельми надійними [5, 6]. Найвищі значення коефіцієнта розчинності, як випливає з табл.3, мають місце для MnSO₄ та ZnSO₄, а найнижчі – для CuSO₄. Звичайно, це має позначатися і на $\Delta H_{s,293}^{\circ}$ розчинення з утворенням насичених розчинів. Зрозуміло, що рівноважною формою при розчиненні є аквакомплексні сполуки, які зберігаються значною мірою й у насиченому розчині. Для стану рівноваги має виконуватися співвідношення:

$$\Delta G_{s,293}^{\circ} = \Delta H_{s,293}^{\circ} - T\Delta S_{s,293} = 0. \quad (4)$$

Слід зазначити, що найбільш надійні значення розчинності визначено за T=293K (тобто 20°C).

Значення ентропії розчинення розраховували за формулою:

$$\Delta S_{s,293} = -R \ln s_x, \quad (5)$$

де s_x – розчинність, виражена у формі молярної частки розчинної речовини. Її, в свою чергу, розраховували за формулою (6), в якій взято до уваги процес гідратації й утворення аквакомплексних сполук певного складу.

$$S_x = \frac{\frac{k_s}{M_{MX}}}{\frac{k_s}{M_{MX}}(1-m(n))+5,555}, \quad (6)$$

де M_{MX} – молярна маса сполуки MX (сульфат або нітрат, відповідно),
 $m=7$ для всіх $MSO_4 \cdot mH_2O$, крім $CuSO_4$ ($m=5$),
 $n=6$ для всіх $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, k_s – коефіцієнт розчинності, г/ 100 г H_2O ,
 5,555 – число моль H_2O , що містяться у 100 г води.

З табл. 3 випливає, що у ряді сульфатів найбільше значення ентропії розчинення спостерігається для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, а найменше – для $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, що корелює зі значеннями електронегативностей вихідних сполук. Значення $\Delta H_{s,293}^\circ$ суттєво відрізняються від таких для розведених розчинів у бік більших величин, що, скоріш за все, свідчить про утворення асоціатів молекул (йонів) у концентрованих розчинах аквакомплексних сполук. Що стосується нітратів 3d-металів, їх розчинність у воді є значно (у 3-10 разів) вищою за таку для сульфатів. Розраховані з неї значення ентропії та ентальпії розчинення, зрозуміло, є значно меншими, відображає меншу термічну міцність аквакомплексних нітратів порівняно із сульфатами зазначених вище металів (табл. 3). Особливо значною є різниця для гідратів $CuSO_4$ та $Cu(NO_3)_2$ (у 3 рази); це, очевидно, зумовлено як різницею у електронегативностях вихідних сполук, так й особливо відмінністю координаційних чисел йона Cu^{2+} у кристалічних аквакомплексних сполуках (відповідно, 4 та 6).

Таблиця 3

Розчинність MSO_4 та $M(NO_3)_2$ у воді при 20°C
та енергетичні ефекти процесів розчинення

Table 3

Solubility of MSO_4 and $M(NO_3)_2$ at 20°C
and energetic effects of the solution processes

$MSO_4/M(NO_3)_2$	k_s , г/100 г H_2O	s_x , ($MSO_4 \cdot mH_2O$ / $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$)	$\Delta S_{s,293}^\circ$ Дж/моль К	$\Delta H_{MX-1,298}^\circ$ кДж/моль
$MnSO_4$ / $Mn(NO_3)_2$	62,9 132,3	0,107 0,402	18,5 7,54	5,4 2,2
$FeSO_4$ / $Fe(NO_3)_2$	26,6 83,0	0,039 0,142	26,9 16,2	7,9 4,7
$CoSO_4$ / $Co(NO_3)_2$	36,3 97,3	0,064 0,184	22,96 14,1	6,7 4,1
$NiSO_4$ / $Ni(NO_3)_2$	38,4 94,2	0,061 0,173	23,2 14,5	6,8 4,3
$CuSO_4$ / $Cu(NO_3)_2$	20,5 124,7	0,027 0,298	30,0 10,0	8,8 1,9
$ZnSO_4$ / $Zn(NO_3)_2$	54,1 118,8	0,095 0,259	19,6 11,2	5,7 3,3

Таблиця 4

Здатність гідроксидів 3d-металів до утворення аква-
й амінкомплексних сполук та електронегативність

Table 4

The ability of 3d-metals hydroxides to formation of aqua-
and amine-complex compounds and electronegativity

$M(OH)_2$	Забарвлення	Добуток розчинності	$\chi_{M(OH)_2}$	$\Delta\chi_1 = \chi_{H_2O} - \chi_{M(OH)_2}$	$\Delta\chi_2 = \chi_{M(OH)_2} - \chi_{NH_3}$	Здатність до утворення	
						аква- комплексів	амін- комплексів
$Mn(OH)_2$	блідорозове	$2,3 \cdot 10^{-13}$	1,59	0,18	0,56	$\pm$	частково розчиняється
$Fe(OH)_2$	блідозелене	$7,9 \cdot 10^{-16}$	1,62	0,15	0,59	$\pm$	частково розчиняється
$Co(OH)_2$	рожеве	$1,6 \cdot 10^{-15}$	1,64	0,13	0,61	$\pm$	частково розчиняється
$Ni(OH)_2$	світло-зелене	$1,6 \cdot 10^{-14}$	1,67	0,10	0,64	$\pm$	$[Ni(NH_3)_6](OH)_2$
$Cu(OH)_2$	блакитне	$5,6 \cdot 10^{-20}$	1,71	0,06	0,68	$\pm$	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$
$Zn(OH)_2$	біле	$3,0 \cdot 10^{-16}$	1,68	0,09	0,65	$\pm$	$[Zn(NH_3)_4](OH)_2$

Особливо значною є різниця для гідратів $CuSO_4$ та $Cu(NO_3)_2$ (у 3 рази); це, очевидно, зумовлено як різницею у електронегативностях вихідних сполук, так й особливо відмінністю координаційних чисел йона Cu^{2+} у кристалічних аквакомплексних сполуках (відповідно, 4 та 6).

Цікавим було б зіставити солі 3d-металів за координаційною здатністю з відповідними гідроксидами. Судячи із забарвлення гідроксидів, яке співпадає з таким для гідратованих солей (аквакомплексних сполук), вони також здатні до утворення аквакомплексів (табл. 4). Проте розраховані значення електронегативностей (1,59-1,71) свідчать про основний характер гідроксидів 3d – металів. У такому разі молекули H_2O , що володіють більш кислотними властивостями, мають переважно гідратувати OH -групи у гідроксидах. Між тим, зважаючи на

достатньо незначну різницю у значеннях електронегативностей H_2O та $M(OH)_2$ (від 0,06 до 0,18), гідратація останніх має бути незначною, про що свідчить невелика розчинність гідроксидів 3d-металів у воді.

При заміні H_2O на молекули NH_3 , що володіють значно вищою основністю порівняно з $M(OH)_2$, слід очікувати на суттєве зростання здатності гідроксидів до комплексоутворення через достатньо велике значення різниці електронегативностей, притаманних гідроксидам та амоніаку ($\Delta\chi = 0,56 \div 0,68$). Дійсно, у випадку $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ та $Co(OH)_2$ спостерігається часткове розчинення осадів у розчині NH_3 , а для $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ та $Zn(OH)_2$ має місце цілковите розчинення з утворенням синьо-фіолетових розчинів для перших двох.

ВИСНОВКИ

1. Спостерігається кореляція у зміні електронегативності (χ) сполук (сульфати, нітрати) 3d-металів та міцності утворюваних координаційних сполук (аква- та амінкомплексних), що дозволяє проводити прогнозування властивостей ще не синтезованих комплексних сполук. Чим більшою є різниця $\Delta\chi$ вихідної сполуки та ліганда, тим більшою (за абсолютним значенням) є величина ентальпії утворення зв'язку метал – ліганд.

2. Ентальпія розчинення сполук у воді корелює зі значенням ентальпії утворення аквакомплексних сполук і суттєво зменшується при переході від сульфатів до нітратів 3d- металів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы как химические системы. Донорно-акцепторное взаимодействие в растворах. Уч. пособ.-2-е изд.-СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. – 252с.
2. Зинченко 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.
3. Зинченко В.Ф., Менчук В.В. Влияние гидратации на основно-кислотные свойства оксидов элементов // Вісник ОНУ. Хімія. –2018. – Т. 23, № 3(67).– С. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797)
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.

Стаття надійшла до редакції 14.01.2020

В. Ф. Зінченко¹, В. П. Антонович¹, В. В. Менчук²

¹Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, г. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2 Дворянська ул.,
г. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С ИХ СПОСОБНОСТЬЮ К ОБРАЗОВАНИЮ АКВА (АММИН) КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Установлен общий характер взаимосвязи кислотно-основных свойств (электроотрицательности) солей 3d-металлов и их способности к образованию аква- и амминкомплексных соединений (гидратов и аммиаков). Термическая прочность связей металл-лиганд (H_2O , NH_3), определяемая как энтальпия образования комплексного соединения в расчете на одну связь, зависит от многих факторов: координационного числа центрального иона металла, природы металла, аниона и лиганда. Увеличение электроотрицательности соединений в рядах нитраты – хлориды – сульфаты 3d-металлов (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), а также ее уменьшение при замене H_2O на NH_3 приводит (при одинаковом координационном числе) к возрастанию прочности (уменьшению энтальпии на 1 связь металл-лиганд комплексных соединений). В свою очередь, изменение электроотрицательности обусловлено размерно-зарядовыми параметрами (ионный радиус металла, заряд противоиона) катионов и анионов, входящих в состав соединений. Наблюдается соответствие в изменении общей энтальпии образования аквакомплексных соединений (кристаллогидратов) и их разбавленных растворов. Предложено объяснение указанной взаимосвязи, основанное на признании важной роли химической составляющей в процессе растворения соединений в воде. Аналогичные, хотя и в менее выраженном виде, процессы имеют место и в гидроксидах 3d-металлов, обладающих преимущественно основными свойствами. При замене молекул воды на молекулы аммиака, растворимость гидроксидов в ряду $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ заметно возрастает, указывая, вместе с изменением окраски, на упрочнение комплексных соединений. Найденные закономерности позволяют использовать параметр электроотрицательности для прогнозирования и управления комплексобразованием в других группах соединений (солей, гидроксидов и молекулярных лигандов).

Ключевые слова: кислотность-основность, электроотрицательность, соли 3d-металлов, аква- и амминкомплексы, гидроксиды.

V. F. Zinchenko¹, V. P. Antonovich¹, V. V. Menchuk²

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

RELATIONSHIP OF ACIDITY-BASICITY OF SALTS OF 3d -METALS WITH THEIR ABILITY FOR FORMATION OF AQUA (AMMIN) COMPLEX COMPOUNDS

The general nature of the relationship between the acid-base properties (electronegativity) of 3d-metal salts and their ability to form aqua and ammine complex compounds (hydrates and ammoniates) has been established. The thermal strength of metal-ligand bonds (H_2O , NH_3), defined as the enthalpy of formation of a complex compound per bond depends on many

factors: the coordination number of the central metal ion, the nature of the metal, anion, and ligand. An increase in the electronegativity of compounds in the series nitrates – chlorides – sulfates of 3d-metals (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , as well as its decrease when H_2O is replaced by NH_3 (with the same coordination number) results in an increase in strength by a decrease in enthalpy per 1 metal-ligand bond of complex compounds. In turn, the change in electronegativity is due to the size-charge parameters (metal ionic radius, counter ion charge) of the cations and anions that make up the compounds. There is a correspondence in the change in the total enthalpy of formation of aqua complex compounds (crystalline hydrates) and their diluted solutions. An explanation of this relationship is proposed, based on the recognition of the important role of the chemical component in the process of dissolution of compounds in water. Similar, albeit in a less pronounced form, processes take place in 3d-metal hydroxides, which have mainly basic properties. When water molecules are replaced by ammonia molecules, the solubility of hydroxides in the series $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ significantly increases, indicating, together with a change in color, the strengthening of complex compounds. Found regularities make it possible to use the electronegativity parameter to predict and control complexation in other groups of compounds (salts, hydroxides, and molecular ligands).

Keywords: acidity-basicity, electronegativity, salts of 3d-metals, aqua and ammine complexes, hydroxides.

REFERENCES

1. Lilich L.S., Khripun M.K. *Rastvory kak khimicheskie sistemy. Donorno-akseptornoe vzaimodeystvie v rastvorakh*. Uchebnoe posobie, 2e izd. [Solutions as chemical systems. Donor-acceptor interaction in solutions. Manual, 2nd edition], St.-Petersburg, St.Petersburg University publ., 2010, 252p. (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 publ. 2016, 144 p. (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Vliyaniye gidratatsii na osnovno-kislotnyie svoystva oksidov elementov* [Effect of hydration on the basic – acid properties of oxides of elements] *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2018, vol. 23, no 3, pp. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797) (in Russian).
4. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row publ. 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, Khimiia publ. 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 publ. 1983, 392 p. (in Russian).

УДК 546.548.232.6:(546.656+546.681+546.289+546.23)

Н. М. Блашко¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹, І. Д. Олексюк¹¹Кафедра хімії та технологій,²Кафедра екології та охорони навколишнього середовища,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua**СИСТЕМА $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$**

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу вивчено фізико-хімічну взаємодію компонентів селєнвмісної системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ та кристалічну структуру тетрарної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ (просторова група $P6_3$). В структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ атоми Pr центрують тригональні призми з одним додатковим атомом, ці призми сформовані атомами Se. Атоми статистичної суміші M1(0,333 Ga + 0,167 Ge) розміщені практично у центрах октаєдрів з атомів Se. Атоми M2(0,667 Ga + 0,333 Ge) розміщені у тетраєдрах із атомів Se.

Ключові слова: сполуки РЗМ, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

Інтерес до вивчення халькогенідних систем зумовлений пошуком нових матеріалів для інфрачервоної та нелінійної оптики. Вивчення системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ є одним із етапів з'ясування природи та закономірностей хімічної взаємодії компонентів у системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{C}^{\text{III}}\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – РЗМ; C^{III} – Ga, In; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і умов утворення та існування нових тетрарних фаз [1], [2], [3] та ін.

Інформація про характер взаємодії між компонентами РЗМ-вмісних квазіпотрійних систем та кристалічну структуру складних халькогенідних фаз, що в них утворюються, може бути використана як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства та для розширення баз кристалографічних даних і пошуку нових матеріалів. Вихідними компонентами системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ є тернарні сполуки (табл. 1), що кристалізуються у структурному типі $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ (ПГ $P6_3$, $a = 1,028$ нм, $c = 0,575$ нм [4]).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Table 1

Crystallographic characteristics of ternary compounds

Сполука	Структурний тип	ПГ	Параметри комірки, нм			Лі-ра
			a	b	c	
$\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	1,038	—	0,617	[5]
$\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	1,059	—	0,606	[6]

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез сплавів системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1320 К. Гомогенізуючий відпал проводили за температури 770 К протягом 500 годин.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН 4-13 у межах $2\theta = 10 - 80^\circ$ (CuK_α -випромінювання, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці – 4 с). Рентгеноструктурні дослідження фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ здійснювали за дифрактограмою, яка була отримана в межах $2\theta = 10 - 100^\circ$ (крок сканування – $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Система $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$.

Комплекс проведених досліджень дає підстави стверджувати, що у системі $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів. За температури 770 К в межах твердого розчину параметр a гексагональної комірки змінюється від 1,0354(3) нм до 1,0620(3) нм., параметр c змінюється від 0,6391(2) нм до 0,6057(1) нм, а параметр V від 0,59336 нм³ до 0,59163 нм³ (рис. 1).

Кристалічна структура фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$. Кристалічна структура нової тетрарної фази вивчена рентгеновським методом порошку. Результати розрахунку структури, координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів, міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ подано у табл. 2-4.

Кристалічна структура тетрарної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ характеризується утворенням трьох видів многогранників: атоми Празеодиму, координуючи сім атомів Селену утворюють тригональні призми із одним додатковим атомом $[\text{Pr}_3\text{Se}_1\text{Se}_2\text{Se}_3]$, атоми статистичної суміші М1 ($0,333 \text{ Ga} + 0,167 \text{ Ge}$) координують навколо себе по шість атомів Селену, утворюючи октаедри $[\text{M}_1\text{6Se}_1]$ а атоми

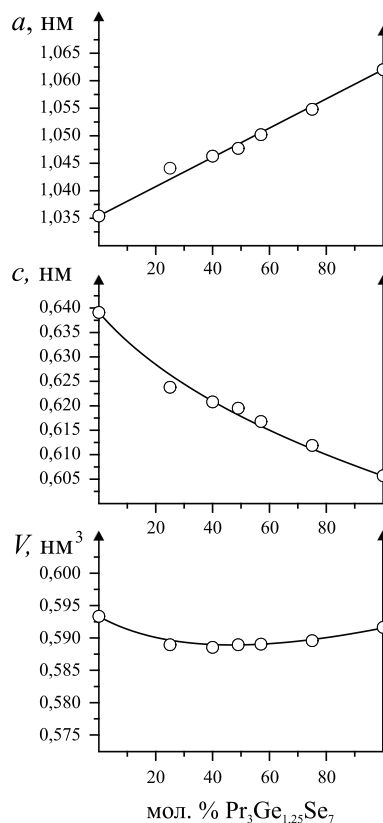


Рис. 1. Зміна параметрів гексагональної комірки в межах твердого розчину за температури 770 К.

Fig. 1. Variation of the hexagonal cell parameters within the solid solution range at 770 K

M2 (0,667 Ga + 0,333 Ge) координують навколо себе по чотири атоми Селену, утворюючи тетраедри $[M_23Se_21Se_3]$ (рис. 3).

Таблиця 2

**Результати розрахунку кристалічної структури окремого складу
неперервного твердого розчину**

Table 2

**The results of the calculation of the crystal structure
of the individual composition of the continuous solid solution series**

Склад	$Pr_3GaGe_{0.5}Se_7$
Просторова група	$P6_3$ (173)
a , (нм)	1,04661(3)
c , (нм)	0,62067(3)
Об'єм комірки (нм ³)	0,58879(5)
Кількість атомів в комірці	23,0
Густина (обрахована) (г/см ³)	6,0995(6)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1192,57
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку та програма	Повнопрофільний, WinCSD
Кількість атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	20
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	99,73; 0,496
R_I	0,1235
R_p	0,2776
Фактор шкали	0,35143(7)
Вісь текстури і параметр	[111] 3,02(5)

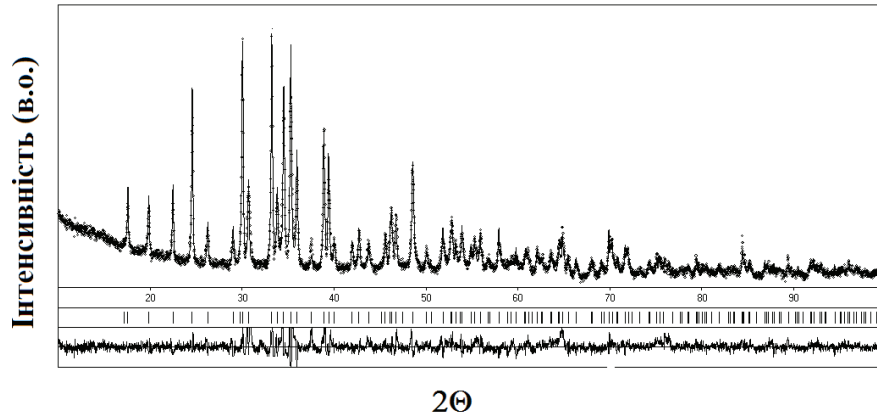


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$.

Fig. 2. Experimental and calculated diffraction patterns of the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ sample and their difference.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$

Table 3

Coordinates of atoms and isotropic thermal displacement parameters in the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ structure

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2 \text{ (nm}^2\text{)}$
Pr1	$6c$	0,1413(2)	0,3686(2)	0,2412(6)	0,88(4)
M1	$2a$	0	0	0*	1,10(9)
M2	$2b$	1/3	2/3	0,6654(11)	0,74(8)
Se1	$6c$	0,0921(4)	0,2417(4)	0,7834(8)	0,69(6)
Se2	$6c$	0,4236(4)	0,5160(5)	0,5166(7)	0,58(7)
Se3	$2b$	1/3	2/3	0,0470(12)	0,49(8)

* – зафіксовано; M1 – $0,333 \text{ Ga} + 0,167 \text{ Ge}$; M2 – $0,667 \text{ Ga} + 0,333 \text{ Ge}$.

Таблиця 4
Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$

Table 4
Interatomic distances (δ) and coordination numbers (C.N.)
of atoms in the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ structure

Атоми		d, нм	КЧ
Pr	– 1 Se1	0,2972(5)	7
	– 1 Se1	0,2984(5)	
	– 1 Se1	0,3069(6)	
	– 1 Se2	0,3109(6)	
	– 1 Se2	0,3005(5)	
	– 1 Se2	0,3078(6)	
	– 1 Se3	0,2993(4)	
M1	– 3 Se1	0,2588	6
	– 3 Se1	0,2826	
M2	– 3 Se2	0,2392(5)	4
	– 1 Se3	0,2368(10)	

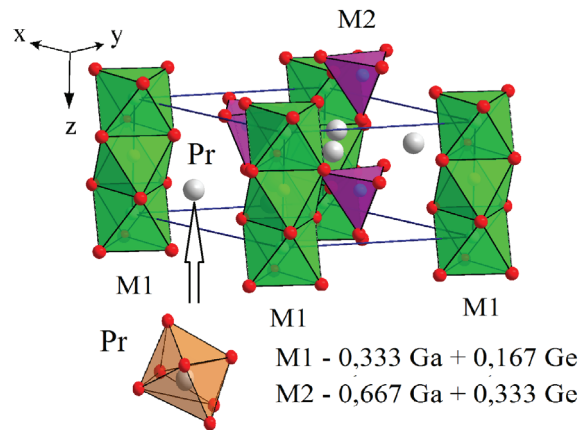


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$.

Fig. 3. Unit cell and coordination polyhedra of atoms in the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ structure.

ВИСНОВКИ

У роботі досліджено взаємодію компонентів системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$. Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нової тетраарної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$. Встановлено, що ця фаза кристалізується у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарної комірки $a = 1,04661(3)$ нм та $c = 0,62067(3)$ нм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Блашко Н.М., Олексюк І.Д., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3 - (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ за температури 770 К // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 28-29 жовтня 2016, м. Луцьк. – Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2016. – С. 5-8.
2. Блашко Н.М., Марчук О.В., Олексюк І.Д., Гулай Л.Д. Система $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ за температури 770 К // Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (20-22 квітня 2016, м. Київ) – 279 с.
3. Блашко Н.М., Мицук Н.В., Олексюк І.Д. Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$ і $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe}$ та кристалічна структура $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$ // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ-2016). – Луцьк-Світязь, 1-4 червня 2016 р. – Луцьк: Вежа – Друк, 2016. – С. 76-79.
4. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1972. – N. 1972(6). – P. 2207-2209.
5. Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{3,33}\text{S}_{14}$ // C. R. Seances Acad. Sci. – 1969. – Vol. 268. – P. 1136-1138.
6. Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1990. – Vol. 13, Ch. 89. – P. 191-281.
7. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – N 47. – P. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

Стаття надійшла до редакції 23.10.2019

Н. Н. Блашко¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹, И. Д. Олексюк¹

¹ Кафедра хімії і технологій

² Кафедра екології і охорони навколишнього середовища

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,

пр. Воли 13, 43025 м. Луцьк, Україна

E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

СИСТЕМА $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу вивчено фізико-хімічне взаємодія компонентів селеновмісної системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ і кристалічну структуру тетраарної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ (ПГ $P6_3$). Атоми Pr центрують тригональні призми з одним додатковим атомом. Ці призми сформовані атомами Se. Атоми статистичної суміші M1 (0,333 Ga + 0,167 Ge) розміщені в центрах октаєдрів з атомів Se. Атоми M2 (0,667 Ga + 0,333 Ge) розміщені в тетраєдрах з атомів Se.

Ключевые слова: соединения РЗЭ, кристаллическая структура, рентгеновский метод порошка.

N. M. Blashko¹, L. D. Gulay², O. V. Marchuk¹, I. D. Olekseyuk¹

¹ Department of Chemistry and Technology

² Department of Ecology and Environment Protection

Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine

E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

THE $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$ SYSTEM

Interaction of the components in $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$ system and crystal structure of the quaternary phase $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0.5}\text{Se}_7$ have been investigated using X-ray phase analysis.

The alloys were synthesized from elementary substances of at least 99.99 wt. % purity in quartz containers in an MP-30 programmable electric muffle furnace. Containers were evacuated to a residual pressure of 10^{-2} Pa and soldered in oxygen-gas burner flame. The alloys were synthesized by: 1) heating the mixture to 870 K at the rate of 30 K/h; 2) exposure for 100 h; 3) heating to 1370 K at the rate of 12 K/h; 4) exposure for 2 h; 5) cooling to 770 K at the rate of 12 K/h; 6) homogenizing annealing for 500 h. After reaching the equilibrium state, the synthesized alloys were quenched into room-temperature water.

The diffraction patterns for X-ray phase analysis were recorded at a DRON 4-13 diffractometer for 2Θ range of $10-80^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ radiation, scan step 0.05° , 4 s exposure in each point). Data processing and the determination of the crystal structure utilized WinCSD software package. A continuous solid solution series is formed in the $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$ system. At 770 K, the parameter a of the hexagonal cell varies within the solid solution from 1,0354(3) nm to 1,0620(3) nm. The parameter c varies from 0,6391(2) nm to 0,6057(1) nm, and the cell volume from 0,59336 nm³ to 0,59163 nm³.

The Pr atoms are centered on trigonal prisms with one additional atom. These prisms are formed by Se atoms. The atoms of the statistical mixture M1 (0,333 Ga + 0,167 Ge) are located practically in the centers of the octahedra of Se atoms ($[\text{M}_1\text{Se}_6]$). Atoms M2 (0,667 Ga + 0,333 Ge) are located in tetrahedra of Se atoms ($[\text{M}_2\text{Se}_4]$).

Keywords: rare earth compounds, crystal structure, X-ray powder diffraction method.

REFERENCES

1. Blashko N.M., Olekseyuk I.D., Marchuk O.V., Gulay L.D. *Systemy $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3 - (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ za temperatury 770 K*. Fizika i khimiya tverdogo tila. stan, dosyagnenna i perspektivy: Materialy IV Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii mologikh vchenykh i studentiv, 28-29.10. 2016., m. Lutsk. RVV Lutskogo NTU, 2016, pp. 5-8. (in Ukrainian)
2. Blashko N.M., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D. *Systema $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ za temperatury 770 K*. Zbirka tez dopovidey VI Mizhnarodnoi konferentsii studentiv, aspirantiv ta mologikh vchenykh z khimiy ta khimichnoi tekhnologii (20-22.04.2016, m. Kyiv), 279 p. (in Ukrainian)
3. Blashko N.M., Mischuk N.V., Olekseyuk I.D. *Phasovy rivnovagy v systemakh $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$ i $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe}$ ta krystalichna struktura $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$* . Mat. VIII Mizhnarodnoi naukovo konferentsii «Relaksatsiyni, neliniyni, akustooptychni protsesy i materialy» (RNAOPM-2016). Lutsk-Svityaz, 1-4.06.2016 p. Lutsk: Vezha – Druk, 2016, pp. 76-79. (in Ukrainian)
4. Guittard M, Julien-Pouzol M. *Les composes hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSi}_2\text{S}_7$* . Bulletin de la Societe Chimique de France, 1972, no 1972(6), pp. 2207-2209.
5. Patrie M, Guittard M. *Chimie minerale. Sur les composes du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$* . C. R. Seances Acad. Sci., 1969, vol. 268, pp. 1136-1138.
6. Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. *Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths., 1990, vol. 13, ch. 89, pp. 191-281.
7. Grin Y., Akselrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst., 2014, no 47, pp. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

УДК 544.344.3:546.23(546.56+546.814+546.19)

О. С. Климович¹, І. А. Івашченко^{2*}, І. Д. Олексюк², О. Ф. Змій²¹Волинський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, вул. Винниченка, 43, 43000, м. Луцьк, Україна,²Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, кафедра хімії та технологій, просп. Воли, 13, 43025, м. Луцьк, Україна,

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Методами прямого синтезу, рентгенофазового, диференційного термічного аналізів досліджено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. Побудовано ізотермічний переріз системи при 510 К, підтверджено існування тернарних сполук Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 , існування тетрарних сполук не встановлено. Побудовано діаграму стану $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$, чотири політермічні перерізи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{As} - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{As} - \text{CuAsSe}_2$ (А: 26 мол.% $\text{SnSe}_2 - 74$ мол.% Cu_2Se), проєкцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлені області первинної кристалізації фаз, характер, температури та координати нон- і моноваріантних рівноваг.

Ключові слова: квазіпотрійна система, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проєкція поверхні ліквідусу.

