

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 4(76) 2020

до 155-річчя

*Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова*

Одеса

ОНУ

2020

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

І. М. Коваль, д-р політ. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глебов, канд. іст. наук; Л. М. Голубенко, канд. філол. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморов, канд. біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; В. С. 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

Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 1 від 15 вересня 2020 р.

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

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2020

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кюсе, А. А. Еннан КОНЦЕПТУАЛЬНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ	6
О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкіна СИНТЕЗ І СТРУКТУРА БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ ГЕРМАНІЮ(IV)-ТУЛІЮ(III) З 1,3-ДІАМІНО-2-ГІДРОКСИПРОПАН-N,N,N',N'-ТЕТРАОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ ...	24
О. П. Березнюк, І. Д. Олексюк, І. І. Петрусь, О. В. Смітюх СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$	32
А. В. Єгорова, Ю. В. Скрипинець, І. І. Леоненко, І. В. Умецька, О. Д. Войтюк ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ФАВІПІРАВИРУ НА ПОВЕРХНЯХ ФАРМАЦЕВТИЧНОГО ОБЛАДНАННЯ МЕТОДАМИ ВЕРХ, ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ.....	45
А. А.-А. Еннан, Р. Є. Хома, Р. М. Длубовський, Ю. С. Захаренко, Н. М. Абрамова, Т. В. Михайлова, Д. О. Барбалат ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК НА ХЕМОСОРБЦІЮ ОКСИДУ СІРКИ(IV) ВОЛОКНИСТИМ МАТЕРІАЛОМ, ІМПРЕГНОВАНИМ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ.....	56
О. О. Кюсе, С. М. Савін ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФАЛАТІВ В ПРИСУТНОСТІ ДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ КОБАЛЬТА	74
С. О. Коновалова, А. П. Авдєєнко, І. Ю. Якименко АЦИЛАМІНУВАННЯ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ.....	81
О. М. Блинченко, М. І. Косюк, О. С. Карпенко, М. В. Нестеркіна, І. А. Кравченко СИНТЕЗ, АНАЛІЗ І РОЗДІЛЕННЯ ІЗОМЕРНИХ ІНДЕНО- І ІНДОЛОХІНОКСАЛІНІВ	89
К. В. Бевзюк, Я. Р. Базель, О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур СОЛЬВАТОХРОМІЯ ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ.....	100
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	106

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. А.-А. Эннан КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА	6
Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкина СИНТЕЗ И СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ГЕРМАНИЯ(IV)-ТУЛИЯ(III) С 1,3-ДИАМИНО-2-ГИДРОКСИПРОПАН-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ	24
О. П. Березнюк, И. Д. Олексеюк, И. И. Петрусь, А. В. Смитюк СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$	32
А. В. Егорова, Ю. В. Скрипинец, И. И. Леоненко, И. В. Умецкая, О. Д. Войтюк ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ФАВИПИРАВИРА НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ВЭЖХ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	45
А. А. Эннан, Р. Е. Хома, Р. М. Длубовский, Ю. С. Захаренко, Н. Н. Абрамова, Т. В. Михайлова, Д. А. Барбалат ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ХЕМОСОРБЦИЮ ОКСИДА СЕРЫ(IV) ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ	56
О. О. Киосе, С. Н. Савин ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ В ПРИСУТВИИ ДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КОБАЛЬТА	74
С. А. Коновалова, А. П. Авдеев, И. Ю. Якименко АЦИЛАМИНИРОВАНИЕ N-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,4- БЕНЗОХИНОНОМОНОИМИНОВ	81
А. Н. Блиненко, М. И. Косюк, А. С. Карпенко, М. В. Нестеркина, И. А. Кравченко СИНТЕЗ, АНАЛИЗ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ИНДЕНО- И ИНДОЛОХИНОКСАЛИНОВ	89
Е. В. Бевзюк, Я. Р. Базель, А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур СОЛЬВАТОХРОМИЯ НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ	100
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	106

CONTENT

T. L. Rakitskaya, T. O. Kiose, A. A. Ennan CONCEPTUAL APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN	6
E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, V. V. Dyakonenko, S. V. Shishkina SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BINUCLEAR GERMANIUM(IV)-THULIUM(III) COMPLEX WITH 1,3-DIAMINO-2-PROPANOLTETRAACETIC ACID	24
O. P. Berezniuk, I. D. Olekseuk, I. I. Petrus', O. V. Smitiukh SYSTEM $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$	32
A. V. Yegorova, Yu. V. Scrypynets, I. I. Leonenko, I. V. Umetskaya, O. D. Voitiuk DETERMINATION OF FAVIPIRAVIR RESIDUES ON THE SURFACES OF PHARMACEUTICAL MANUFACTURING EQUIPMENT BY HPLC, LUMINESCENCE AND SPECTROPHOTOMETRY	45
A. A.-A. Ennan, R. E. Khoma, R. M. Dlubovskiy, Y. S. Zakharenko, N. N. Abramova, T. V. Mikhaylova, D. O. Barbalat EFFECT OF MODIFYING ADDITIVES ON CHEMOSORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY FIBROUS MATERIAL IMPREGNATED WITH POLYETHYLENEPOLYAMINE.....	56
O. O. Kiose, S. M. Savin STUDY OF THE KINETIC OF COPOLYMERIZATION OF MODIFIED POLYGLYCOLMALEINATPHTHALATES IN THE PRESENCE OF COBALT DIACETYLACETONATE	74
S. A. Konovalova, A. P. Avdeenko, I. Yu. Yakymenko ACYLAMINATION OF N-ARYLSULPHONYL-1,4-BENZOQUINONE MONOIMINES	81
A. N. Blinenko, M. I. Kosiuk, A. S. Karpenko, M. V. Nesterkina, I. A. Kravchenko SYNTHESIS, ANALYSIS AND SEPARATION OF ISOMERIC INDENO- AND INDOLOQUINOXALINES	89
K. V. Bevziuk, Ya. R. Bazel, A. N. Chebotarev, D. V. Snigur SOLVATOCHROMISM OF SOME FOOD AZO DYES	100
INFORMATION FOR AUTHORS	106

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92'284

Т. Л. Ракитская^{1,2}, Т. А. Кюсе^{1,2}, А. А.-А. Эннан²¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: TLR@edu.onu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Проанализированы актуальные вопросы современного этапа разработки и применения в средствах индивидуальной защиты органов дыхания катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода. Рассмотрены некоторые подходы целенаправленного регулирования активности катализаторов Ваккер-типа, содержащих соли палладия(II), меди(II) и носители различного происхождения. Несмотря на некоторый прогресс в разработке катализаторов низкотемпературного окисления СО, в серийно выпускаемых СИЗОД в качестве катализатора преимущественно используется гоппалит. Перспективными могут быть золотосодержащий катализатор 3М Nanogold catalyst (США) и Pd(II)-Cu(II)-катализаторы, нанесенные на модифицированные природные носители трепел и клиноптилолит (Украина).

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление монооксида углерода кислородом воздуха, катализаторы, средства индивидуальной защиты органов дыхания.

ВВЕДЕНИЕ

Монооксид углерода – это газ без цвета и запаха, поэтому его часто называют «невидимым киллером». В разных странах требования к нормированию концентрации СО в воздухе, несколько отличаются. Так, в Украине ПДК в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м³ (16 ppm), а среднесуточная ПДК для населенных мест – 1 мг/м³ (0,06 ppm). Стандарт OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA) содержит такие среднесуточные нормы: рабочая зона – 35 мг/м³ (43,75 ppm), жилые помещения – 0,625-6,25 мг/м³ (0,5-5 ppm); летальная доза 500 мг/м³ (400 ppm) при вдыхании в течении 3 часов.

Источники поступления СО в атмосферу можно разделить на две категории: промышленные источники (в результате различных технологических процессов) и стихийные (в результате пожаров и других чрезвычайных ситуаций). В каждом случае требуется применение средств защиты органов дыхания от СО и других сопутствующих токсичных газов. При этом применяются два типа устройств: i) устройства (CBRN defence), предназначенные для длительного использования в рабочей зоне и защищающие органы дыхания работников от газов химического (С) и биологического происхождения (В), радиологической (R) и ядерной (N) опасности; ii) устройства, обеспечивающие эвакуацию людей из зоны стихийного

бедствия. Применение первого типа устройств должно обеспечивать очистку воздуха до ПДК и ниже. Применение второго типа устройств должно обеспечить значительное снижение концентрации СО и других газов в течение 10-15 минут (время, достаточное для эвакуации людей из опасной зоны). В этом случае требования к конечной концентрации СО в подмасочном пространстве определяются концентрацией СО в опасной зоне и могут отличаться в зависимости от стандарта. Так, в европейском стандарте EN403 прописано такое требование: при $C_{CO} = 2500$ ppm (3125 мг/м³) концентрация СО в подмасочном пространстве не должна превышать 200 ppm (250 мг/м³) в течение 10 минут. Согласно стандарту ANSI/ISEA 110-2003) (ANSI – American National Standards Institute; ISEA – International Safety Equipment Association), маска при пожарной эвакуации (fire escape) должна быть активна минимум 15 минут при $C_{CO} = 3090$ ppm (3863 мг/м³) и относительной влажности воздуха (RH) 90 %; концентрация СО в подмасочном пространстве не должна превышать 200 ppm (250 мг/м³).

Известно, что монооксид углерода превращается в малотоксичный СО₂ только в присутствии катализаторов, поэтому вопрос разработки универсальных средств защиты органов дыхания тесно связан с успехами в разработке эффективных низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода, которые обеспечивали бы стабильную очистку при повышенной влажности воздуха и температуре окружающей среды, удовлетворяли бы санитарно-химическим, гигиеническим и органолептическим требованиям, предъявляемым к средствам индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД). Проблемными являются вопросы, связанные с технологией получения катализаторов с воспроизводимыми свойствами, а также технологичностью встраивания катализатора в противогазовый фильтр. Вопросы стоимости катализатора определяют его конкурентоспособность на мировом рынке. Очевидно, этим объясняется тот факт, что из множества запатентованных катализаторов низкотемпературного окисления СО (КНО-СО) лишь некоторые являются коммерческими и применяются для снаряжения СИЗОД.

К сожалению, информация о КНО-СО, разрабатываемых для СИЗОД в Украине и других странах бывшего Советского Союза, практически выпала из поля зрения зарубежных исследователей (вероятно из-за того, что не переведена на английский язык).

Цель работы – обратить внимание на некоторые теоретические аспекты разработки нанесенных металлокомплексных катализаторов (катализаторы Ваккер-типа) для окисления монооксида углерода; сравнить активность и некоторые другие характеристики коммерческих КНО-СО (металлические, оксидные и металлокомплексные), используемых в средствах защиты органов дыхания, выпускаемых серийно.

1. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

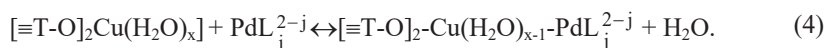
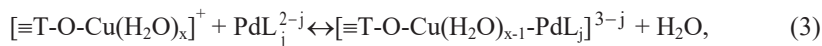
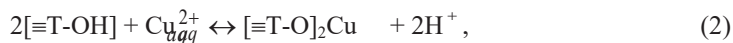
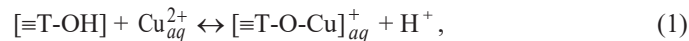
Ранее (2005 г.) [1] нами обобщен небогатый на то время собственный и зарубежный опыт разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода и применения их в индивидуальных и коллективных средствах защиты органов дыхания. Проанализированы факторы, влияющие на актив-

ность и защитные свойства низкотемпературных катализаторов окисления СО кислородом, в которых активной составляющей являются металлы, оксиды металлов и металлокомплексные соединения. Определены критерии, которыми необходимо руководствоваться при выборе катализатора для снаряжения СИЗОД. Детально изучена кинетика окисления СО кислородом в присутствии комплексов палладия(II) и меди(II), нанесенных методом импрегнирования на SiO_2 , Al_2O_3 и трепел. Теоретические аспекты разработки нанесенных металлокомплексных катализаторов окисления монооксида углерода кислородом, базовыми компонентами которых являются соли палладия(II) и меди(II), связаны с выяснением состава активных форм палладия и меди, а также роли носителя и воды в таких композициях [1-16].

Многие исследователи выявили пребывание палладия в виде Pd^{2+} , Pd^+ , Pd^0 [12-15], а меди – в виде гетерогенной нанофазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [9-11, 13]. При этом делались попытки найти корреляции между соотношением разных форм палладия, содержанием гидроксохлоридной формы меди и активностью катализатора. Влияние природы носителя и содержания воды на активность катализатора Ваккер-типа обсуждалось во многих публикациях [9, 17-20], однако объяснение базируется только на физических представлениях: блокирование молекулами воды активных центров поверхности катализатора; увеличение внутридиффузионного торможения за счет конденсации паров воды в порах носителя. Это несомненно важные результаты, однако, в большинстве случаев, активные компоненты катализатора, особенно при их низких концентрациях, находятся в своих устойчивых степенях окисления Pd(II) и Cu(II) , а медь не гидролизována [1].

Нами предложена физико-химическая модель, которая базируется на представлениях об аналогии механизма формирования комплексов Pd(II) и Cu(II) в водном растворе и на поверхности носителей. Носитель, по нашему мнению, не является инертным, он влияет на термодинамическую активность адсорбированной воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), которая определяется структурой и физико-химическими свойствами носителя. Кроме того, на формирование поверхностных комплексов Pd(II) и Cu(II) влияют активности ионов водорода ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) и лигандов (a_{L^-}). Наилучший каталитический эффект достигается в случае бромид-ионов (a_{Br^-}). Предложен количественный критерий – обобщающий термодинамический параметр (ОТП) = $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$, с помощью которого можно учесть влияние природы носителя на состав поверхностных комплексов, а следовательно на их каталитическую активность [1].

Рациональность предложенной нами физико-химической модели была также подтверждена на примерах носителей, представляющих собой природные сорбенты, а именно, цеолитов, бентонитов, трепелов и полифазного базальтового туфа [3-8]. Существенно дополнило наши представления о формировании поверхностных палладий-медных комплексов изучение влияния носителя на конкурентную адсорбцию и прочность связывания комплексных форм палладия(II) и меди(II) с его поверхностью [21-25]. С учетом этих результатов формирование медно-палладиевого комплекса на кислотном-модифицированных алюмосиликатных поверхностях можно представить следующим образом:



где T = Al, Si.