Бінарні сполуки Cu_2Se , SnSe_2 , As_2Se_3 плавляться конгруентно при 1421 К [1], 948 К [2], 648 К [3], відповідно, володіють незначними областями гомогенності і можуть бути компонентами квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. Фазовим рівновагам у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ присвячено роботи [4-7]. Встановлено існування однієї сполуки Cu_2SnSe_3 , яка плавиться конгруентно при 963 К [7]. Взаємодії між Cu_2Se і Cu_2SnSe_3 та Cu_2SnSe_3 і SnSe_2 мають евтектичний характер. Відповідно до [4] координати евтектичних точок – 22 мол. % SnSe_2 і 938 К, 84 мол. % SnSe_2 і 853 К. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ описана в роботах [3, 8-10]. Авторами роботи [3] підтверджено існування однієї тернарної сполуки CuAsSe_2 , що має інконгруентний характер плавлення при 725 К. Координати перитектичної та евтектичної точок становлять, відповідно, 72 мол. % As_2Se_3 і 725 К та 93 мол. % As_2Se_3 і 633 К [3]. Згідно з роботою [11] діаграма стану квазіподвійної системи $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ евтектичного типу з координатами евтектичної точки 19 мол.% SnSe_2 і 640 К.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ синтезовано 77 зразків. Одержували зразки прямим однотемпературним методом синтезу із простих речовин чистотою $\text{Cu} - 99,99$ мас. %, $\text{Sn} - 99,99$ мас. %, $\text{Se} - 99,9997$ мас. %, $\text{As} - 99,9999$ мас. % у вакуумованих і запаяних кварцових контейнерах. Синтез проводили в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури з точністю ± 5 К. Максимальна температура синтезу становила 1170 К, швидкість нагріву і охолодження 10 К/год. Гомогенізую-

чий відпал при 510 К проводили протягом 600 год, після чого зразки гартували у 25 %-ому водному розчині NaCl.

Отримані зразки досліджували методами рентгенофазового (РФА), аналізу (ДРОН-4-13, CuK_α -випромінювання, $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція в точці – 1 с), та диференційного термічного аналізів (ДТА) («Термодент Н307/1» з двохкоординатним самописцем ПДА-1, Pt/Pt-Rh термопара).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Квазібінарна система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Система побудована за даними ДТА та РФА (рис.1). Ліквідус системи представлений кривими ae_5 – первинної кристалізації Cu_2SnSe_3 та e_5b – первинної кристалізації As_2Se_3 . Солідус системи представлений горизонталлю при температурі 630 К, що відповідає нонваріантному евтектичному процесу $L_{e_5} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$. Нижче евтектичної прямої сплави двофазні (Cu_2SnSe_3 і As_2Se_3), що встановлено за результатами РФА. Розчинність на основі компонентів, які обмежують систему мала.

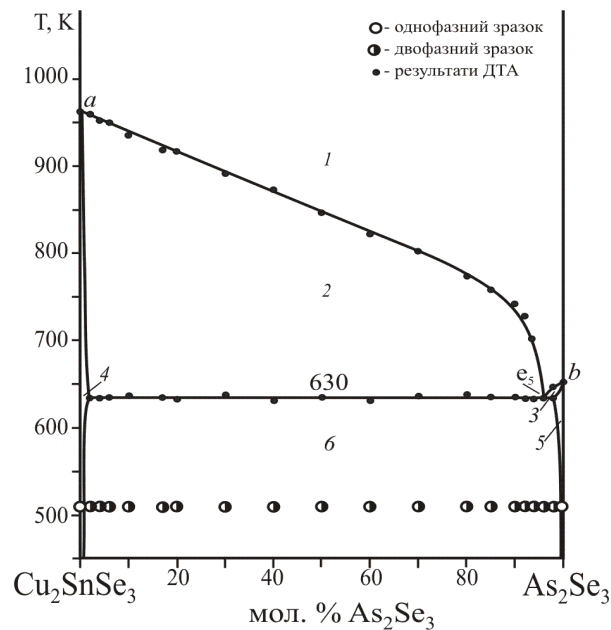


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$: 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + As_2Se_3 , 4 – Cu_2SnSe_3 , 5 – As_2Se_3 , 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$

Fig. 1. Phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system: 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + As_2Se_3 , 4 – Cu_2SnSe_3 , 5 – As_2Se_3 , 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$

Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$

Політермічний переріз побудований за результатами ДТА та РФА (рис. 2). Ліквідус складається з кривих первинної кристалізації Cu_2SnSe_3 (ab) та Cu_2Se (bc). Переріз перетинає об'єми моноваріантних евтектичного $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$ та перитектичного $L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$ процесів. Вони сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу $L_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що відбувається при 700 К. Оскільки переріз співпадає із з'єднуючою діагоналлю площини перитектичного процесу, то цей процес завершується в сплавах даного перерізу із зникненням рідини і кристалів Cu_2Se . Отже, нижче 700 К сплави перерізу двофазні і містять кристали Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 , що підтверджено результатами РФА.

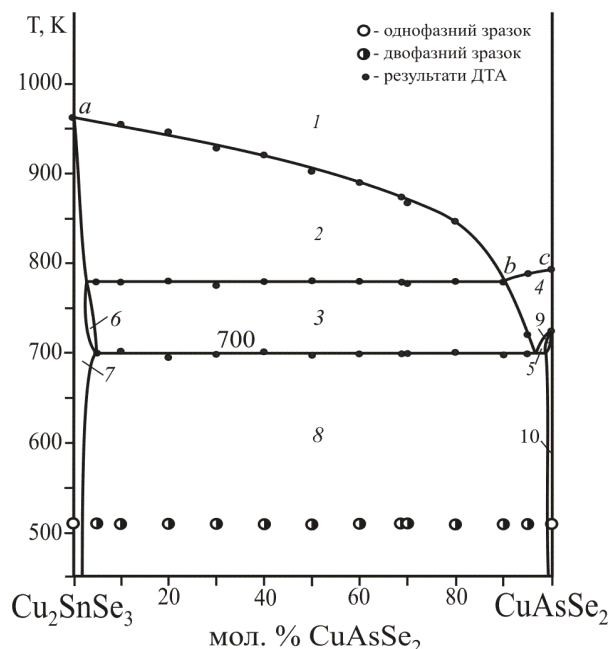


Рис. 2. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$: 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$, 4 – L + Cu_2Se , 5 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$, 7 – Cu_2SnSe_3 , 8 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, 9 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 10 – CuAsSe_2

Fig. 2. The $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ polythermal section: 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$, 4 – L + Cu_2Se , 5 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$, 7 – Cu_2SnSe_3 , 8 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, 9 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 10 – CuAsSe_2

Політермічний переріз А – As_2Se_3 (А: 26 мол.% SnSe_2 – 74 мол.% Cu_2Se)

Ліквідус даного перерізу (рис. 3) представлений кривими ab – первинної кристалізації Cu_2SnSe_3 та bc – первинної кристалізації As_2Se_3 . Переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу $L_{U1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ (700 К) та нонваріантного евтектичного процесу $L_{E1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ (600 К). До площини при 700 К сходиться об'єм вторинної кристалізації $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$. В точці d (33 мол.% As_2Se_3) нонваріантний процес при 700 К проходить зі зникненням і рідини, і Cu_2Se , тому нижче 700 К сплав складу 33 мол.% As_2Se_3 є двофазним $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$. В частині df перитектичний процес при 700 К проходить зі зникненням Cu_2Se , тому нижче цієї площини зразки перерізу трифазні $L + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$. Вказане трифазне поле опускається до площини нонваріантного евтектичного процесу $L_{E1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ (600 К). Сюди також опускається об'єм моноваріантного процесу $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$. Нижче 600 К сплави складів 35-96 мол.% As_2Se_3 трифазні і містять Cu_2SnSe_3 , As_2Se_3 , CuAsSe_2 , що підтверджено результатами РФА.

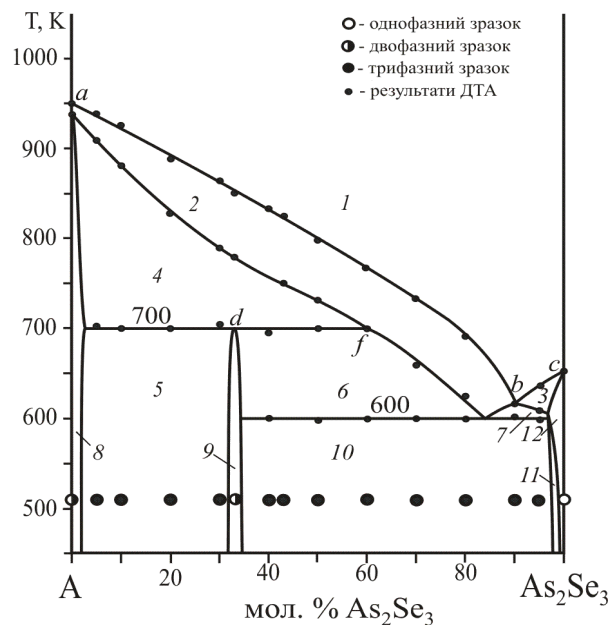


Рис. 3. Політермічний переріз А – As_2Se_3 (А: 26 мол.% SnSe_2 – 74 мол.% Cu_2Se):

- 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + As_2Se_3 , 4 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$,
 5 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, 6 – L + $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$,
 7 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$, 8 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 9 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$,
 10 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$, 11 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$, 12 – As_2Se_3

Fig. 3. The A – As_2Se_3 polythermal section (A: 26 mol.% SnSe_2 – 74 mol.% Cu_2Se):

- 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + As_2Se_3 , 4 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$,
 5 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, 6 – L + $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$,
 7 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$, 8 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 9 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$,
 10 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$, 11 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$, 12 – As_2Se_3

Політермічний переріз А – CuAsSe_2 (А: 26 мол.% SnSe_2 – 74 мол.% Cu_2Se)

Переріз побудований за результатами ДТА та РФА (рис. 4). Його ліквідус представлений кривими *ab*, *bc* – первинної кристалізації Cu_2SnSe_3 та Cu_2Se , відповідно. Нижче ліквідусу знаходяться об'єми моноваріантного евтектичного процесу $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$ та перитектичного процесу $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$. Ці об'єми сходяться до площини неваріантного перитектичного процесу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, який у сплавах даного перерізу завершується зникненням рідини. Тому нижче 700 К сплави перерізу трифазні: $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що підтверджено РФА.

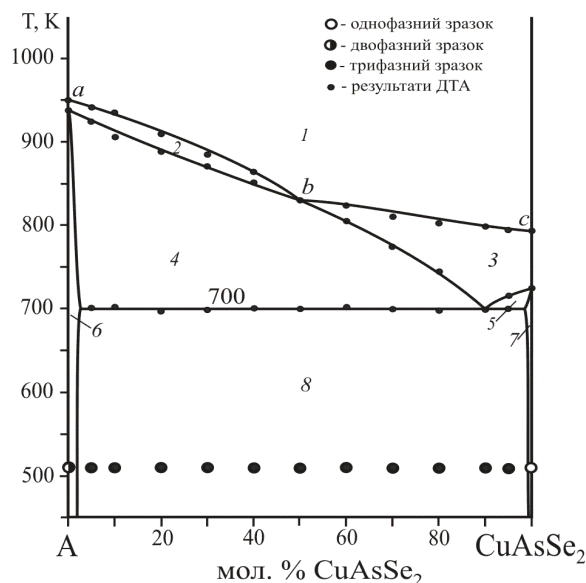


Рис. 4. Політермічний переріз А – CuAsSe_2 (А: 26 мол.% SnSe_2 – 74 мол.% Cu_2Se):

1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + Cu_2Se , 4 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$,
5 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$, 7 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$,
8 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$

Fig. 4. The A – CuAsSe_2 polythermal section (A: 26 mol.% SnSe_2 – 74 mol.% Cu_2Se):

1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + Cu_2Se , 4 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$,
5 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$, 7 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$,
8 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$

Політермічний переріз $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$

Переріз $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$ (рис. 5) перетинає дві підсистеми досліджуваної квазіпотрійної системи: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (I) та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (II). У підсистемі I переріз перетинає площину неваріантного процесу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ (700 K) та евтектичного процесу $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ (600 K). Нижче 600 K зразки в області 67-98 мол.% CuAsSe_2 є трьохфазними $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$. Зразок складу ~33,3 мол.% SnSe_2 при температурі відпалу є двофазними $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$, тому що потрапляє

на квазібінарний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$. У підсистемі II переріз перетинає площину неваріантного евтектичного процесу $L_{E2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ при 610 К. Нижче 610 К зразки даної підсистеми містять кристали усіх трьох фаз.

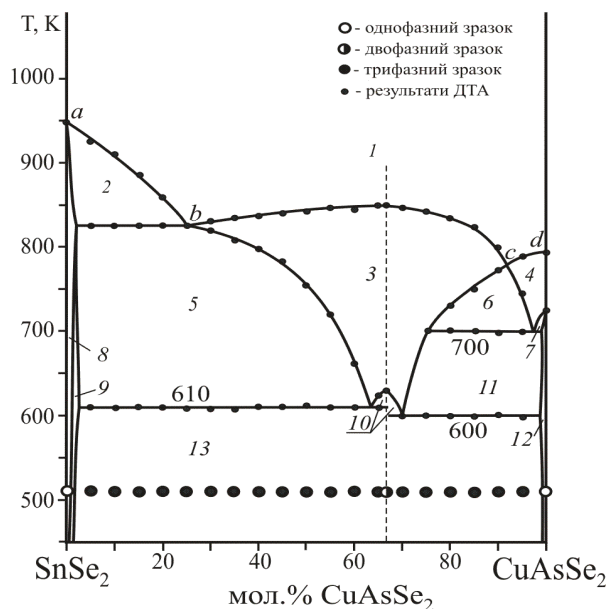


Рис. 5. Політермічний переріз $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$: 1 – L, 2 – L + SnSe_2 , 3 – L + Cu_2SnSe_3 , 4 – L + Cu_2Se , 5 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$, 6 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 7 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 8 – SnSe_2 , 9 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$, 10 – L + $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 11 – L + $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 12 – $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Fig. 5. The $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$ polythermal section: 1 – L, 2 – L + SnSe_2 , 3 – L + Cu_2SnSe_3 , 4 – L + Cu_2Se , 5 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$, 6 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 7 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 8 – SnSe_2 , 9 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$, 10 – L + $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 11 – L + $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, 12 – $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 510 К

За результатами РФА та синтезованих 77 зразків (рис. 6а) побудований ізотермічний переріз досліджуваної системи (рис. 6б). Підтверджено існування двох тернарних сполук Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 . Вихідні бінарні сполуки кристалізуються: Cu_2Se в пр. гр. $C2/c$, $a=0,7135(2)$ нм, $b=1,2383(1)$ нм, $c=2,7387(4)$ нм, $\beta=94,307(2)^\circ$; SnSe_2 в пр. гр. $P3m1$, $a=0,3809(3)$ нм, $c=0,6137(1)$ нм; As_2Se_3 кристалізується в пр. гр. $P2_1/c$, $a=0,4267(2)$ нм, $b=0,9874(5)$ нм, $c=1,2794(7)$ нм, $\alpha=109,96(4)^\circ$, що добре узгоджується з літературними даними ([12] – для Cu_2Se , [13] – для SnSe_2 та [14] – для As_2Se_3). Сполука Cu_2SnSe_3 кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. Cs , $a=0,69612(14)$ нм, $b=1,2043(2)$ нм, $c=2,6481(5)$ нм, $\beta=94,97(1)^\circ$ [15]; CuAsSe_2 кристалізується в пр. гр. $R3$ (структурний тип $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$) з параметрами комірки $a=1,4014(2)$ нм, $c=0,9583(3)$ нм, що добре узгоджується з даними [16].

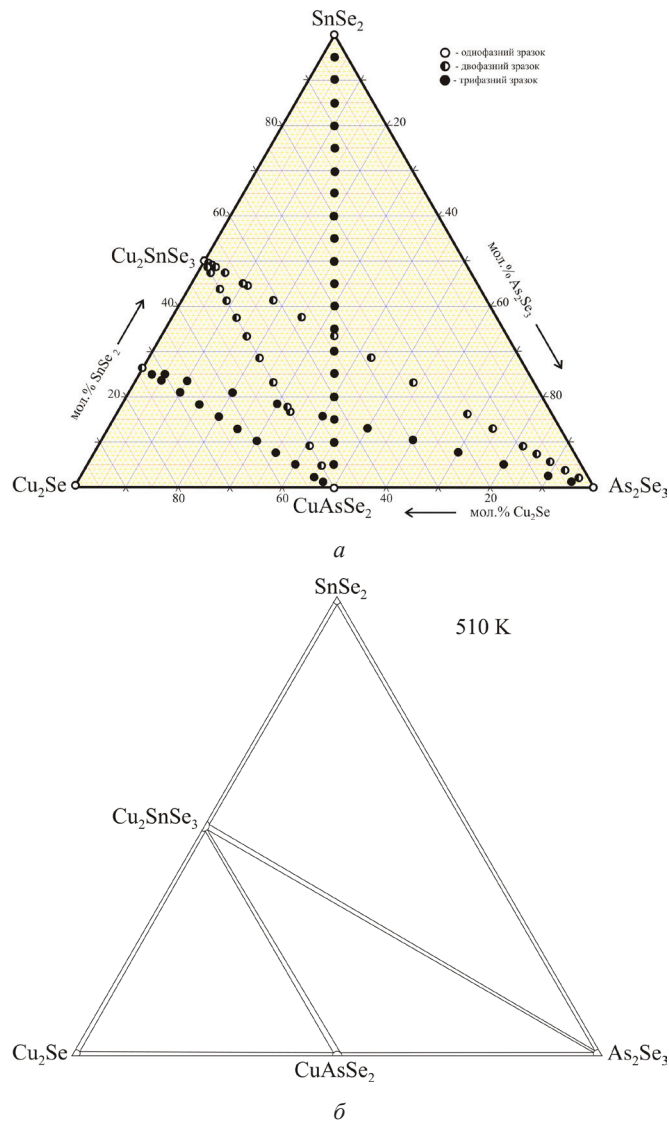


Рис. 6. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 510 K:
а) хімічний і фазовий склад зразків; б) ізотермічний переріз системи при 510 K

Fig. 6. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system at 510 K: а) chemical and phase compositions of the samples; б) the isothermal section of the system at 510 K

Встановлено, що на основі вихідних бінарних сполук Cu_2Se , SnSe_2 , As_2Se_3 та проміжних тернарних сполук Cu_2SnSe_3 , CuAsSe_2 відсутні області значної розчинності. Наявні квазібінарні рівноваги між тернарними сполуками Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 , Cu_2SnSe_3 та As_2Se_3 розбивають досліджувану квазіпотрійну систему

при 510 К на три підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$.

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 7) побудована за літературними даними і результатами власних досліджень чотирьох політермічних перерізів та однієї діаграми стану (рис. 6а).

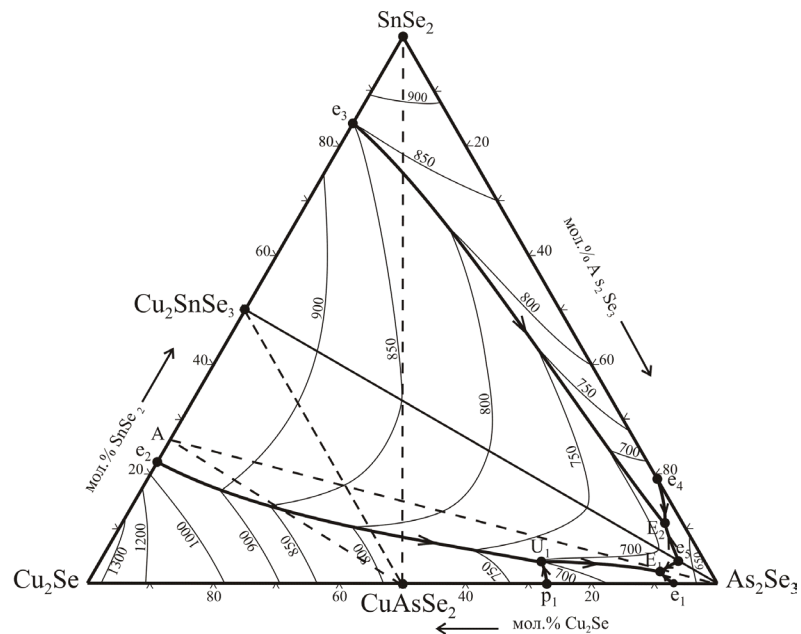


Рис. 7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Fig. 7. The liquid surface projection of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ quasi-ternary system

Ліквідус складається з полів первинної кристалізації Cu_2Se (e_2U_1p), Cu_2SnSe_3 ($e_2U_1E_1e_3E_2e_3$), SnSe_2 ($e_3E_2e_4$), As_2Se_3 ($e_4E_2e_5E_1e_1$), CuAsSe_2 ($pU_1E_1e_1$). Ці області розділені 8 моноваріантними кривими і 9 нонваріантними точками. Система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ділить досліджувану квазіпотрійну систему на дві підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (I) та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (II). В підсистемі I відбувається два нонваріантні процеси (таблиця): перитектичний при 700 К $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ та евтектичний при 600 К $L_{E_1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$. У підсистемі II проходить один нонваріантний процес при 610 К $L_{E_2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ (таблиця).

Таблиця

Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Table

Nonvariant processes in the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ quasi-ternary system

Нонв. точки	Нонваріантні процеси	Т, К	Склад, мол. %		
			Cu_2Se	SnSe_2	As_2Se_3
e_1	$L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633 К	7	-	93
e_2	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$	938 К	78	22	-
e_3	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	853 К	16	84	-
e_4	$L \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	640 К	-	19	81
e_5	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$	630 К	4	4	92
p_1	$L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$	725 К	28	-	72
U_1	$L_{U1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	700 К	26	4	70
E_1	$L_{E1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	600 К	8	2	90
E_2	$L_{E2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	610 К	3	11	76

ВИСНОВКИ

Взаємодія між компонентами в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ досліджена методами прямого синтезу, рентгенофазового, і диференційно-термічного аналізів. Вперше побудовано чотири політермічні перерізи, одну діаграму стану, ізотермічний переріз при 510 К, проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлені області первинної кристалізації фаз, характер, температури та координати нон- і моноваріантних рівноваг.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962, Т. I. – 126 с.
- 2 Абрикосов Н.Х., Шалимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. – М.: Наука, 1975. – 195 с.
- 3 Cohen K., Rivet J., Dugue J. Description of the Cu – As – Se ternary system // J. Alloys Comp. – 1995. – Vol. 224. – P. 316 – 329.
- 4 Бергер Л.И., Котина Е.Г. Диаграммы состояния систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$ и $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}$ // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 368 – 370.
- 5 Зотова Т.В., Карагодин Ю.А. Исследование фазового равновесия в системах Cu – Ge(Sn) – Se по разрезах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge(Sn)Se}_2$ // Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. Вып. XXI. – М.: МИЭТ, 1975. – С. 57 – 61.
- 6 Бергер Л.И., Котина Е.Г., Обозненко Ю.В., Ободовская А.Е. Исследование разрезов системы Cu – Sn – Se // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1973. – Т. 9, № 2. – С. 225 – 230.
- 7 Rivet J., Laruelle P., Flahaut J., Fichet R. Diagrammes de phases des systèmes $\text{SnSe} - \text{Cu}_2\text{Se}$ et $\text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Phénomène ordre-désordre et conductivité thermique du composé Cu_2SnSe_3 // Bull. Soc. Chim. France. – 1970. – N 5. – P. 1667–1670.

- 8 Дембовский С.А., Кириленко В.В., Хворостенко А.С. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ и $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}$ (PbSe) // Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1859 – 1861.
- 9 Хворостенко А.С., Кириленко В.В., Попов Б.И., Дембовский С.А., Никитина В.К., Лужная Н.П. Диаграмма состояния системы $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ // Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 73 – 79.
- 10 Blachnik R., Kurz G. Compounds in the System $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 55. – P. 218 – 224.
- 11 Zmий O.F., Gulay L.D., Ostapyuk T.A., Klymovych O.S. Interaction of the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system // Chem. Met. Alloys. – 2008. – N 1. – P. 115 – 119.
- 12 Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. Crystal structure of Cu_2Se // Chem. Met. Alloys. – 2011. – N 4. – P. 200 – 205.
- 13 Busch G., Fröhlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von SnSe_2 // Helv. Phys. Acta. – 1961. – Vol. 34, N 4. – P. 359 – 368.
- 14 Stergiou A.C., Rentzeperis P. The Crystal Structure of Arsenic Selenide, As_2Se_3 // Z. Kristallographie. – 1985. – N 173. – S. 185 – 191.
- 15 Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ostapyuk T.A., Klymovych O.S., Zmий O.F. Monoclinic $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ // Acta Cryst. – 2010. – Vol. 66. – P. 158–160.
- 16 Takéuchi Y., Horiuchi H. The application of the partial Patterson method and the thirteenfold hexagonal superstructure of $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ // Z. Kristallographie. – 1972. – N 135. – S. 93.

Стаття надійшла до редакції 03.01.2020

О. С. Климович¹, И. А. Иващенко^{2*}, И. Д. Алексеюк², О. Ф. Змій²

¹Волынский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины, ул. Винниченка, 43, 43000, г. Луцк, Украина,

²Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, кафедра химии и технологии, пр. Воли, 13, 43025, г. Луцк, Украина

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Методами прямого синтеза, рентгенофазового, дифференциального термического анализов исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. Построено изотермическое сечение системы при 510 К, подтверждено существование тройных соединений Cu_2SnSe_3 и CuAsSe_2 , существование тетрарных соединений не установлено. Построена диаграмма состояния $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$, четыре политермические сечения $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{A} - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{A} - \text{CuAsSe}_2$ (A: 26 мол.% $\text{SnSe}_2 - 74$ мол.% Cu_2Se), проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник. Установлены области первичной кристаллизации фаз, характер, температуры и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Ключевые слова: квазитройная система, фазовые равновесия, изотермическое сечение, проекция поверхности ликвидуса.

O. S. Klymovych¹, I. A. Ivashchenko^{2*}, I. D. Olekseyuk², O. F. Zmiy²

¹Volyn Scientific Research Forensic Center of the MIA of Ukraine, Vynnychenka st., 43, 43000, Lutsk, Ukraine,

²Lesya Ukrainka Eastern European National University, Department of Chemistry and Technology, Voli Ave, 13, 43025, Lutsk, Ukraine

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM

77 alloys have been synthesized to study the interaction of the components in the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ quasi-ternary system. The synthesis was carried out by direct single-temperature method from high purity substances (Cu – 99.99 wt.%, Sn – 99.99 wt.%, Se – 99.9997 wt.%, As – 99.9999 wt.%) in evacuated and sealed quartz ampoules. The maximum temperature of the synthesis was 1170 K, homogenizing annealing was carried out at 510 K during 600 h. The obtained samples were investigated by X-ray analysis and differential thermal analysis.

The isothermal section of the system at 510 K has been constructed based on the results of the X-ray analysis. The quasi-binary equilibria $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$; $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ divide the quasi-ternary system into 3 subsystems: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$; $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. Solid solutions with large length are not formed, solubilities based on binary, ternary compounds are not more than 5 mol. %.

The liquid surface projection of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ quasi-ternary system has been built based on the literary and obtained results of investigations of the four polythermal sections and one phase diagram. The projection consists of the fields of primary crystallization of Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , As_2Se_3 , CuAsSe_2 . They are separated by 8 monovariant curves and 9 nonvariant points. The $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ section is quasi-binary and it divides the investigated system into two subsystems: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (I) and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (II). In the subsystem (I) two nonvariant processes take place: $L_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ (peritectic) at 700 K and $L_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ (eutectic) at 600 K. In the subsystem (II) one nonvariant eutectic process $L_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ takes place at 610 K.

Keywords: quasi-ternary system, phase equilibria, isothermal section, liquid surface projection.

REFERENCES

1. Khansen M., Anderko K. *Struktury dvojnykh splavov*. Moscow, Metallurgizdat, 1962, vol. I, 126 p. (in Russian).
2. Abrikosov N.Kh., Shalimova L.E. *Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij A^{IV}B^{VI}*. Moscow, Nauka, 1975, 195 p (in Russian).
3. Cohen K., Rivet J., Dugue J. *Description of the Cu – As – Se ternary system*. J. Alloys Comp., 1995, vol. 224, pp. 316-329.
4. Berger L.I., Kotina E.G. *Diagrammy sostoyaniya sistem $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{SnSe}_2$ u $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$* . Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy. 1973, vol. 9, no 3, pp. 368 – 370 (in Russian).
5. Zotova T.V., Karagodin Yu.A. *Issledovanie fazovogo ravnovesiya v sistemakh Cu – Ge(Sn) – Se po razrezam $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge(Sn)Se}_2$* . Sb. nauch. tr. po probl. mikroelektron. Vyp. XXI. Moscow, MIET, 1975, pp. 57-61 (in Russian).
6. Berger L.I., Kotina E.G., Oboznenko Yu.V., Obodovskaya A.E. *Issledovanie razrezov sistemy Cu–Sn–Se*. Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy., 1973, vol. 9, no 2, pp. 225–230 (in Russian).
7. Rivet J., Laruelle P., Flahaut J., Fichet R. *Diagrammes de phases des systèmes $\text{SnSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$ et $\text{SnSe}_2-\text{Cu}_2\text{Se}$. Phénomène ordre-désordre et conductivité thermique du composé Cu_2SnSe_3* . Bull. Soc. Chim. France. 1970, vol. 5, pp. 1667–1670.
8. Dembovskij S.A., Kirilenko V.V., Khvorostenko A.S. *Fazovye ravnovesiya i stekloobrazovanie v sistemakh $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ i $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe(PbSe)}$* . Neorgan. materialy., 1971, vol. 7, no 10, pp. 1859 – 1861. (in Russian).