Поскольку Cu(II) характеризуется большим сродством к поверхности алюмосиликатов, чем Pd(II), реакции (3) и (4) отражают формирование поверхностных биметаллических комплексов, в которых комплексный фрагмент PdL_j слабо связывается с поверхностной медью(II) через молекулы (или молекулу) воды. Было установлено, что именно такие комплексы характеризуются наибольшей активностью в реакции окисления CO [26-28]. Не исключена возможность связывания с поверхностью носителя и части палладия(II). В этом случае активность катализатора понижается. Для комплексного фрагмента PdL_j , связанного через молекулу воды с поверхностной медью(II), характерны равновесия, подобные наблюдаемым в водном растворе, и этим объясняется существенное влияние природы и термодинамической активности лигандов (a_L), ионов водорода ($a_{\text{H}_3\text{O}^{+}}$) и воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) на каталитическую активность нанесенных на различные носители палладий-медных комплексов [1, 3]. На рис. 1 показана зависимость константы скорости окисления CO в стационарном режиме (k_1) от обобщающего термодинамического параметра $\text{ОТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{H}_3\text{O}^{+}} a_{\text{Br}^{-}}$ в случае применения катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/S}$, в которых в качестве носителей используется клинотилолит, модифицированный 3М HNO_3 в течение 0,5 часа – 3Н-Кл-0,5 (кривая 1), базальтовый туф, обработанный 3М HNO_3 в течение 6 часов – 3Н-БТ-6 (кривая 2) и бентонит, модифицированный 3М HNO_3 в течение 1 часа – 3Н-Бент-1 (кривая 3). Для этих носителей, которые характеризуются сложной структурой, формирование активных купрум-палладиевых комплексов происходит в одной и той же области значений ОТП, то есть на этих носителях осуществляются одинаковые реакции комплексообразования и формируются активные комплексы одинакового состава. Следует отметить, что кривая 1 получена при содержании Pd(II) и Cu(II) в два раза больше, чем для кривых 2 и 3.

Изложенный подход, с нашей точки зрения, является рациональным и, благодаря ему, возможно прогнозирование изменения каталитической активности нанесенных на различные носители палладий-медных комплексов.

2. СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОММЕРЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Несмотря на, то, что за последние годы появилось большое число научных публикаций в области разработки КНО-СО, анализ которых представлен в наших работах [29-31], на рынок продвинуты лишь немногие катализаторы и СИЗОД [32-34].

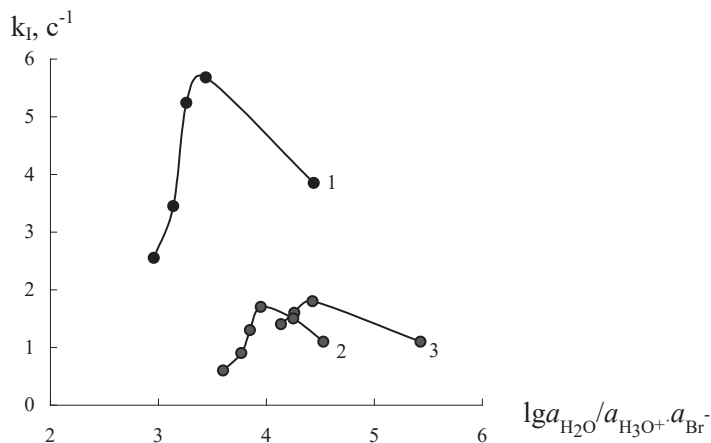


Рис.1. Влияние $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ на константу окисления СО в стационарном режиме (k_1) в присутствии катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$
 $\bar{\text{S}}$: 1 – 3Н-Кл-0,5; 2 – 3Н-БТ(1)*-6; 3 – 3Н-Бент(Д)-1

Fig.1. Dependences of a rate constant, k_1 , for the reaction of CO oxidation in a steady-state mode over $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ catalysts on $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$:
 1 – 3Н-CLI-0.5; 2 – 3Н-BT(1)*-6; 3 – 3Н-Bent(D)-1

Следует отметить, что до настоящего времени для снаряжения универсальных противогазовых коробок (канистры, патроны (картриджи)) преимущественно используются катализаторы типа гопкалита, основными компонентами которых являются оксиды марганца(IV) и меди(II) в определенных пропорциях. Существенными недостатками гопкалитовых катализаторов являются низкая активность в условиях повышенной влажности газовоздушной смеси (ГВС), отравляемость парами воды, серосодержащими и другими газами. Авторы [32] протестировали два коммерческих образца гопкалита, а именно, Carulite 300 (Carus Chemical Corporation, China) и также Dräger CAT. Испытания проводили при варьировании C_{CO} от 125 до 1000 ppm (156-1250 мг/м³) при разном эффективном времени контакта ($\tau_{\text{эф}}$) ГВС с катализатором. Показано, что при каждой концентрации СО с увеличением $\tau_{\text{эф}}$ от 0,046 с до 0,524 с степень конверсии СО возрастает от 15 до 98 %. Однако такие характеристики процесса поддерживаются в течение всего 15-20 минут при условии нулевой влажности ГВС. Принимаемые меры по совершенствованию гопкалитовых катализаторов путем введения добавок, изменения соотношения марганца и меди, нанесения на оксидные носители к существенному улучшению их защитных свойств не привели [1]. В этой связи в противогазовых устройствах всегда предусмотрено применение адсорбентов для поглощения паров воды и других каталитических ядов, что обуславливает сравнительно большую массу противогазового устройства. В зависимости от условий эксплуатации она может быть 1,220 кг (2,69 pounds) (MSA10051287 Millenium

Riot Control Gas Mask, Medium, Clear), 0,6 кг (PARAT® 5500 Air purifying escape unit (fire escape hood)) и т.п.

Несмотря на указанные недостатки, повышенный спрос на использование гопакалита обусловлен его сравнительно низкой стоимостью – цены на мировом рынке в зависимости от производителей колеблются в пределах 5-15 дол. США за 1 кг, цена сорбента паров воды – не более 5 дол. США за 1 кг.

Утяжеленные таким образом противогазовые устройства не в полной мере отвечают эргономическим требованиям к фильтрующим СИЗОД (например, ДСТУ ГОСТ 14.4.041:2006). В этой связи исследования последних лет были направлены на разработку нового поколения каталитических композиций с хорошо воспроизводимыми свойствами и технологии их получения; совершенствование состава и способа получения известного более 50 лет гетерогенизированного катализатора окисления СО Ваккер-типа; новые конструкторские решения СИЗОД промышленного и бытового назначения, а также самоспасателей на случай пожара или других чрезвычайных ситуаций.

Коммерческими катализаторами нового поколения являются катализаторы с высоким содержанием платины или палладия Pt(Pd)/SnO₂, которые не отравляются парами воды. По данным [32], катализатор STC при $\tau = 0,08$ с и $C_{CO} = 125$ ppm (156 мг/м³) обеспечивает 100 %-ное превращение монооксида углерода, а при $C_{CO} = 1000$ ppm – только 50 %. С увеличением эффективного времени контакта до 0,156 с в последнем случае степень превращения СО составляет 80 %. Этот катализатор использовался для снаряжения переносных малогабаритных установок моделей PRO50BMST (компания Modern Safety Techniques (MST, США)), обеспечивающих подачу очищенного от СО воздуха нескольким потребителям.

Большой интерес представляют золотосодержащие катализаторы, например, NOVAX-Nanoqold, AUROLite™ (1 % Au/TiO₂), NanAuCat™ (0,57 % Au/TiO₂/AU), производимые американскими компаниями Strem chemicals и 3M, соответственно. Катализаторы Nanogold Cat, разработанные научно-исследовательским комплексом Mintek (ЮАР) [33, 34], демонстрируют высокую активность при RH = 95 % и $\tau_{эф} = 0,04$ с. Использование золотосодержащих катализаторов дает возможность значительно уменьшить массу катализатора, а следовательно, и размеры патрона. По данным [34] наибольшую степень превращения СО в режиме, близком к стационарному, демонстрирует «NanAuCat».

Катализаторы окисления СО Ваккер-типа содержат в своем составе соли палладия(II) и меди(II), нанесенные на различные носители (Al₂O₃, SiO₂, AU, цеолиты, бентониты, палыгорскит и др.) [1, 31]. Активность этих катализаторов регулируется путем изменения прекурсоров палладия и меди, добавок других солей, природы носителя и способа получения катализатора. Несмотря на большое число катализаторов Ваккер-типа, как коммерческий для снаряжения переносных малогабаритных установок компанией MST (США) рекомендован только LT-CAT, который представляет собой композицию PdCl₂-CuCl₂(NiCl₂)/Al₂O₃ [32]. Катализатор LT-CAT характеризуется полифункциональностью и обеспечивает очистку воздуха не только от СО, но и от O₃, H₂S, SO₂, NO₂. К сожалению, в цитируемой работе катализатор LT-CAT испытан только при $C_{CO} = 10$ ppm и, по срав-

нению с другими катализаторами, он обладает наименьшей активностью: LT-CAT < Carulite Dräger < STC < NOVAX.

Из патентных источников [35, 36] следует, что катализатор, представляющий собой соль Pd(II), галогениды Ni(II), Cu(II) и сульфат меди(II), нанесенные на Al_2O_3 , при $C_{CO} = 130$ мг/м³ и времени контакта 0,10-0,43 с обеспечивает степень превращения CO 54-93 %. Другой катализатор [37, 39], содержащий 0,8 % PdCl₂ (в пересчете на палладий), 10 % CuCl₂ и носитель Al_2O_3 (остальное) при $C_{CO} = 6250$ мг/м³ и $\tau_{эф} = 1,2$ с и обеспечивает 100 %-ную очистку воздуха от монооксида углерода.

Нами [40] были протестированы коммерческие образцы катализаторов окисления монооксида углерода АК-62 (2,4 % Pd/ Al_2O_3 , ТУ 6-16-2578-82) (рис. 2) и гопкалит формованный ГФГ (60 % MnO₂ и 40 % CuO, ТУ 6-16-2432-80) (рис. 3), производимые Электростальским химико-механическим заводом (РФ). На рис. 2 показана кинетика окисления CO кислородом в присутствии катализатора АК-62 при массе образцов 2, 4 и 7 г. Следует отметить, что концентрация CO на выходе из реактора (C_{CO}^k) нарастает во времени с достижением стационарного режима. При массе катализатора 7 г в течение 60 минут монооксид углерода на выходе из реактора не обнаруживается. Несмотря на повышенную влажность ГВС (RH = 70 %) катализатор в течение длительного времени (испытывали 6 часов) обеспечивает постоянную степень превращения CO.

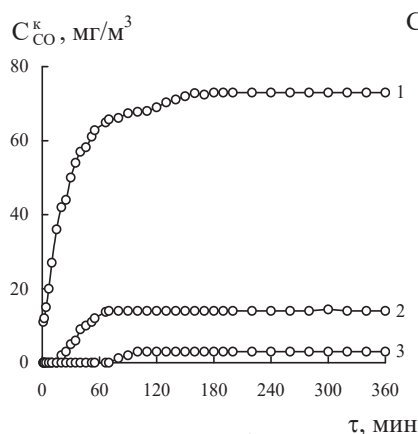


Рис. 2

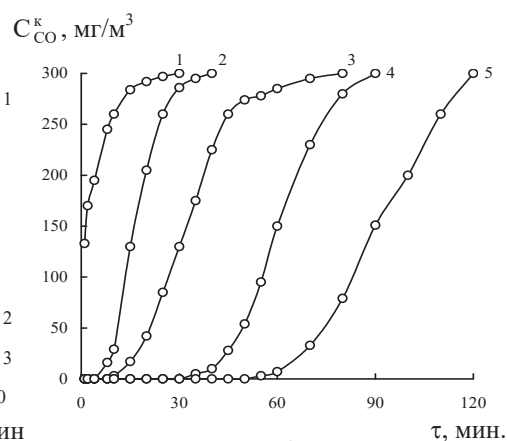


Рис. 3

Изменение C_{CO}^k во времени при окислении монооксида углерода кислородом при разной массе образцов катализатора Pd/ Al_2O_3 (АК-62) (m_k), г: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 7 (рис. 2) и гопкалита марки ГФГ (m_k), г: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25 (рис. 3)

$C_{CO}^H = 300$ мг/м³; RH = 70 %; w = 1 л/мин; U = 4,4 см/с; $d_3 = 1-2$ мм; t = 25 °C

C_{CO}^f time dependences for the carbon monoxide oxidation with oxygen at different weights of

Pd/ Al_2O_3 catalyst samples, g: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 7 (Fig. 2) and

GFG Hopcalite samples (m_k), g: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25 (Fig. 3)

$C_{CO}^H = 300$ mg/m³; RH = 70 %; w = 1 L/min; U = 4.4 cm/s; $d_g = 1-2$ mm; t = 25 °C

В отличие от АК-62, гопкалитовый катализатор не обеспечивает стационарного окисления СО: концентрация его на выходе быстро нарастает и через некоторое время становится равной начальной (рис. 3). С увеличением массы катализатора появляются непродолжительные участки, на которых $C_{\text{CO}}^{\text{K}} = 0$, а время защитного действия ($\tau_{\text{ПДК}}$) увеличивается от 10 до 70 минут.

Исследованию кинетики окисления СО кислородом в присутствии катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/S}$, где $\bar{\text{S}}$ – исходные и модифицированные разными способами природные материалы (клиноптилолит (Кл), морденит (Морд), бентонит (Бент), трепел (Тр), базальтовый туф (БТ)), посвящены наши работы за последние 10-15 лет [3-8, 26-31]. Здесь мы хотели на нескольких примерах продемонстрировать специфическое влияние на активность катализатора изменения его анионного состава (рис. 4) и катионной добавки (рис. 5). Видно, что Cl^- и I^- -ионы подавляют активность палладий-медного катализатора, а с увеличением концентрации бромид-ионов скорость реакции в стационарном режиме ($W_{\text{ст}}$) проходит через максимум при $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 5). Влияние галогенид-ионов в составе катализатора на скорость окисления СО подробно проанализировано в наших работах и объясняется формированием разных по составу [26-28] комплексов палладия.

Катионы металлов $\text{M(NO}_3)_x$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}$) в составе катализатора влияют не только на $W_{\text{ст}}$ (скорость уменьшается с увеличением $C_{\text{M(NO}_3)_x}$), но и на кинетику реакции – при $C_{\text{Ba(NO}_3)_2} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г стационарный режим не устанавливается.

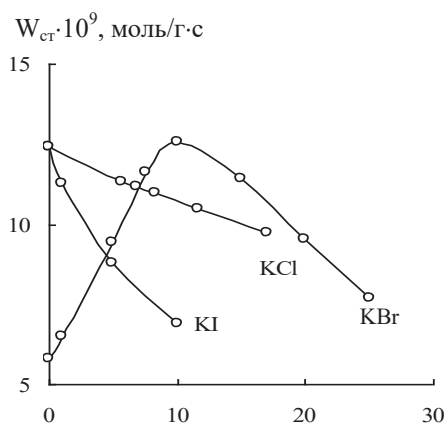


Рис. 4 $C_{\text{KHal}} \cdot 10^5$, моль/г

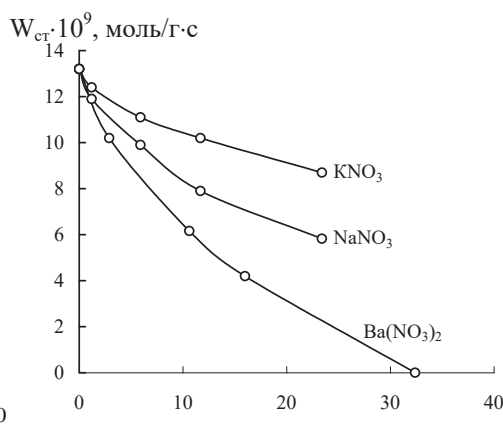


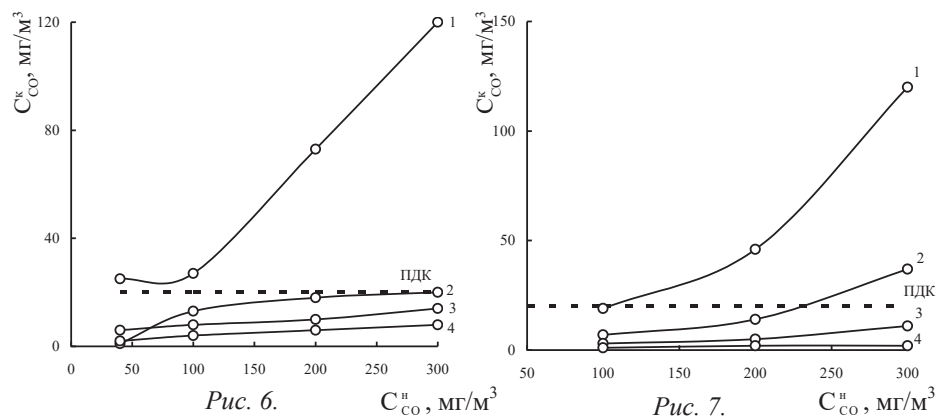
Рис. 5 $C \cdot 10^5$, моль/г

- ($\bar{\text{S}}$ – трепел Коноплянского месторождения, промытый горячей водой) (рис. 4)
и катионного состава катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/S}$
($\bar{\text{S}}$ – модифицированный 3М HNO_3 в течение 6 часов базальтовый туф Польшского месторождения) (рис. 5) на скорость окисления СО в стационарном режиме

Dependences of a reaction rate for the CO oxidation in a steady-state mode on an anion composition of $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KHal/S}$ catalysts ($\bar{\text{S}}$ is tripoli from Konoplianskii deposit washed with hot water) (Fig. 4) and on a cation composition of $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/S}$ catalysts ($\bar{\text{S}}$ is basalt tuff from Polyskii deposit modified with 3M HNO_3 for 6 h) (Fig. 5)

Эффект катионов может быть связан с вытеснением меди(II) с активных центров носителя, что согласуется с данными о конкурентной адсорбции катионов [41, 42].

На опытном производстве Физико-химического института защиты окружающей среды и человека (ФХИЗОСич) (Одесса, Украина) совместно с ОНУ имени И.И. Мечникова изготовлены опытные партии катализаторов КНО-СО/МТ (МТ – модифицированный трепел Коноплянского месторождения) [43] и КНО-СО/М-Кл (М-Кл – модифицированный клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Украина) [44]. Образцы этих катализаторов тестировали при $RH = 70\%$, $t = 20^\circ C$ и разных начальных концентрациях в ГВС (C_{CO}^H) и эффективном времени контакта ГВС с катализатором ($\tau_{эф}$). Результаты тестирования КНО-СО/МТ (рис. 6) и КНО-СО/М-Кл (рис. 7) показали, что в области C_{CO}^H от 40 до 300 мг/м³ очистка воздуха от СО до ПДК осуществляется при условии, что $\tau_{эф} \geq 0,3$ с.



Зависимость C_{CO}^k в стационарном режиме от C_{CO}^H при разном эффективном времени контакта ГВС с катализаторами КНО-СО/МТ (рис. 6):

$\tau_{эф}$, с: 0,13 (1); 0,29 (2); 0,46 (3); 0,61 (4) и КНО-СО/М-Кл (рис. 7):

$\tau_{эф}$, с: 0,19 (1); 0,39 (2); 0,55 (3); 0,71 (4).

Steady-state mode C_{CO}^f dependences on C_{CO}^H at different values of the residence time for KNO-CO/MT catalyst (Fig. 6), s: 0.13 (1), 0.29 (2), 0.46 (3), 0.61 (4) and KNO-CO/M-CLI catalyst (Fig. 7): s: 0.9 (1), 0.39 (2), 0.55 (3), 0.71 (4).

3. СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Главным элементом защитного устройства является картридж (патрон, канистра), который преимущественно имеет плоскоцилиндрическую форму. Размеры и масса патрона зависят от применяемого катализатора, а также назначения патрона: i) использование в устройствах для эвакуации человека из опасной загрязненной монооксидом углерода зоны; ii) использование в универсальных СИЗОД от газов химического происхождения, в том числе СО (С), биологических факторов, в том числе вирусов (В), радиологической (R) и ядерной (N) опасности, т.е. применения в CBRN-картриджах (международная классификация).

Разработкой и производством СИЗОД различного функционального назначения занимается более 25 крупных компаний мира, однако только некоторые выпускают СИЗОД и другие устройства от СО. К ним относятся: 3M Company – Occupational Health and Environmental Safety Division (<http://www.mmm.com/occsafety>); North Safety Products (North) (<http://www.northsafety.com>); Moldex-Metric, Inc. (<http://www.moldex.com>); Allegro Industries (<http://www.allegrosafety.com>); Mine Safety Appliances Company (MSA) (<http://www.msanet>) и Modern Safety Techniques (MST) (sales@westernsafety.com). Среди европейских фирм выделяется Draeger Safety, Inc (<http://www.draeger.net>), а также китайские компании (Xi'an Personal Protective Equipment Co, Ltd; Hongyi Suzhou Technology Co, Ltd; Carus corporation и другие). Существуют разнообразные конструктивные решения (сочетания картриджей с другими элементами СИЗОД), анализ которых не является целью настоящей работы. Здесь представлены примеры СИЗОД, которые разработаны ФХИЗОС и в которых применяются катализаторы КНО-СО/М-Кл (рис. 9) и КНО-СО/МТ (рис. 10).



Рис. 8.

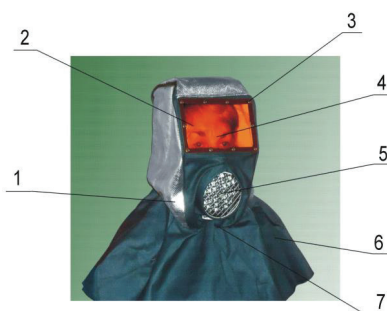


Рис. 9.

Внешний вид газопылезащитной полумаски «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-0,38:2015) (рис. 9) и самоспасателя термозащитного термокомпенсирующего «Супровідник» ФХИЗОС Ч МОН Украины и НАН Украины (рис. 10):

1 – огнестойкий шлем; 2 – иллюминатор; 3 – подшлемник с термокомпенсатором и резиновой полумаской 4; 5 – фильтрующе-сорбирующий элемент (катализатор КНО-СО/МТ); 6 – пелерина; 7 – шейный obturator

Designs of a «Platan» half face mask for gas and dust protection (ТУ У 28.2-01530125-0,38:2015) (Fig. 8) and a «Suprovodnyk» thermo-protective and thermo-compensating self-rescuer (Fig. 9) developed and manufactured by PCIEHP (Odessa, Ukraine)

1 – a fireproof helmet, 2 – an illuminator, 3 – a cap comforter with a thermo-compensator and a ribbon half-mask, 4 and 5 – filters containing sorbents and KNO-CO/MT catalyst, 6 – a pelerine, 7 – a neck obturator.

Для предотвращения отравления катализаторов КНО-СО/М-Кл и КНО-СО/МТ в патронах реализуется предварительная трехступенчатая очистка воздуха от аэродисперсных частиц (противопылевой фильтр), аммиака (Экофил 1), кислых газов и паров воды (Экофил 2) [45]. В табл. 1 представлены сравнительные данные о массе или объеме катализатора и ориентировочной стоимости некоторых защитных устройств.

Таблица 1

**Сведения о массе (объеме) катализатора и картриджа
для некоторых СИЗОД от монооксида углерода**

Table 1

**Information about the mass (volume) of the catalyst and cartridge
for some PRPE from carbon monoxide**

Производитель СИЗОД	Катализатор	Масса кат-ра, г	Объем кат-ра, см ³	Стоимость СИЗОД, Долл. США
Parat 5500 Parat 7520 Parat 7530 (Dräger, Германия)	Гопкалит Гопкалит Гопкалит	173 - -	205 205 205	170
Sundstrom® (SR77®) (Швеция)	Гопкалит АУ Молекулярные сита	84 58 40	-	170
W65 Self-Rescuer Respiration (MSA, США)	Гопкалит	-	-	412
3M-6000 (3M Corporation, США)	3M Nanogold catalyst (0,57 % Au/TiO ₂ /АУ)	27,5	125	169
Duram Mask (Австрия)	-	-	-	255 АУ дол.
EvacuLife (Австралия)	-	-	-	Картридж-42 СИЗОД-245
CBRN-Filter BK450A1B2E2K1HgNOCO (Украина)	Гопкалит	-	-	90
Gas Mask Canister N5 (gen- eral tape) ST-LD-65 (Xi'an Personal Protective Equipment Co, Ltd, Китай)	Гопкалит	-	-	39
Fire Escape Mask TZL630 Model (Hongyi Suzhou Tech- nology Co, Ltd, Китай)	Гопкалит	-	-	-
Газопылезащитная маска «Платан» (ФХИЗОСич, Украина)	КНО-СО/М-Кл	50	21	100
Самоспасатель «Супровідник» (ФХИЗОСич, Украина)	КНО-СО/МТ	97	115	200

Таким образом, видно, что ведущие производители для снаряжения СИЗОД используют преимущественно гопкалит, что обуславливает большой вес патронов и утяжеление всего устройства. В этом плане разработанные нами средства защиты «Платан» для промышленных целей и «Супровідник» для применения в чрезвычайных ситуациях имеют преимущества. Масса катализатора в них составляют 50 и 97 г, соответственно, и они обеспечивают высокую степень защиты от СО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на некоторый прогресс в разработке катализаторов низкотемпературного окисления СО, в серийно выпускаемых СИЗОД в качестве катализатора преимущественно используется гопкалит. Перспективными могут быть золотосодержащий катализатор 3М Nanogold catalyst (США) и Pd(II)-Cu(II)-катализаторы, нанесенные на модифицированные природные носители трепел и клиноптилолит (Украина). Обобщенны данные об условиях тестирования и параметрах активности коммерческих катализаторов, применяемых в средствах защиты органов дыхания от монооксида углерода при близких начальных концентрациях СО, а именно, в пределах 130-300 мг/м³. Мерой активности и возможности применения катализаторов в СИЗОД является обеспечение очистки воздуха от СО до концентрации ниже ПДК в воздухе рабочей зоны. Несомненно, что среди анализируемых катализаторов, наибольшую активность демонстрируют нанокатализаторы содержащие Au и Pt. При низких значениях эффективного времени контакта (0,04-0,156 с) эти катализаторы обеспечивают 100 %-ную степень конверсии СО [33]. В случае Nanoqold Cat (0.57 % Au/TiO₂АУ) при C_{СО} = 500 и 3000 ppm (625 и 3750 мг/м³) концентрация СО на выходе из реактора составляет всего 1-6 ppm (1,25-7,5 мг/м³) в течение 12 час. В присутствии NanAuCat (0.57 % Au/TiO₂ АУ) и AURO lite (1 % Au/TiO₂) степень превращения СО была низкой и составляет 48 % и 22 %, соответственно.

По активности катализатор АК-62 (Россия) существенно уступает серии золотосодержащих катализаторов, но приближается к катализатору STC (Pt/SnO₂). Все гопкалитовые катализаторы, независимо от производителя, малоактивны и имеют одинаковые недостатки.

Катализаторы Ваккер-типа характеризуются примерно одинаковыми параметрами, но лучшие характеристики демонстрирует КНО-СО/МТ. Он, в отличие от других катализаторов этой серии, даже при $\tau_{эф} = 0,29$ и $C_{СО}^H = 300$ мг/м³ обеспечивает очистку воздуха от СО до ПДК. Для любого катализатора требуется минимизация параметра $\tau_{эф}$, который определяет массу катализатора и габариты противогазового фильтра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидроксобромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. – 1987. – Т.13, № 10. – С.1393-1397.

3. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 2(54). – С.27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626)
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Y., Reznik L.I. Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, N 2. – P. 210-214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
5. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // Russ. J. Phys. Chem. – 2016. – Vol. 90, N 6. – P. 1128–1135. <https://doi.org/10.1134/s0036024416060182>
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen // Chem. Central J. – 2017. – Vol. 11, N 1. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V. and V.Y. Volkova Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenom. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
8. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V. Y. Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation // SN Appl. Sci. – Vol. 1(4). – P. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
9. Park E.D. and Lee J.S. Effects of Copper Phase on CO Oxidation over Supported Wacker-Type Catalysts // J. Catal. – 1998. – Vol. 180. – P. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Titov D.N., Ustyugov A.V., Tkachenko O.P. et al. State of active components on the surface of the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // Kinet. Catal. – 2012. – Vol. 53, N 2. – P. 272-284. <https://doi.org/10.1134/S0023158412020140>
11. Du X., Li H., Yu J., Xiao X., Shi, Z., et al. Realization of high effective Pd–Cu–Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation by pre-synthesizing the active copper phase of Cu₂Cl(OH)₃ // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5, N 8. – P. 3970–3979. <https://doi.org/10.1039/c5cy00545k>
12. Shen C., Li H., Yu J., Wu G., Mao D. and Lu G. A First-Principles DFT Study on the Active Sites of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation // Chem. Cat. Chem. – 2013. – Vol. 5, N 10. – P. 2813–2817. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300356>
13. Bruk L., Titov D., Ustyugov A. et al. The Mechanism of Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ // Nanocatalyst. Nanomaterials. – 2018. – Vol. 8, N 4. – P. 217. <https://doi.org/10.3390/nano8040217>
14. Park E.D., Choi S.H. and Lee J.S. Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104, N 23. – P. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
15. Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G. and Sen'ko T.L. Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // Kinet. Catal. – 2014. – Vol. 55, N 2. – P. 252-267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
16. Zhou F., Du X., Yu J. et al. Highly water-resistant carbon nanotube supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for low temperature CO oxidation // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6, N 71. – P. 66553-66563. <https://doi.org/10.1039/c6ra15205h>
17. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S. et al. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts // Korean J. Chem. Eng. – 1997. – Vol. 14, N 6. – P. 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
18. Kim K.D., Nam I.S., Chung J.S. et al Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions // Appl. Catal. B: Env. – 1994. – Vol. 5, N 1-2. – P. 103-115. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00029-8](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00029-8)
19. Котарева И.А., Ошанина И.В., Кузьмичева Г.М. и др. Выбор носителя для приготовления катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 72-77.
20. Park E.D. and Lee J.S. Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts // J. Catal. – 2000. – Vol. 193, N 1. – P. 5-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshhouk V.Y. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Met. Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.

22. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2-3. – С. 85-91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826>
23. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhyga A.M. Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, N 1-2. – P. 32-38.
24. Rakitskaya T. L., Vasylechko V. O., Kiose T. O., Dzhyga G. M., Gryshchouk G. V., Volkova V. Y. Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites. // Adsorpt. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 35, N 5-6. – P. 482-489.
25. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Голубчик К.О., Кара А.Л. Адсорбционно-десорбционные свойства природного и модифицированного трепела относительно Cu(II) и Pd(II) – компонентов катализаторов окисления монооксида углерода // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4(64). – С. 80-93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930)
26. Киосе Т.О. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання // Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2011. 185 с.
27. Джига Г.М. Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону. Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2018. – 226 с.
28. Голубчик Х.О. Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання. Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2019. – 255 с.
29. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Волкова В.Я., Джига А.М., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения I. металлические катализаторы // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2(46). – С. 5-15.
30. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Волкова В.Я. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения II. Оксидные и оксидно-металлические катализаторы // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 3(47). – С. 5-10.
31. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 4(48). – С. 5-12.
32. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide // 40th Int. Conf. Env. Syst. – 2010. – P. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
33. Croll L., Billingsley B., Brey L., Fansler D., Martinson P. Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts // 10th Intern. Symp. on Protection against Chem. and Biol. Warfare Agents, Stockholm. – 2010. – Т. 8. – №. 11.
34. Punde S.S., Tatarchuk B.J. CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions // Sep. Purif. Technol. – 2017. – Vol. 183. – P. 43-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
35. Заявка 2141355 Великобритания, 1984. Palladium oxidation catalyst / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc. – N 2141355. Заяв. 15.06.1983; Опубл. 4.06.1985.
36. Патент 4521530 США, 1985. Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc., Teledyne Water Pik. – № US06/504. Заяв. 15.06.1983; Опубл. 4.06.1985.
37. Патент 4158643 США, 1979. Catalytic carbon for oxidation of carbon monoxide in the presence of sulphur dioxide / R.K. Sinha; Calgon Corp. – № US05/832. Заяв. 09.07.1977; Опубл. 19.06.1979.
38. Заявка 1498571 Великобритания, МКИ B 01 J 33/00, B 01 D 53/34. Preparation of active-carbon-supported catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 9344/74; Заявл. 09.03.1977; Опубл. 18.01.78.
39. Заявка 1498572 Великобритания, МКИ B01 J 37/12, B01 D 53/34. Preparation of active carbon-supported oxidation catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 6262/77; Заявл. 09.03.1976; Опубл. 18.01.1978.
40. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я. Металлические, оксидные и металлокомплексные катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом // Вісник ОНУ. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 6-9. – С. 33-45.
41. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2001. – Vol. 135. – P. 13-27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81183-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81183-6)

42. Langella A., Pansini M., Cappelletti P., De Gennaro B., de'Gennaro M., Colella C. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – Vol. 37, № 3. – P. 337-343. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00276-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00276-0)
43. Пат. 76148 Україна, МПК В 01 J 23/44. Спосіб виготовлення каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, А.А. Еннан, В.Я. Волкова. – № u201206893. Заявл. 05.06.2012; Опубл. 25.12.2012, Бюл. № 25.
44. Пат. 104865 Україна, МПК В 01 J 23/44 В 01 J 23/72. Спосіб виготовлення каталізатора для низькотемпературної очистки повітря від оксиду вуглецю / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, А.А. Еннан, К.О. Голубчик. – № u201507575. Заявл. 29.07.2015; Опубл. 25.02.2016, Бюл. № 4.
45. Еннан А.А.-А., Абрамова Н.М., Хома Р.Є. Каталог засобів захисту індивідуального захисту / ФХІЗНЦІЛ МОН і НАН України. – Одеса, 2017. – 52 с.

Стаття надійшла до редакції 11.10.2020

Т. Л. Ракитська^{1,2}, Т. О. Кіосе^{1,2}, А. А. Еннан²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ CARBONU КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Проаналізовані актуальні питання сучасного етапу розробки і застосування в засобах індивідуального захисту органів дихання каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону. Розглянуті деякі підходи цілеспрямованого регулювання активності каталізаторів Вакер-типу, що містять сол паладію(II), купруму(II) і носії різного походження, а також перспективи використання таких каталізаторів в обладнанні для захисту навколишнього середовища. Незважаючи на прогрес у розробці каталізаторів низькотемпературного окиснення CO, у ЗІЗОД, що серійно випускаються, як каталізатор переважно використовується гопкаліт. Перспективними можуть бути золотомісний каталізатор 3М Nanogold catalyst (США) і Pd(II)-Cu(II)-каталізатори, нанесені на модифіковані природні носії трепел і кліноптилоліт (Україна).

Ключові слова: монооксид карбону, низькотемпературне окиснення киснем повітря, каталізатори, засоби індивідуального захисту органів дихання.

Т. Л. Rakitskaya^{1,2}, Т. О. Kiose^{1,2}, А. А. Ennan²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, 3, Preobrazhenskaya St., Odessa, 65082, Ukraine

CONCEPTUAL APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN

Actual questions concerning the modern stage of development of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation and their application in the personal respiratory protective equipment (PRPE) have been analyzed. Some approaches contributing to purposeful

control of activity of Wacker type catalysts consisting of both palladium(II) and copper(II) salts and sorbents of different origin as well as their possible use in several environment protection devices have been considered. Despite some progress in the development of new catalysts for low-temperature CO oxidation, Hopcalite catalysts characterized by well-known disadvantages are as usual used in the series-produced PRPE. In our opinion, Au containing nanocatalysts and Pd(II)-Cu(II) catalysts based on modified natural sorbents such as tripoli and clinoptilolite (Ukraine) are more perspective for this purpose. Available data concerning test conditions and activity parameters for some commercial catalysts at comparable CO inlet concentrations commonly used in PRPE, i.e. 130-300 mg/m³, were summarized. For comparison of their activity and evaluation of their applicability in PRPE, their air purifying ability (down to MPC_{CO} in the air of work area) was used. It can be seen that the Au containing Nanoqold Cat (0.57 % Au/TiO₂/AC) nanocatalyst demonstrates the highest activity providing the almost complete air purifying from CO: at CO inlet concentration of 625 mg/m³ and the residence time value of 0.04 s, the outlet concentrations are 1.25-7.5 mg/m³ for 12 h. For NanAuCat (0.57 % Au/TiO₂/AC) and AUROLite (1 % Au/TiO₂), CO conversion values were equal to 48 % and 22 %, respectively, however, in this case the residence time value was lower by an order of magnitude. STC catalyst (Pt/SnO₂) and AK-62 (2.4 % Pd/Al₂O₃) catalyst are less active than the above mentioned Au containing catalysts. The Wacker type catalysts are characterized by similar parameters however KNO-CO/MT is somewhat better showing the air purification down to MPC even at the residence time of 0.29 s. The residence time is a parameter determining the catalyst weight necessary to achieve a required CO conversion and dimensions of an applicable gas mask filter. Hopcalite catalysts used in the PRPE produced by the main companies over the world are the cause of large dimensions and weights of PRPE cartridges and canisters. Thus, low values of catalyst weights in "Platan" and "Suprovidnyk" devices, i.e. 50 g and 97 g, respectively, and high levels of protection from CO are their great advantages.

Keywords: carbon monoxide, low-temperature oxidation with air oxygen, catalysts, personal respiratory protective equipment.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.I. *Nizkotemperaturnaia kataliticheskaia ochistka vozdukhа ot monooksida ughleroda*. Odessa: Ekologiya, 2005, p. 191. (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Paina V.I., Jennan A.A. *Sostav i kataliticheskaja aktivnost' gidroksobromidnykh kompleksov palladija(II) v reakcijah okislenija monooksida ughleroda*. Koordinac. himija, 1987, vol. 13, no 10, pp.1393-1397. (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mekhanizmy formirovaniia na poristyykh nositeliakh kompleksov d metallov i ikh kataliticheskaia aktivnost v redoks-reaktciakh*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2(54), pp. 27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626) (in Russian)
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Y., Reznik L.I. *Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen*. Russ. J. Appl. Chem., 2009, vol. 82, no 2, pp. 210-214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
5. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation*. Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128–1135. <https://doi.org/10.1134/s0036024416060182>
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen*. Chem. Central J., 2017, vol. 11, no 1. pp. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S. , Vasylechko V.O. , Demchenko P.Y., Gryschouk G.V. and V.Y. Volkova *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation*. Solid State Phenom., 2013, vol. 200. pp. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>

8. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V. Y. *Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation*. SN Appl. Sci., 2019, vol. 1(4), pp. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
9. Park E.D. and Lee J.S. *Effects of Copper Phase on CO Oxidation over Supported Wacker-Type Catalysts*. J. Catal., 1998, vol. 180, pp. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Titov D.N., Ustyugov A.V., Tkachenko O.P. et al. *State of active components on the surface of the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide*. Kinet. Catal., 2012, vol. 53, no. 2, pp. 272–284. <https://doi.org/10.1134/S0023158412020140>
11. Du X., Li H., Yu J., Xiao X., Shi, Z., et al. *Realization of high effective Pd-Cu-Cl₂/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation by pre-synthesizing the active copper phase of Cu₂Cl(OH)₃*. Catal. Sci. Technol., 2015, vol. 5, no. 8, pp. 3970–3979. <https://doi.org/10.1039/c5cy00545k>
12. Shen C., Li H., Yu J., Wu G., Mao D. and Lu G. *A First-Principles DFT Study on the Active Sites of Pd-Cu-Cl₂/Al₂O₃ Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation*. Chem. Cat. Chem., 2013, vol. 5, no. 10, pp. 2813–2817. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300356>
13. Bruk L., Titov D., Ustyugov A. et al. *The Mechanism of Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ Nanocatalyst*. Nanomaterials, 2018, Vol. 8, no. 4, pp. 217. <https://doi.org/10.3390/nano8040217>
14. Park E.D., Choi S.H. and Lee J.S. *Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation*. J. Phys. Chem. B, 2000, vol. 104, no. 23, pp. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
15. Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G. and Sen'ko T.L. *Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide*. Kinet. Catal., 2014, vol. 55, no. 2, pp. 252–267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
16. Zhou F., Du X., Yu J. et al. *Highly water-resistant carbon nanotube supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for low temperature CO oxidation*. RSC Adv., 2016, vol. 6, no. 71, pp. 66553–66563. <https://doi.org/10.1039/c6ra15205h>
17. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S. et al. *Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts*. Korean J. Chem. Eng., 1997, vol. 14, no 6, 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
18. Kim K.D., Nam I.S., Chung J.S. et al. *Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions*. Appl. Catal. B: Env., 1994, vol. 5, no 1–2, pp. 103–115. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00029-8](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00029-8)
19. Kotareva I.A., Oshanina I.V., Kuzmicheva G.M. *Výbor nositelia dlia prigotovleniia katalizatora nizkotemperaturnogo okisleniia monooksida ugleroda*, Vestnik MITKhT, 2007, vol. 2, no 4, pp. 72–77. (in Russian)
20. Park E.D. and Lee J.S. *Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts*. J. Catal., 2000, vol. 193, no. 1, pp. 5–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshchouk V.Y. *Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen*. Chem. Met. Alloys, 2011, vol. 4, no 3–4, pp. 213–218.
22. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zakhariia A.N., Kitaiskaia V.V. *Adsorbtsiia ionov 3d-metallov prirodnym i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom*, Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2–3, pp.85–91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826> (in Russian)
23. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhyga A.M. *Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1–2, pp. 32–38.
24. Rakitskaya T. L., Vasylechko V. O., Kiose T. O., Dzhyga G. M., Gryshchouk G. V., Volkova V. Y. *Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites*. Adsorpt. Sci. Technol., 2017, vol. 35, no 5–6, pp. 482–489.
25. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Kara A.L. *Adsorbtsionno-desorbtsionnye svoistva prirodnogo i modifitsirovannogo trepela otноситelno Cu(II) i Pd(II) – komponentov katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4(64), pp.80–93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930) (in Russian)
26. Kiose T.A. *Khimichno-modifikovani bazaltovi tufi. Otrimannia, vlastivosti ta vikoristannia*, Dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.01. Odessa, 2011, p. 185. (in Ukrainian)
27. Dzhyga G.M. *Modifikovani spolukami Pd(II) ta Cu(II) bentoniti v reaktsiakh okisnennia monooksidu karbonu, dioksidu sulfuru ta rozkladannia ozonu*, Dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.01. Odesa, 2018, p. 226. (in Ukrainian)
28. Golubchik K.O. *Modifikovani prirodni klinoptiloliti i trepeli. Otrimannia, vlastivosti ta vikoristannia*, Dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.01. Odesa, 2019, p. 255. (in Ukrainian)

29. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Volkova V.I., Dzhiga A.M., Golubchik K.O. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda respiratornogo naznacheniiia I. metallicheskie katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2(46), pp.5-15. (in Russian)
30. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Volkova V.I. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda respiratornogo naznacheniiia II. Oksidnye i oksidno-metallicheskie katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 3(47), pp. 5-10. (in Russian)
31. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiga A.M., Volkova V.I., Golubchik K.O. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ugleroda respiratornogo naznacheniiia. III. Nanesennye metallokompleksnye katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4(48), pp. 5-12. (in Russian)
32. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. *Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide*. 40th Int. Conf. Env. Syst., 2010, pp. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
33. Croll L., Billingsley B., Brey L., Fansler D., Martinson P. *Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts*. 10th Intern. Symp. on Protection against Chem. and Biol. Warfare Agents, Stockholm, 2010, vol. 8, no11.
34. Punde S.S., Tatarchuk B.J. *CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions*. Sep. Purif. Technol., 2017, vol. 183, pp. 43-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
35. Zayavka 2141355 Velikobritaniya, 1984. *Palladium oxidation catalyst*. V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc. no 2141355. Zaiav. 15.06.1983; Opubl. 4.06.1985.
36. Patent 4521530 USA, 1985. *Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate*. V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc., Teledyne Water Pik. no US06/504. Zaiav. 15.06.1983; Opubl. 4.06.1985.
37. Patent 4158643 USA, 1979. *Catalytic carbon for oxidation of carbon monoxide in the presence of sulphur dioxide*. R.K. Sinha; Calgon Corp. no US05/832. Zaiav. 09.07.1977; Opubl. 19.06.1979.
38. Zayavka 1498571 Velikobritaniya, 1978. *Preparation of active-carbon-supported catalysts*. R.K. Sinha; Calgon Corp. no 9344/74; Zaiav. 09.03.1977; Opubl. 18.01.78.
39. Zayavka 1498572 Velikobritaniya, 1978. *Preparation of active carbon-supported oxidation catalysts*. R.K. Sinha; Calgon Corp. no 6262/77; Zaiav. 09.03.1976; Opubl. 18.01.1978.
40. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.I. *Metallicheskie, oksidnye i metallokompleksnye katalizatory nizkotemperaturnogo okisleniia monooksida ugleroda kislorodom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no. 6-9, pp. 33-45. (in Russian)
41. Armbruster T. *Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research*. Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, vol. 135, pp. 13-27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81183-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81183-6)
42. Langella A., Pansini M., Cappelletti P., De Gennaro B., de'Gennaro M., Colella C. *NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy*. Micropor. Mesopor. Mater., 2000, vol. 37, no. 3, pp. 337-343. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00276-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00276-0)
43. Patent 76148 Ukraina, MPK V 01 J 23/44. *Sposib виготовлення каталізатора для очищення повітря від оксиду вуглецю*. T.L. Rakitskaya, T.O. Kiose, A.A Ennan, V.I. Volkova. – no. u201206893; Zaiavl. 05.06.2012; Opubl. 25.12.2012, Biul. N 25. (in Ukrainian)
44. Patent 104865 Ukraina, MPK V 01 J 23/44 V 01 J 23/72. *Sposib виготовлення каталізатора для низкотемпературної очищення повітря від оксиду вуглецю*. T.L. Rakitskaya, T.O. Kiose, A.A Ennan, K.O. Golubchik. no u201507575. Zaiav. 29.07.2015; Opubl. 25.02.2016, Biul. N 4. (in Ukrainian)
45. Ennan A.A.-A., Abramova N.M., Khoma R.Ie. *Kataloh zasobiv zakhystu indyvidualnoho zakhystu*. PCIEHP MES and NAS Ukraine. Odesa, 2017, p. 52. (in Ukrainian)

УДК 541.49+546.814

**О. Е. Марцинко¹, О. А. Чебаненко¹, І. Й. Сейфулліна¹, В. В. Дьяконенко²,
С. В. Шишкіна^{2,3}**¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна² Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки 60, Харків, 61001, Україна³ Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків, 61072, Україна

СИНТЕЗ І СТРУКТУРА БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ ГЕРМАНІЮ(IV)-ТУЛІЮ(III) З 1,3-ДІАМІНО-2-ГІДРОКСИ- ПРОПАН-N,N,N',N'-ТЕТРАОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Синтезовано новий гетероядерний комплекс Германію(IV)-Тулійу(III) із 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N,N,N',N'-тетраоцтовою кислотою (H_5hpda). Сполуку охарактеризовано методами елементарного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії. За даними рентгеноструктурного аналізу в комплексі $[Ge(OH)(\mu-hpda)(\mu-OH)Tm(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ шестикоординований атом Германію та восьмикоординований атом Тулію зв'язані через місткові атоми Оксигену депротонованої гідроксильної групи та гідроксил-аніону.