9. Khvorostenko A.S., Kirilenko V.V., Popov B.I., Dembovskij S.A., Nikitina V.K., Luzhnaya N.P. *Diagramma sostoyaniya sistemy $As_2Se_3 - Cu_2Se$* . Neorgan. materialy, 1972, vol. 8, no 1, pp. 73 – 79 (in Russian).
10. Blachnik R., Kurz G. *Compounds in the System $Cu_2Se - As_2Se_3$* . J. Solid State Chem., 1984, vol. 55, pp. 218 – 224.
11. Zmiy O.F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S. *Interaction of the $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$ system*. Chem. Met. Alloys., 2008, vol. 1, pp. 115 – 119.
12. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. *Crystal structure of Cu_2Se* . Chem. Met. Alloys., 2011, vol. 4, pp. 200–205.
13. Busch G., Fröhlich C., Hulliger F., Steimeier E. *Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $SnSe_2$* . Helv. Phys. Acta., 1961, vol. 34, no 4, pp. 359–368.
14. Stergiou A.C., Rentzeperis P. *The Crystal Structure of Arsenic Selenide, As_2Se_3* . Z. Kristallographie. 1985, vol. 173, pp. 185 – 191.
15. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ostapyuk T.A., Klymovych O.S., Zmiy O.F. *Monoclinic Cu_2Se_3Sn* . Acta Cryst., 2010, vol. 66, pp. 158–160.
16. Takéuchi Y., Horiuchi H. *The application of the partial Patterson method and the thirteenfold hexagonal superstructure of $Cu_7As_6Se_{13}$* . Z. Kristallographie, 1972, vol. 135, p. 93.

УДК 544.344.3(546.561+546.682+546.15+546.22)

В. С. Козак, І. А. Іващенко, І. Д. ОлексюкСхідноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$**

Методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів досліджено фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. Побудовано ізотермічний переріз при 770 К, дві діаграми стану $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ та $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$, три політермічних перерізи $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$ та проекцію поверхні ліквідуса системи. Зафіксоване існування тетравної сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ з кубічною структурою, пр. гр. $F-43m$, $a=0,58013(1)$ нм. Протяжність ε -твердих розчинів на її основі складає 48-54 мол. % CuI .

Ключові слова: фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проекція поверхні ліквідусу

Дослідження складних систем на основі бінарних сполук, які мають практичне застосування, проводиться з метою пошуку нових напівпровідникових матеріалів. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ досліджувалась саме з такою метою. Відомо, що у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ існують дві тернарні сполуки: CuInS_2 , CuIn_2S_8 . Сполука CuInS_2 володіє конгруентним типом плавлення та існує у трьох поліморфних модифікаціях: $\alpha\text{-CuInS}_2$ існує нижче 1253 К, структурний тип халькопїриту, пр. гр. $I-42d$ $a=0,5523(3)$ нм, $c=1,132(9)$ нм, $\beta\text{-CuInS}_2$, 1253-1318 К, структурний тип сфалериту, пр. гр. $F-43m$, $a=0,551$ нм [1, 2] та $\gamma\text{-CuInS}_2$, 1318-1370К, структурний тип вюрциту, пр. гр. $P6_3mc$, $a=0,390652(13)$ нм, $c=0,642896(23)$ нм [3]. Сполука CuIn_2S_8 кристалізується в структурному типі оберненої шпінелі, пр. гр. $Fd3m$, $a=1,0685(3)$ нм [4, 5]. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ досліджена авторами [6]. Вона належить до перитектичного типу діаграм. Система $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ не досліджена у повному концентраційному інтервалі, проте у літературі [7] говориться, що у подібних системах утворюються тетравні сполуки складу $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($\text{A}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}=\text{In}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), але про наявність сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ не вказується.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки стехіометричного складу масою 1 г готували сплавлянням розрахованих і зважених на вагах моделі ВЛР – 200 простих Cu , In , S чистотою не менше 99,99 мас. % та свіжо отриманої бінарної CuI у вакуумованих до залишкового тиску 0.1 Па і запаяних кварцевих ампулах в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури. Сірка попередньо очищувалася двохрановою вакуумною перегонкою. Синтезували зразки за таким режимом: нагрів до 670 К із швидкістю 10 К/год, витримка 48 годин; нагрів до 920 К, витримка 48 год; нагрів до 1020 К, витримка 48 годин. Охолодження зі швидкістю 20 К/год до 770 К. Відпал протягом 300 годин і охолодження в режимі закалки в 20%-ний сольовий водний розчин. Для встановлення фазового складу синтезованих зрізків використовували теоретично розраховані порошкограми вихідних бінарних, тернарних та тетравної сполук.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих сплавів проводили за дифрактограмами одержаними на ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання в межах $2\Theta = 10^\circ - 70^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція 4 с у кожній точці. Запис кривих ДТА проводили з використанням Pt/Pt-Rh комбінованої термопари на установці, що складалася з печі «Термодент» і двохкоординатного самописця Н 307-1 ХУ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Діаграма стану системи $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Діаграма стану побудована за результатами РФА та ДТА (рис. 1). Встановлено існування проміжної тетрарної сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ з кубічною структурою, пр. гр.

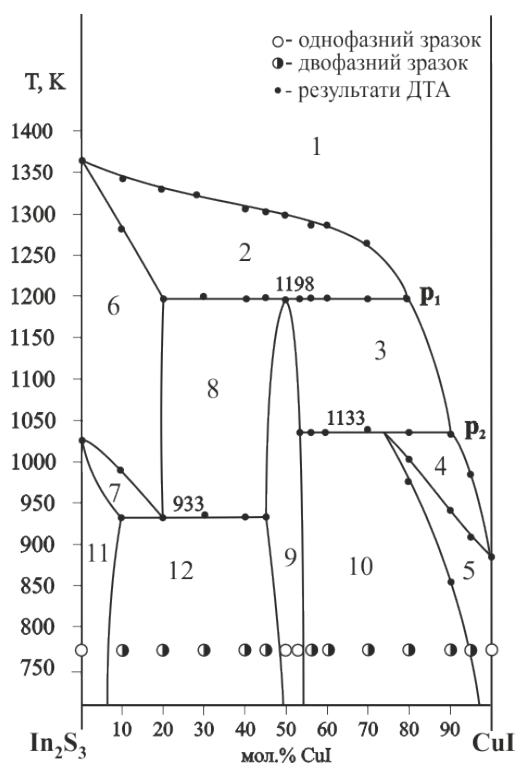


Рис. 1. Діаграми стану системи $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + ϵ , 4 – L + η , 5 – η , 6 – δ , 7 – $\delta + \delta'$, 8 – $\delta + \epsilon$, 9 – ϵ , 10 – $\epsilon + \eta$, 11 – δ' , 12 – $\delta' + \epsilon$

Fig. 1. The phase diagram of the $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ system: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + ϵ , 4 – L + η , 5 – η , 6 – δ , 7 – $\delta + \delta'$, 8 – $\delta + \epsilon$, 9 – ϵ , 10 – $\epsilon + \eta$, 11 – δ' , 12 – $\delta' + \epsilon$

$F-43m$, $a=0,58013(1)$ нм. При 770 К область її гомогенності складає 48-54 мол. % CuI. Сполука утворюється при 1198 К за перитектичною реакцією $L_{p1} + \delta \leftrightarrow \epsilon$. Горизонталь при 1133 К відповідає перитектичному процесу $L_{p2} + \epsilon \leftrightarrow \eta$. При 933 К проходить евтектичний розпад δ -твердих розчинів на основі ВТМ- In_2S_3 на δ' -тверді розчини на основі НТМ- In_2S_3 з тетрагональною структурою, пр.

гр. $I-4/amd$ та ϵ -тверді розчини на основі $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$. Протяжність граничних твердих розчинів є незначною і становить до 7 мол.% другого компоненту.

Діаграма стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$

За результатами РФА та ДТА побудована діаграма стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$ (рис. 2). Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації α -твердих розчинів ВТМ- CuInS_2 , β -твердих розчинів ВТМ-2 CuInS_2 зі структурою сфалериту, γ -твердих розчинів НТМ- CuInS_2 зі структурою халькопїриту та ϵ -твердих розчинів на основі CuI . Наявність двох поліморфних перетворень при 1318 К ($\alpha \leftrightarrow \beta$) та при 1253 К ($\beta \leftrightarrow \gamma$) обумовлює існування прямих нонваріантних метатектичних процесів $\alpha \leftrightarrow \text{Lm}_1 + \beta$ при 1258 К та $\beta \leftrightarrow \text{Lm}_2 + \gamma$ при 1233 К. При температурі 923 К проходить нонваріантний перитектичний процес $\text{Lp}_4 + \gamma \leftrightarrow \text{CuI}$. При температурі 770 К за даними РФА CuInS_2 проіндексована в тетрагональній структурі $I-42d$ з параметрами комірки $a=0,5523$ нм, $c=1,1329$ нм. Розчинність на її основі складає до 3 мол.%. Сполука CuI проіндексована в кубічній структурі $F-43m$ з параметрами комірки $a=6,0488$ нм. Протяжність твердого розчину 2 мол.% CuInS_2 .

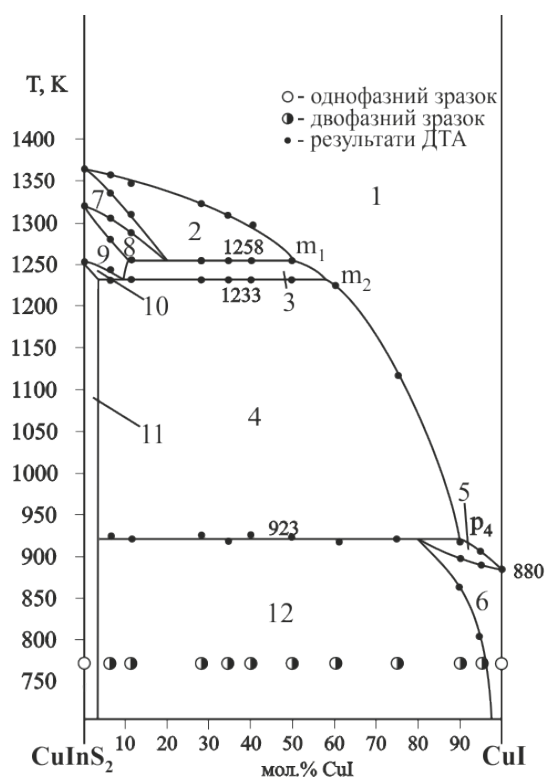


Рис. 2. Діаграми стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + β , 4 – L + γ , 5 – L + η , 6 – η , 7 – α , 8 – α + β , 9 – β , 10 – β + γ , 11 – γ , 12 – γ + η

Fig. 2. The phase diagram of the $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$ system: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + β , 4 – L + γ , 5 – L + η , 6 – η , 7 – α , 8 – α + β , 9 – β , 10 – β + γ , 11 – γ , 12 – γ + η

Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$

Ліквідус перерізу представлений кривими первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі BTM-CuInS_2 , μ -твердих розчинів на основі CuIn_2S_3 та δ -твердих розчинів на основі $\text{BTM-In}_2\text{S}_3$ (рис. 3).

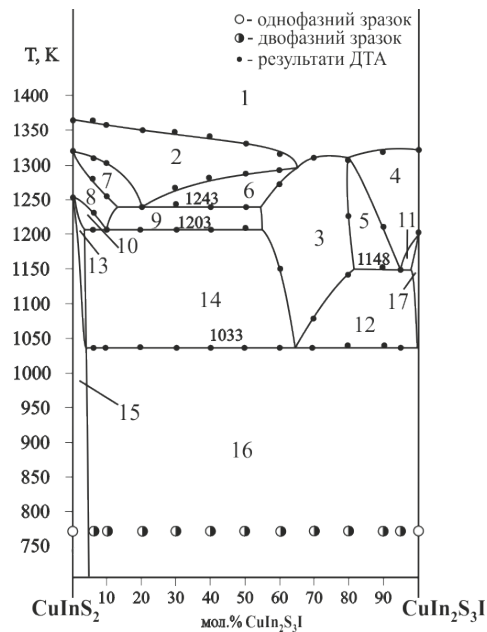


Рис. 3. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + μ , 4 – L + δ , 5 – L + δ + μ , 6 – μ , 7 – L + α + β , 8 – L + β , 9 – L + β + μ , 10 – L + β + γ , 11 – L + δ + ϵ , 12 – L + μ + ϵ , 13 – L + γ , 14 – L + γ + μ , 15 – γ , 16 – γ + ϵ , 17 – L + ϵ

Fig. 3. The polythermal section of the $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + μ , 4 – L + δ , 5 – L + δ + μ , 6 – μ , 7 – L + α + β , 8 – L + β , 9 – L + β + μ , 10 – L + β + γ , 11 – L + δ + ϵ , 12 – L + μ + ϵ , 13 – L + γ , 14 – L + γ + μ , 15 – γ , 16 – γ + ϵ , 17 – L + ϵ

Переріз перетинає чотири площини неваріантних процесів, що проходять в підсистемі $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. Горизонталь при 1243 К відповідає процесу $L_{U5} + \alpha \leftrightarrow \beta + \mu$, який у зразках перерізу завершується зникненням кристалів α -твердих розчинів, тому нижче вказаної горизонталі сплави трьохфазні $\alpha + \beta + \mu$. Вказаний трьохфазний об'єм разом з об'ємом метатектичного процесу $\beta \leftrightarrow L_{m2} + \gamma$ спускається до горизонталі, що лежить на площині при 1203 К, де відбувається неваріантний процес $L_{U6} + \beta \leftrightarrow \gamma + \mu$. В зразках досліджуваного перерізу він завершується зникненням кристалів β -твердого розчину, тому поле 14 містить три фази L + γ + μ , яке разом з полем 12, що відповідає об'єму монотектичного евтектичного процесу $L \leftrightarrow \mu + \epsilon$ спускається до площини при 1033 К. При вказаній температурі проходить неваріантний перитектичний процес $L_{U74} + \mu \leftrightarrow \gamma + \epsilon$. В зразках досліджуваного

перерізу він закінчується зникненням і рідини і кристалів μ -твердих розчинів на основі CuIn_5S_8 , тому нижче 1033 К сплави двофазні і містять кристали γ -твердих розчинів на основі халькопіритної структури CuInS_2 і ϵ -твердих розчинів на основі $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$. Горизонталь при 1148 К відповідає нонваріантному перитектичному процесу $L_{\text{U4}} + \delta \leftrightarrow \mu + \epsilon$, який завершується зникненням кристалів δ -твердих розчинів на основі $\text{BTM-In}_2\text{S}_3$, тому нижче вказаної горизонталі сплави трифазні $L + \mu + \epsilon$. Розчинність на основі потрійної сполуки є незначною і становить до 5 мол.% другого компонента.

Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$

За результатами РФА та ДТА синтезованих зразків побудований політермічний переріз (рис. 4), ліквідус якого представлений кривими первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі BTM-CuInS_2 та χ -твердих розчинів на основі сполуки Cu_2S .

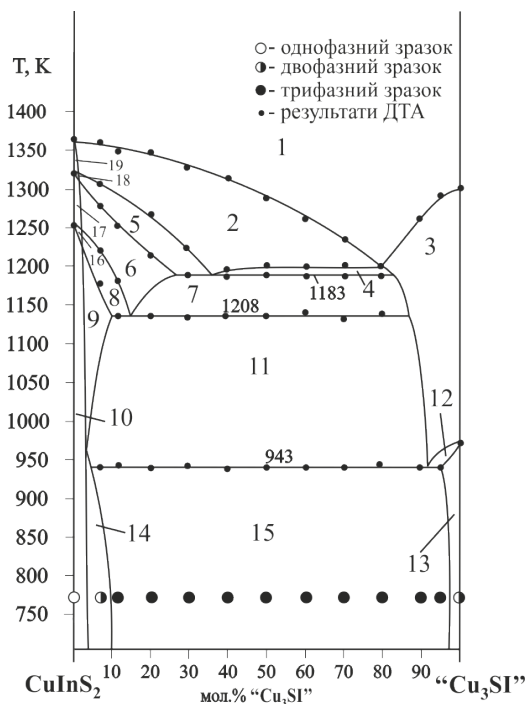


Рис. 4. Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + κ , 4 – L + χ + α , 5 – L + α + β , 6 – L + β , 7 – L + β + κ , 8 – L + β + γ , 9 – L + γ , 10 – γ , 11 – L + κ + γ , 12 – L + κ + η , 13 – κ + η , 14 – κ + γ , 15 – κ + η + γ , 16 – β + γ , 17 – β , 18 – β + γ , 19 – α

Fig. 4. The polythermal section of the $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + χ , 4 – L + χ + α , 5 – L + α + β , 6 – L + β , 7 – L + β + κ , 8 – L + β + γ , 9 – L + γ , 10 – γ , 11 – L + κ + γ , 12 – L + κ + η , 13 – κ + η , 14 – κ + γ , 15 – κ + η + γ , 16 – β + γ , 17 – β , 18 – β + γ , 19 – α

Нижче кривих ліквідусу знаходяться об'єми моноваріантних метатектичного процесу $\alpha \leftrightarrow Lm_1 + \beta$ та евтектичного процесу $L \leftrightarrow \alpha + \kappa$. Ці об'єми сходяться до площини нонваріантного процесу $L_{U1} + \alpha \leftrightarrow \beta + \kappa$, що відбувається при температурі 1183 К. В сплавах досліджуваного перерізу, даний процес закінчується зникненням кристалів α -твердих розчинів, тому нижче вказаної площини сплави трьохфазні (поле 7).

Цей об'єм відповідає моноваріантному евтектичному процесу $L \leftrightarrow \kappa + \beta$, що опускається до площини нонваріантного перитектичного процесу: $L_{U2} + \beta \leftrightarrow \gamma + \kappa$. До площини цього процесу також опускається об'єм моноваріантного метатектичного процесу $\beta \leftrightarrow Lm_2 + \gamma$. В сплавах досліджуваного перерізу вищевказаний нонваріантний процес при 1143 К завершується зникненням кристалів β -твердих розчинів, тому зразки нижче 1143 К трьохфазні $L + \gamma + \kappa$ (поле 11, рис. 4). Цей об'єм спускається до площини ще одного нонваріантного перитектичного процесу $L_{U3} + \kappa \leftrightarrow \gamma + \eta$, що проходить при температурі 943 К. До цієї площини спускається об'єм моноваріантного перитектичного процесу $L_{p3} + \kappa \leftrightarrow \eta$ (поле 12, рис. 4). У зразках досліджуваного перерізу нонваріантний перитектичний процес завершується зникненням рідини, тому нижче 943 К сплави трьохфазні $\kappa + \gamma + \eta$, що встановлено за результатами РФА. Зразок, що відповідає складу “Cu₃SI” є двофазним і містить відбиття двох фаз $\kappa + \eta$. Наші результати узгоджуються з результатами роботи [6], тому поле 13 двофазне ($\kappa + \eta$). Розчинність на основі CuInS₂ при температурі відпалу становить до 5 мол. %.

Політермічний переріз CuIn₃S₈ – CuIn₂S₃I

Переріз перетинає поверхню первинної кристалізації δ -твердих розчинів на основі ВТМ-In₂S₃. Нижче ліквідусу знаходяться об'єми вторинної кристалізації моноваріантних перитектичних процесів $L + \delta \leftrightarrow \mu$ та $L + \delta \leftrightarrow \epsilon$, які сходяться до горизонталі при 1148 К, що лежить на площині нонваріантного перитектичного процесу $L_{U4} + \delta \leftrightarrow \mu + \epsilon$. Цей процес завершується зникненням рідини і δ -твердого розчину, тому сплави стають двофазні $\mu + \epsilon$ (поле 9). Протяжність твердих розчинів на основі CuIn₃S₈ при температурі відпалу 5 мол.% CuIn₂S₃I. Розчинність на основі тетрарної сполуки складає менше 3 мол.% (рис. 5).

Ізотермічний переріз та проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Cu₂S – In₂S₃ – CuI

Досліджуваний ізотермічний переріз побудований за результатами РФА (рис. 6).

Проекція поверхні ліквідусу побудована за власними результатами дослідження двох діаграм стану In₂S₃ – CuI, CuInS₂ – CuI та трьох політермічних перерізів CuIn₃S₈ – CuIn₂S₃I, CuInS₂ – CuIn₂S₃I, CuInS₂ – “Cu₃SI” (рис. 7), таблиця. Крім того, використовували літературні дані дослідження обмежуючих квазібінарних систем Cu₂S – In₂S₃ [2] та Cu₂S – CuI [6].

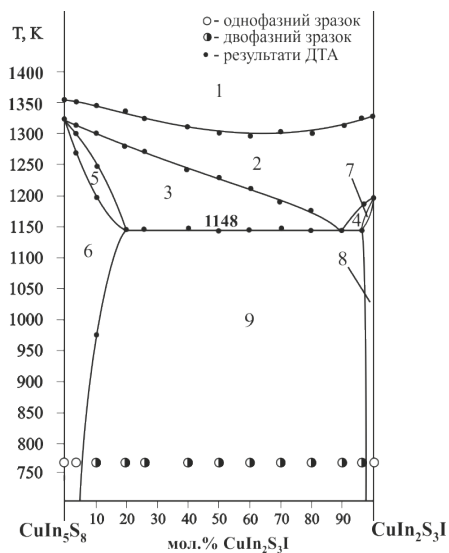


Рис. 5. Політермічний переріз $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + δ + μ , 4 – L + δ + ϵ , 5 – δ + μ , 6 – μ , 7 – δ + ϵ , 8 – ϵ , 9 – μ + ϵ

Fig. 5. The polythermal section of the $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$: 1 – L, 2 – L + δ , 3 – L + δ + μ , 4 – L + δ + ϵ , 5 – δ + μ , 6 – μ , 7 – δ + ϵ , 8 – ϵ , 9 – μ + ϵ

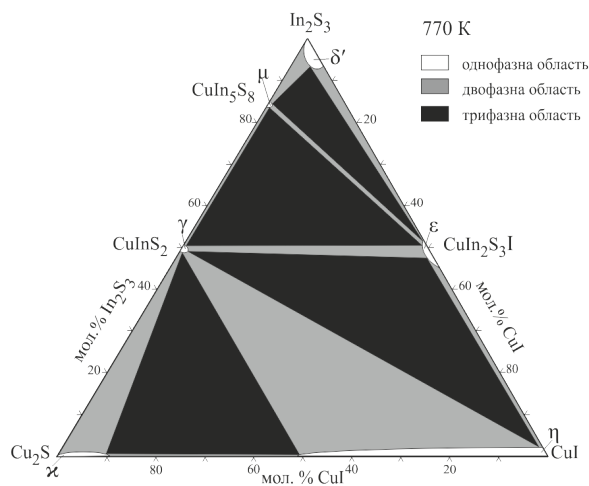


Рис. 6. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 K: γ – НТМ- CuInS_2 , пр. гр. I-42d; δ' – НТМ- In_2S_3 , пр. гр. I41/amd; ϵ – $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, пр. гр. F-43m; η – CuI , пр. гр. F-43m; κ – Cu_2S , пр. гр. Fm-3m; μ – CuIn_5S_8 , пр. гр. Fd3m

Fig. 6. The isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system at 770 K: γ – LTM- CuInS_2 , s. g. I-42d; δ' – LTM- In_2S_3 , s. g. I41/amd; ϵ – $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, s. g. F-43m; η – CuI , s. g. F-43m; κ – Cu_2S , s. g. Fm-3m; μ – CuIn_5S_8 s. g. Fd3m

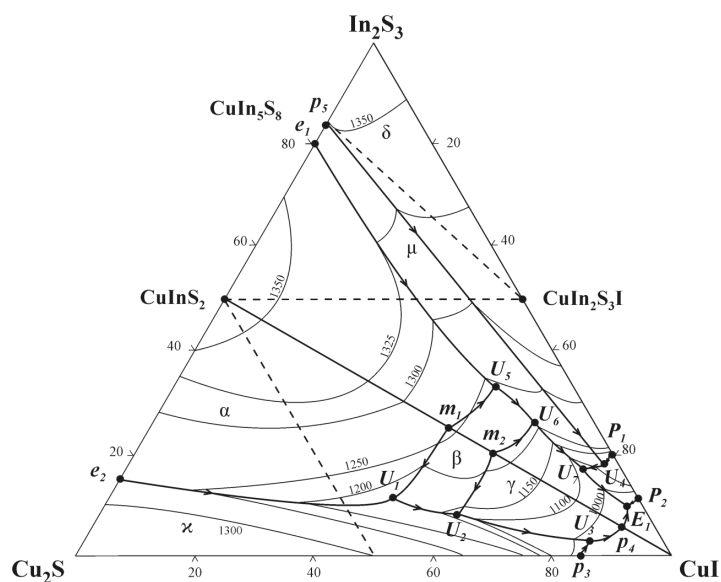


Рис. 7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Fig. 7. The liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system

Таблиця

Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Table

Non-variant processes in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	T, K
e_1	$L \leftrightarrow \mu + \alpha$	1338
e_2	$L \leftrightarrow \kappa + \alpha$	1263
p_1	$L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$	1198
p_2	$L + \varepsilon \leftrightarrow \eta$	1133
p_3	$L + \kappa \leftrightarrow \eta$	954
p_4	$L + \gamma \leftrightarrow \eta$	923
p_5	$L + \delta \leftrightarrow \mu$	1358
m_1	$\alpha \leftrightarrow \beta + L$	1258
m_2	$\beta \leftrightarrow \gamma + L$	1233
U_1	$L + \alpha \leftrightarrow \kappa + \beta$	1183

Продовження таблиці

Нонваріантна точка	Нонваріантний процес	T, K
U_2	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \kappa$	1143
U_3	$L + \kappa \leftrightarrow \gamma + \eta$	943
U_4	$L + \delta \leftrightarrow \mu + \varepsilon$	1148
U_5	$L + \alpha \leftrightarrow \beta + \mu$	1243
U_6	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \mu$	1203
U_7	$L + \mu \leftrightarrow \gamma + \varepsilon$	1033
E_1	$L \leftrightarrow \gamma + \eta + \varepsilon$	898

ВИСНОВКИ

Методами РФА та ДТА досліджена квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. В ній виявлений тетраарний халькогалогенід складу $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, пр. гр. $F-43m$. В системі виявлена значна область гомогенності на основі CuI , що простягається вздовж системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$. Побудовано 2 діаграми стану, 3 політермічні перерізи, ізотермічний переріз при 770 K та проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлено фазові рівноваги в даній системі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лазарев В.Б., Киш З.З., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е. Сложные халькогениды в системах $A^{II}-B^{III}-C^{VI}$. – М., Металлургия. – 1993. – С. 140.
2. Binsma J.M., Giling L.J., Bloem J. Phase relations in the system $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$. // J. Cryst. Growth. – 1980. – Vol. 50, N 2. – P. 429-436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)
3. Qi Y., Liu Q., Tang K. Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS_2 : a new cation disordered polymorph of CuInS_2 . // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113, N 10. – P. 3939-3944. <https://doi.org/10.1021/jp807987t>
4. Kitamura S., Endo S., Irie T. Semiconducting properties of CuInS_3 single crystals I. Electrical properties // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – N 46. – P. 881-885. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)
5. Gastaldi L., Scaramuzza L. Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide. // Acta Cryst. – 1980. – B 36. – P. 2751-2753. <https://doi.org/10.1107/S0567740880009880>
6. Позодін А.І., Кохан О.П., Барчій І.Є. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{PS}_4$. // Укр. хім. журн. – 2012. – Т. 78, № 12 – С. 102-106.
7. Range K.J., Huebner H.J., Teil B. Hochdrucksysteme quaternärer Chalkogenidhalogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($A=\text{Cu}, \text{Ag}$; $B=\text{In}$; $X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $Y=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // J. Chem. Scien. Zeitschrift für Naturforschung – 1983. – N 38. – P. 155-160. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-0207>

Стаття надійшла до редакції 28.01.2020

В. С. Козак, І. А. Івашченко, І. Д. Олексюк

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

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. Построено изотермическое сечение квазитройной системы при 770 К, две диаграммы состояния $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ та $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$, три политермических сечения $\text{CuIn}_3\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$ и проекция поверхности ликвидуса системы. В системе зафиксировано существование четверного соединения $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ с кубической структурой, пр.гр. $F-43m$, протяжённость ε -твёрдых растворов на его основе составляет 48-54 мол. % CuI.