Ключові слова: Германій, Тулій, комплексон, кристалічна структура

1,3-Діаміно-2-гідроксипропан-N,N,N',N'-тетраоцтова кислота H_5hpda ($(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH(OH)-CH_2-N(CH_2COOH)_2$) відноситься до універсальних хелатуючих політопних лігандів завдяки наявності в її молекулі семи розмежованих донорних центрів. Гетерометалічні координаційні сполуки на основі даного комплексону мають чисельні корисні для практики властивості, зокрема магнітні та каталітичні [1-3].

Раніше авторами була уточнена молекулярна та кристалічна структура кислоти [4]. Було доведено, що в кристалі вона має цвіттер-іонну будову внаслідок депротонування двох карбоксильних груп та протонування двох атомів Нітрогену.

В ході систематичного дослідження комплексоутворення Германію(IV) з H_5hpda отримано та структурно охарактеризовано будову шести гетерометалічних координаційних сполук з Cu [5], Zn [6], La [7], Nd [8], Tb, Yb [9]. Мета даної роботи – одержання та всебічна характеристика, в тому числі і методом РСА, біадерного комплексу Ge(IV)-Tm(III) із вказаним лігандом.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу комплексу слугували реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,99 %), $Tm(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ (99,9 %), 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N,N,N',N'-тетраоцтова кислота (99 %, CAS 3148-72-9).

Для синтезу комплексу 3,22 г H_5hpda (0.01 моль) і 1,046 г GeO_2 (0.01 моль) розчиняли при нагріванні (90 °C) в 500 мл води та упарювали на водяній бані протягом 2 год до 150 мл, охолоджували до кімнатної температури і додавали еквімолярну кількість 3,64 г $Tm(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ та перемішували до повного

розчинення ацетату. Через годину випадав осад білого кольору, який відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали холодною водою та сушили до постійної маси при кімнатній температурі.

Елементарний аналіз виконано на C,N,H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, вміст Германію та Тулію визначали методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer).

Знайдено, %: C – 19.30; Ge - 10.59; H – 3.65; N – 4.08; Tm – 24.68.

Для $C_{11}GeH_{25}N_2O_{16}Tm$ розраховано, %: C – 19.33; Ge - 10.63; H – 3.66; N – 4.10; Tm – 24.74.

ІЧ спектр поглинання комплексу ($400-4000\text{ см}^{-1}$) у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer.

ІЧ-спектр (ν , см^{-1}): 3388 $\nu(\text{OH})$, 2989 $\nu(\text{C-H})$, 1676, 1591 $\nu(\text{COO}^-)$, 1414, 1350 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1171, 1103 $\nu(\text{C-N})$, 1009 $\delta(\text{OH}_{\text{мист}})$, 915 $\nu_{\text{ас}}(\text{Ge-O-M})$, 868 $\delta(\text{Ge-OH})$, 703 $\nu(\text{Ge-O})$, 636 $\nu(\text{Ge-N})$, 534 $\nu_s(\text{Ge-O-M})$, 446 $\nu(\text{Tm-O})$, 402 $\nu(\text{Tm-N})$.

Для порівняння використовували дані [4] для ліганду.

ІЧ-спектр $H_5\text{hpdt}$ (ν , см^{-1}): 3441 $\nu(\text{OH})$, 2994 $\nu(\text{CH})$, 1716 $\nu(\text{COOH})$, 1635 $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$, 1447, 1421 $\nu_s(\text{COO})$, 1227, 1140 $\nu(\text{C-N})$.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500D (повітряна атмосфера, інтервал температур 20-1000°C, швидкість нагрівання 10 град/хв).

РСА. Параметри елементарної комірки та інтенсивності відбиттів виміряні на дифрактометрі «Xcalibur-3» (MoK_α -випромінювання, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування) при 294 К. Кристали $C_{11}H_{25}GeN_2O_{16}Tm$ ($M_r = 682.85$) моноклінні, просторова група $P2_1/n$, $a = 9.3225(4)\text{ \AA}$, $b = 10.4596(4)\text{ \AA}$, $c = 20.157(1)\text{ \AA}$, $\beta = 95.248(4)^\circ$, $V = 1957.3(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.127$, 19278 відбиттів виміряно, 5699 незалежних ($R_{\text{int}} = 0.047$), які використано у всіх обчисленнях та 4971 відбиттів з $I \geq 2\sigma(I)$. Кінцеві $wR_2 = 0.079$ (всі відбиття) та $R_1 = 0.035$ (для відбиттів з $I \geq 2\sigma(I)$), $S = 1.104$.

Структури розшифровано прямим методом за допомогою програми *SHELXS* [10] та уточнено по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів з використанням програми *SHELXL* [11]. Поглинання рентгенівського випромінювання враховано за результатами мультисканування ($T_{\text{мін}} = 0.066$, $T_{\text{макс}} = 0.294$). Положення атомів Гідрогену виявлено з різницевого синтезу електронної густини й уточнено за моделлю «найзника» з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$ негідрогенового атому, який пов'язаний з даним Гідрогеном ($n = 1.5$ для гідроксильних груп та молекул води і $n = 1.2$ для інших атомів Гідрогену). Вибрані довжини зв'язків та валентні кути наведено в табл. 1, геометричні характеристики водневих зв'язків – в таб. 3. Повні кристалографічні дані задепоновано в Кембріджський банк структурних даних (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>, CCDC 2017174).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Порівняльним аналізом ІЧ-спектрів комплексу та ліганду доведена відсутність у складі нової сполуки вільних COOH груп, про що свідчить зникнення смуги $\nu(\text{COOH})$ в ІЧ-спектрі комплексу. Спостерігається також суттєвий зсув смуг $\nu(\text{C-N})$ (в середньому на 45 см^{-1}) та $\nu(\text{CH})$ (на 5 см^{-1}), тобто протонізовані в ліганді атоми

Нітрогену в комплексі утворюють координаційні зв'язки з металами, що підтверджується наявністю смуг $\nu(\text{Ge-N})$ та $\nu(\text{Tm-N})$. Присутність в спектрі синтезованої сполуки двох пар смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ і $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ карбоксилатних іонів свідчить про координацію останніх до металів, як і смуги валентних коливань зв'язків Ge-O та Tm-O. В ІЧ спектрі комплексу також відзначено смуги $\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O-Tm})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Ge-O-Tm})$, $\delta(\text{OH}_{\text{міст}})$ та $\delta(\text{Ge-OH})$, які вказують на містковий характер депротонованої гідроксо-групи ліганду та гідроксильної групи, а також гідролізовану форму германію у складі сполуки.

При термічному розкладанні комплексу в інтервалі температур 90-150 °C в результаті ендотермічного ефекту (130 °C↓) видаляється у газову фазу дві молекули кристалізаційної води ($\Delta m_{\text{пр}} = 5.30\%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 5.27\%$). В подальшому, при 150-220 °C (190 °C↓) спостерігається другий ендоефект з видаленням ще трьох молекул води, які, судячи з температури процесу, є координованими. Окисна термодеструкція сполуки в інтервалі 220-800 °C супроводжується трьома екзоефектами, продуктами глибокого термічного розпаду при 1000 °C є GeO_2 та Tm_2O_3 (маса залишку $m_{\text{пр}} = 43.70\%$, $m_{\text{теор}} = 43.58\%$), що узгоджується з літературними даними щодо раніше досліджених сполук такого типу [7-9].

За даними рентгеноструктурного аналізу сполука $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdt})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являє собою кристалогідрат. В біядерному комплексі $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdt})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3]$ атоми металів Ge та Tm зв'язані через містковий атом O5 депротонованої гідроксильної групи hpdt^{5-} та містковий атом O7 гідроксил-аніону (рис. 1).

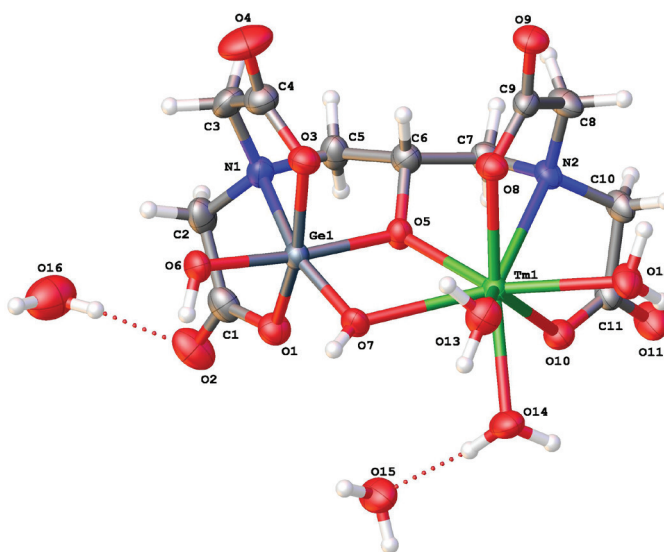


Рис. 1. Будова комплексу $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdt})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Еліпсоїди теплових коливань приведені з 50 % вірогідності.

Fig. 1. Structure of complex $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdt})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thermal ellipsoids are given with a probability of 50 %

Координаційний поліедр атому Ge1 – викривлений октаедр, який утворено трьома атомами Оксигену депротонованих карбоксильних груп (O1 та O3) та гідроксильної групи (O5), атомом N1 ліганду hpda^{5-} та атомами Оксигену двох гідроксил-аніонів. Довжини зв'язків Ge–O в координаційному поліедрі змінюються в інтервалі $1.814(3)\div 1.927(3)$ Å, довжина зв'язку Ge–N дорівнює $2.103(4)$ Å (табл. 1). Слід зазначити, що довжини зав'язків Ge–O з карбоксилатними Оксигенами значно довші, ніж з Оксигенами гідроксильної групи та гідроксил-аніонів. Це явище є типовим для комплексів германію(IV), що містять координаційне ядро $\text{Ge}[\text{O}(\text{OH})][\text{O}(\text{L})]_3[\text{N}(\text{L})]_2$ [12, 13]. Валентні кути O–Ge–O та N–Ge–O в координаційному поліедрі змінюються в межах $80.2(1)\div 101.6(1)^\circ$ (табл. 1).

Координаційний поліедр восьмикоординованого атому Tm1 утворено атомами Оксигенів двох депротонованих карбоксильних груп (атоми O8 та O10), атомом O5 депротонованої гідроксильної групи ліганду hpda^{5-} , атомом O7 місткового гідроксил-аніону, атомами O12, O13, O14 координованих молекул води та одним атомом N2 hpda^{5-} . Довжини зв'язків Tm–O в координаційному поліедрі змінюються в інтервалі $2.259(3)\div 2.415(3)$ Å, довжина зв'язку Tm–N дорівнює $2.635(4)$ Å (табл. 1).

Таблиця 1

Вибрані довжини зв'язків (Å) та валентні кути (град.)
структури $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpda})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3]$

Table 1

Selected bond lengths (Å) and bond angles ($^\circ$) for structure
 $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpda})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3]$

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Tm1—O10	2.348 (3)	Tm1—N2	2.635 (4)
Tm1—O5	2.259 (3)	Ge1—O5	1.865 (3)
Tm1—O7	2.415 (3)	Ge1—O7	1.814 (3)
Tm1—O8	2.261 (3)	Ge1—O6	1.810 (3)
Tm1—O13	2.391 (3)	Ge1—N1	2.103 (4)
Tm1—O14	2.280 (3)	Ge1—O3	1.927 (3)
Tm1—O12	2.318 (3)	Ge1—O1	1.912 (3)
Кут	Значення, град	Кут	Значення, град
O5—Ge1—N1	83.9 (1)	O6—Ge1—O7	101.6 (1)
O5—Ge1—O3	88.5 (1)	O6—Ge1—N1	94.4 (1)
O5—Ge1—O1	92.5 (1)	O6—Ge1—O3	85.1 (1)
O7—Ge1—O5	80.2 (1)	O6—Ge1—O1	93.4 (1)
O7—Ge1—O3	98.2 (1)	O3—Ge1—N1	82.1 (1)
O7—Ge1—O1	98.7 (1)	O1—Ge1—N1	81.2 (1)

В результаті координації Германієм та Тулієм атомів Нітрогену та Оксигену депротонованого ліганду hpdta^{5-} утворюються п'ятичленні металоцикли, що мають конформацію твіст або конверт (табл. 2).

Таблиця 2

Геометричні характеристики та типи конформацій металоциклів
в комплексі $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3]$

Table 2

Geometric parameters and type of conformations of metalcycles
in complex $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Металоцикл	Відхилення від площини (атом/ Δ , $\text{\AA}$)	Точність площини	Тип конформації
Ge1–O1–C1–C2–N1	Ge / 0.74	0.06	конверт
Ge1–N1–C3–C4–O3	N1 / -0.49	0.06	конверт
Ge1–N1–C5–C6–O5	C6 / 0.61	0.04	конверт
Tm1–O5–C6–C7–N2	C6 / 0.38 C7 / -0.34	0.00	твіст
Tm1–N2–C8–C9–O8	Tm1 / -0.52	0.03	конверт
Tm1–N2–C10–C11–O10	N2 / 0.72	0.03	конверт

В кристалі молекули $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3]$ зв'язані з кристалізаційними молекулами води міжмолекулярними водневими зв'язками (табл. 3), завдяки чому утворюється тривимірна сітка молекул. В цілому молекулярна та кристалічна будова сполуки $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ узгоджується з описаною раніше будовою комплексів $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]$ [9].

Таблиця 3

Геометричні характеристики водневих зв'язків в кристалі комплексу
 $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (операції симетрії ⁽ⁱ⁾ $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁽ⁱⁱ⁾ $x+1, y, z$; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; ^(iv) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ^(v) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$)

Table 3

Geometric parameters of the hydrogen bonds in crystal of complex $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (symmetry codes ⁽ⁱ⁾ $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁽ⁱⁱ⁾ $x+1, y, z$; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; ^(iv) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ^(v) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$)

D—H...A	d(H...A), $\text{\AA}$	d(D...A), $\text{\AA}$	D—H...A (град)°
O15—H15A...O11i	1.88	2.694 (5)	161
O6—H6...O9ii	2.02	2.762 (4)	150
O14—H14A...O6iii	1.93	2.792 (4)	164
O14—H14B...O15	1.82	2.685 (5)	167
O12—H12A...O11iv	1.93	2.733 (4)	149
O12—H12B...O9v	1.78	2.649 (4)	163

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Liu S.-Q., Dong C.-L., Zhao H., Zhang H., Ni J., Liu X.-Y., Zhang J.J. A one dimensional 3d–4f heterometallic chain based on Gd^{3+} nodes and tetranuclear $\{Cr_4(hdpta)_2\}$ complex ligands: synthesis, structure and magnetic properties // *J. Clust. Sci.* – 2016. – Vol. 27. – P. 883–894. <https://doi.org/10.1007/s10876-015-0958-7>
2. He F., Tong M.-L., Chen X.-M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear $Cu(II)$ – $Ln(III)$ ($Ln = La, Gd, \text{ or } Tb$) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44, N 23. – P. 8285–8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>
3. Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R. Heterobimetallic $Cu(II)$ – $Hg(II)$ polynuclear complexes containing $Hg(SCN)_4^{2-}$ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties // *Polyhedron.* – 2010. – Vol. 29, N 8. – P. 2023–2032. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.016>
4. Polyakova I.N., Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Chebanenko E.A. 1,3-Diamino-2-Hydroxypropane- N,N,N',N' -Tetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structures // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 44, N 2. – P. 155–161. <https://doi.org/10.1134/S1070328418020094>
5. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. A New Binuclear Germanium(IV) and Copper(II) Complex with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of $[(H_2O)(OH)Ge(\mu-Hpda)Cu(H_2O)] \cdot 3H_2O$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 55, N 12. – P. 1874–1881. <https://doi.org/10.1134/S0036023610120107>
6. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Churakov A.V. Tetrameric Complexes of Germanium(IV) and Cobalt(II), Nickel(II), or Zinc(II) with 1,3-Diamino-2-Propanol-Tetraacetic Acid. Crystal and Molecular Structures of $[(OH)_2Ge_2(\mu-Hpda)_2Zn_2(H_2O)_4] \cdot 12H_2O$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 57, N 12. – P. 1545–1552. <https://doi.org/10.1134/S0036023612120182>
7. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Martsinko E.E. Synthesis and Characterization of Heteronuclear Germanium(IV) and Lanthanum(III) (Chromium(III)) Complexes with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of $[Ge(OH)(\mu-Hpda)(\mu-OH)La(H_2O)_4] \cdot H_2O$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 57, N 5. – P. 658–664. <https://doi.org/10.1134/S003602361205021X>
8. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Smola S.S., Seifullina I.I., Sergienko V.S. Neodymium(III) Triaquatrihydroxo(1,3-Diamino-2-Propanoltetraacetato)germanium(IV) Hydrate $[Ge(OH)(\mu-HHpda)(\mu-OH)Nd(OH)(H_2O)_3] \cdot H_2O$: Synthesis and Crystal and Molecular Structure // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 54, N 7. – P. 1041–1048. <https://doi.org/10.1134/S0036023609070092>
9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Smola S.S., Seifullina I.I., Sergienko V.S. Synthesis and Characterization of Heteronuclear Germanium(IV) Lanthanide 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetates: Crystal and Molecular Structure of the $[Ge(OH)(\mu-Hpda)(\mu-OH)Ln(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ Complexes ($Ln = Tb, Yb$) // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 56, N 7. – P. 1034–1042. <https://doi.org/10.1134/S0036023611070187>
10. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. A.* – 2008. – Vol. 64. – P. 112. doi.org/10.1107/S0108767307043930
12. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol. 71, P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
11. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Shchur T.A., Sergienko V.S. Synthesis, properties, and crystal structure of $\{N-(2\text{-hydroxyethyl})\text{ethylenediaminetriacetato}\}$ hydroxogermanium(IV) sesquihydrate $[Ge(OH)(HHedtra)] \cdot 1.5H_2O$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 52, N 10. – P. 1519–1526. <https://doi.org/10.1134/S0036023607100087>
12. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Shchur T.A., Sergienko V.S. Diphenylguanidinium (ethylenediaminetetraacetato)hydroxogermanate hydrate $(HDphg)[Ge(OH)(Edta)] \cdot H_2O$: Synthesis, physico-chemical characterization, and crystal structure // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 52, N 12. – P. 1908–1914. <https://doi.org/10.1134/S0036023607120170>

Стаття надійшла до редакції 28.10.2020

**Е. Э. Марцинко¹, Е. А. Чебаненко¹, І. І. Сейфулліна¹, В. В. Дьяконенко²,
С. В. Шишкіна^{2,3}**

¹ Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, Одеса, 65082, Украина

² Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки 60, Харьков, 61001, Украина

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

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ГЕРМАНИЯ(IV)-ТУЛИЯ(III) С 1,3-ДИАМИНО-2-ГИДРОКСИ- ПРОПАН-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Синтезирован новый гетероядерный комплекс германия(IV)-тулия(III) с 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой (H₃hpdt). Соединение охарактеризовано методами элементарного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. По данным рентгеноструктурного анализа в комплексе [Ge(OH)(μ-hpdt)(μ-OH)Tm(H₂O)₃]·2H₂O шестикоординированный атом германия и восьмикоординированный атом тулия связаны между собой мостиковыми атомами кислорода депротонированной гидроксильной группы и гидроксил-аниона.

Ключевые слова: германий, тулий, комплексон, кристаллическая структура

**E. E. Martsinko¹, E. A. Chebanenko¹, I. I. Seifullina¹, V. V. Dyakonenko²,
S. V. Shishkina^{2,3}**

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

²SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, Nauki Ave 60, Kharkov, 61001, Ukraine

³V.N. Karazin Kharkov National University, 4 Svobody sq., Kharkov 61077, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BINUCLEAR GERMANIUM(IV)-THULIUM(III) COMPLEX WITH 1,3-DIAMINO-2-PROPANOLTETRAACETIC ACID

New heteronuclear Germanium(IV)- Thulium (III) complex with 1,3-diamino-2-propanoltetraacetic acid (H₃hpdt) was synthesized for the first time. Comparative analysis of IR-spectrum of complex and ligand proved the absence of free COOH-groups in the structure of compound – there are no ν(COOH) absorption bands in the IR-spectra of complex.

The significant shift of the ν(C-N) absorption band (about 45 cm⁻¹), ν(CH) (about 5 cm⁻¹) and presence of ν(Ge-N) and ν(Tm-N) bands evidences that protonized nitrogen atoms form coordination bonds with metals. Two pairs of ν_{as}(COO) and ν_s(COO) absorption bands of carboxylate ions together with stretching vibrations of Ge-O and Tm-O bonds confirm their coordination to metals. There are also presented ν_{as}(Ge-O-Tm), ν_s(Ge-O-Tm), δ(OH_{мет}) and δ(Ge-OH) absorption bands in the IR-spectrum of complex that indicates the bridging nature of deprotonated hydroxy and hydroxyl group of ligand and also hydrolyzed form of germanium in the structure of compound.

During thermal decomposition of the complex in the temperature range of 90-150 °C as a result of the endothermic effect, two molecules of crystallization water are removed into the gas phase. The further endoeffects at around 150-220° C are seen with the removal of three coordinated water molecules. The oxidative destruction of the complexes is accompanied by the three exoeffects in temperature range 220-800 °C. The products of final thermal destruction at 1000°C are GeO₂ and Tm₂O₃.

According to the X-Ray diffraction data of complex $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-hpda})(\mu\text{-OH})\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the six-coordinated atom of Germany and octa-coordinated atom of Thulium are bound by the bridging oxygen atom of hydroxyl group and hydroxyl-anion. The coordination polyhedron of Ge(IV) atom is a distorted octahedron formed by three O atoms of deprotonated carboxyl and hydroxyl groups, the nitrogen atom of the hpda⁵⁻ and two O atoms of two hydroxyl-anions.

The coordination polyhedron of octa-coordinated atom of Thulium is formed by of the O atoms of deprotonated carboxyl, deprotonated hydroxyl groups of the hpda⁵⁻, the bridging oxygen atom of hydroxyl-anion, three O atoms of coordinated water molecules and one N-atom of the hpda⁵⁻.

Keywords: germanium, thulium, complexon, crystal structure.

REFERENCES

1. Liu S.-Q., Dong C.-L., Zhao H. Zhang H., Ni J., Liu X.-Y., Zhang J.J. *A one dimensional 3d-4f heterometallic chain based on Gd^{3+} nodes and tetranuclear $\{\text{Cr}_4(\text{hdpa})_4\}$ complex ligands: synthesis, structure and magnetic properties*. J. Clust. Sci., 2016, vol. 27 pp. 883–894. <https://doi.org/10.1007/s10876-015-0958-7>
2. He F., Tong M.-L. Chen X.-M. *Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear $\text{Cu}(\text{II})\text{--}\text{Ln}(\text{III})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{or Tb}$) Complexes*. Inorg. Chem., 2005, vol. 44, no 23, pp. 8285–8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>
3. Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R. *Heterobimetallic $\text{Cu}(\text{II})\text{--}\text{Hg}(\text{II})$ polynuclear complexes containing $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties*. Polyhedron., 2010, vol. 29, no 8, pp. 2023–2032. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.016>
4. Polyakova I.N., Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Chebanenko E.A. *1,3-Diamino-2-Hydroxypropylane- $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -Tetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structures*. Rus. J. Inorg. Chem., 2018, vol. 44, no 2, pp. 155–161. <https://doi.org/10.1134/S1070328418020094>
5. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. *A New Binuclear Germanium(IV) and Copper(II) Complex with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpda})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 55, no 12, pp. 1874–1881. <https://doi.org/10.1134/S0036023610120107>
6. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Tetrameric Complexes of Germanium(IV) and Cobalt(II), Nickel(II), or Zinc(II) with 1,3-Diamino-2-Propanol-Tetraacetic Acid. Crystal and Molecular Structures of $[(\text{OH})_2\text{Ge}_4(\mu\text{-Hpda})_4\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 12, pp. 1545–1552. <https://doi.org/10.1134/S0036023612120182>
7. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Martsinko E.E. *Synthesis and Characterization of Heteronuclear Germanium(IV) and Lanthanum(III) (Chromium(III)) Complexes with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpda})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 5, pp. 658–664. <https://doi.org/10.1134/S003602361205021X>
8. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Smola S.S., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *Neodymium(III) Triaquatrichydroxo(1,3-Diamino-2-Propanoltetraacetato)germanium(IV) Hydrate $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-HHpda})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$: Synthesis and Crystal and Molecular Structure*. Rus. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 54, no 7, pp. 1041–1048. <https://doi.org/10.1134/S0036023609070092>
9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Smola S.S., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *Synthesis and Characterization of Heteronuclear Germanium(IV) Lanthanide 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetates: Crystal and Molecular Structure of the $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpda})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Complexes ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$)*. Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 7, pp. 1034–1042. <https://doi.org/10.1134/S0036023611070187>
10. Sheldrick G.M. *A short history of SHELX*. Acta Crystallogr. A., 2008, vol. 64, pp. 112–122. doi.org/10.1107/S0108767307043930
12. Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Cryst. C., 2015, vol. 71, pp. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
11. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Shchur T.A., Sergienko V.S. *Synthesis, properties, and crystal structure of $\{N\text{-(2-hydroxyethyl)ethylenediaminetriacetato}\}$ hydroxogermanium(IV) sesquihydrate $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HHedra})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 52, no 10, pp. 1519–1526. <https://doi.org/10.1134/S0036023607100087>
12. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Shchur T.A., Sergienko V.S. *Diphenylguanidinium (ethylenediaminetetraacetato)hydroxogermanate hydrate $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$: Synthesis, physicochemical characterization, and crystal structure*. Rus. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 52, no 12, pp. 1908–1914. <https://doi.org/10.1134/S0036023607120170>

УДК 544.[228+344.3]:546.[57+81+18]’221

О. П. Березнюк, І. Д. Алексеюк, І. І. Петрусь, О. В. Смітюх

Кафедра хімії та технологій

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна

E-mail: Petruska2409@gmail.com

СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ характеризується квазібінарними перерізами між вихідними та тернарними фазами. На квазібінарному перерізі $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ встановлено існування твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_6$ ($x=0\div0,31$) та $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ($x=0\div0,21$). Заміна атомів Р на суміш атомів $[\text{Ag}+\text{Sn}]$ в α -твердому розчині призводить до зростання параметрів ґратки, заміна атомів Sn атомами Р в β -твердому розчині супроводжується зменшенням параметрів ґратки. Зміна параметрів ґратки не є прямолінійною та характеризується позитивним відхиленням від правила Вегарда. У роботі описана кристалічна структура двох фаз $\text{Ag}_{7,31}\text{P}_{0,69}\text{Sn}_{0,31}\text{S}_6$ ($a = 10.526(1) \text{ \AA}$, ПГ (No 198) $P2_13$) та $\text{Ag}_{7,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_{0,2}\text{S}_6$ ($a = 15.205(3) \text{ \AA}$, $b = 7.527(1) \text{ \AA}$, $c = 10.663(2) \text{ \AA}$; ПГ (No 33) $Pna2_1$), які представляють собою крайні склади твердих розчинів.

Ключові слова: діаграма стану, кристалічна структура, твердий розчин, квазібінарна система.

ВСТУП

Квазіпотрійна система за участю вихідних сполук Ag_2S , SnS_2 та P_2S_5 є перспективною для дослідження. Насамперед тому, що вихідні компоненти мають досить широкий спектр властивостей. Зокрема, у халькогенідах Ag виявлено значну рухливість заряду, окрім того вони можуть виступати суперіонними речовинами. Сульфід Аргентуму – цінний матеріал для електрооптичних приладів.[1].

У квазібінарних системах – $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, – що виступають бічними для вихідної квазіпотрійної, утворюється ряд тернарних сполук: Ag_7PS_6 ($a = 10.36 \text{ \AA}$ [2], Тп.п = 539 К); Ag_3PS_4 ($Pmn2_1$, $a = 7.65$, $b = 8.68$, $c = 6.509 \text{ \AA}$) [3]; $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ($B2/b$, $a = 10.778(5)$, $b = 16.211(8)$, $c = 6.534(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 106.8(1)^\circ$ [4], Тп.п = 700 К); AgPS_3 ($C2/m$, $a = 11.238$, $b = 7.018(8)$, $c = 6.742 \text{ \AA}$, $\beta = 126.96^\circ$) [5]; Ag_8SnS_6 ($Pna2_1$, $a = 15.298(2)$, $b = 7.548(2)$, $c = 10.699(2) \text{ \AA}$ [6], Тп.п = 455 К); Ag_2SnS_3 ($B2/b$, $a = 8.03$, $b = 10.815$, $c = 5.085 \text{ \AA}$, $\beta = 108.28(1)^\circ$ [7,8]); $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ($P4_132$, $a = 10.8013 \text{ \AA}$ [9]).