Ключевые слова: фазовые равновесия, изотермический разрез, проекция поверхности ликвидуса

V. S. Kozak, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk

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

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ QUASI-TERNARY SYSTEM

The interaction between the components in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ system has been investigated by methods of X-ray analysis and differential-thermal analysis. An isothermal section of the quasi-ternary system at 770 K, two phase diagrams, three polythermal sections and the liquidus surface projection of the system were constructed.

The isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ quasi-ternary system at 770 K has been built based on the results of the X-ray analysis. The large regions of the solid solutions based on binary, ternary and quaternary compounds do not form at 770 K. The following one-phase regions were fixed at the temperature: κ -solid solutions based on Cu_2S with cubic structure (S. G. $Fm-3m$), η -solid solutions based on CuI (S. G. $F-43m$), ε -solid solutions based on $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ with a cubic structure (S. G. $F-43m$), δ' -solid solutions based on LTM- In_2S_3 (S.G. $I-4/amd$), μ -solid solutions based on CuIn_3S_8 (S.G. $Fd3m$), γ -solid solutions based on LTM- CuInS_2 (S.G. $I-42d$). These single-phase regions are separated by nine two-phase equilibria.

The liquidus surface projection was built based on the two phase diagrams of $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ and $\text{CuInS}_2 - \text{CuI}$ systems and three polythermal sections $\text{CuIn}_3\text{S}_8 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuInS}_2 - \text{“Cu}_3\text{SI”}$, which have been constructed in this work. In addition, literature data about the interaction in $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ and $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ systems have been used. The liquidus surface projection consists from the areas of primary crystallization of κ -solid solutions based on Cu_2S , α -solid solutions based on HTM- CuInS_2 , β -solid solutions based on 2-HTM- CuInS_2 , γ -solid solutions based on LTM- CuInS_2 , μ -solid solutions based on CuIn_3S_8 , δ -solid solutions based on HTM- In_2S_3 , ε -solid solutions based on $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, η -solid solutions based on CuI. These areas are separated by 18 mono-variant curves and 17 non-variant points.

Keywords: phase equilibrium, isothermal section, liquidus surface projection

REFERENCES

1. Lazarev V.B., Kysh Z.Z., Peresh E. Yu., Semrad E.E. *Complex chalcogenides in systems $A^{II}-B^{III}-C^{VI}$* . Moscow, Metallurgy, 1993, pp. 140. (in Russian)
2. Binsma J.M., Giling L.J., Bloem J. *Phase relations in the system $Cu_2S-In_2S_3$* . J. Cryst. Growth. 1980, vol. 50, no 2, pp. 429-436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)
3. Qi Y., Liu Q., Tang K. *Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite $CuInS_2$: a new cation disordered polymorph of $CuInS_2$* . J. Phys. Chem., 2009, vol. 113, no10, pp. 3939-3944. <https://doi.org/10.1021/jp807987t>
4. Kitamura S., Endo S., Irie T. *Semiconducting properties of $CuIn_3S_8$ single crystals I. Electrical properties*. J. Phys. Chem. Solids, 1985, no 46, iss. 8, pp. 881-885. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90090-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90090-3)
5. Gastaldi L., Scaramuzza L. *Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide*. Acta Cryst., 1980, vol. 36, iss. 11, pp. 2751-2753. <https://doi.org/10.1107/S0567740880009880>
6. Pogodin A.I., Kohan O.P., Barchij I. E. *Physico-chemical interaction in the quasi-ternary $CuI - Cu_2S - Cu_3PS_5I$ system*, Ukrainian Chem. J., 2012, vol. 78, no 12, pp.102-106. (in Ukrainian)
7. Range K.J. Huebner H.J., Teil B. *Hochdrucksysteme quaternärer Chalkogenidhalogenide AB_2X_3Y ($A=Cu, Ag$; $B=In$; $X=S, Se, Te$; $Y=Cl, Br, I$)* J. Chem. Scien. Zeitschrift für Naturforschung, 1983, no 38, pp. 155-160. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-0207>

УДК 541.64

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра органічної та фармацевтичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: ovchev@ukr.net

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІСТИРОЛУ МОДИФІКОВАНОГО КОБАЛЬТ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4- ДИОНАТОМ

Досліджена термоокиснювальна деструкція зразків полістиролу, які модифіковані кобальт 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом у різний спосіб: реакцією кополімеризації стиролу з металономером та комплексоутворенням солі кобальту з полістиролом, що містить β -дикетонні групи. Встановлено, що незалежно від методу синтезу модифікований полістирол має більшу термічну стійкість порівняно зі зразком, отриманим за допомогою традиційного ініціатора – бензоїл пероксиду. Обговорюються причини збільшення термостійкості під впливом модифікатора.

Ключові слова: модифікований полістирол, стабілізація, ненасичені β -дикетонати металів, термоокиснювальна деструкція.

Стійкість полімерних матеріалів під дією великих температур досліджують або в інертній атмосфері (термодеструкція) або в атмосфері повітря чи кисню (термоокиснювальна) деструкція. Останній варіант є найбільш цікавим, оскільки він моделює умови використання та перероблення полімерних виробів. Окрім природи полімеру, на стійкість до термоокиснювальної деструкції впливають: спосіб отримання, молекулярна маса, надмолекулярна структура, будова кінцевих груп, наявність різноманітних добавок тощо [1]. Тому при розробці підходів до способів стабілізації полімерів необхідно враховувати всі вищеперелічені фактори. Слід зауважити, що термоокиснювальна деструкція відбувається за радикальним механізмом.

Як добавки для підвищення термоокиснювальної стійкості використовують різноманітні органічні сполуки, в тому числі і такі, що містять метал [2], серед них і β -дикетонати металів [3-5]. Проте, по-перше, кількість таких публікацій є малочисловою; по-друге, в цих дослідженнях ацетилацетонати вводили, як механічні добавки, в готовий полімер. Загальновідомо, що введення будь-яких додаткових компонентів у такий спосіб призводить до утворення гетерогенності в системі. При цьому через значну в'язкість в процесі переробки полімеру, можуть утворюватися зони з низьким вмістом цих добавок, що в подальшому призводить до зниження термостабільності. Найбільш доцільним є стабілізація полімерів за рахунок стабілізаторів, які вбудовані в полімерний ланцюг і є частиною макромолекули. В такому випадку недоліки, описані вище, відсутні.

В роботі [6] нами була досліджена термічна стійкість поліметилметакрилату, який містив у ланцюгу ковалентно закріплені ненасичені β -дикетонати перехідних металів. Це виявилось можливим внаслідок їх участі як поліфункціональних компонент радикальної полімеризації: мономерів, ініціаторів та інгібіторів

одночасно. При цьому було виявлено стабілізуючу дію хелатних фрагментів на полімер. Згодом нами також були синтезовані β -дикетонатвмісні полістироли (ПС) на основі кобальт 5-метил-5-гексен-2,4-діонату (МГД-Со). Модифікацію ПС здійснювали двома різними методами. Перший – радикальною кополімеризацією металомономеру зі стиолом, при цьому він також проявляв додатково ініціюючу та інгібуючу дію [7]. Другий спосіб – комплексоутворенням кополімеру стиолу з ненасиченим β -дикетоном (МГД) із сіллю металу [8]. Дослідження структури отриманих полімерів виявило, що в залежності від способу отримання зразків та валентності металу ПС мають різну надмолекулярну будову [9]. При застосуванні першого методу та другого з Со(III) утворюються макромолекули з певною кількістю розгалужень, тоді як другий метод з Со(II) призводить до утворення металовмісних полістиролів з більш лінійною будовою, в якій наявні петлі невеликих розмірів.

Отже, метою цієї роботи було дослідити стійкість до термоокислювальної деградації полістиролів, модифікованих МГД-Со, та оцінити вплив будови макромолекули на термогравіметричні параметри ПС.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження процесу термоокислювальної деградації проводилося методом динамічної термогравіметрії на дериватографі Derivatograph Q-1500D System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в температурному інтервалі 20-700°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деградації. Швидкість нагрівання – 10 град/хв. Наважка зразків складала 50 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, що виключають механодеградацію. На підставі аналізу кривих ДТГ, ДТА і ТГ були розраховані термогравіметричні характеристики: T_n і T_k – температури початку та кінця термоокислювальної деградації, відповідно; T_{max} – температура, при якій спостерігається максимальна швидкість розкладання (визначається за основним піку на кривій ДТГ); T_{100}^k – температура, при якій маса зразка не змінюється. Параметри T_n , T_k , T_{100}^k визначалися методами: за кривою ДТГ, де ці параметри автоматично визначалися приладом, і по кривій ТГ (методика визначення описана в роботах [6, 10]). Другий метод передбачає проведення дотичних на початковій і завершальній ділянці кривої ТГ і їх перетин з дотичною до кривої на ділянці з максимальною швидкістю розкладання. При цьому допускається, щоб крива ТГ на початковому ділянці (при малих температурах) мала невеликий лінійний нахил, пов'язаний з втратою зразком слідів вихідних мономерів і розчинників. Знайдені цим методом параметри корелювали з кривою ДТА: T_n відповідає початку екзотермічного піку, пов'язаного з руйнуванням полімерної матриці, а T_k відповідає завершенню основного екзотермічного піку піролізу.

Методики синтезу зразків 1-7 (табл. 1) описані у роботі [7], зразків 8, 9 у роботі [8], мономерного МГД-Со (зразок 10) – в [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В табл. 1 наведені умови отримання зразків ПС, модифікованих МГД-Со, та вміст металу (w_{Co}) в них. Зразок 1 слугував зразком порівняння, він отриманий за присутності традиційного радикального ініціатору – бензоїл пероксиду (ПБ). Зразки

2-6 синтезовані полімеризацією стиролу за присутності МГД-Со при різних температурах та концентраціях хелата. Зразки 8, 9 макрохелати МГД-Со, які утворилися внаслідок реакції комплексоутворення між β -дикетоном, закріпленим на полістиролі, та сіллю Со(II) (зразок 8) та Со(III) (зразок 9). Зразок 10 представляє собою мономерний хелат МГД-Со(II).

Таблиця 1

Умови отримання полістиролів, модифікованих МГД-Со,
та вміст металу в них

Table 1

The conditions for the production of polystyrenes modified by MHD-Co
and the amount of metal in them

№ зразка	Ініціатор	$C_{\text{ин}} \cdot 10^2$ моль/л	$t_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	$w_{\text{Co}}, \%$
1	ПБ	1,0	95	—
2	МГД-Со	1,0	95	0,47
3		0,5	95	0,19
4		0,1	95	0,05
5		1,0	90	0,22
6		1,0	80	0,26
7	ПБ+МГД-Со	$C_{\text{ПБ}} = C_{\text{МГД-Со}} = 1,0$	85	0,15
8	Макрохелат Со(II) утворений за методом комплексоутворення			0,80
9	Макрохелат Со(III) утворений за методом комплексоутворення			0,88
10	Мономерний хелат МГД-Со(II)			

У табл. 2 представлені розраховані двома методами термогравіметричні характеристики ПС і положення екзотермічних піків на кривій ДТА. На рис. 1-5 наведені криві ДТГ, ТГ та ДТА для деяких зразків.

Як видно з табл. 2, зіставлення термогравіметричних параметрів зразка 1 (ПС, отриманий при ініціюванні ПБ) і зразка 2 (ПС, отриманий при ініціюванні МГД-Со з тією ж концентрацією) показало, що для хелатного ініціатора всі термогравіметричні характеристики вищі. При цьому $T_{\text{п}}$ зростає на 10-15 $^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}}$ – на 10-20 $^\circ\text{C}$, $T_{100}^{\text{к}}$ – на 30 $^\circ\text{C}$, T_{max} – на 10 $^\circ\text{C}$. Криві ДТА цих зразків мають три екзотермічні максимуми. Форми цих максимумів схожі. Відомо, що при нагріванні ПС вище 250 $^\circ\text{C}$ відбувається накопичення пероксидних сполук. Цьому процесу відповідає пік при 314 $^\circ\text{C}$. Можна припустити, що наступний за ним вузький екзопік обумовлений розкладанням пероксидів, що утворюються. А екзопік при 511 $^\circ\text{C}$, якому відповідає пік на кривій ДТГ при 505 $^\circ\text{C}$, зазвичай пов'язаний з розкладанням вуглецевого скелета і супроводжується незначною втратою маси зразка. Для зразків 1 і 2 перші два піки не змінили свого положення та інтенсивності, а третій – високотемпературний максимум для зразка 1 має значно вище значення, ніж для зразка 2. Інтенсивність високотемпературного піку для останнього на ~ 50% більша, ніж для зразка 1.

Таблиця 2

Термогравіметричні параметри полістиролів,
модифікованих МГД-Со різними методами

Table 2

Thermogravimetric parameters of polystyrenes
modified by MHD-Co by various methods

№ зразка	Розраховано за ДТГ				Розраховано за ТГ			Положення екзотермічних максимумів на кривій ДТА, °C
	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к	T _{max}	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к	
1	260	380	545	340	290	370	540	314, 370, 511 (сл.)
2	275	390	575	350	300	390	570	315, 374, 425 (с.)
3	280	390	580	355	305	390	560	314, 375, 422, 491 (сп.)
4	265	390	560	355	300	390	550	310, 375, 500 (сл.)
5	275	390	550	350	290	385	550	320, 372, 425 (с.)
6	275	380	550	345	300	380	550	312, 372, 432 (с.)
7	280	385	570	345	295	380	570	309, 372, 435 (с.)
8	285	410	540	355, 370	315	390	570	Інт. шир. макс. 414-515
9	300	410	520	360	310	415	570	Інт. шир. макс. 420-535

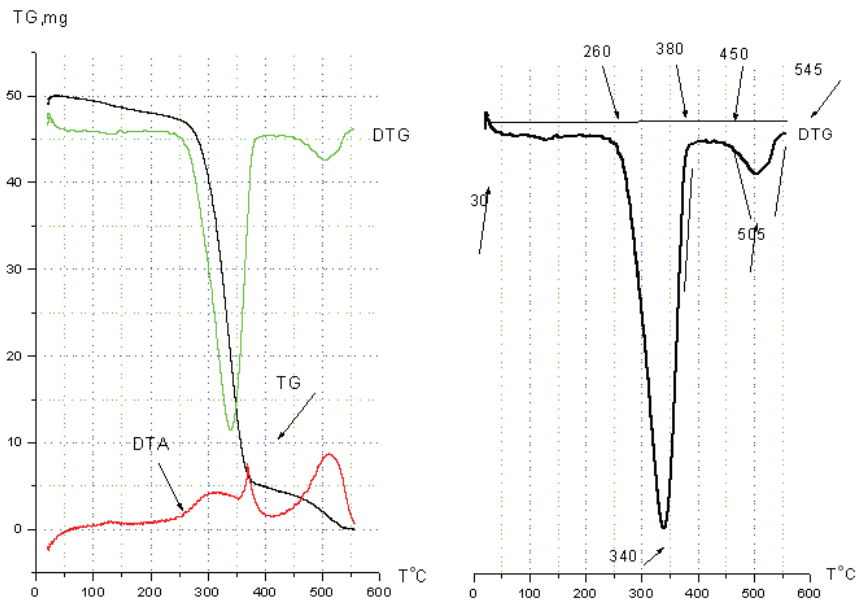


Рис. 1. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку 1.

Fig. 1. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen 1.

Залежність термогравіметричних характеристик від концентрації ініціатора МГД-Со (зразки 2 – 4) мало виражена. Спостерігається лише тенденція до зменшення всіх температур розкладання зі зменшенням концентрації хелату. Отже, незалежно від вмісту кобальту в зразках (див. табл.1), здатність до термоокиснювальної деструкції залишається практично однаковою. Але на кривих ДТА чітко видно, що положення високотемпературного екзопіку зі зменшенням концентрації зсувається в область високих температур і для концентрації МГД-Со $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наближається до положення, знайденого для зразка 1. При цьому інтенсивність цього піку закономірно знижується в ряду: 2 > 3 > 4.

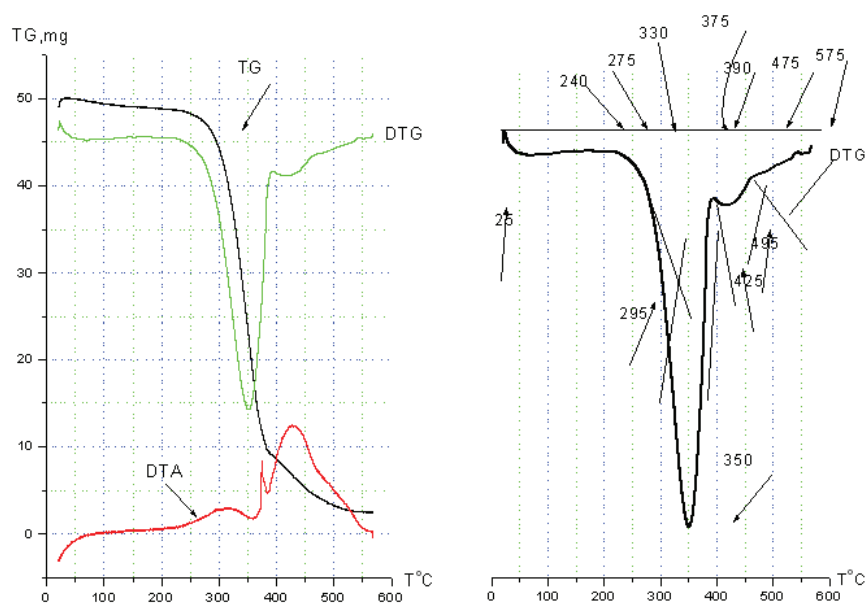


Рис. 2. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку 2.

Fig. 2. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen 2.

Вплив температури, при якій отримані ПС, за однакових концентрацій ініціатора МГД-Со досліджено на зразках 2, 5, 6. Можна констатувати відсутність будь-якого впливу температури при якій отримані зразки, на термоліз. Положення та інтенсивність піків на кривих ДТА у всіх зразках однакові. Зразок 7, синтезований при ініціюванні сумішшю ПБ+МГД-Со з еквімолярними концентраціями, показав проміжні результати між даними для окремих ПБ і МГД-Со. Але положення та інтенсивність піків ДТА такі самі, як у зразка 2. Слід зауважити, що для ініціатора-суміші крива ДТГ має досить складний характер. Такий вигляд кривої термоокиснювальної деструкції є характерним для неоднорідних систем з розділеними фазами. Раніше на прикладі застосування ініціаторів у вигляді ПБ + флуоровані

ацетилацетонати феруму, купруму, мангану було показано [12], що можливі різні варіанти механізму полімеризації. Один з них – коли металохелат пришвидшує розкладання ПБ і при цьому полімеризація відбувається лише за рахунок фенільних радикалів, при цьому ацетилацетонат виконує функцію інгібітора. Можливо, одночасний перебіг кількох процесів і призводить до тих особливостей, які спостерігаються для ініціатора-суміші.

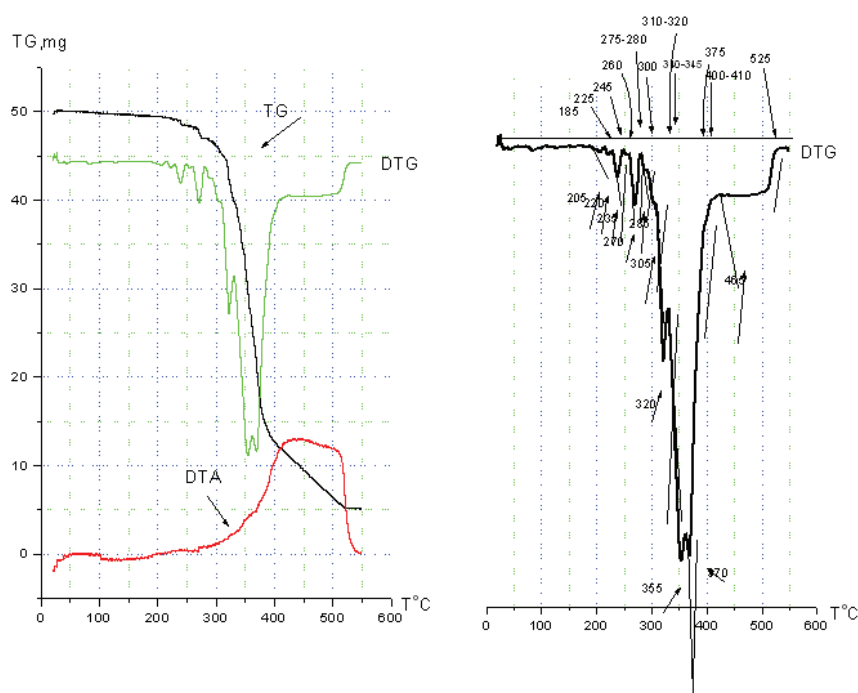


Рис. 3. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку 8.

Fig. 3. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen 8.

В ході досліджень полімеризації вінілових мономерів за присутності ненасичених кобальт β -дикетонатів було показано, що входження хелату в ланцюг як комономера забезпечує в подальшому його функцію макроініціатора (МІ). Уже в процесі синтезу МІ відбувається прищеплення вихідного мономеру до хелатних груп, що призводить до утворення розгалужень на β -дикетонатвмісному полістиролі [7]. Крім того, ініціююча та інгібуюча функції металокомплексу сприятимуть його входженню в полімерний ланцюг, у вигляді кінцевих груп, та запобігатиме утворенню подвійних зв'язків на кінцях макромолекул, як це зазвичай відбувається внаслідок диспропорціонування при використанні традиційних радикальних ініціаторів. Отже два вищевказаних фактори: розгалужена будова модифікованого ПС та наявність кінцевих β -дикетонатних груп є найбільш вірогідними причинами підвищення термічної стійкості зразків 2-7.

Зразки полістиролів **8** і **9**, як зазначено вище, були отримані іншим шляхом – реакцією комплексоутворення, тобто фактично являють собою полімерні хелати кобальту. При цьому термогравіметричні параметри T_n , T_k , T_{max} для них є вищими, ніж для зразка **2**, а по T_{100}^k – нижчими. Криві ДТА для цих зразків (рис. 3, 4) повністю відрізняються від решти, що отримані реакцією кополімеризації. Тут спостерігається інтенсивний широкий максимум в інтервалі 414-515 (зразок **8**) і 420-535°C (зразок **9**). Оскільки вищезазначені зразки це полімерні хелати кобальту(II, III), то цікаво було зіставити їх із мономерним аналогом МГД-Со.

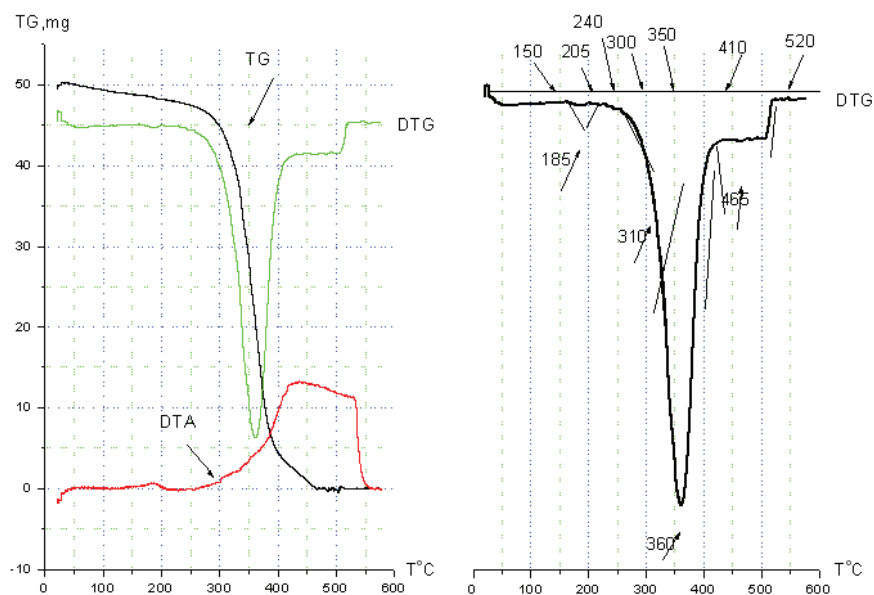


Рис. 4. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **9**.

Fig. 4. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen **9**.

Для МГД-Со (рис. 5) втрата маси починається з температури 55°C. Це пов'язано з процесом сублімації, який для вініл- β -дикетонатів починається вже при температурах $\sim 50^\circ\text{C}$ [13, 14]. В інтервалі 90-160°C втрачаються дві молекули кристалізаційної води. При цьому маса зменшується на 10,2%, що відповідає розрахунку. Відповідно до ТГ, приблизно при 200°C починається активне розкладання хелату. На кривій ДТГ спостерігається інтенсивний максимум при 320°C, що відповідає відщепленню одного ліганда. За тієї ж температури на кривій ДТА спостерігається інтенсивний широкий екзоефект, максимум якого встановити важко, він закінчується при 680°C. За температури 670°C припиняється втрата ваги (крива ТГ). Отримані температурні характеристики по процесах сублімації, дегідратації і відщеплення ліганда близькі до аналогічних параметрів для кобальт(II) 7-октен-2,4-діонату [14], проте температура закінчення термолізу для МГД-Со значно вища. Але найцікавішим є факт збігу за формою і інтенсивності кривих ДТА для

зразків **8**, **9** і мономерного хелату **10**, що підтверджує знаходження у ланцюгу значної кількості фрагментів МГД-Со. Лише екзотерм для мономерного МГД-Со є ширшим (432-622°C).

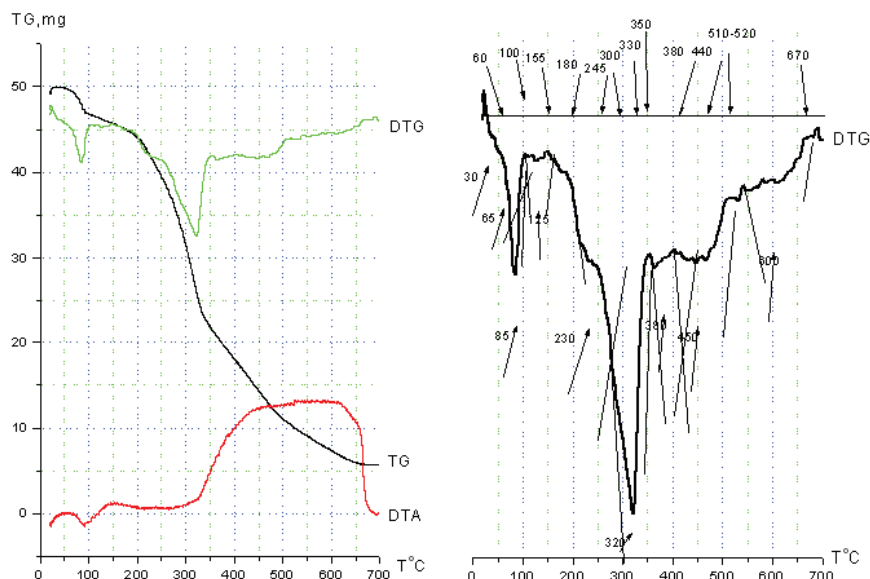


Рис. 5. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **10**.

Fig. 5. Graphic image DTG, TG and DTA of specimen **10**.

Зразки **8** та **9** також можуть виявляти властивості МП [8], але для цього вони мають бути розчинені в цьому ж або іншому мономері, а потім заполімеризовані. Тобто прищеплені полімери з них можна отримати лише в дві стадії. Проте макрохелат Со(III) (зразок **9**) від початку має розгалуження, обумовлені наявністю міжмолекулярної взаємодії при синтезі цього макрокомплексу, тоді як зразок **8**, що містить Со(II) утворений за рахунок внутрішньомолекулярної взаємодії β-дикетонних груп. Для координаційного насичення хелатні центри з Со(II) включають молекули розчинника (діоксан), який вивільняється на початку деструкції, тому криві ДТГ зразку **8** мають більш складний характер, порівняно зі зразком **9**. В будь-якому випадку, схожість термічної поведінки зразків **8**, **9** з мономерним комплексом МГД-Со вказує, що саме фактор наявності металокомплексних груп у достатньо великій кількості (див. w_{Co} в табл. 1) відіграє ключову роль при термічному розкладанні модифікованого ПС. Зважаючи на радикальний механізм деструкції, можна передбачити участь β-дикетонатних фрагментів у зв'язуванні радикалів, які сприяють розкладанню (фактично інгібування), тим самим сприяючи збільшенню стійкості ПС до термоокиснювального розкладу.

Таким чином, в ході проведених досліджень було показано, що не зважаючи на метод модифікації ПС ненасиченим β-дикетонатом МГД-Со, входження метало-

комплекса до складу ланцюга, не тільки не погіршує, а й суттєво покращує стійкість цього полімерного матеріалу до термоокиснювальної деструкції. До аналогічних висновків дійшли автори роботи [5], досліджуючи вплив β -дикетонату міді та термостійкість поліуретанів, але на відміну від модифікації ненасиченими сполуками, хелат не входив до складу макромолекули, а вводився в полімер у вигляді окремої фази, що як вже було сказано, має недоліки.

Зважаючи на різну будову β -дикетонатвмісних ПС, отриманих в різний спосіб, механізми розкладання зразків є різними, про що свідчить вигляд кривих ДТГ. Проте ефект збільшення термічної стійкості залишається незмінним. Основними факторами, що його обумовлюють можна вважати участь β -дикетонатних груп в інгібуванні радикалів, що виникають в ході розкладання та особлива будова полімерних ланцюгів, які утворюються під впливом ненасичених β -дикетонатів як поліфункціональних компонентів радикальної полімеризації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1986. – 253 с.
2. Рубан Х.В., Заиков Г.Е. Влияние добавок металлов и их производных на термораспад полимеров // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. №4. – С. 373-382.
3. Крюк Т. В., Михальчук В. М., Николаевский А.Н. Влияние ацетилацетонатов на свойства сетчатых эпоксидных полимеров в процессе термоокислительной деструкции // Пластические массы. – 2001. – № 6. – С.12-14.
4. Troitskii B.B., Domrachev G.A., Khokhlova L.V., Denisova V.N., Novikova M.A., Khorshev S.Ya. Effect of Metal Diketonates on Thermooxidative Destruction of Copolymers of Methyl Methacrylates with Methacrylic Acid. // J. Gen. Chem. – 2004. – Vol. 74, N 5. – P. 684-686. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000039078.01821.9a>
5. Козак Н. В., Мніх Н. В., Косянчук Л. Ф., Нестеренко Г.М., Нізельський Ю.М. Вплив біс(етилацетоацетату міді(2+)) на рухливість парамагнітного зонда ТЕМПО та термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану та поліметилметакрилату // Укр. хім. журн. – 2005. – Т. 71, № 7-8. – С. 122-127.
6. Voloshanovskii I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Berbat T.I. Thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylates) containing β -diketonate fragments // Rus. J. Gen. Chem. – 2008. – Vol. 78, N 7. – P. 1398-1401. <https://doi.org/10.1134/S1070363208070190>
7. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилолацетоната кобальта (II) // Полимерный журн. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 76-81.
8. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. Комплексообразование – способ синтеза макроинициаторов, содержащих в цепи фрагменты β -дикетоната кобальта // Вопросы хим. и хим. технол. – 2010. – № 5. – С. 31-34.
9. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Гомза Ю.П., Буренкова Е.В. Зависимость структурных особенностей полимерных β -дикетонатов кобальта от способа их получения // Полимерный журн. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 148-154.
10. Павлова С.С., Журавлева И.В., Толчинский Т.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1983. – 117 с.
11. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А. Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с неопределёнными β -дикетонами // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С. 5-10.
12. Волошановский И.С. Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной системами β -дикетонаты – бензоилпероксид // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 2. – С. 44-48.
13. Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А., Волошановский И.С., Белов Г.П., Помогайло А.Д. Термическая устойчивость метакрилолацетонатов и полиметакрилолацетонатов переходных металлов // Известия РАН, сер. хим. – 1994. – № 1. – С. 43-47.
14. Шевченко О.В., Мамонтов В.П., Краснова Е.А., Волошановский И.С. Термическая устойчивость винил- β -дикетонатов Cu (II), Ni (II), Co (II) в твердой фазе и растворах // Вісник ОНУ. Хімія. – 2004. – Т. 8, № 8. – С. 159-168.

Стаття надійшла до редакції 07.01.2020

О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра органической и фармацевтической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; e-mail: ovchev@ukr.net

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 5-МЕТИЛ-5- ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТОМ КОБАЛЬТА

Исследована термоокислительная деструкция образцов полистирола, модифицированного 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта, разными способами: реакцией сополимеризации стирола с металломономером и комплексообразованием соли кобальта с полистиролом, содержащим б-дикетонные группы. Установлено, что независимо от метода синтеза, модифицированный полистирол обладает большей термической устойчивостью в сравнении с образцом, полученным с помощью традиционного инициатора – пероксида бензоила. Обсуждены причины увеличения термоустойчивости под влиянием модификатора.

Ключевые слова: модифицированный полистирол, стабилизация, ненасыщенные б-дикетонаты металлов, термоокислительная деструкция.

O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova

I.I. Mechnikov Odesa National University,
Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
Dvorianska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: ovchev@ukr.net

THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF POLYSTYRENE OF MODIFIED COBALT 5-METHYL-5-HEXEN-2,4- DIONATE

Thermogravimetry was used to study polystyrene samples modified with cobalt 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate (MHD-Co) in two ways. The first method consists in copolymerizing styrene with the metal monomer MHD-Co, which simultaneously acts as an initiator and an inhibitor in this process, namely it exhibits a multifunctional effect in radical copolymerization with vinyl monomers. The polystyrene obtained in this way contains $\leq 0,5\%$ cobalt in the form of b-diketonate groups covalently linked to the macromolecule, which are located both at the ends and in the middle of the polymer chain. Such polymers can be macroinitiators and graft side chains already at the stage of their synthesis; therefore, they have a branched structure of macrochains. The second modification method consists in the preliminary preparation of a styrene copolymer with unsaturated b-diketone followed by the complexation reaction of the obtained macroligand with a metal salt. In this case, when using the Co (III) salt, polymer chelates are formed as a result of the interaction of several polymer chains, and in the case of the Co (II) salt, two b-diketone groups inside the same macromolecule form a chelate structure. Moreover, for coordination saturation, metal complexes include solvent molecules. Thus, depending on the production method, polystyrene samples containing cobalt b-diketonate have a different structure, which affects the destruction mechanism, which will be different in each method. However, regardless of the modification method, all the studied samples have increased resistance to thermal oxidative degradation compared to the sample obtained using the traditional initiator benzoyl peroxide. The paper discusses the reasons for increasing the thermal stability of polystyrene containing an organometallic modifier.

Key words: modified polystyrene, stabilization, unsaturated metal b-diketonates, thermal oxidative degradation.

REFERENCES

1. Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin S.G., Marin A.P. *Antiokislitel'naya stabilizatsiya polimerov*. Khimiya, Moscow, 1986, 253 p. (in Russian)
2. Ruban H.V., Zaikov G.E. *Effect of additions of metals and their derivatives upon the thermal degradations of polymers*. Russ. Chem. Rev., 1994, vol. 63, no 4, pp. 357-365. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1994v063n04ABEH000089>
3. Kryuk T.V., Mihalchuk V.M., Nikolaevskiy A.N. *Vliyaniye atsetilatsetonotov na svoystva setchatykh epoksidnykh polimerov v protsesse termookislitel'noy destruktzii*. Plasticheskie massyi, 2001, no 6, pp. 12-14. (in Russian).
4. Troitskii B.B., Domrachev G.A., Khokhlova L.V., Denisova V.N., Novikova M.A., Khorshev S.Ya. *Effect of Metal Diketonates on Thermooxidative Destruction of Copolymers of Methyl Methacrylates with Methacrylic Acid*. Russ. J. Gen. Chem., 2004, vol. 74, no 5, pp. 684-686. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000039078.01821.9a>
5. Kozak N.V., Mnih N.V., Kosyanchuk L.F., Nesterenko G.M., Nizelskiy Yu.M. *Vpliv bis(etilatsetoatsetatu midi(2+)) na ruhlivist paramagnitnogo zonda TEMPO ta termookisnyuvalni destruktii napiv-VPS na osnovi poliuretanu ta polimetilmetakrilatu*. Ukrainian Chem. J., 2005, vol. 71, no 7-8, pp. 122-127. (in Ukrainian).
6. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Berbat T.I. *Thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylates) containing β -diketonate fragments*. Russ. J. Gen. Chem., 2008, vol. 78, no 7, pp. 1398-1401. <https://doi.org/10.1134/S1070363208070190>
7. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikal'noy polimerizatsii stirola v prisutstvii polifunktsional'nogo komponenta protsessa – metakrilolatsetonata kobalta (II)*. Polimernyy zhurnal, 2011, vol. 33, no 1, pp. 76-81. (in Russian).
8. Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Voloshanovskiy I.S. *Komplekso-obrazovanie – sposob sinteza makroinitsiatorov, soderzhaschih v tsepi fragmenty b-diketonata kobalta*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2010, no 5, pp. 31-34. (in Russian).
9. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Gomza Yu.P., Burenkova E.V. *Zavisimost strukturnykh osobennostey polimernykh b-diketonatov kobalta ot sposoba ih polucheniya*. Polimernyy zhurnal, 2012, vol. 34, no 2, pp. 148-154. (in Russian).
10. Pavlova S.S., Zhuravleva I.V., Tolchinskiy T.I. *Termicheskyy analiz organicheskikh i vyisokomolekulyarnykh soedineniy*. Khimiya, Moscow, 1983. 117 p. (in Russian).
11. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Berezhnitskaya A.S., Krasnova E.A. *Komplekseyi medi (II), nikel'ya (II), kobalta (II) s nepredel'nymi b-diketonami*. Ukrainian Chem. J., 2001, vol. 67, no 5, pp. 5-10. (in Russian).
12. Voloshanovskiy I.S. *Kineticheskie osobennosti polimerizatsii vinilovykh monomerov, initsiirovannoy sistemami b-diketonaty – benzoilperoksid*. Ukrainian Chem. J., 2000, vol. 66, no 2, pp. 44-48. (in Russian).
13. Movchan T.I., Soloveva T.I., Petrova L.A., Voloshanovskiy I.S., Belov G.P., Pomogaylo A.D. *Termicheskaya ustoychivost metakroil-atsetonotov i polimetakroilatsetonotov perekhodnykh metallov*. Izvestiya RAN, ser. him., 1994, no 1, pp. 43-47. (in Russian).
14. Shevchenko O.V., Mamontov V.P., Krasnova E.A., Voloshanovskiy I.S. *Termicheskaya ustoychivost vinil-b-diketonatov Cu (II), Ni (II), Co (II) v tverdoy faze i rastvorah*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 8, no 8, pp. 159-168. (in Russian).

УДК 547.862+615.9

Г. І. Дума¹, К. Д. Сазонов², Л. С. Ляхов¹, С. В. Топоров², С. А. Ляхов¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, відділ медичної хімії; 86, Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, e-mail: sergey_a_lyakhov@ukr.net²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна, 65082; e-mail:toporov.sergey03@gmail.com

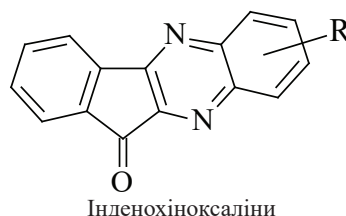
6- ТА 7-АМІНОМЕТИЛ-11Н-ІНДЕНО[1,2-В]ХІНОКСАЛІН-11-ОНИ – СИНТЕЗ, АФІНІТЕТ ДО ДНК ТА ТОКСИЧНІСТЬ

Синтезовані нові похідні інденохіноксалину – 6-амінометил-11Н-індено[1,2-б]хіноксалин-11-они та 7-амінометил-11Н-індено[1,2-б]хіноксалин-11-они, показано, що вони є інтеркаляторами ДНК з афінитетом на рівні противірусного агенту та індуктору інтерферону аміксіну та в цілому менш токсичні за нього, що зумовлює доцільність їх подальшого дослідження як потенційних противірусних агентів.

Ключові слова: амінометил-11Н-індено[1,2-б]хіноксалин-11-они, синтез, інтеркаляція, афінитет, токсичність.

Показано, що планарні поліциклічні сполуки здатні інтеркалювати в ДНК, розміщуючи планарну частину між двома сусідніми комплементарними парами основ [1], та завдяки цьому стабілізувати подвійну спіраль [2, 3]. Така стабілізація має призводити та призводить до уповільнення або повного інгібування процесів транскрипції та реплікації нуклеїнових кислот [4], що в свою чергу має супроводжуватися уповільненням або термінацією репродукції інфекційних агентів та розвитку злоякісних новоутворень [5]. Оскільки інтеркаляція в двоспиральні полінуклеотиди принципово не залежить від послідовності пар нуклеотидів (лише дещо змінюється афінитет), то, зважаючи на гетерогенність геному як мішені інтеркалятору, ефективність взаємодії інтеркаляторів із геномом збудника і, кінцею кінцем, ефективність інтеркалятору як протиінфекційного агенту має бути мало чутливою до мутацій, які часто-густо супроводжують репродукцію вірусів та бактерій [6].

Продуктивність цього підходу – використання здатності сполуки до інтеркаляції в ДНК як предиктору наявності в неї противірусної активності – продемонстровано в десятках робіт. Зазначимо окремо наявність противірусної активності у таких інтеркаляторів ДНК як акридин [7, 8], флуоренони [9], нафталіміди [10], індохіноксалини [11, 12] тощо. Структурно близькими до останніх є індохіноксалини, для яких здатність до інтеркаляції у ДНК показана лише опосередковано – за інгібуванням топоізомерази [13], хоча кількісно афінитет не досліджувався.



Таким чином, метою роботи став синтез амінометильних похідних інденохіноксаліну, дослідження їх афінитету до ДНК та прескринінгова оцінка їх токсичних властивостей.

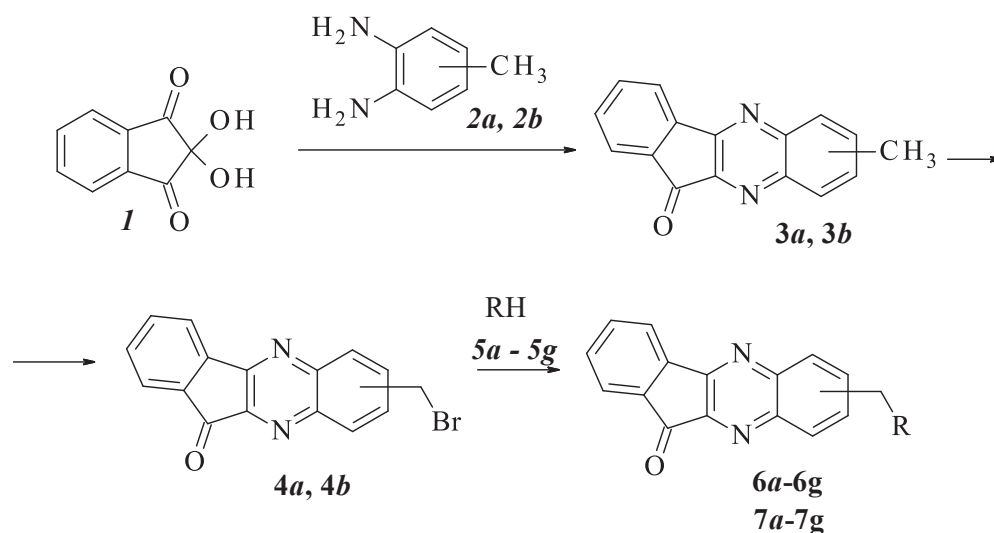
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Синтез цільових амінометилінденохіноксалінів здійснювали за описаною в літературі [13] послідовністю стадій, відображених на схемі. Конденсацією нінгідрину (**1**) з комерційно доступними 2,3- (**2a**) або 3,4-діамінотолуеном (**2b**) в киплячому етанолі отримували 6-метил- (**3a**) та 7-метил-інденохіноксаліни (**3b**), відповідно. Будова виділених ізомерів **3a** та **3b** приписана на підставі даних літератури [14]. Відповідні бромопохідні **4a** та **4b** отримували дією N-бромосукциніміду на **3a** та **3b** в киплячому тетрахлорометані у присутності перекису бензоїлу за [13]. Амінодебромовання проводили дією двократного надлишку вторинних амінів **5a – 5g** в органічному розчиннику при кімнатній температурі [13]. Структура амінометилінденохіноксалін-11-онів **6a – 6g** та **7a – 7g** підтверджена даними мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії.

В мас-спектрах БША всіх синтезованих сполук наявні піки протонованих молекулярних іонів, а значення m/z осколкових відповідають загальноприйнятому шляху фрагментації з найбільш типовим піком з $m/z = 246$, що відповідає відщепленню аліфатичного аміну від протонованого молекулярного іону.

Схема синтезу 6- та 7-амінометил-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-онів
(сполуки **6a – 6g** та **7a – 7g**, відповідно)

Scheme of the 6- and 7-aminomethyl-11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-ones
(compounds **6a – 6g** та **7a – 7g** correspondently)



Будова аміногрупи

R						
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

В ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання, характерні для карбонільної групи ($1721 - 1739 \text{ см}^{-1}$), симетричних деформаційних коливань СН-зв'язків в $\text{CH}_2\text{-N}$ (1430 см^{-1}), С=С-зв'язків ароматичних кілець ($1442 - 1456 \text{ см}^{-1}$), валентних коливань аліфатичних та ароматичних С-Н-зв'язків ($2787 - 2802$ і $2921 - 2972$ та $3014 - 3049$ і $3057 - 3064 \text{ см}^{-1}$, відповідно).

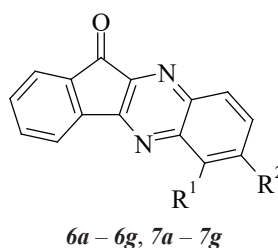
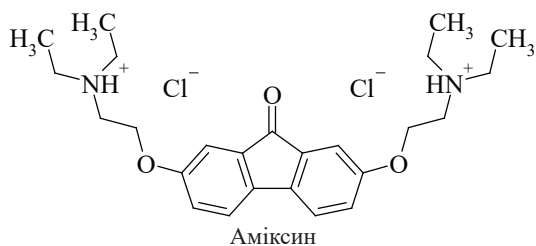
Здатність сполук **6a** – **6g** та **7a** – **7g** до інтеркаляції в ДНК впливає з їх здатності конкурувати з етидієм бромідом за місця зв'язування з ДНК, що супроводжується зниженням інтенсивності флуоресценції інтеркальованого у ДНК етидію броміду. Афінитет синтезованих сполук до ДНК тимусу теляти досліджували описаним методом конкуренції з етидієм бромідом в його планшетному варіанті [15], результати як величини логарифмів констант асоціації сполук із ДНК наведені в таблиці.

Таблиця

Афінитет досліджуваних сполук та аміксину до ДНК та їхня токсичність в 24-годинному тесті на наупліях *A. parthenogenetica*

Table

Affinity of the tested compounds and amixine to DNA and their toxicity in the 24-hour toxicity test against *A. parthenogenetica*



Сполука	R ¹	R ²	R	lgK ± SE	–lg(LC ₅₀ , M) ± SE
<i>Аміксин</i>	–	–	–	6.54 ± 0.03	4.05 ± 0.02
6a	CH ₂ R	H		6.77 ± 0.06	3
6b	CH ₂ R	H		6.44 ± 0.08	< 2.70

Продовження таблиці

Сполука	R ¹	R ²	R	lgK ± SE	-lg(LC ₅₀ , M) ± SE
6c	CH ₂ R	H		6.74 ± 0.06	2.93 ± 0.03
6d	CH ₂ R	H		6.76 ± 0.06	2.96 ± 0.03
6e	CH ₂ R	H		6.65 ± 0.08	2.53 ± 0.03
6f	CH ₂ R	H		6.26 ± 0.08	< 2.70
6g	CH ₂ R	H		5.65 ± 0.19	4.17 ± 0.03
7a	H	CH ₂ R		6.65 ± 0.04	2.89 ± 0.03
7b	H	CH ₂ R		6.27 ± 0.03	3.82 ± 0.1
7c	H	CH ₂ R		6.27 ± 0.07	< 2.70
7d	H	CH ₂ R		6.32 ± 0.08	4.08 ± 0.12
7e	H	CH ₂ R		6.1 ± 0.13	3.1 ± 0.04
7f	H	CH ₂ R		6.22 ± 0.04	3.16 ± 0.03
7g	H	CH ₂ R		6.05 ± 0.05	< 2.70

Примітки до таблиці: SE – стандартна похибка нелінійної апроксимації експериментальних даних кривою «Доза-ефект»

З наведених результатів видно, що синтезовані сполуки **6a** – **6g** та **7a** – **7g** за своїм афінитетом близьки до аміксіну. Двофакторний дисперсійний аналіз (ANOVA) результатів, згрупованих у два фактори (будова аміногрупи – 7 рівней та положення замісника – два рівня) не дозволяє вважати жодний з них значущим на рівні $P < 0.05$ для афінитету ($F = 2.788$ та 2.564 при $F_{\text{крит}} = 4.284$ та 5.987 , відповідно, рівні довірчої ймовірності P складають 0.119 та 0.160 , відповідно).

Цитотоксичність сполук досліджена в тесті 24-годинної токсичності відносно *A. parthenogenetica* аналогічно описаному в [15]. Результати дослідження наведені в таблиці. Для сполук **6b**, **6f**, **7c** та **7g** значення $lgLC_{50}$ визначити не вдалося, – в дослідженому діапазоні концентрацій ($2 \mu\text{M}$ – 2mM) токсичний вплив на науплії не спостерігався, а для сполуки **6a** це значення вдалося обрахувати тільки екстраполяцією (загибель науплій при максимальній концентрації досліджуваної речовини (2mM) була меншою за 50%).

Сполуки **6f**, **7b** та **7d** за токсичністю були близькими до препарату порівняння – аміксіну з LC_{50} на рівні $100 \mu\text{M}$, для решти сполук ця величина була приблизно на 1 порядок вищою.

Кореляція між афінитетом до ДНК та токсичністю синтезованих сполук виявилась незначущою на рівні $P < 0.05$.

Таким чином, синтезовані в цій роботі сполуки є низькотоксичними інтеркаляторами ДНК перспективними для подальших досліджень як потенційні протівірусні агенти.

МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу використовували комерційно доступні реагенти та розчинники кваліфікацією не нижче «ч». Реагенти для дослідження афінитету сполук до ДНК – реагенти кваліфікацією не нижче «ч.д.а.», етидій бромід (Sigma-Aldrich, E7637).

Для приготування середовища для вилуплення науплій та маніпуляцій з ними використовували NaCl «осч.» із вмістом йодиду не вище 0.001% .

При готуванні розчинів використаний мірний посуд різного номіналу II класу точності. Дозатор піпеточний Labsystems 4500 (20 – $200 \mu\text{L}$); колби мірні 25 , 50 , 500 , 1000 мл .

Цифровий фотоапарат Olympus Camedia C760 UZ з параметрами: CCD (ПЗС-матриця), $3,2 \text{ млн. пікселів}$, Об'єктив – $10 \times \text{зум}$, $f / 2.8-3.7$ (42 – 420 мм на 35-мм еквіваленті).

– рН-метр – Seven Compact S230 (Mettler Toledo)

– Ваги лабораторні ВЛР-20, II класу

Мас-спектри БША зареєстровані на спектрометрі VG 70-70 EQ. Іонізація здійснювалася пучком атомів аргону з енергією 10 кВ (речовини розчиняли у 3-нітробензиловому спирті).

ІЧ-спектри отримані на приладі Frontier FT-IR (PerkinElmer) в таблетках KBr. Оптична система дозволяє отримувати дані у діапазоні від 7800 до 220 см^{-1} з найкращою роздільною здатністю в 0.4 см^{-1} .

Методи синтезу

6-Метил-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (3a). До розчину 8.9 г (0.05 моль) нінгідрину (**1**) в 60 мл киплячого етанолу при перемішуванні додають однократно

розчин 6.1 г (0.05 моль) 2,3-діамінотолуену (**2a**) в 40 мл етанолу. Реакційну суміш витримують близько 30 хвилин при 70 – 80 °С при перемішуванні. Після охолодження суміші до кімнатної температури жовтий осад, що випав, відфільтровують, промивають на фільтрі холодним етанолом та висушують в вакуумі до постійної ваги. Вихід 5.6 г (45 %). Тпл. 226 – 227 °С (222 – 224 °С [13]). М.W. 246.27. $C_{16}H_{10}N_2O$.

Аналогічно отримують сполуку **3b**.

7-Метил-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (3b). Вихід 7.76 г (69 %). Тпл. 200 – 201 °С. М.W. 246.27. $C_{16}H_{10}N_2O$. Мас-спектр, m/z (I, %): 246 (100 %).

6-Бромометил-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (4a). Суміш 3.08 г (0.01 моль) 6-метилінденохіноксаліну (**3a**), 3.56 г N-бромосукциніміду (0.02 моль) та 0.31 г перекису бензоїлу (0.001 моль) в 100 мл CCl_4 кип'яють 2 години (контроль за ТШХ). Після охолодження додають 40 мл етанолу та перемішують 10 хв. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають етанолом (20 мл) та перекристалізують із суміші етанолу з дихлорометаном (4:1). Висушують в вакуумі до постійної ваги. Вихід 3.5 г (86 %). Тпл. 258 – 259 °С (258 – 260 °С [13]). М.W. 325.17. $C_{16}H_9BrN_2O$.

Аналогічно отримують **4b**.

7-Бромометил-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (4b). Вихід 3.67 г (66 %). Тпл. 255 – 256 °С. М.W. 325.17. $C_{16}H_9BrN_2O$. Мас-спектр, m/z (I, %): 324, 326 (8, 8 %); 245 (100 %).

6-[(4-Метилпіперазин-1-іл)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (6a). До розчину 1 г (0.31 ммоль) 6-(бромометил)-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-ону (**4a**) в 20 мл ТГФ при кімнатній температурі додають 620 мкл 1-метилпіперазину та перемішують до зникнення **4a** в реакційній суміші (контроль за ТШХ – силікагель, елюент $CH_2Cl_2/MeOH$ 10/1). Розчин фільтрують через складчастий паперовий фільтр, фільтрат упарюють, залишок розчиняють в 50 мл хлороформу та екстрагують 0.05 – 0.1 % хлоридною кислотою. До водного екстракту додають концентрований розчин карбонату калію чи натрію до pH = 9 – 10 та екстрагують хлороформом. Органічний шар відокремлюють, висушують сульфатом натрію. Розчин упарюють досуха та перекристалізують з гексану. Вихід кристалічного продукту реакції 0.47 г (44 %). Тпл. 200 – 201 °С. $C_{21}H_{20}N_4O$. М.W. 344.42. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 345 (54); 246 (12).

Аналогічно отримують сполуки **6b – 6g**; **7a – 7g**

6-(Морфолін-4-илметил)-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (6b). Вихід: 46 %. Тпл. 236 – 237 °С (237 – 238 °С [13]). $C_{20}H_{17}N_3O_2$. М.W. 331.38. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 332 (45); 246 (100).

6-[(4-Метилпіперидин-1-ил)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (6c). Вихід: 7 %. Тпл. 190 – 191 °С. $C_{22}H_{21}N_3O$. М.W. 343.43. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 344 (40); 246 (100).

6-(Піперидин-1-илметил)-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (6d). Вихід: 32 %. Тпл. 190 – 191 °С (175 – 176 °С [13]). $C_{21}H_{19}N_3O$. М.W. 329.41. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 330 (8); 246 (100).

6-[(Діетиламіно)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (6e). Вихід: 41 %. Тпл. 192 – 193 °С. $C_{20}H_{19}N_3O$. М.W. 317.39. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 318 (100); 246 (69).

6-(Азепам-1-илметил)-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (6f).

Вихід 0.01 г (1 %). Тпл. 170 – 171 °С. $C_{22}H_{21}N_3O$. М.W. 343.43. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 344 (32); 245 (33).

6-[(2-Метилпіперидин-1-ил)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (6g).

Вихід: 23 %. Тпл. 131 – 132 °С. $C_{22}H_{21}N_3O$. М.W. 343.43. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 344 (100); 245 (38).

7-[(4-Метилпіперазин-1-ил)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (7a).

Вихід: 0.51 г (48 %). Тпл. 141 – 142 °С. $C_{21}H_{20}N_4O$. М.W. 344.42. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 345 (100); 245 (71).

7-(Морфолін-4-илметил)-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (7b).

Вихід: 67 %. Тпл. 181 – 182 °С. $C_{20}H_{17}N_3O_2$. М.W. 331.38. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 332 (60).

7-[(4-Метилпіперидин-1-ил)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (7c).

Вихід: 17 %. Тпл. 151 – 152 °С. $C_{22}H_{21}N_3O$. М.W. 343.43. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 344 (100); 245 (33).

7-(Піперидин-1-илметил)-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (7d).

Вихід: 51 %. Тпл. 140 – 141 °С. $C_{21}H_{19}N_3O$. М.W. 329.41. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 330 (35); 246 (100).

7-[(Діетиламіно)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (7e).

Вихід: 28 %. Тпл. 121 – 122 °С. $C_{20}H_{19}N_3O$. М.W. 317.39. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 318 (100); 245 (46).

7-(Азепам-1-илметил)-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (7f).

Вихід: 5 %. Тпл. 193 – 194 °С. $C_{22}H_{21}N_3O$. М.W. 343.43. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 344 (33); 245 (10).

7-[(2-Метилпіперидин-1-ил)метил]-11H-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (7g).

Вихід: 6 %. Тпл. 188 – 189 °С. $C_{22}H_{21}N_3O$. М.W. 343.43. Мас-спектр БША, m/z (I %): $[MH^+]$ 344 (13); 245 (15).

Приготування розчинів сполук для дослідження афінитету та токсичності.