Завданням дослідження є отримання складних халькогенідів на основі Ag, Р, Sn з метою пошуку перспективних матеріалів з наперед заданими властивостями.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Наважки зразків для дослідження були підготовлені з високочистих простих речовин: срібло – 99,99 мас. %, олово – 99,999 мас. %, фосфор – 99,998 мас. %, сірка – 99,997 мас. % у вакуумованих до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па кварцових ампулах. Синтез полікристалічних зразків здійснювався у печах шахтного типу СШОЛ. Сульфурмісні зразки спочатку нагрівали до температури 670 К зі швидкістю 20 К/год, за цієї температури проводився відпал протягом доби, а

потім нагрівали до максимальної температури 1170 К. Після 6 годин витримки, температуру поступово понижували (~ 10 К/год) до 420 К. При цій температурі проводили відпал зразків протягом 500 годин, після чого ампули охолоджували у режимі виключеної печі.

Рентгенівські порошкограми отримували на дифрактометрі DRON-4-13 ($CuK\alpha$ – випромінення, $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, крок зйомки 0.05° , експозиція у кожній точці 5 с) і рахували їх за допомогою пакету програм WINCSD [10].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$ за температури 420 К. На перерізі існує 10 однофазних, 17 – двофазних та 8 трифазних полів (рис. 1).

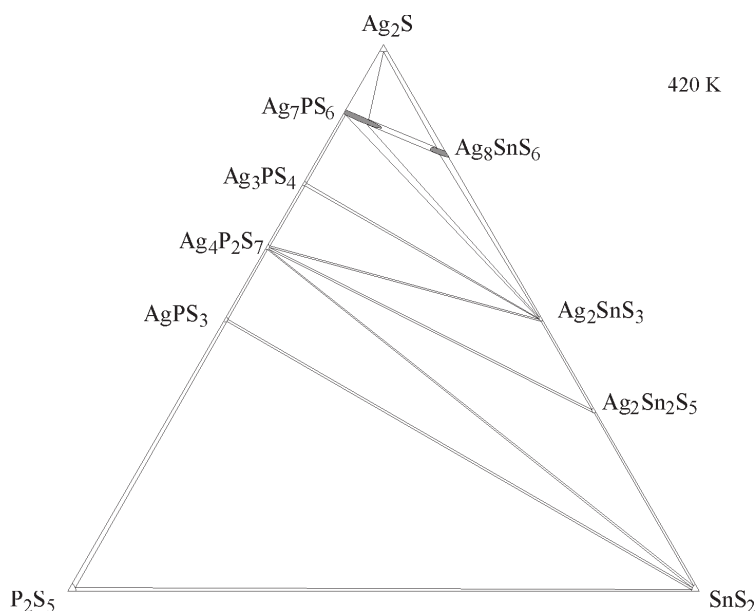


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$ за температури 420 К.

Fig. 1. The isothermal section of system $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$ at 420 K.

Окремо досліджувався переріз $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$ на предмет існування твердих розчинів на основі вихідних сполук. За результатами диференційно-термічного аналізу побудовано діаграму стану системи $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$ (рис. 2). Обидві сполуки Ag_7PS_6 і Ag_8SnS_6 володіють поліморфізмом. Перехід між модифікаціями спостерігається за температур 539 К для Ag_7PS_6 [3] і 455 К для Ag_8SnS_6 [8]. Проте необхідно зазначити, що температури фазових перетворень на діаграмі не показані.

Система $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$ належить до евтектичного типу з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів із координатами евтек-

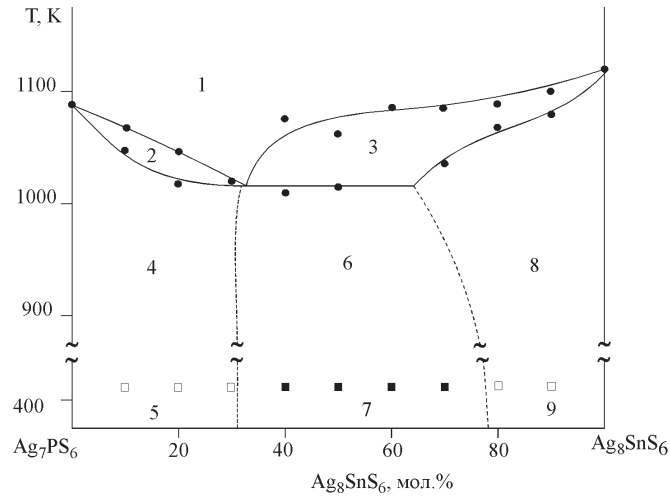


Рис. 2. Фазова діаграма стану системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$
1 – L, 2 – L + α , 3 – L + β , 4 – α , 5 – α' , 6 – $\alpha + \beta$, 7 – $\alpha' + \beta'$, 8 – β , 9 – β'

Fig. 2. The phase diagram of system $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$
1 – L, 2 – L + α , 3 – L + β , 4 – α , 5 – α' , 6 – $\alpha + \beta$, 7 – $\alpha' + \beta'$, 8 – β , 9 – β'

тичної точки 1010 K, 35 мол. % Ag_8SnS_6 . Протяжність твердого розчину $\text{Ag}_{7+x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_6$ ($x = 0,31$) на основі Ag_7PS_6 становить 31 мол. % Ag_8SnS_6 , а β -твердого розчину ($\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ($x = 0,21$)) на основі Ag_8SnS_6 – 21 мол. % Ag_8SnS_6 . Заміна атомів P на суміш атомів [Ag+Sn] в α -твердому розчині призводить до зростання параметрів ґратки. Заміна ж атомів Sn атомами P в β -твердому розчині супроводжується зменшенням параметрів ґратки. Причому характер є не прямолінійним, а описується позитивним відхиленням від правила Вегарда (рис. 3).

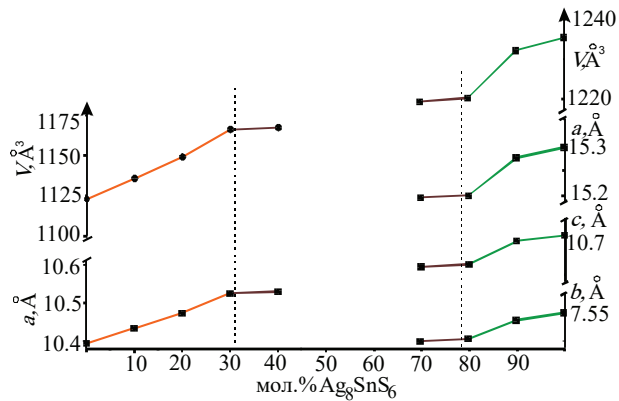


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної ґратки у твердих розчинах системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$.

Fig. 3. Variation of the cell parameters within the solid solution range in system $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$.

Також було проаналізовано структуру двох окремих складів з твердих розчинів. Кристалічна структура фази $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ вивчена методом порошку і є окремим складом твердого розчину на основі сполуки Ag_7PS_6 ($a = 10,3944 \text{ \AA}$), яка кристалізується в структурному типі Ag_7PSe_6 (ПГ $P2_13$).

Тетрарна фаза $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ утворюється шляхом заміщення атомів Р атомами Sn. У результаті отримуємо дефектну, відносно позиції атомів Р, позицію 4a, яку заселяє суміш атомів [Ag+Sn]. У табл. 1 представлено результати розрахунку кристалічної структури фази $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$. На рис. 4 представлена експериментальна, теоретична дифрактограми фази $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ та різницєва між ними.

Таблиця 1

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

Table 1

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

Параметри	$Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$
Просторова група	(No 198) $P2_13$
a (Å)	10.526(1)
Об'єм комірки (Å ³)	1166.4(4)
Кількість атомів в комірці	57.3
Густина (обрахована) (г/см ³)	4.1409(7)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1140.25
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuKα 0.154185
Дифрактометр	ДРОН-4-13
Спосіб обчислення	Повнопрофільний
Програма для обчислення	CSD
Кількість атомних позицій	10
Кількість вільних параметрів	9
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	90; 0.459
R_I	0.1060
R_p	0.3121
Фактор шкали	1.084(8)

В табл. 2 подані уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі фази $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі

Table 2

Coordinates of atoms and isotropic thermal displacement parameters in the $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$ structure

$\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$					
Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2 \text{ (nm}^2\text{)}$
Ag1	4(a)	0.3917(7)	x	x	0.9(5)
Ag2	12(b)	0.2437(7)	0.0302(4)	0.2520(7)	0.91(14)
Ag3	12(b)	0.3322(6)	0.8161(7)	0.9784(5)	0.8(2)
P*	4(a)	1.007(2)	x	x	0.7(7)
Sn*	4(a)	1.003(2)	x	x	0.6(5)
Ag4*	4(a)	1.003(2)	x	x	0.8(5)
S1	4(a)	0.529(3)	x	x	0.9(1)
S2	4(a)	0.8883(14)	x	x	0.6(5)
S3	4(a)	0.2508(15)	x	x	0.6(4)
S4	12(b)	0.1186(13)	0.8742(12)	0.1042(11)	0.9(3)

* Occupations P1 0.690* P; Sn1 0.155(1) Sn; Ag4 0.155(1) Ag

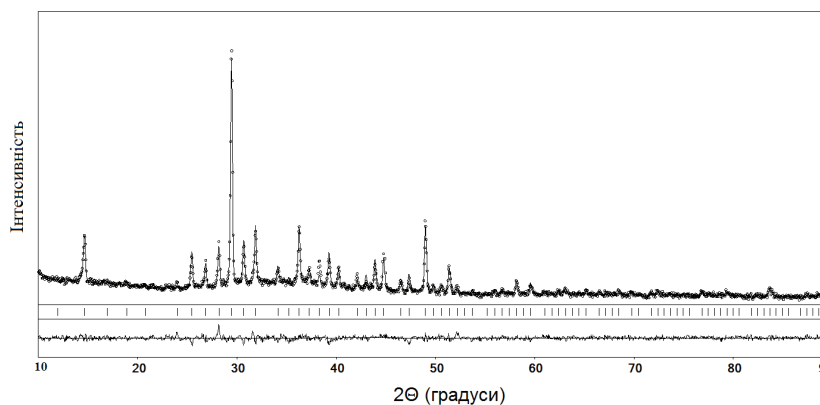


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$.

Fig. 4. Experimental and calculated diffraction patterns of the $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$ sample and their difference.

В структурі тетрарної фази $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ атоми Ag займають ПСТ $4a$ та $12b$ відповідно. Позиція $4a$ ($x = 1.007$) заселена атомами P. Коефіцієнт заповнення цієї позиції становить 0,69 частки. Суміш атомів Ag (I) та Sn(IV) частково заміщають атоми P, причому локалізуються вони в деформованій позиції $4a$. Атоми S1, S2 і S3 локалізовані в ПСТ $4a$, атоми S4 – у $12b$. Координаційне оточення катіонів наступне: Ag1 має координаційне оточення з атомів Сульфуру у формі гантелі $[S_3-Ag_1-S_1]$ (рис. 7а), Ag2 – центрований в моноедрі трикутника $[2S_4-Ag_2-S_3]$ (рис. 7б); Ag3 координований в тетраедр $[Ag_3S_1S_2S_3S_4]$ (рис. 7в), атоми $[Ag/Sn+P]$ мають тетраедричне оточення із атомів Сульфуру: $\{[Ag/Sn+P]S_2S_3S_4\}$ (рис. 7г). У відповідному положенні координат атоми катіонів утворюють умовну гексагональну площину, центровану атомами Ag1, що можна побачити на рис. 5. Елементарна комірка фази $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ представлена на рис. 6. Атоми Сульфуру утворюють між собою ікосаедр в тетрарній фазі $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$.

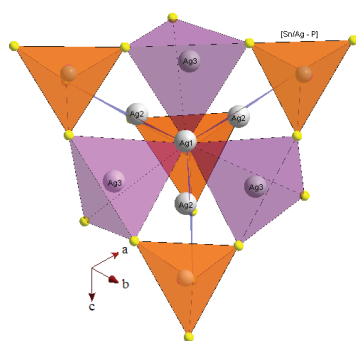


Рис. 5. Укладка багатогранників атомів Ag, P, Sn.

Fig. 5. Laying of coordination polyhedra of atoms Ag, P, Sn.

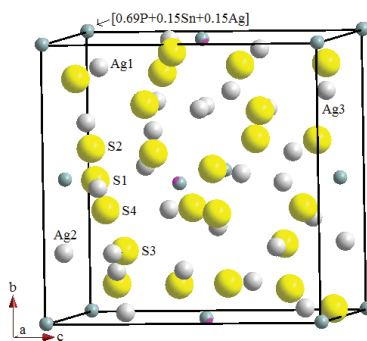


Рис. 6. Елементарна комірка кристалічної структури $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$.

Fig. 6. Unit cell in the $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ structure.

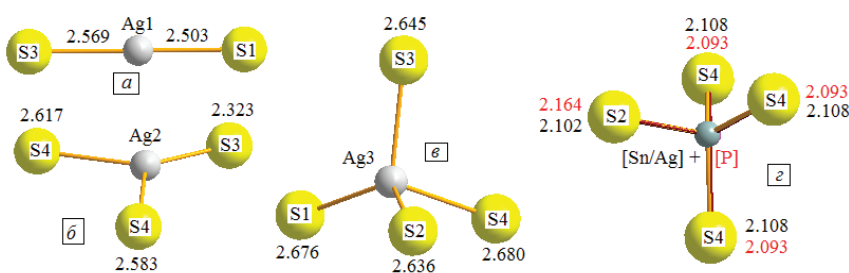


Рис. 7. Координаційне оточення атомів Ag1(a), Ag2(b), Ag3(e) $[Ag/Sn+P](z)$

Fig. 7. Coordination of atoms Ag1(a), Ag2(b), Ag3(e) $[Ag/Sn+P](z)$

Кристалічна структура фази $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ вивчена методом порошку і є окремим складом твердого розчину на основі сполуки Ag_8SnS_6 (ПГ $Pna2_1$; $a = 15,298(2)$ Å; $b = 7,548(2)$ Å; $c = 10,699(2)$ Å). Тетрарна фаза $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ утворюється шляхом заміщення атомів Sn атомами P. У результаті отримуємо ПСТ 4a, в якій локалізована суміш атомів $[0.8\text{Sn}+0.2\text{P}]$. У табл. 3 представлено результати розрахунку кристалічної структури фази $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$.

Таблиця 3

Результати розрахунку кристалічної структури
окремого складу твердого розчину

Table 3

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

Параметри	$\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$
Просторова група	(No 33) $Pna2_1$
a (Å)	15.205(3)
b (Å)	7.527(1)
c (Å)	10.663(2)
Об'єм комірки (Å ³)	1220.3(6)
Кількість атомів в комірі	59.3
Густина (обрахована) (г/см ³)	6.189(3)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1229.51
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuKα 0.154185
Дифрактометр	ДРОН-4-13
Спосіб обчислення	Повнопрофільний
Програма для обчислення	CSD
Кількість атомних позицій	16
Кількість вільних параметрів	9
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	90; 0.459
R_I	0.0692
R_p	0.1964
Фактор шкали	1.234(8)

На рис. 9 представлено експериментальний, теоретичний профілі дифрактограм та різницею між ними для фази $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$. В табл. 4 подані уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі фази $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$.