Концентровані розчини сполук для тестування готують розчиненням наважки (близько 5 мг) у розрахунковій кількості 0.1 М НСІ із додаванням дистильованої води до повного розчинення зразка. Робочі розчини для експериментів готують розведенням концентрованих розчинів дистильованою водою та/або розчином NaCl до концентрації 4 мМ (при використанні розчину NaCl його концентрація в робочому розчині для тестування токсичності на *A. parthenogenetica* має становити 0.3 М).

Отримання науплій *A. parthenogenetica* для дослідження токсичності.

Цисти артемії (Куяльницький лиман, Одеська область, Україна; зібрані, очищені, ідентифіковані та люб'язно надані для дослідження старшим науковим співробітником відділу якості водного середовища Інституту морської біології НАН України Кошелевим О.М.) витримують в прозорому пласкому контейнері без аерації при постійному освітлені в 0.3 М розчині NaCl доведеному розчином Na_2CO_3 до рН 7.5 впродовж 36 – 48 годин при навантаженні 100 мг цист в 50 мл розчину. Науплій, що вилупились, концентрують в одному з кутків контейнеру, використовуючи їх позитивний фототаксис, та збирають піпеткою разом з маточним розчином. Підраховують під бінокулярним мікроскопом ($\times 12.5$) кількість науплій в 50

мкл суспензії та видаляють або додають розчин солі за необхідністю так, щоб в суспензії заселеність науплій складала 17 – 20 особин в 50 мкл.

Дослідження токсичності сполук в 24-годинному тесті.

В лунках культурального 96-лункового планшету з плоским дном лунок серією послідовних розведень готують серію розчинів досліджуваної сполуки в 0.3 М розчині NaCl в діапазоні концентрацій 1.95 – 4000 μM , по 50 μl розчину в трьох паралелях кожної концентрації кожної сполуки. В кожну лунку додають по 50 μl отриманої суспензії науплій. Планшет закривають кришкою та залишають на 24 години при 25 °C при освітленні 16/24. Підраховують кількість загиблих науплій, в лунки планшету додають по 100 μl метанолу та через 15 хвилин підраховують загальну їх кількість. Розраховують відсоток загиблих науплій для кожної концентрації досліджуваної сполуки та логарифм концентрації, ці пари значень апроксимують кривою «Доза-ефект», визначаючи значення $\lg LC_{50}$.

Дослідження афінитету синтезованих сполук до ДНК.

В лунках чорного непрозорого культурального 96-лункового планшету з плоским дном лунок готують для кожної сполуки в трьох паралелях серію з 10 розчинів, що містять $1.0606 \cdot 10^{-5}$ М ДНК тимусу теляти; $1.26805 \cdot 10^{-5}$ М етидію броміду; $1.8655 \cdot 10^{-2}$ М NaCl; $3.998 \cdot 10^{-3}$ М CH_3COONa (доведений до pH = 5.5 додаванням оцтової кислоти); $2.4637 \cdot 10^{-4}$ М ЕДТА та досліджувану сполуку в діапазоні концентрацій 2 – 2000 μM (по 100 мкл розчинів в лунці). В лунку 11 кожної лінії поміщають 100 мкл 100 % контролю (такого ж розчину, але без досліджуваної сполуки – 100K), а в лунку 12 – 100 мкл 0 % контролю (те ж саме, що й 11, але ще й без етидію броміду – 0K).

Планшет залишають на 10 – 15 хвилин, розміщують на світофільтрі транслюмінатору (365 нм) та фотографують цифровою фотокамерою в режимі кольорової нічної зйомки, зберігаючи фотографії в форматі *.tiff без стиснення.

Отриману фотографію розділяють на кольорові канали засобами програми ImageJ 1.48, образ червоного каналу оцифровують засобами програми Aray Analysis пакету TotalLab. Отримані значення світимості (для $\lambda > 600$ нм) переносять в Excel для розрахунку значень за трьома паралелями для кожної сполуки в кожній концентрації та відповідних їм 100K та 0K (I_x , I_{100K} , I_{0K} відповідно). З отриманих значень розраховують ступінь інгібування (S_x) флуоресценції етидію кожною сполукою (ступінь його витиснення з комплексу з ДНК) за рівнянням 1. Результати як пари значень « $\lg C_x - S_x$ » переносять в програму Origin та, проводячи її засобами нелінійну апроксимацію функцією «Доза-ефект», отримують значення $\lg C_{50}$, з яких відповідно до [16] розраховують значення логарифму константи асоціації сполуки з ДНК за рівнянням 2.

$$S_x = \frac{I_{100K} - I_x}{I_{100K} - I_{0K}} \times 100\%; \quad (1)$$

$$\lg K_x = 7 - \lg C_{50} + \lg C_E. \quad (2)$$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Lerman L.S.* Structural considerations in the interaction of DNA and acridines // *J. Mol. Biol.* – 1961. – Vol. 3, N 1. – P. 18 – 30. [https://doi.org/10.1016/s0022-2836\(61\)80004-1](https://doi.org/10.1016/s0022-2836(61)80004-1)
2. *Douthart R.J., Burnett J.P., Beasley F.W., Frank B.H.* Binding of ethidium bromide to double-stranded ribonucleic acid // *Biochemistry.* – 1973. – Vol. 12, N 2. – P. 214 – 220. <https://doi.org/10.1021/bi00726a006>
3. *Berman H.M., Young P.R.* The Interaction of Intercalating Drugs with Nucleic Acids // *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* – 1981. – Vol. 10, N 1. – P. 87 – 114. <https://doi.org/10.1146/annurev.bb.10.060181.000511>
4. *Piestrzeniewicz M., Studzian K., Wilmanska D., Plucienniczak G., Gniazdowski M.* Effect of DNA-interacting drugs on phage T7 RNA polymerase // *Acta Biochim.Pol.* – 1998. – Vol. 45, N 1. – P. 127 – 132. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9701505>
5. *Acheson R.M., Taylor G.N., Waring M.J., Haylock S., Abel G.* The intercalative DNA binding and antitumor activity of some bis-acridines related to nitracrine // *Chem. Biol. Interact.* – 1985. – Vol. 53, – P. 371 – 375. [https://doi.org/10.1016/s0009-2797\(85\)80111-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2797(85)80111-3)
6. *Drake J.W.* The distribution of rates of spontaneous mutation over viruses, prokaryotes, and eukaryotes // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 1999. – Vol. 870. – P. 100 – 107. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1999.tb08870.x>
7. *Mucsi I., Molnar J., Tanaka M., Santelli-Rouvier C., Patelis A.M., Galy J.P., Barbe J.* Effect of acridine derivatives on the multiplication of herpes simplex virus // *Anticancer Res.* – 1998. – Vol. 18, N 4C. – P. 3011 – 3015.
8. *Loddo R., Francesconi Vol., Laurini E., Boccardo S., Aulic S., Fermeglia M., Priel S., Tonelli M.* 9-Aminoacridine-based agents impair the bovine viral diarrhoea virus (BVDV) replication targeting the RNA-dependent RNA polymerase (RdRp) // *Bioorg. Med. Chem.* – 2018. – Vol. 26, N 4. – P. 855 – 868. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.01.001>
9. *Andrews E.R., Fleming R.W., Grisar J.M., Kihm J.C., Wenstrup D.L., Mayer G.D.* Bis-basic-substituted polycyclic aromatic compounds. A new class of antiviral agents. 2. Tilorone and related bis-basic ethers of fluorenone, fluorenone, and fluorene // *J. Med. Chem.* – 1974. – Vol. 17, N 8. – P. 882 – 886. <https://doi.org/10.1021/jm00254a020>
10. *Garcia-Gancedo A., Gil C., Roldan C.M., Perez S., Vilas P.* Antiviral action of benzo[de]isoquinoline-1,3-diones: 5-nitro-2-(2-dimethyl-aminoethyl) and 5-nitro-2-[2-(1-pyrrolidine)-ethyl] derivatives // *Chemotherapy.* – 1979. – Vol. 25, N 2. – P. 83 – 90.
11. *Harmenberg J., Wahren B., Bergman J., Akerfeldt S., Lundblad L.* Antiherpesvirus activity and mechanism of action of indolo[1,2-b]quinoxaline and analogs // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 1988. – Vol. 32, N 11. – P. 1720 – 1724. <https://doi.org/10.1128/aac.32.11.1720>
12. *Shibinskaya M.O., Lyakhov S.A., Mazepa A.Vol., Andronati S.A., Turov A.Vol., Zholobak N.M., Spivak N.Y.* Synthesis, cytotoxicity, antiviral activity and interferon inducing ability of 6-(2-aminoethyl)-6H-indolo[1,2-b]quinoxalines // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 45, N 3. – P. 1237 – 1243. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.12.014>
13. *Tseng C.H., Chen Y.R., Tzeng C.C., Liu W., Chou C.K., Chiu C.C., Chen Y.L.* Discovery of indeno[1,2-b]quinoxaline derivatives as potential anticancer agents // *Eur.J.Med.Chem.* – 2016. – Vol. 108, N . – P. 258 – 273. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.11.031>
14. *Deady L.W., Desneves J., Ross A.C.* Synthesis of some 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-ones // *Tetrahedron.* – 1993. – Vol. 49, N 43. – P. 9823 – 9828. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)80184-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)80184-8)
15. *Solis P.N., Wright C.W., Anderson M.M., Gupta M.P., Phillipson J.D.* A microwell cytotoxicity assay using *Artemia salina* (brine shrimp) // *Planta Med.* – 1993. – Vol. 59, N 3. – P. 250 – 252. <https://doi.org/10.1055/s-2006-959661>
16. *Antonini I., Polucci P., Kelland L.R., Menta E., Pescalli N., Martelli S.* 2,3-Dihydro-1H,7H-pyrimido[5,6,1-de]acridine-1,3,7-trione Derivatives, a Class of Cytotoxic Agents Active on Multidrug-Resistant Cell Lines: Synthesis, Biological Evaluation, and Structure-Activity Relationships // *J. Med. Chem.* – 1999. – Vol. 42, N 14. – P. 2535 – 2541. <https://doi.org/10.1021/jm9805586>

Стаття надійшла до редакції 03.01.2020

А. И. Дума¹, К. Д. Сазонов², Л. С. Ляхов¹, С. В. Топоров², С. А. Ляхов¹

¹Физико-химический институт имени А. В. Богатского НАН Украины, отдел медицинской химии; 86, Люстдорфская дорога, Одесса, Украина, 65080, e-mail: sergey_a_lyakhov@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, Украина, 65082; e-mail: toporov.sergey03@gmail.com

6- И 7-АМИНОМЕТИЛ-11Н-ИНДЕНО[1,2-β]ХИНОКСАЛИН-11-ОНЫ – СИНТЕЗ, АФФИНИТЕТ К ДНК И ТОКСИЧНОСТЬ

С целью получения новых интеркаляторов ДНК с потенциальной противовирусной активностью, обусловленной их способностью интеркалировать в ДНК, синтезированы 6- и 7-аминометил-11Н-индено[1,2-β]хиноксалин-11-оны. Синтез проводили конденсацией нингидрина с 2,3- и 3,4-диаминотолуолами с последующим бромированием N-бромсукцинимидом и аминодебромированием соответствующих бромметильных производных действием избытка вторичных аминов. Структуры синтезированных соединений подтверждены масс-спектрометрией и ИК-спектроскопией. Пики молекулярных ионов присутствуют в масс-спектрах всех соединений, полосы поглощения в ИК-спектрах соответствуют имеющимся функциональным группам. Сродство синтезированных соединений к ДНК исследовали путем конкуренции с бромидом этидия, и было показано, что сродство этих соединений близко к сродству амиксина ($\lg K_a = 5.7 - 6.8$). Структура аминогрупп и положение заместителя существенно не влияет на аффинитет на уровне $P < 0.05$. Токсичность синтезированных соединений оценивали в 24-часовом тесте на токсичность в отношении *A. parthenogenetica*, в котором эти соединения в большинстве случаев были менее токсичными, чем амиксин, со значениями $-\lg LC_{50}$ не превышающими 4.

Ключевые слова: аминометил-11Н-индено[1,2-β]хиноксалин-11-оны, синтез, интеркаляция, аффинитет, токсичность.

H. I. Duma¹, K. D. Sazonov², L. S. Liakhov¹, S. V. Toporov², S. A. Liakhov¹

¹O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Department of Medicinal Chemistry; 86, Lustdorfska Road, Odesa, Ukraine, 65080; e-mail: sergey_a_lyakhov@ukr.net

²I. I. Mechnykov Odesa National University, Odesa, Ukraine, 65082; e-mail: toporov.sergey03@gmail.com

6- AND 7-AMINOMETHYL-11H-INDENO[1,2-β]QUINOXALINE-11-ONES – SYNTHESIS, DNA AFFINITY AND TOXICITY

The actuality of the antivirals design and synthesis capable to the reproduction inhibition of emerging and mutated viruses is now especially evident against the background of the SARS-CoV-2 outbreak in the world. New 6- and 7-aminomethyl-11H-indeno[2,3-b]quinoxalin-11-ones (AMIQ) were synthesized to obtain new DNA intercalators with the expected antiviral activity caused of their ability to intercalate DNA. The synthesis was performed by condensation of ninhydrin with 2,3- and 3,4-diaminotoluenes, followed by N-bromosuccinimide bromination and amino-debromination by the action of an excess of secondary amines on the corresponding bromomethyl derivatives. The structures of the synthesized compounds were confirmed by mass spectrometry and IR-spectroscopy. The molecular ion peaks present at the mass spectra of all compounds, m/z values of fragmentation ions correspond to the trivial fragmentation rate; absorption bands in the IR spectra correspond to the presented functional groups. All synthesized AMIQ demonstrate the ability to compete with ethidium

bromide for DNA binding sites, which is typical for DNA intercalators. The AMIQ affinity to DNA was investigated by this method and appeared as close to that of amixine (lgKa = 5.7 – 6.8). The amino groups' structure and the position of the substituent do not significantly affect the affinity at $P < 0.05$. AMIQ toxicity was evaluated in a 24-hour toxicity test against *A. parthenogenetica*, in which these compounds were less toxic than amixine in most cases with $-lgLC_{50}$ values less than 4. Obtained results testify to perspective of the further AMIQ and their analogs investigations as potential broad spectra antiviral agents.

Keywords: aminomethyl-11H-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-ones, synthesis, intercalation, affinity, toxicity.

REFERENCES

1. Lerman L.S. *Structural considerations in the interaction of DNA and acridines*. J. Mol. Biol, 1961, vol. 3, no 1, pp. 18-30. [https://doi.org/10.1016/s0022-2836\(61\)80004-1](https://doi.org/10.1016/s0022-2836(61)80004-1)
2. Douthart R.J., Burnett J.P., Beasley F.W., Frank B.H. *Binding of ethidium bromide to double-stranded ribonucleic acid*. Biochemistry, 1973, vol. 12, no 2, pp. 214-220. <https://doi.org/10.1021/bi00726a006>
3. Berman H.M., Young P.R. *The Interaction of Intercalating Drugs with Nucleic Acids*. Annu. Rev. Biophys. Bioeng, 1981, vol. 10, no 1, pp. 87-114. <https://doi.org/10.1146/annurev.bb.10.060181.000511>
4. Piesterziewicz M., Studzian K., Wilmanska D., Plucienniczak G., Gniazdowski M. *Effect of DNA-interacting drugs on phage T7 RNA polymerase*. Acta Biochim.Pol, 1998, vol. 45, no 1, pp. 127-132. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9701505>
5. Acheson R.M., Taylor G.N., Waring M.J., Haylock S., Abel G. *The intercalative DNA binding and antitumor activity of some bis-acridines related to nitracrine*. Chem. Biol. Interact, 1985, vol. 53, pp. 371-375. [https://doi.org/10.1016/s0009-2797\(85\)80111-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2797(85)80111-3)
6. Drake J.W. *The distribution of rates of spontaneous mutation over viruses, prokaryotes, and eukaryotes*. Ann. N. Y. Acad. Sci, 1999, vol. 870, pp. 100-107. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1999.tb08870.x>
7. Mucsi I., Molnar J., Tanaka M., Santelli-Rouvier C., Patelis A.M., Galy J.P., Barbe J. *Effect of acridine derivatives on the multiplication of herpes simplex virus*. Anticancer Res, 1998, vol. 18, no 4C, pp. 3011-3015.
8. Loddo R., Francesconi vol., Laurini E., Boccardo S., Aulic S., Fermeglia M., Priol S., Tonelli M. *9-Aminoacridine-based agents impair the bovine viral diarrhea virus (BVDV) replication targeting the RNA-dependent RNA polymerase (RdRp)*. Bioorg. Med. Chem, 2018, vol. 26, no 4, pp. 855-868. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.01.001>
9. Andrews E.R., Fleming R.W., Grisar J.M., Kihm J.C., Wenstrup D.L., Mayer G.D. *Bis-basic-substituted polycyclic aromatic compounds. A new class of antiviral agents. 2. Tilorone and related bis-basic ethers of fluorenone, fluorenol, and fluorene*. J. Med. Chem, 1974, vol. 17, no 8, pp. 882-886. <https://doi.org/10.1021/jm00254a020>
10. Garcia-Gancedo A., Gil C., Roldan C.M., Perez S., Vilas P. *Antiviral action of benzo[de]isoquinoline-1,3-diones: 5-nitro-2-(2-dimethyl-aminoethyl) and 5-nitro-2-[2-(1-pyrrolidine)-ethyl] derivatives*. Chemotherapy, 1979, vol. 25, no 2, pp. 83-90.
11. Harmenberg J., Wahren B., Bergman J., Akerfeldt S., Lundblad L. *Antiherpesvirus activity and mechanism of action of indolo[2,3-*b*]quinoxaline and analogs*. Antimicrob.Agents Chemother, 1988, vol. 32, no 11, pp. 1720-1724. <https://doi.org/10.1128/aac.32.11.1720>
12. Shibinskaya M.O., Lyakhov S.A., Mazepa A.vol., Andronati S.A., Turov A.vol., Zholobak N.M., Spivak N.Y. *Synthesis, cytotoxicity, antiviral activity and interferon inducing ability of 6-(2-aminoethyl)-6H-indolo[2,3-*b*]quinoxalines*. Eur. J. Med. Chem, 2010, vol. 45, no 3, pp. 1237-1243. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.12.014>
13. Tseng C.H., Chen Y.R., Tzeng C.C., Liu W., Chou C.K., Chiu C.C., Chen Y.L. *Discovery of indeno[1,2-*b*]quinoxaline derivatives as potential anticancer agents*. Eur.J.Med.Chem, 2016, vol. 108, no , pp. 258-273. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.11.031>
14. Deady L.W., Desneves J., Ross A.C. *Synthesis of some 11H-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-ones*. Tetrahedron, 1993, vol. 49, no 43, pp 9823-9828. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)80184-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)80184-8)
15. Solis P.N., Wright C.W., Anderson M.M., Gupta M.P., Phillipson J.D. *A microwell cytotoxicity assay using Artemia salina (brine shrimp)*. Planta Med, 1993, vol. 59, no 3, pp 250-252. <https://doi.org/10.1055/s-2006-959661>
16. Antonini I., Polucci P., Kelland L.R., Menta E., Pescalli N., Martelli S. *2,3-Dihydro-1H,7H-pyrimido[5,6-*l*]acridine-1,3,7-trione Derivatives, a Class of Cytotoxic Agents Active on Multidrug-Resistant Cell Lines: Synthesis, Biological Evaluation, and Structure-Activity Relationships*. J. Med. Chem, 1999, vol. 42, no 14, pp. 2535-2541. <https://doi.org/10.1021/jm9805586>

УДК 661.273.2:66.094.941:544.623

**Р. Е. Хома^{1,2}, А. А.-А. Эннан¹, С. В. Водзинский^{1,2}, А. Н. Чеботарев²,
Л. Т. Осадчий¹**

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

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

ГИДРОЛИЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАМАТА МЕТИЛАММОНИЯ

Проведено рН-метрическое, спектрофотометрическое и кондуктометрическое исследование кислотно-основных и электрохимических свойств водных растворов сульфамата метиламмония в диапазоне температур 293 – 313 К. Оценена степень гидролиза сульфамат-анионов. Рассчитано значение предельной молярной электропроводности путем экстраполяции по Шидловскому. Получены активационные параметры электропроводности водных растворов сульфамата метиламмония при 293 – 313 К.

Выявлено влияние начальной концентрации сульфамата метиламмония на степень его гидролиза и электрохимические свойства водных растворов. Отмечено относительное понижение подвижности ионов водорода в растворах сульфамата метиламмония, сравнимое с величиной подвижности при переносе по цепям Н-связей воды.

Ключевые слова: сульфамат метиламмония, гидролиз, электропроводность.

Сульфаминовая кислота, ее производные и соли (сульфаматы), как соединения с уникальными физико-химическими свойствами представляют научный интерес и имеют практическое значение. Они широко используются в гальванике, ядерной технике, энергетике, аналитической химии для определения нитрит- и хлорид-ионов, а также в ацидометрии; в качестве лекарственных препаратов, дезинфицирующих средств, гербицидов, реагентов и катализаторов органического синтеза [1-7].

Ранее нами [8] был предложен мягкий способ синтеза сульфамата метиламмония (MAS) с использованием оксида серы (IV) и тиоацетамида, который не требует использования агрессивных реагентов типа олеума и хлорсульфоновой кислоты, что выгодно отличает его от ранее известных [5]. Однако в литературе не найдены данные о гидролитической устойчивости и электропроводности водных растворов MAS. Поэтому детальное исследование кислотно-основных и электрохимических свойств водных растворов MAS с помощью методов рН- и кондуктометрии является, безусловно, актуальной задачей.

Целью работы было установление факторов, влияющих на кислотно-основные свойства и электропроводность водных растворов MAS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали моногидрат MAS, синтезированный по оригинальной методике [8]. Для приготовления исследуемых растворов использовали дистиллированную воду. Для получения водных растворов, не содержащих растворенного молекулярного кислорода и оксида углерода (IV), при подготовке

дистиллята через него продували азот (предварительно очищенный пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция). Ионы аммония определяли спектрофотометрически с помощью реактива Нesslera [9].

Потенциометрические измерения проводили при помощи рН-метра типа рН-150М (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Белоруссия). Кондуктометрические исследования выполняли на кондуктометре Эксперт-002 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Для установления электрохимических свойств водных растворов ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М) MAS при 293, 298, 303, 308 и 313 К были проведены прямые рН- и кондуктометрические исследования указанных растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролиз сульфата метиламмония

На рис. 1 представлена динамика изменения рН и электропроводности водных растворов MAS. Судя по результатам рН-метрического исследования (рис. 1а), в первые двое суток кислотность водных растворов MAS увеличивается с ростом содержания соли, что обусловлено гидролизом ее по катиону:

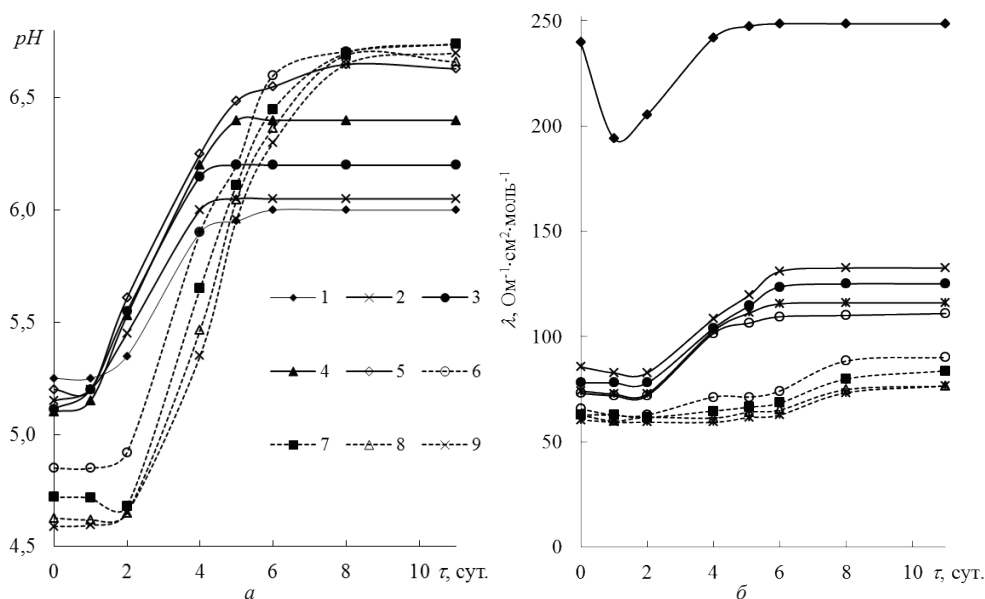
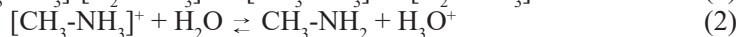


Рис. 1. Динамика изменения рН (а) и молярной электропроводности (б) водных растворов сульфата метиламмония при 293 К во времени.

Fig. 1. Dynamics of changes in pH (a) and molar conductivity (b) of methylammonium sulphamate aqueous solutions at 293 K in time.

$C_{\text{MAS}}^0 \cdot 10^3$ (M): 0,1 – 1; 0,4 – 2; 0,6 – 3; 0,8 – 4; 1,0 – 5;
4,0 – 6; 6,0 – 7; 8,0 – 8; 10,0 – 9.

При дальнейшей изотермической выдержке указанных растворов наблюдается постепенное увеличение их рН и молярной электропроводности (рис. 1). Динамическое равновесие достигается на 6 сутки для растворов с начальной концентрацией MAS, равной $(0,1 \div 2,0) \cdot 10^{-3}$ М и 8 сутки – для растворов с $C_{\text{MAS}}^0 = (4,0 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$ М. Причем с ростом начального содержания MAS наблюдается уменьшение рН конечных растворов (рис. 1а).

Из литературы известно [1, 5], что сульфамат аммония необратимо гидролизуется до сульфата аммония. В связи с этим нами было сделано предположение, что наблюдаемые изменения кислотности и электропроводности исследуемых растворов связаны с гидролизом сульфамат-анионов (уравнение 3):



Степень гидролиза контролировали спектрофотометрически по содержанию ионов аммония в исследуемых растворах. Согласно полученным данным (рис. 2), в области концентраций $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-3}$ М степень гидролиза MAS существенно не зависит от начального содержания соли и достигает 100%. Дальнейшее увеличение содержания MAS приводит к прямо пропорциональному снижению степени гидролиза. Указанная зависимость описывается уравнением (4) с коэффициентом достоверности аппроксимации R^2 .

$$h = (107,13 \pm 0,98) - (5,649 \pm 0,157) \cdot 10^3 \cdot C_{\text{MAS}}^0; R^2 = 0,9938 \quad (4)$$

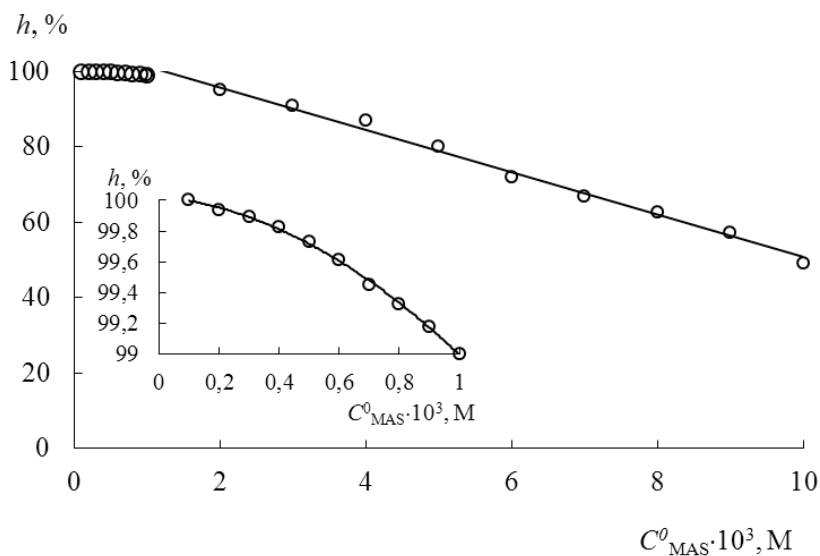


Рис. 2. Концентрационная зависимость степени гидролиза ($h, \%$) сульфамат-ионов при 293 К.

Fig. 2. The concentration dependence of sulfamate ions hydrolysis degree ($h, \%$) at 293 K.

Таким образом, молярная электропроводность водных растворов MAS после наступления динамического равновесия при 293 К в области $C_{MAS}^0 > 1,0 \cdot 10^{-3}$ М описывается уравнением (5), которое при $C_{MAS}^0 \leq 1,0 \cdot 10^{-3}$ М вследствие выше описанных процессов преобразуется в уравнение (6).

$$\lambda_1 = \lambda_{H_2NSO_3}^0 \cdot a_{H_2NSO_3} + \lambda_{CH_3NH_3}^0 \cdot a_{CH_3NH_3} + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot a_{NH_4^+} + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 \cdot a_{SO_3^{2-}} + \lambda_{H^+}^0 \cdot a_{H^+} \quad (5)$$

$$\lambda_2 = \lambda_{CH_3NH_3}^0 \cdot a_{CH_3NH_3} + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot a_{NH_4^+} + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 \cdot a_{SO_3^{2-}} + \lambda_{H^+}^0 \cdot a_{H^+} \quad (6)$$

Электропроводность водных растворов сульфамата метиламмония

На рис. 3 представлены результаты кондукто- и pH-метрического исследования находящихся в равновесном состоянии водных растворов $(0,1 - 10,0) \cdot 10^{-3}$ М MAS, в интервале температур 293 – 313 К. Судя по данным, представленным на рис. 3, увеличение температуры от 293 до 313 К сопровождается повышением электропроводности систем вследствие роста степени гидролиза (и как следствие роста pH), степени диссоциации электролитов и (или) подвижности образующихся ионов.

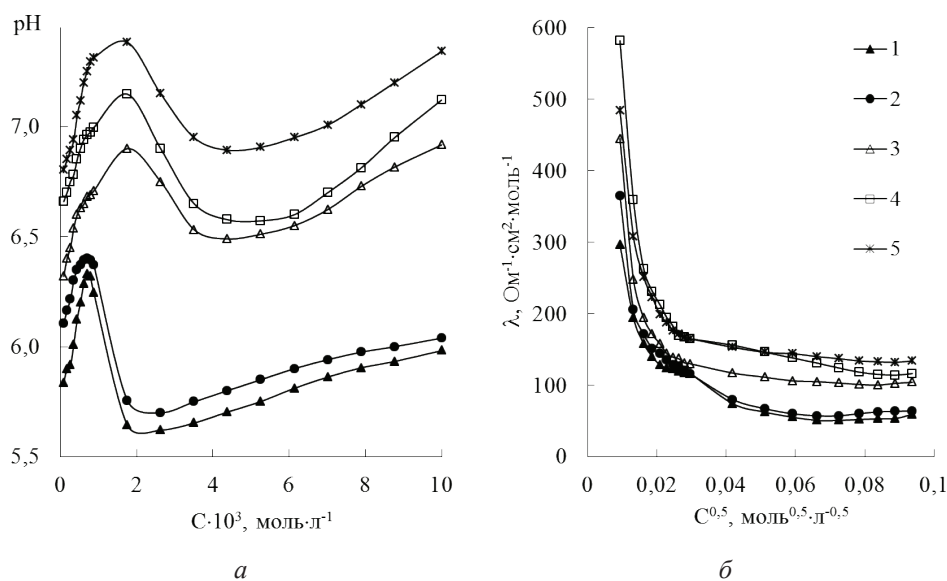


Рис. 3. Концентрационные зависимости pH (а) и молярной электропроводности (б) водных растворов сульфамата метиламмония

Fig. 3. pH (а) and molar conductivity (б) concentration dependences of methylammonium sulphamate aqueous solutions.
T, K: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Для описания поведения водных растворов MAS полученные данные по их электропроводности представлены как результат корреляционного анализа зависимости величины λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$) от молярной концентрации MAS (рис. 3б) в четырехпараметрической зависимости по Шидловскому (7), что описывает поведение слабых электролитов [10-12]:

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0.5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1.5}. \quad (7)$$

Как видно из рис. 3б, кривые $\lambda = f(C^{0.5})$ «вогнуты» к оси абсцисс, что свидетельствует о межмолекулярной ассоциации в исследованных электролитных растворах. Величины достоверности аппроксимации ($R^2 > 0,98$) свидетельствуют об удовлетворительных корреляциях по уравнению Шидловского (7) (таблица).

Таблица
Параметры уравнения Шидловского (7) для водных растворов
сульфата метиламмония

Table

Shidlovsky equation (7) parameters for
methylammonium sulfate aqueous solutions

T, K	B_0	$B_1 \cdot 10^{-3}$	$B_2 \cdot 10^{-4}$	$B_3 \cdot 10^{-7}$	R^2
$C_{\text{MAS}}^0 = (0,1 \div 1,0) \cdot 10^{-3} \text{M}$					
293	809,09	-81,58	300	-4,00	0,9984
298	1162,8	-131,2	600	-8,00	0,9888
303	1434,1	-161,1	700	-9,00	0,9932
308	1710,2	-179,3	700	-10,0	0,9971
313	1308,5	-130,7	500	-7,00	0,9961
$C_{\text{MAS}}^0 = (1,0 \div 10) \cdot 10^{-3} \text{M}$					
293	226,63	-4,861	3,307	-	0,9715
298	216,38	-4,421	3,037	-	0,9664
303	172,15	-1,757	1,093	-	0,9917
308	208,3	-1,523	0,533	-	0,9809
313	199,51	-1,395	0,728	-	0,9168

Значения предельной электропроводности (λ^0), численно равны коэффициенту B_0 . Полученные путем экстраполяции по Шидловскому экспериментальные значения предельной молярной электропроводности водных растворов с $C_{\text{MAS}}^0 = (1,0 - 10,0) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ (таблица) увеличиваются с ростом температуры от 293 до 308 К. Для растворов с более высокой концентрацией значение предельной молярной электропроводности существенно не зависит от температуры и λ^0 равна $206 \pm 19 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Согласно закону Кольрауша, для слабых электролитов [13] предельная электропроводность водных растворов MAS определяется выражением (8), а сульфата аммония-метиламмония $(CH_3NH_3)(NH_4)SO_4$ – выражением (9):

$$\lambda_{MAS}^0 = \lambda_{H_2NSO_3^-}^0 \cdot (1 - h_{H_2NSO_3^-}^0) + \lambda_{CH_3NH_3^+}^0 \cdot (1 - h_{CH_3NH_3^+}^0) + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot h_{H_2NSO_3^-}^0 \cdot (1 - h_{NH_4^+}^0) + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 \cdot h_{H_2NSO_3^-}^0 + \lambda_{H^+}^0 \cdot (h_{CH_3NH_3^+}^0 + h_{H_2NSO_3^-}^0 \cdot h_{NH_4^+}^0), \quad (8)$$

$$\lambda_{(CH_3NH_3)(NH_4)SO_4}^0 = \lambda_{CH_3NH_3^+}^0 \cdot (1 - h_{CH_3NH_3^+}^0) + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot (1 - h_{NH_4^+}^0) + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 + \lambda_{H^+}^0 \cdot (h_{CH_3NH_3^+}^0 + h_{NH_4^+}^0), \quad (9)$$

где $h_{H_2NSO_3^-}^0$, $h_{CH_3NH_3^+}^0$, $h_{NH_4^+}^0$ – степени гидролиза соответствующих ионов при бесконечном разбавлении.

Учитывая, тот факт, что предельные подвижности ионов гидроксония и гидроксида при 298 К равны 349,8 и 199,2 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ [14], соответственно, то

$$\lambda_{(CH_3NH_3)(NH_4)SO_4}^0 > \lambda^0(H_3O^+) > \lambda_{MAS}^0.$$

Последнее, очевидно, указывает на снижение подвижности ионов гидроксония в растворах MAS в концентрационном диапазоне $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л, по сравнению с величиной подвижности при переносе по цепям Н-связей воды.

Зависимость $\ln \lambda$ от $1000/T$ линейная, что позволяет определить эффективные энергии активации электропроводности [11, 15] (рис. 2.9). При переносе аналогии между уравнениями Аррениуса (10) и Эйринга (11) с кинетики на электропроводность проведен расчет энтальпии активации электропроводности по уравнению (12) и энтропии активации по уравнению (13) [16]. Величины E_a , $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ приведены на рис. 4 и 5.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (10)$$

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (11)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T, \quad (12)$$

$$\Delta S^\ddagger = -205,8 + 19,15 \cdot \lg \lambda / T + E_a / T. \quad (13)$$

Отрицательные значения $\Delta S^\ddagger$ (рис. 5) показывают, что в активированных комплексах атомы расположены более «компактно», чем в начальных системах, то есть при образовании активированных комплексов число вращательных и колебательных степеней свободы уменьшается.

Энтропийная и энтальпийная составляющие исследуемых процессов взаимно компенсируют друг друга (например, рис. 5). Компенсационный эффект выражается уравнением (14). В случае параметров уравнения (11) наблюдается также компенсационный эффект, который выражается уравнением (15).

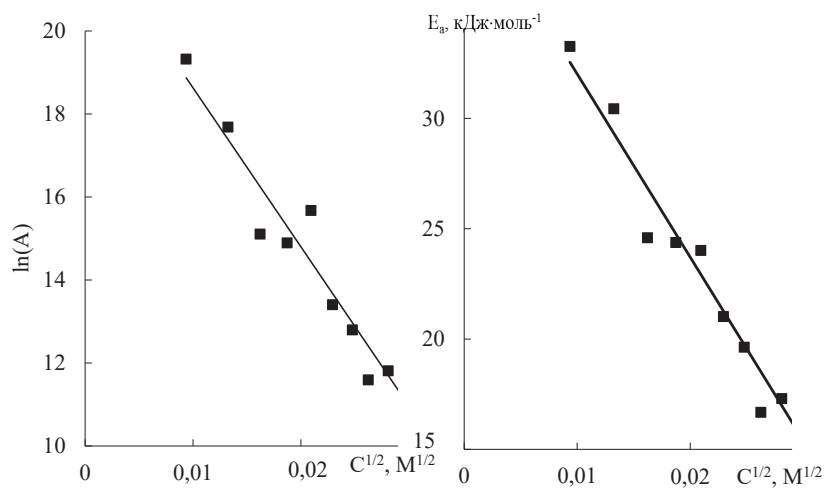


Рис. 4. Концентрационные зависимости активационных параметров электропроводности водных растворов MAS в интервале температур 298 – 303 К.

Fig. 4. Activation parameters concentration dependences of the methylammonium sulphamate aqueous solutions electrical conductivity at 298–303 K.

$$\Delta H^\# = a_i + T_{i\lambda} \cdot \Delta S^\# \quad (14)$$

$$\ln(A) = a_i + E_a / (R \cdot T_{i\lambda}) \quad (15)$$

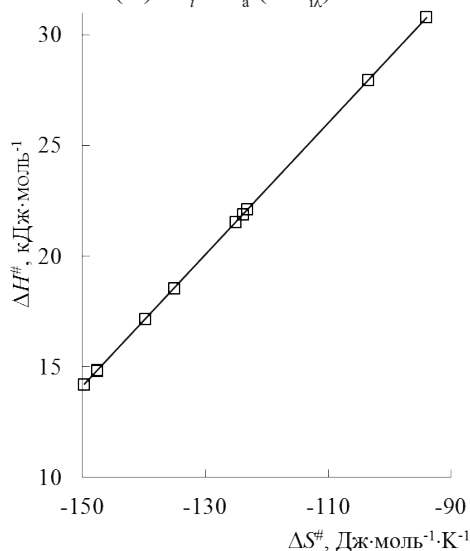


Рис. 5. Энтальпийно-энтропийная компенсация при электропроводности водных растворов сульфамата метиламмония.

Fig. 5. Enthalpy-entropy compensation at methylammonium sulfamate aqueous solutions electrical conductivity.

Таким образом, путем обработки данных рН-метрических, кондуктометрических и спектрофотометрических исследований произведена оценка степени гидролиза сульфамата метиламония, а также получены активационные параметры электропроводности систем «сульфамат метиламония – вода» при 298 – 313 К. По аналогии с сульфаматом аммония [1] можно предположить, что MAS является потенциальным гербицидом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoshikubo K., Suzuki M. Sulfamic acid and sulfamates. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. 2000. – 13 p. <https://dx.doi.org/10.1002/0471238961.1921120625151908.a01>
2. Pat. 7183246 USA, IC C11D 17/00. Cleaning/disinfectant composition to clean surfaces. Schulhoff J., Schaal C. Publ. 27.02.2007
3. Максим В.И., Стандритчук О.З. Диаграммы растворимости систем сульфамат никеля-вода, сульфамат кобальта-вода. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 7. – С. 1079-1086.
4. Gieling R.G., Babur M., Mamnani L., Burrows N., Telfer B.A., Carta F., Winum J.-Y., Scozzafava A., Supuran C.T., Williams K.J. Antimetastatic Effect of Sulfamate Carbonic Anhydrase IX Inhibitors in Breast Carcinoma Xenografts. // J. Med. Chem. – 2012. – Vol. 55, N 11. – P. 5591-5600. <https://dx.doi.org/10.1021/jm300529u>
5. Spillane W., Malaubier J.-B. Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives. // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114, N 4. – P. 2507-2586. <https://dx.doi.org/10.1021/cr400230c>
6. Максим В.И., Стандритчук О.З., Максим В.В., Варганова А.Д. Метод віддалення сульфамат-іонів. // Біоресурси і природокористування. – 2015. – Т. 7, № 3-4. – С. 28-34.
7. Shankaraiah N., Kumar N.P., Amula S.B., Nekkanti S., Jeengar M.K., Naidu V.G.M., Reddy T.S., Kamal A. One-pot synthesis of podophyllotoxin-thiourea congeners by employing NH_4SO_3H/NaI : Anticancer activity, DNA topoisomerase-II inhibition, and apoptosis inducing agents. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2015. – Vol. 25, N 19. – P. 4239-4244. <https://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.07.100>
8. Хома Р.Е., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цапко М.Д., Эннан А.А. Синтез, спектральные характеристики и некоторые свойства сульфамината метиламония. Новый путь к производным сульфаминовой кислоты. // Журн. неорг. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1939-1941. <https://dx.doi.org/10.1134/S0036023610120016>
9. Чеботарьев О.М., Щербаклова Т.М., Гузенко О.М., Рахлицька О.М. Аналітична хімія навколишнього середовища: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів III курсу (денного відділення) та V курсу (заочного відділення) хімічного факультету. Одеськ. нац. ун-т імені І. І. Мечникова, 2013. – 58 с.
10. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. Ионная сольватация. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
11. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы «оксид серы (IV) – вода». // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 44-50. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31463](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463)
12. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминометансульфокислоты. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
13. Стецук В.В. Уточнение значений предельных молярных электропроводностей слабых кислот и оснований. // Вісник Хark. нац. ун-ту. Хімія. – 2013, № 1085. Вип. 22 (45). – С. 150-155.
14. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. 5-е изд., испр. И доп. – К.: Наукова думка, 1987. – С. 73.
15. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Калараш К.Н., Осадчий Л.Т. Электропроводность водных растворов N-алкилированных производных аминометансульфокислоты. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 16-28. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798)
16. Буданов В.В. Об изложении теории активированного комплекса в курсе физической химии и расчетах активационных параметров химических реакций. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2007. – Т. 50, № 6. – С. 117-120.

Стаття надійшла до редакції 15.01.2020

**Р. Є. Хома^{1,2}, А. А.-А. Эннан¹, С. В. Водзінський^{1,2},
О. М. Чеботарьов², Л. Т. Осадчий¹**

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

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

ГІДРОЛІЗ І ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАМАТУ МЕТИЛАМОНІЮ

Проведено рН-метричне, кондуктометричне і спектрофотометричне дослідження кислотно-основних і електрохімічних властивостей водних розчинів ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М) сульфамату метиламонію в діапазоні температур 293 – 313 К.

Збільшення значень рН і молярної електропровідності досліджених розчинів при їх зберіганні у часі пояснюється гідролітичним розпадом сульфамат-аніонів з утворенням сульфат-аніонів і катіонів амонію. В області концентрацій $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-3}$ М ступінь гідролізу сульфамат-аніонів мало залежить від початкового вмісту солі та сягає 100%. Подальше збільшення концентрації солі призводить до прямо пропорційного зниження ступеня гідролізу.

Розраховані значення граничної молярної електропровідності шляхом екстраполяції за Шидловським. Виявлено вплив початкової концентрації сульфамату метиламонію на електрохімічні властивості водних розчинів. Отримані шляхом екстраполяції за Шидловським експериментальні значення граничної молярної електропровідності водних розчинів з початковою концентрацією сульфамату метиламонію $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-4}$ М збільшуються з ростом температури від 293 до 308 К. Для розчинів з вищими концентраціями значення граничної молярної електропровідності істотно не залежить від температури і λ^0 дорівнює $206 \pm 19 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Отримані активаційні параметри електропровідності досліджених розчинів при 293 – 313 К. Відзначено відносне зниження рухливості іонів водню у досліджуваних розчинах, порівняне з величиною рухливості при перенесенні по ланцюгах Н-зв'язків води. Негативні значення $\Delta S^\ddagger$ свідчать, що в активованих комплексах атоми розташовані більш «компактно», ніж в початкових системах, тобто при утворенні активованих комплексів число обертальних і коливальних ступенів свободи зменшується.

Відзначені компенсаційні ефекти в активаційних параметрах молярної електропровідності водних розчинів сульфамату метиламонію в області температур 293 – 313 К.

Ключові слова: сульфамат метиламонію, гідроліз, електропровідність.

R. E. Khoma^{1,2}, A. A.-A. Ennan¹, S. V. Vodzinskii^{1,2},

A. N. Chebotaryov², L. T. Osadchiy¹

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

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

HYDROLYSIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF METHYLAMONIUM SULFAMATE AQUEOUS SOLUTIONS

The pH-metric, conductometric and spectrophotometric study of the acid-base and electrochemical properties of methylammonium sulfamate aqueous solutions ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ M) in the temperature range 293 – 313 K has been done.

The increase in pH and molar conductivity of the studied solutions during their storage over time is explained by the hydrolytic decomposition of sulfamate anions with the formation of sulfate anions and ammonium cations. In the concentration range $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-3}$ M, the degree of hydrolysis of sulfamate anions depends slightly on the initial salt content and reaches 100%. A further increase in the salt content results a directly proportional decrease in the hydrolysis degree.

Limit molar conductivity values by Shidlovsky extrapolation are calculated. The influence of the initial concentration of methylammonium sulfamate on the electrochemical properties of aqueous solutions was revealed. The experimental values of the limit molar electrical conductivity of aqueous solutions obtained with an extrapolation of Shidlovsky with an initial concentrations of methylammonium sulfate $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-3}$ M increase with increasing temperature from 293 to 308 K. For solutions with a higher concentration, the values of the limit molar electrical conductivity is independent on temperature and λ^0 equals $206 \pm 19 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

The activation parameters of the conductivity of the investigated solutions at 293 – 313 K were obtained. A relative decrease in the mobility of hydrogen ions in the test solutions was observed, comparable to the value of the mobility during the transfer along the H-bonds of water. The negative values of $\Delta S^\ddagger$ indicate that the atoms in the activated complexes are located more «compactly» than in the original systems, that is, in the formation of the activated complexes the number of rotational and oscillatory degrees of freedom decreases.

The compensatory effects in the activation parameters of the molar electrical conductivity of aqueous solutions of methylammonium sulfamate in the temperature range 293 – 313 K are indicated.

Keywords: methylammonium sulfamate, hydrolysis, electrical conductivity.

REFERENCES

1. Yoshikubo K., Suzuki M. *Sulfamic acid and sulfamates*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons., 2000, 13 p. <https://dx.doi.org/10.1002/0471238961.1921120625151908.a01>
2. Pat. 7183246 USA, IC C11D 17/00. *Cleaning/disinfectant composition to clean surfaces*. Schulhoff J., Schaal C. publ. 27.02.2007.
3. Maksin V.I., Standritchuk O.Z. *Solubility diagrams of the systems nickel sulfamate-water and cobalt sulfamate-water*. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2007, vol. 80, no 7, pp. 1048-1054.
4. Gieling R.G., Babur M., Mamnani L., Burrows N., Telfer B.A., Carta F., Winum J.-Y., Scozzafava A., Supuran C.T., Williams K.J. *Antimetastatic Effect of Sulfamate Carbonic Anhydrase IX Inhibitors in Breast Carcinoma Xenografts*. *J. Med. Chem.*, 2012, vol. 55, no 11, pp. 5591-5600. <https://dx.doi.org/10.1021/jm300529u>
5. Spillane W., Malaubier J.-B. *Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives*. *Chemical Reviews.*, 2014, vol. 114, no 4, pp. 2507-2586. <https://dx.doi.org/10.1021/cr400230c>
6. Maksin V.I., Standritchuk O., Maksin V.V., Varganova A. *The method of separation of sulfamat-ions*. *Biol. Res. Nat. Manage.*, 2015, vol. 7, no 3-4, pp. 28-34.

7. Shankaraiah N., Kumar N.P., Amula S.B., Nekkanti S., Jeengar M.K., Naidu V.G.M., Reddy T.S., Kamal A. *One-pot synthesis of podophyllotoxin–thiourea congeners by employing $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{H}/\text{NaI}$: Anticancer activity, DNA topoisomerase-II inhibition, and apoptosis inducing agents*. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2015, vol. 25, no 19, pp. 4239–4244. <https://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.07.100>
8. Khoma R.E., Mazepa A.V., Gelmboldt V.O., Shestaka A.A., Koroeva L.V., Tsapko M.D., Ennan A.A. *Synthesis, spectral characteristics, and some properties of methylammonium sulfamate monohydrate. A new route to sulfamic acid derivatives*. Rus. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 55, no 12, pp. 1827–1829. <https://dx.doi.org/10.1134/S0036023610120016>
9. Chebotarov O.M., Shherbakova T.M., Guzenko O.M., Rakhliiska O.M. *Analitichna himija navkolishn'ogo seredovishha: metodichni vkazivki do laboratornih robot dlja studentiv III kursu (denного viddilennja) ta V kursu (zaognogo viddilennja) himichnogo fakul'tetu*. Odes'k. nac. un-t imeni I. I. Mechnikova, 2013, 58 p. (in Ukrainian)
10. Krestov G.A., Novoselov N.P., Pereygin I.S., Kolker A.M., Safonova L.P., Ovchinnikova V.D., Trostin V.N. *Ion solvation*. Nauka, Moscow, 1987, 320 p. (in Russian)
11. Khoma R.E. *Electrochemical properties of «sulphur dioxide – water» system*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 1, pp. 44–50. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31463](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463) (in Russian)
12. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acids N-Derivatives*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63–68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
13. Stetsyk V.V. *The refinement of limiting molar conductivities of weak acids and bases*. Kharkov University Bull., 2013, no 1085, Chem. Ser., is. 22 (45), pp. 150–155. (in Russian)
14. Goronovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Quick reference book on chemistry*. Naukova dumka, Kiev, 1987, p. 73. (in Russian)
15. Khoma R.E., Chebotarev A.N., Kalarash K.N., Osadchii L.T. *Conductivity of aminomethanesulphonic acids N-alkylated derivatives aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., 2018, vol. 23, no 3, pp. 16–28. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798) (in Russian)
16. Budanov V.V. *Teaching of activated complex theory in the course of physical chemistry and in the calculations of activation parameters of chemical reactions*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya., 2007, vol. 50, no 6, pp. 117–120. (in Russian)

УДК 544.72:543.05:543.42:544.43

Д. В. Снігур, О. М. ЧеботарьовОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com**ВИКОРИСТАННЯ ПІДХОДІВ КОЛЬОРОМЕТРІЇ
В ДОСЛІДЖЕННІ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ
У РОЗЧИНАХ БАРВНИКІВ (ОГЛЯД)**

Представлену роботу присвячено обґрунтуванню теоретичних основ і експериментальних підходів з використання величин кольориметричних функцій при вивченні кислотно-основних рівноваг в розчинах поліфункціональних органічних сполук. Проаналізовано концептуальну модель, в основі якої лежить аналіз зміни величин кольориметричних функцій при кислотно-основних перетвореннях поліфункціональних сполук. Відмічено, що використання величин кольориметричних функцій дозволяє диференціювати функціональні групи з близькими кислотно-основними характеристиками, визначити відповідні величини констант іонізації і отримати інформацію про існуючі кислотно-основні рівноваги в широкому інтервалі рН. Висвітлено можливості використання кольориметрії на прикладах різних класів барвників (азо-, трифенілметанових, ксантенових, похідних антрахінону і пірилію), а також проаналізовані величини кольориметричних функцій питомої і повної колірної відмінності та показника жовтизни. Показано, що для визначення pK_a придатні всі зазначені функції, а використання функцій повної колірної відмінності дозволяє спростити математичний апарат обробки експериментальних даних. Визначені переваги кольориметрії перед класичними інструментальними методами вивчення протолітичних рівноваг в розчинах поліфункціональних сполук.

Ключеві слова: кольориметрія, кольориметричні функції, спектрофотометрія, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації, поліфункціональні сполуки.

Вирішення прикладних задач хімічного аналізу спонукає до подальшого розвитку фундаментальних засад теорії йонних рівноваг, з'ясування хімізму процесів комплексоутворення йонів металів з органічними реагентами, дослідження механізмів сорбції та екстракції [1]. У свою чергу, вивчення кислотно-основних рівноваг є важливим етапом дослідження органічних сполук, зокрема аналітичних реагентів, оптимізації умов хіміко-аналітичних визначень, а також планування експерименту з використанням екстракції, іонного обміну тощо. Кількісною характеристикою кислотно-основних властивостей речовини є показник константи рівноваги реакції перенесення протону (pK_a) [2]. Відомо, що величини pK_a дозволяють оцінити напрямок і ступінь перебігу багатьох хімічних процесів (реакцій), оскільки ця величина визначає стан протолітичної рівноваги в хімічній системі, а отже – вид і реакційну здатність рівноважних форм компонентів, а також характер взаємодії між ними [3, 4]. Незважаючи на успіхи теоретичних методів розрахунку pK_a , заснованих на можливостях підходів QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship – кількісний взаємозв'язок «структура-властивість»), їм притаманний ряд недоліків [5], що спонукає до розвитку експериментальних підходів. Це стосується, насамперед, достатньо простого за отриманням аналітичного сигналу та доступного за апаратним оснащенням

спектрофотометричного метода. Якщо випробувана органічна сполука являє собою одноосновну кислоту, визначення pK_a не викликає особливих труднощів. Завдання значно ускладнюється при переході до поліфункціональних сполук (ПФС), спектри поглинання рівноважних форм котрих перекриваються. Розрахунок pK_a в таких випадках передбачає використання методів числової лінійної алгебри. До недоліків математичних способів обробки спектрофотометричних даних слід віднести нехтування деякими експериментальними результатами, спрощення математичної моделі рівноважної хімічної системи, що обмежує їх придатність для дослідження ПФС, функціональні групи (ФГ) яких характеризуються близькими величинами pK_a . Ефективними способами визначення pK_a в таких випадках вважаються підходи, засновані на використанні даних усього досліджуваного спектрального діапазону, застосуванні факторного аналізу та метода найменших квадратів. Однак практичне використання таких підходів обмежене малою доступністю програмного забезпечення та складністю розрахунків. Зазначене вище й обумовлює актуальність удосконалення нових методів дослідження кислотно-основних процесів, з'ясування співвідношення концентрацій рівноважних форм речовин і відповідних величин pK_a ПФС, що можна віднести до завдань аналітичної хімії. Оскільки в основі визначення pK_a лежить аналіз залежності будь-якої екстенсивної властивості досліджуваної сполуки від рН середовища, такою властивістю можуть виступати кольориметричні функції (інтегральні характеристики параметрів оптичного поглинання досліджуваного об'єкта) [6-8].

Дана робота присвячена обґрунтуванню та узагальненню теоретичних основ та експериментальних підходів до застосування кольориметричних функцій в якості аналітичного сигналу при дослідженні кислотно-основних рівноваг в розчинах поліфункціональних сполук.

У попередніх роботах [9, 10] нами запропоновано концептуальну (змістовну) модель, що описує зміну величин кольориметричних функцій при дисоціації барвників, а в роботах [6-12] детально описані підходи до обчислення величин кольориметричних функцій (КФ).

У випадку, коли молекула органічної сполуки є одноосновною кислотою типу HR, яка у водному розчині дисоціює згідно зі схемою:



процес її дисоціації описується відповідною константою рівноваги:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][R^-]}{[HR]}.$$

На рисунку представлено зміну величин насиченості кольору і питомої колірної відмінності розчинів реагенту HR при варіюванні кислотності середовища. Видно, що крива зміни величини S реагенту подібна до кривої титрування (рисунок а), а відповідна диференційна форма кривої насиченості кольору у вигляді функції SCD представлена на рисунку б. Зрозуміло, що рН середини «стрибка» титрування (рисунок а) або значення рН, що відповідає максимуму на диференційній кривій (рисунок б), чисельно дорівнює величині pK_a .

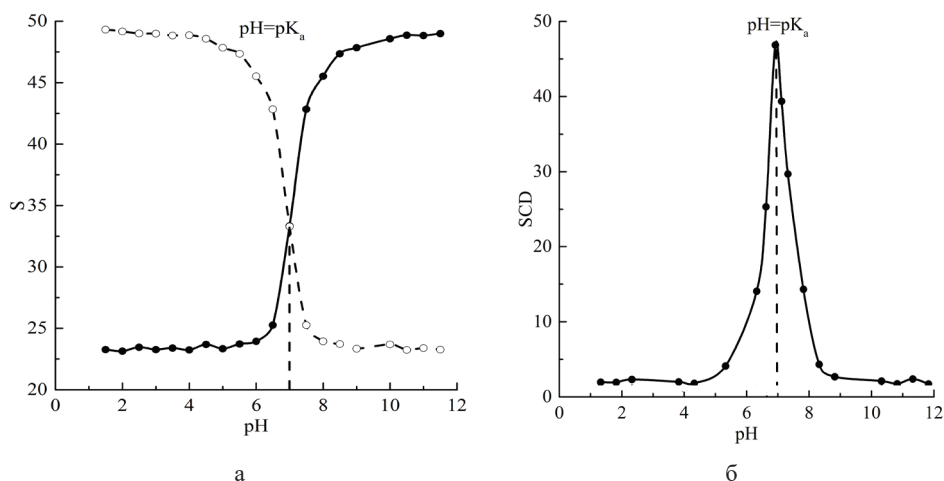


Рис. Гіпотетичні криві впливу кислотності середовища на величини кольориметричні функцій розчинів барвника НР: а) насиченість кольору; б) питома колірна відмінність [10].

Fig. Hypothetical curves of influence of acidity on values of colorimetric functions of dye solutions: a) color saturation; b) specific color discrimination [10].

Цей підхід можна поширити і на ПФС. Істотний вплив на можливість одночасного визначення величин pK_a усіх ФГ в першу чергу буде чинити різниця їхніх силових показників і стійкість відповідних рівноважних форм до окиснювальної деструкції в широкому інтервалі кислотності. На відміну від класичних фізико-хімічних методів, домогтися диференціювання за кислотно-основними властивостями ФГ, близьких за величинами pK_a , можна, використовуючи переваги КФ як аналітичного сигналу. Для розрахунку значень КФ застосовуються спектрофотометричні дані всього видимого діапазону, що виключає некоректний вибір аналітичної довжини хвилі фотометрування. У свою чергу, величини молярних коефіцієнтів КФ на 1-2 порядки перевищують відповідні величини молярних коефіцієнтів поглинання, що дозволяє фіксувати «тонкі» відмінності в спектральних характеристиках рівноважних форм ПФС.

Справедливість використання даної моделі перевірено з використанням 2,2',2'',4,4'-пентаметокситрифенілкарбінолу (пентаметоксичервоний індикатор (ПМЧ) з $pK_a = 1,86$), який є одноосновною кислотою. Із використанням зміни величини SCD розчинів барвника від pH середовища отримане методом кольориметрії значення pK_a складає $1,81 \pm 0,10$ ($n=3$; $P=0,95$) [9, 10], що добре узгоджується з літературними даними.

В якості модельної ПФС обрано ксиленоловий оранжевий (КО), величини pK_a якого достовірно [13-18] встановлені незалежними інструментальними методами. Нами детально досліджено зміни величин КФ (на прикладі функцій з різним ступенем складності обчислення) питомої (SCD) [19] і повної колірної відмінності (ΔE_{76} , ΔE_{2000} , ΔE_{Luv}) [20], а також показника жовтизни (Y_I) [21] від кислотності середовища. Залежності всіх перевірених кольориметричних

функцій від кислотності середовища мають по дев'ять піків, що відповідають низці протолітичних рівноваг за участю ФГ КО. Необхідно відзначити, що використання функцій повного колірного розрізнення або показника жовтизни при спрощених розрахунках призводить до отримання результатів, аналогічних функції питомої колірної відмінності [20].

У роботі [22] наведені результати порівняльного дослідження можливостей кольорометрії та спектрофотометрії з хемометричними алгоритмами для визначення величин pK_a ПФС на прикладі структуроподібних оксиксантенових барвників – 2,3,7-тріоксіфлуоронів (ТОФ), які можна розглядати як слабкі багатоосновні кислоти. Необхідно зазначити, що зміни в електронних спектрах, викликані перебігом кислотно-основних процесів за участю ФГ, в усіх ТОФ подібні [22, 23]. Варто відмітити, що у випадку протолітичних рівноваг за участю кислотно-основних груп замісника R спектральні ефекти незначні, оскільки замісник R в положенні 9 безпосередньо не включений в загальну систему спряжених зв'язків ТОФ. Це в свою чергу пояснює наявність в літературі даних про константи йонізації гідроксильних груп в положеннях 2, 3 і 7, а також про константи протонування карбонільного оксигену ТОФ. На прикладі змін величин кольорометричних функцій при переході від однієї кислотно-основної форми етилфлуорону, як і інших ТОФ, в яких замісник в положенні 9 не бере участі у протолітичних перетвореннях, на кривих спостерігатиметься чотири піки, що вказують на існування п'яти рівноважних форм ТОФ. У випадку, коли замісник R в положенні 9 містить центри кислотно-основного характеру, вид кривої зміни питомої відмінності кольору ускладнюється за рахунок появи нових піків. Варто відзначити, що літературні дані про величини pK_a ТОФ в деяких випадках, наприклад для фенілфлуорону, розрізняються на 3 одиниці, що ускладнює вибір достовірних значень. Відмічено [22, 24], що використання ітераційних алгоритмів дозволяє розширити можливості спектрофотометрії при визначенні pK_a ФГ в разі перекривання смуг в спектрах поглинання окремих форм, що проявляється в можливості зафіксувати протолітичні перетворення за участю кислотно-основних центрів замісника R, проте кольорометрія дозволяє зафіксувати тонкі відмінності в поглинальній здатності ТОФ.

Кольорометричний метод успішно застосовано для вивчення кислотно-основних властивостей барвників різних класів: азосполуки [25, 26], трифенілметанові барвники [10, 27-29], похідні антрахінону [30, 31] та бензопірілію [32], а також гідроксистирілових барвників [33].

Варто відзначити, що детальний аналіз зміни кольорометричних функцій від кислотності середовища дозволяє виявляти таутомерію. Наприклад, уширення та асиметричність піків на кривих $SCD = f(pH)$ спостерігались у випадку алізаринів [31], діоксихроменолів [32] та 4-гідроксистирілових барвників [33] іонно-молекулярні форми яких схильні до прототропії.

Низка трифенілметанових барвників детально досліджена спектрофотометричним та кольорометричним методами нами у роботах [10, 27-29]. Показано, що спектрофотометрично не вдається визначити константи протонування карбонільного оксигену для бромованих і поліфункціональних трифенілметанових барвників, що, ймовірно, можна пояснити як результат спільної дії низки фак-

торів: накладення таутомерних рівноваг, посилення кислотності ФГ бромованих похідних, співіснування кількох йонно-молекулярних форм ПФС у вузьких інтервалах рН та ін. [34].

Дослідженню стану азосполук кольориметричним методом присвячено ряд робіт [25, 26, 35], оскільки вивчення кислотно-основних рівноваг в розчинах азосполук спектрофотометричним методом досить складне завдання, оскільки протонування/депротонування азо-групи, зазвичай, не супроводжується істотною зміною у спектрах поглинання [36]. Аналіз узагальнюючих робіт [6-8] з використання кольориметричного методу в аналітичних дослідженнях дозволяє припустити, що домогтися диференціювання ФГ, близьких за кислотно-основними характеристиками і визначити відповідні величини pK_a можна використовуючи переваги КФ як аналітичного сигналу. До таких переваг можна віднести виключення можливості некоректного вибору аналітичної довжини хвилі фотометрування при накладенні таутомерних рівноваг на процеси дисоціації. До того ж відомо [6-8], що величини молярних коефіцієнтів КФ на 1-2 порядки перевищують відповідні величини молярних коефіцієнтів поглинання. Одночасне поєднання перелічених особливостей, ймовірно, і дозволяє фіксувати «тонкі» відмінності в спектральних характеристиках рівноважних кислотно-основних форм ПФС.

Окремої уваги заслуговують флавоноїди кверцетин і морин, які застосовуються у фармацевтичній промисловості завдяки їх антиоксидантній активності, а також в хімічному аналізі в якості аналітичних реагентів [37]. Необхідно відзначити, що визначення pK_a ФГ цих сполук є складним завданням, про що свідчить розрізненість і суперечливість літературних даних, а для деяких ФГ відповідні величини pK_a взагалі відсутні [38]. Нами із використанням підходів кольориметричного методу встановлено константи іонізації відповідних ФГ кверцетину [39] та морину [40] й запропоновано детальну схему кислотно-основних рівноваг. Варто відзначити, що встановлені інтервали існування відповідних рівноважних форм кверцетину узгоджуються з його реакційною здатністю в процесах електроокиснення/електровідновлення, адсорбції тощо [41, 42].

Виходячи з аналізу викладених результатів, можна навести порівняльну характеристику кольориметрії з відомими інструментальними методами визначення величин pK_a . Істотним обмеженням потенціометричного і кондуктометричного методів є застосування розчинів високих концентрацій, а отже і використання значної кількості вихідних речовин. Ці методи дозволяють визначати pK_a в обмеженому інтервалі, проте є досить точними і простими. Метод ВЕРХ сприяє роботі з малими кількостями досліджуваної речовини, але істотно поступається іншим методам за вартістю і складністю використання. Капілярний електрофорез є досить ефективним методом дослідження протолітичних властивостей речовин проте не дозволяє проводити визначення величин pK_a функціональних груп близьких за кислотно-основними властивостями. Недоліком розрахункових (теоретичних) способів визначення величин pK_a речовин залишається їх недостатня точність. Спектрофотометрія і кольориметрія не поступаються методу капілярного електрофорезу, але є більш простими і загальнодоступними. До переваг кольориметрії слід віднести можливість одночасно визначити величини pK_a всіх функціональних

груп речовини, здатних до протолізу, в тому числі і близьких за властивостями, що додатково скорочує час вивчення кислотно-основних властивостей речовини. До того ж можливо зафіксувати та кількісно описати такі процеси, як гідроксилування, а накладання таутомерії на кислотно-основні рівноваги не заважає встановленню величин pK_a функціональних груп забарвлених ПФС. Використання величин кольориметричних функцій в якості аналітичного сигналу дозволяє отримати інформацію про кислотно-основні рівноваги в широкому інтервалі рН і встановити іонно-молекулярний склад розчинів ПФС.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антонович В.П., Стоянов А.О. К вопросам истории и методологии аналитической химии. Одесса: Астропринт. – 2015. – 144 с.
2. Reijenga J., Hoof A., Loon A. Teunissen B. Development of methods for the determination of pKa values // *Anal. Chem. Ins.* – 2013. – Vol. 8. – P. 53-71. <https://dx.doi.org/10.4137/ACI.S12304>.
3. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov–Petrosyan N.O. Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2009. – Vol. 79, N 9. – P. 1859-1889. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363209090138>.
4. Zevatski Y.E., Samoilov D.V. Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution // *Russ. J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 47, N 10. – P. 1445-1467. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070428011100010>.
5. Poy K., Popeliel P. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents // *J. Phys. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 22, N 3. – P. 186-196. <https://dx.doi.org/10.1002/poc.1447>.
6. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // *Talanta.* – 1996. – Vol. 43, N. 8. – P. 1187-1206. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1).
7. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2001. – Vol. 70, N 5. – P. 357-373. <https://dx.doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>.
8. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) // *Методы и объекты хим. анализа.* – 2014. – Т. 9, № 1. – С. 4-11.
9. Снігур Д.В. Застосування кольориметричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.02 «Аналітична хімія» – Ужгород, 2018. – 24 с.
10. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В. К вопросу о возможностях цветометрии в исследовании кислотно-основных равновесий красителей в растворах // *Методы и объекты хим. анализа.* – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 76-84.
11. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. Санкт-Петербург: Питер, 2009. – 224 с.
12. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // *J. Analyt. Chem.* – 2015. – Vol. 70, N 10. – P. 1165-1178. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815100111>.
13. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications // *Pure Appl. Chem.* – 1983. – Vol. 7. – P. 1137-1230. <https://dx.doi.org/10.1515/iupac.55.0017>.
14. Mori I., Shinogi M., Falk E., Kiso Y. Electrophoretic determination of pK-values of indicators and their relation to colour changes // *Talanta.* – 1972. – Vol. 19. – P. 299-306. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(72\)80080-8](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(72)80080-8).
15. Ghjlivand M.B., Bamdad F., Chasemi J. A potentiometric study of protonation and complex formation of xylenol orange with alkaline earth and aluminum ions // *Talanta.* – 1998. – Vol. 5. – P. 875-894. [https://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00335-4](https://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00335-4).
16. Rechák B., Körbl J. Metallchrome indicatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate. Dissoziationskonstanten von xylenolorange // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1960. – Vol. 3. – P. 797-810. <https://doi.org/10.1135/cccc19600797>.
17. Manshi K., Dey A. Absorptiometric study of the chelates formed between the lantanoids and xylenol orange // *Microchim. Acta.* – 1968. – Vol. 5. – P. 1059-1065. <https://dx.doi.org/10.1007/BF01221178>.

18. Костроміна Н.А., Кирилов А.І. Дослідження ксиленолового оранжевого та о-крезолсульфогфталексону-S методом протонного резонансу // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 5. – С. 454–459.
19. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. Метод кольориметрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 207–213.
20. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Єфімова І.С., Бевзюк Е.В. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 1. – С. 18–21.
21. Chebotaryov A., Snigur D., Bevziuk K., Efimova I. The yellowness index use for the acid-base equilibrium study in xylenol orange aqueous solutions // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2. – С.35–40.
22. Чеботарёв А.Н. Снігур Д.В., Бевзюк Е.В., Пацай І.О. О возможностях цветиметрии и спектрофотометрии в исследовании протолитических равновесий 2,3,7-триоксифлуоронов // Укр. хим. журн. – 2017. – Т. 83, № 5. – С. 63–70.
23. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. 182 с.
24. Совин О.Р., Пацай І.О. Програма «SpectroCalc-H5A» для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 74–80.
25. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. Acid-Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry // J. Appl. Spectrosc. – 2018. – Vol. 85. – P. 21–26. <https://dx.doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>.
26. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange // Moscow University Chem. Bull. – 2010. – Vol. 51, № 6 – P. 370–373. <https://doi.org/10.3103/S0027131410060076>.
27. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Цветиметрическое исследование кислотно-основных равновесий тимолового синего и бромтимолового синего в водных растворах // Вопросы химии и хим. технологи. – 2016. – № 4 (108). – С. 25–31.
28. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Цветиметрическое изучение кислотно-основных равновесий алюминона в водных растворах // Вопросы химии и хим. технологи. – 2013. – № 6 (92). – С. 85–87.
29. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 219. – P. 1165–1171. <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.050>.
30. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // J. Analyt. Chem. – 2010. – Vol. 659, N 5. – P. 473–481. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934810050072>.
31. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В. Цветиметрическое изучение протолитических равновесий в растворах гидроксоантрахиноновых красителей // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 3. – С. 22–28.
32. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. A tristimulus colorimetric study of the acid-base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions // Moscow University Chem. Bulletin. – 2017. – Vol. 58, N 4. – P. 187–191. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040095>.
33. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Y.P., Bevziuk K.V., Studenyak Y.I., Bazel Y.R. Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions // Russ. J. Gen. Chem. – 2017 – Vol. 87, N 2. – P. 196–203. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363217020074>.
34. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Издательство Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, - 2004. – 326 с.
35. Чеботарьов О.М., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В. Кислотно-основні та кольориметричні характеристики 4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. - 2014. – Т. 55, № 1. – С. 207–212.
36. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука. – 1982. 230 с.
37. Хольцбехер З., Дивизи Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир. – 1979. – С. 752.
38. Зенкевич И.Г., Гуцина С.В. Определение констант диссоциации соединений, окисляющихся кислородом воздуха в водных растворах (на примере кверцетина) // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, №. 4. – С. 382 – 387.
39. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // J. Anal. Chem. - 2015. – Vol. 70, N 1. – P. 55–59. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815010062>.

40. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus // Russ. J. Gen. Chem. - 2016. – Vol. 86, N 4. – P. 815-820. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363216040095>.
41. Maqueira-Espinosa L., Aucelio R.Q., da Silva A.R., Pérez-Gramatges A. Role of a cationic surfactant in mediating interaction of flavonoids with 3-mercaptopropionic acid capped CdTe quantum dots (3MPA-CdTe QDs) // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2018. – Vol. 553. – P. 195-202 <https://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.051>.
42. Yazdanshenas R., Gharib F. Protonation equilibria studies of quercetin in aqueous solutions of ethanol and dimethyl sulphoxide // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 224. – P. 1227-1232 <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.108>

Стаття надійшла до редакції 26.01.2020

Д. В. Снигур, А. Н. Чеботарев

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ ЦВЕТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ (ОБЗОР)

Представленная работа посвящена обоснованию теоретических основ и экспериментальных подходов по использованию величин цветиметрических функций при изучении кислотно-основных равновесий в растворах полифункциональных органических соединений. Проанализирована концептуальная модель, в основе которой лежит анализ изменения величин цветиметрических функций при кислотно-основных преобразованиях полифункциональных соединений. Отмечено, что использование величин цветиметрических функций позволяет дифференцировать функциональные группы с близкими кислотно-основными характеристиками, определить соответствующие величины констант ионизации и получить информацию о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале pH. Освещены возможности использования цветиметрии на примерах различных классов красителей (азо, трифенилметановых, ксантеновых, производных антрахинона и пирилия), а также проанализированы величины цветиметрических функций удельного и полного цветового различия и показателя желтизны. Показано, что для определения pK_a пригодны все указанные функции. Отмечены преимущества цветиметрии над классическими инструментальными методами изучения протолитических равновесий в растворах полифункциональных соединений.

Ключевые слова: цветиметрия; цветиметрические функции; спектрофотометрия; кислотно-основные равновесия; константы ионизации; полифункциональные соединения.

D. V. Snigur, A. N. Chebotarev

Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

THE USE OF TRISTIMULUS COLORIMETRY METHOD APPROACHES IN ACID-BASE EQUILIBRIUM STUDY IN DYES SOLUTIONS (REVIEW)

The present review is concerned with application possibility of tristimulus colorimetry method and argumentation of theoretical basis, and experimental approach of tristimulus colorimetry functions values use as analytical response in studies of acid-base equilibria in solutions of multifunctional organic compounds. A conceptual model is proposed, it is based on the

change in tristimulus colorimetry function values in the ionization of functional groups of multifunctional compounds. The definitions of the corresponding terms are described. It has been established that use of tristimulus colorimetry functions value as analytical response allows differentiating similar in acid-base characteristics functional groups, to determine the corresponding values of the ionization constants and to build a holistic picture about existing acid-base equilibria in a wide range of acidity of the medium. The values of tristimulus colorimetry functions of the specific and total color difference, the yellowness index, as well as the principles of their calculation within different color spaces by the example of polyfunctional compounds (about 50), namely different classes of dyes (azo-, triphenylmethane, xanthene, anthraquinone and pyrilium derivatives). It is established that all specified functions are suitable for the determination of pK_a , and the use of functions of full color difference makes it possible to simplify the mathematical apparatus for processing experimental data. The advantages of tristimulus colorimetry method before classical instrumental methods (spectrophotometry, potentiometry, conductometry) of studying acid-base equilibria in solutions of polyfunctional compounds are shown.

Keywords: tristimulus colorimetry; tristimulus colorimetry functions; spectrophotometry; acid-base equilibria; ionization constants; polyfunctional compounds.

REFERENCES

1. Antonovich V.P., Stoyanov A.O. *K voprosam istorii i metodologii analiticheskoy khimii*. [To questions of history and methodology of analytical chemistry] O: Astroprint, 2015, 144 p. (in Russian)
2. Reyyenga Dzh., Khof A., Lun A. Teunissen B. *Development of methods for the determination of pK_a values*. Anal. Chem. Ins., 2013, vol. 8, pp. 53-71. <https://dx.doi.org/10.4137/ACI.S12304>.
3. Zevatskiy Yu.Ye., Samoylov D.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. *Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2009, vol. 79, no 9, pp. 1859-1889. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363209090138>.
4. Zevatskiy Yu.Ye., Samoylov D.V. *Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution*. Russ. J. Org. Chem., 2011, vol. 47, no 10, pp. 1445-1467. <https://dx.doi.org/10.1134/S107042801100010>.
5. Poy K., Popeliel' P. *Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents*. J. Phys. Org. Chem., 2009, vol. 22, no 3, pp. 186-196. <https://dx.doi.org/10.1002/poc.1447>.
6. Prasad K., Rakhim S., Vidzhayaleksmi P., Sastri S. *Basic aspects and application of tristimulus colorimetry*. Talanta. 1996, vol. 43, no 8, pp. 1187-1206. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1).
7. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. Russ. Chem. Rev, 2001, vol. 70, no 5, pp. 357-373. <https://dx.doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>.
8. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk Ye.V., Yefimova I.S. *Analiz tendentsiy razvitiya v aspekte iskhodnogo tsvetometrii (Obzor)*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza., 2014, vol. 9, no 1, pp. 4-11. (in Russian)
9. Snigur D.V. *Ispol'zovaniye kol'tsevykh metrisheskikh funktsiy v rannikh stadiyakh kislотно-osnovnykh protsessov: avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. khim. nauk: spets. 02.00.02 "Analitichna khimiya"* Uzhgorod, 2018, 24 p. (in Ukrainian)
10. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk E.V. *K voprosu o vozmozhnykh tsvetakh v issledovanii kislотно-osnovnykh ravновesiy krasiteley v reshenii*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza, 2017, vol. 12, no 2, pp. 76-84. (in Russian)
11. Domasev M.V., Gnatyuk S.P. *Tsvet, upravleniye tsvetom, tsvetovyye raschety i izmereniya*. [Color, color management, color calculations and measurements]. Sankt-Peterburg: Piter, 2009, 224 p. (in Russian)
12. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. *Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry*. J. Analyt. Chem., 2015, vol. 70, no 10, pp. 1165-1178. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815100111>.
13. Khulanitskiy A., Glab S., Akkerman G. *Compleximetric indicators: characteristics and applications*. Pure Appl. Chem., 1983, vol. 7, pp. 1137-1230. <https://dx.doi.org/10.1515/iupac.55.0017>. (in Russian)
14. Mori I., Shinogi M., Fal'k Ye., Kiso Yu. *Elektroforeticheskoye opredeleniye pK -znacheniy pokazateley i ikh svyaz' s izmeneniyami tsveta*. Talanta., 1972, vol. 19, pp. 299-306. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(72\)80080](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(72)80080) 8.

15. Ghjlivand M.B., Bamdad F., Chasemi J. *A potentiometric study of protonation and complex formation of xylenol orange with alkaline earth and aluminum ions*. Talanta, 1998, vol. 5, pp. 875–894. [https://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00335-4](https://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00335-4).
16. Rechák B., Körbl J. *Metallchrome indicatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate. Dissoziationskonstanten von xylenolorange*. Collect. Czech. Chem. Commun., 1960, vol. 3, pp. 797–810. <https://doi.org/10.1135/cccc19600797>.
17. Manshi K., Dey A. *Absorptiometric study of the chelates formed between the lanthanoids and xylenol orange*. Microchim. Acta, 1968, vol. 5, pp. 1059–1065. <https://dx.doi.org/10.1007/BF01221178>.
18. Kostromina N.A., Kirilov A.Í. *Doslídzheniya ksilenolovogo oranzhevogo ta o-krezolsul'fofaleksonu-S metodom protonnogo rezonansa*. Ukr. khim. zhurn, 1977, vol. 43, pp. 454–459. (in Ukrainian)
19. Chebotar'ov O.M., Yefimova I.S., Borisyuk N.A., Snigur D.V. *Metod kol'orometrii v doslédzhennykh kislотно-osnovnykh kharakteristikakh barvinov roslinnogo pokhoda*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza, 2011, vol. 6, no 4, pp. 207–213. (in Ukrainian)
20. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Yefimova I.S., Bevzyuk E.V. *Issledovaniye protoliticheskikh ravnovesiy v rastvorakh krasiteley s ispol'zovaniyem funktsiy polnogo tsvetovogo razlichiya*. Ukr. khim. zhurn, 2013, vol. 79, no 1, pp. 18–21. (in Russian)
21. Chebotarev A., Snigur D., Bevzyuk K., Yefimova I. *Ispol'zovaniye indeksa zheldtzy dlya issledovaniya kislотно-osnovnogo ravnovesiya v vodnykh rastvorakh ksilenolovogo apel'sina*. Vestnik ONU. Khimiya, 2013, vol.18, no 2, pp.35–40.
22. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk Ye.V., Patsay I. O. *Vozmozhnosti tsvetometrii i spektrofotometrii v issledovanii protoliticheskikh ravnovesiy 2,3,7-trioksisfluoronov*. Ukr. khim. Zhurn, 2017, vol. 83, no5, pp. 63–70. (in Russian)
23. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioksisfluorony*. [Trioxysfluoroniums] Moskva: Nauka, 1973. 182 p. (in Russian)
24. Sovin O.R., Patsay Í.O. *PROGRAMMA «SpectroCalc – H5A» dlya rozovykh kislot, osnovannykh na spektrofotometrichnykh spektrakh*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza, 2012, vol. 7, no 2, pp. 74–80. (in Russian)
25. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevzyuk K.V. *Kislотно-osnovnyye svoystva azokrasiteley v rastvore, izuchennom s pomoshch'yu spektrofotometrii i kolorimetrii*. J. Appl. Spectr., 2018, vol. 85, pp. 21–26. <https://dx.doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
26. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. *Opticheskoye, tsvetometricheskoye i kislотно-osnovnyye kharakteristiki metilovogo oranzhevogo*. Moscow university chem. bulletin, 2010, vol. 51, pp. 370–373. <https://doi.org/10.3103/S0027131410060076>.
27. Chebotarov A.N., Snigur D.V. *Tsvetometricheskoye issledovaniye kislотно-osnovnykh ravnovesiy timolovogo sinogo i bromtimolovogo sinogo v vodnykh rastvorakh*. Voprosy khimii i khim. Tekhnologii, 2016, no 4 (108), pp. 25–31. (in Russian)
28. Chebotarov A.N., Snigur D.V. *Tsvetometricheskoye izucheniye kislотно-osnovnykh ravnovesiy alyuminona v vodnykh rastvorakh*. Voprosy khimii i khim. Tekhnologii, 2013, no 6 (92), pp. 85–87. (in Russian)
29. Shokrollahi A., Zare E. *Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results*. J. Mol. Liq., 2016, vol. 219, pp. 1165–1171. <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.050>.
30. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. *Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S)*. J. Analyt. Chem, 2010, vol. 659, no 5, pp. 473–481. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934810050072>.
31. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk E.V. *Tsvetometricheskoye izucheniye protoliticheskikh ravnovesiy v rastvorakh gidroksoantrakinonovykh krasiteley*. Izv. VUZov. Khimiya i khim. Tekhnologiya, 2017, vol.60, no 3, pp. 22–28. (in Russian)
32. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. *A tristimulus colorimetric study of the acid–base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions*. Moscow university chemistry bulletin, 2017, vol. 58, no 4, pp. 187–191. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040095>.
33. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Y.P., Bevziuk K.V., Studenyak Y.I., Bazel Y.R. *Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 2, pp. 196–203. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363217020074>.
34. Mchedlov-Petrosyan N.O. *Differentsirovaniye sily organicheskikh kislot v istinnykh i organizovannykh rastvorakh*. Khar'kov: Izdatel'stvo Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta imeni V. N. Karazina, 2004, 326 p. (in Russian)

35. Chebotar'ov O.M., Snigur D.V., Bevzyuk E.V. *Kislотно-osnovnі ta kol'orometrichnі kharakteristiki 4-(2-pіridilazo)rezortsinu u vodnikh rozchinakh*. Вісник Л'вівського університету. Серія хімічна, 2014, vol. 55, no 1, pp. 207–212. (in Ukrainian)
36. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya* [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds]. Moscow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian)
37. Khol'tsbekher Z., Divish L., Kral M., Shukha L., Vlachil F. *Organicheskiye reagenty v neorganicheskom analize*. [Organic Reagents in Inorganic Analysis] Moscow, Mir, 1979, 752p. (in Russian)
38. Zenkevich I.G., Gushchina S.V. *Opredeleniye konstant dissotsiatsii soyedineniy, okislyayushchikhsya kislородом vozdukhа v vodnykh rastvorakh (na primere kvartsetina)*. Zhurnal analiticheskoy khimii., 2010, vol. 65, no 4, pp. 382 – 387. (in Russian)
39. Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements*. J. Anal. Chem., 2015, vol. 70, no 1, pp. 55-59. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815010062>.
40. Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Study of the acid-base properties of morin by tristimulus*. Russ. J. Gen. Chem, 2016, vol. 86, no 4, pp. 815-820. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363216040095>.
41. Maqueira-Espinosa L., Aucelio R.Q., da Silva A.R., Pérez-Gramatges A. *Role of a cationic surfactant in mediating interaction of flavonoids with 3-mercaptopropionic acid capped CdTe quantum dots (3MPA-CdTe QDs)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, vol. 553, pp. 195-202 <https://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.051>
42. Yazdanshenas R., Gharib F. *Protonation equilibria studies of quercetin in aqueous solutions of ethanol and dimethyl sulphoxide*. J. Mol. Liq., 2016, vol. 224, pp. 1227-1232, <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.108>

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 РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

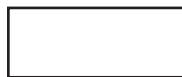
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

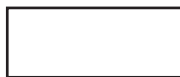
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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

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



a



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Збірки

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

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296 США, 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: *Friksionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. (in Russian).

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

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

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

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

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

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

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

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

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування.

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

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

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 25.03.2020 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 9,1. Тираж 100 прим. Зам. № 2071.

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