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри теплового коливання
атомів у структурі

Table 4

Coordinates of atoms and isotropic thermal displacement parameters
in the $Ag_{7.8}P_{0.8}Sn_{0.2}S_6$ structure

$Ag_{7.8}P_{0.8}Sn_{0.2}S_6$					
Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \cdot 10^2$ (нм ²)
Ag1	4(a)	0.1229(5)	0.2145(11)	0.3832(11)	1.2(2)
Ag2	4(a)	0.0570(5)	0.2270(11)	0.8293(10)	1.1(2)
Ag3	4(a)	0.4328(7)	0.0556(12)	0.0228(9)	1.1(2)
Ag4	4(a)	0.2779(6)	0.5015(13)	0.0819(9)	1.0(2)
Ag5	4(a)	0.4166(6)	0.0818(12)	0.6982(10)	1.1(2)
Ag6	4(a)	0.2771(6)	0.3788(12)	0.6837(10)	1.0(2)
Ag7	4(a)	0.0181(6)	0.0078(15)	0.5954(10)	1.1(2)
Ag8	4(a)	0.2550(8)	0.1445(15)	0.9100(12)	1.0(3)
Sn	4(a)	0.3758(6)	0.2368(13)	0.3597(14)	0.7(2)
P	4(a)	0.375(6)	0.250(14)	0.371(15)	0.8(3)
S1	4(a)	0.118(2)	0.483(4)	0.970(3)	0.1(8)
S2	4(a)	-0.000(3)	0.233(5)	0.215(3)	0.7(7)
S3	4(a)	0.371(2)	0.479(4)	0.479(3)	1.1(8)
S4	4(a)	0.252(3)	0.236(3)	0.219(3)	0.7(7)
S5	4(a)	0.388(2)	0.314(3)	0.873(4)	0.7(7)
S6	4(a)	0.117(2)	0.277(4)	0.610(4)	0.6(6)

* Occupations Ag8 0.81(1) Ag; Sn1 0.81(8) Sn; P1 0.19 (7) P

В структурі тетравної фази $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$ всі атоми займають ПСТ $4a$ відповідно. Позиція $4a$ ($x = 0.375$) заселена сумішню атомів $[0.19P + 0.81Sn]$. Коефіцієнт заповнення позиції $4a$ ($x = 2550$) становить 0,81 частки. Координаційне оточення катіонів наступне: Ag1 має координаційне оточення з чотирьох атомів Сульфуру $[Ag_1S_2S_4S_5S_6]$ (рис. 12a), Ag2 – центрований в тетраедрі $[Ag_2S_1S_3S_5S_6]$ (рис. 12б); Ag3 координований в тетраедр $[Ag_3S_1S_2S_5S_6]$ (рис. 12в), Ag4 – в моноедрі $[Ag_4S_1S_4S_6]$ (рис. 12г), Ag5 – в моноедрі $[Ag_5S_1S_2S_5]$ (рис. 12д), Ag6 має тетраедричне оточення з атомів Сульфуру $[Ag_6S_3S_4S_5S_6]$ (рис. 12ж), Ag7 скоординований в центрі моноедра $[Ag_7S_3S_3S_6]$ (рис. 12з), Ag8 координується з атомами Сульфуру у формі гантелі $[S_3-Ag_8-S_5]$ (рис. 12е). Атоми $[Sn+P]$ мають тетраедричне оточення із атомів Сульфуру $\{[Sn+P]S_1S_2S_3S_4\}$ (рис. 12і). У площині ac укладка

багатогранників атомів катіонів описується шарами, ще чергуються пустотами (рис. 10). Укладку катіонних багатогранників в 3D-моделі зображено на рис. 8. Елементарна комірка фази $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ представлена на рис. 11.

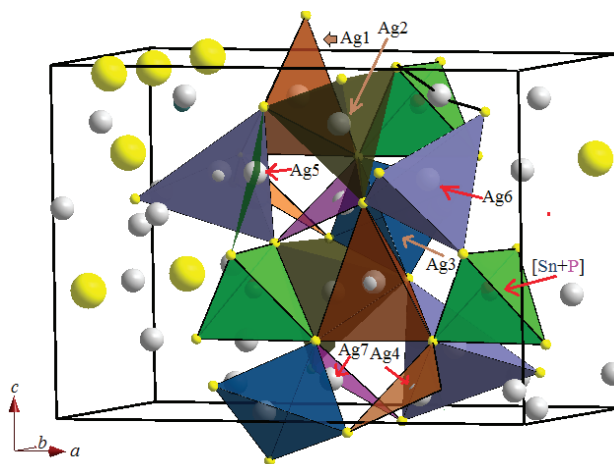


Рис. 8. Укладку катіонних багатогранників в 3D-моделі в елементарній комірни.

Fig. 8. Laying cationic polyhedrons in 3D models in the unit cell.

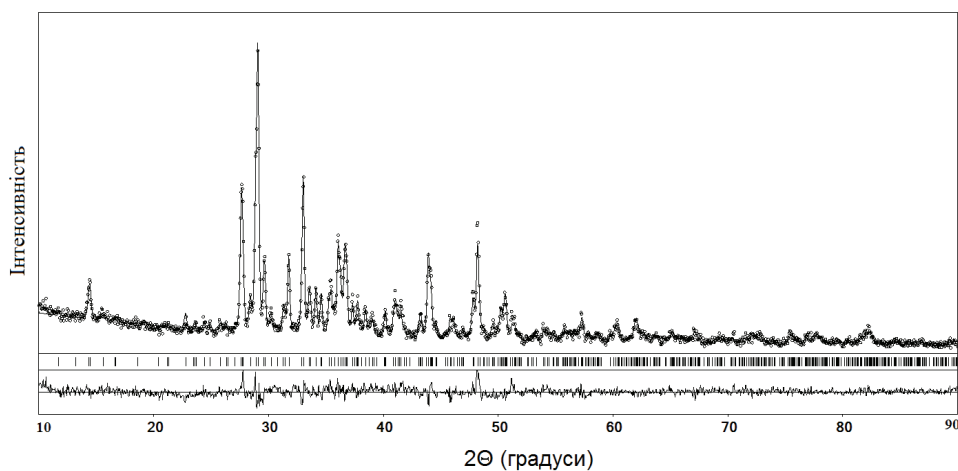


Рис. 9. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$.

Fig. 9. Experimental and calculated diffraction patterns of the $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$ sample and their difference.

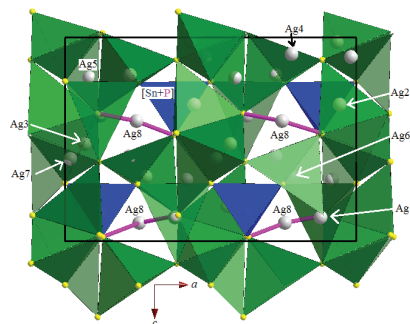


Рис. 10. Укладка катіонних багатогранників у площині ac .

Fig. 10. Laying cationic polyhedrons in the plane ac .

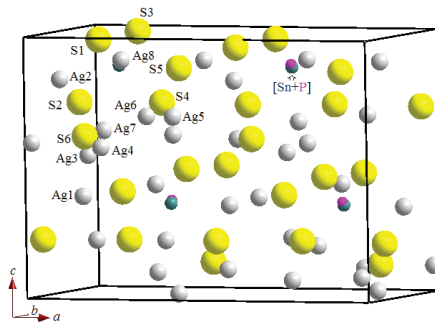


Рис. 11. Елементарна комірка кристалічної структури $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$.

Fig. 11. Unit cell in the $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$ structure

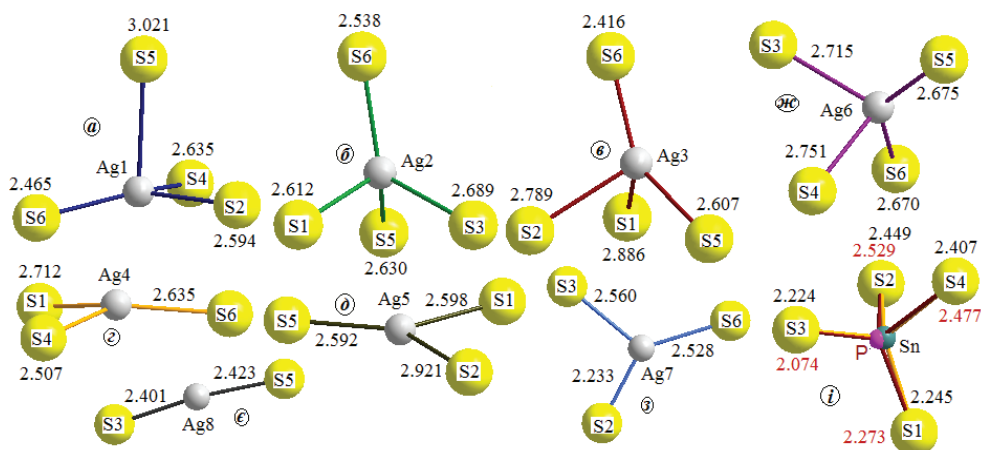


Рис. 12. Координаційне оточення атомів $Ag1(a)$, $Ag2(b)$, $Ag3(e)$, $Ag4(c)$, $Ag5(d)$, $Ag6(j)$, $Ag7(z)$, $Ag8(e)$, $[Sn+P](i)$

Fig. 12. Coordination of atoms $Ag1(a)$, $Ag2(b)$, $Ag3(e)$, $Ag4(c)$, $Ag5(d)$, $Ag6(j)$, $Ag7(z)$, $Ag8(e)$, $[Sn+P](i)$

ВИСНОВКИ

Використовуючи метод РФА проведено фазовий аналіз та на основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Ag_2S-SnS_2-P_2S_5$ при температурі 420 К. У системі встановлено існування твердих розчинів на перерізі $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$: $Ag_{7+x}P_{1-x}Sn_xS_6$ ($x = 0 \div 0,31$) та $Ag_{8-x}Sn_{1-x}P_xS_6$ ($x = 0 \div 0,21$). За результатами ДТА побудовано систему $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$, яка характеризується евтектичним типом

взаємодії із координатами нонваріантної евтектичної точки – 1010 К, 35 мол. % Ag_8SnS_6 . Заміна атома з меншим радіусом на більший спричиняє збільшення параметрів ґратки. Окремо вивчено кристалічну структуру двох окремих складів твердих розчинів: $\text{Ag}_{7,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_{0,2}\text{S}_6$ (ПГ $\text{Pna}2_1$, $a = 15,205(3)$ Å, $b = 7,527(1)$ Å, $c = 10,663(2)$ Å) та $\text{Ag}_{7,31}\text{P}_{0,69}\text{Sn}_{0,31}\text{S}_6$ (ПГ $\text{P}2_13$, $a = 10,526(1)$ Å). У подальшій роботі планується дослідження цих матеріалів на предмет фізичних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шлана Ю.Ю., Мазурець І.І., Олексюк І.Д. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{P}_2\text{S}_5$ за 500 К // Актуальні питання сучасної науки. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції (м. Одеса, 25-26 квітня 2014 року). – Херсон : Видавничий дім «Гельветика». – 2014. – 128 с. ISBN 978-617-7041-63-0
2. Toffoli P., Khodadad P. Chimie Minerale.-Sur les composés Ag_7PSe_6 // C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C. – 1978. – P. 349-351.
3. Andrae H. Blachnik R. Metal sulphide – tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams // J. Alloys Comp. – 1992. – Vol. 189 – P. 209-215. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90709-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90709-1)
4. Par Patrick Toffoli, Parviz Khodadat et Noël Rodier. Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$ // Acta Cryst. – 1977. – N B.33. – P. 1492-1494. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006360>
5. Toffoli P., Khodadad P., Rodies N. Structure Cristalline de l' Hexathioclimetaphosphate d' Argent, $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Acta Cryst. B. – 1978. – Vol. 34. – P. 3561-3564.
6. Huseynov G.M. Preparation of Ag_8SnS_6 compound indimethylformamide medium // Bulletin of Tomsk St. Univ. – 2016. – P. 29-33.
7. Belandria E., Avila R., Fernández B.J. Synthesis and characterization of the ternary compound Ag_2SnS_3 // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, N S1. – P. 132-133. <https://doi.org/10.7567/jjaps.39s1.132>
8. Кохан О.П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$) і властивості сполук: автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01. // М-во освіти і науки України, Ужгородський національний університет. Ужгород. – 1996. – 21 с.
9. Amiel O., Frankel D.C., Wada H. Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors $\text{Ag}_4\text{Zr}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_{3,8}\text{Sn}_3\text{S}_8$ // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 116. – P. 409-421. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1234>
10. Aksel'rud L., Grin' Yu.N. 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 04.09.2020

О. П. Березнюк, І. Д. Олексюк, І. І. Петрусь, А. В. Смітюх

Кафедра хімії і технологій

Восточноєвропейский национальный университет имени Леси Украинки,

пр. Воли 13, 43025 г. Луцк, Украина

E-mail: Petruska2409@gmail.com

СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

Квазитройная система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ характеризуется квазибинарными сечениями между исходными и тернарными фазами. На квазибинарном сечении $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ установлено существование твердых растворов $\text{Ag}_{7+x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_6$ ($x = 0 \div 0,31$) и $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_x\text{P}_x\text{S}_6$ ($x = 0 \div 0,21$). Замена атомов Р атомами смеси $[\text{Ag}+\text{Sn}]$ в α -твердом растворе обозначается увеличением параметров кристаллической решетки. Замена атомов Sn атомами Р в β -твердом растворе приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки. Причем характер не является прямолинейным, а описывается положительным

отклонением от правила Вегарда. В работе описана кристаллическая структура двух фаз $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ ($a = 10.526(1)$ Å, ПГ (No 198) $P2_13$) и $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$ ($a = 15.205(3)$ Å, $b = 7.527(1)$ Å, $c = 10.663(2)$ Å; ПГ (No 33) $Pna2_1$), которые представляют собой крайние составы твердых растворов.

Ключевые слова: диаграмма состояния, кристаллическая структура, твердый раствор, квазибинарная система.

O. P. Berezniuk, I. D. Olekseuk, I. I. Petrus', O. V. Smitiukh,

Department of Chemistry and Technologies

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

E-mail: Petruska2409@gmail.com

SYSTEM $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$

The quasiternary system $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$ is characterized by quasi-binary sections between the binary and ternary phases. The existence of solid solutions $Ag_{7+x}P_{1-x}Sn_xS_6$ ($x = 0 \div 0.31$) and $Ag_{8-x}Sn_{1-x}P_xS_6$ ($x = 0 \div 0.21$) was established on the quasi-binary section $Ag_4PS_6 - Ag_8SnS_6$. Replacement of P atoms by a mixture of [Ag + Sn] atoms in α -solid solution leads to an increase in the lattice parameters. The replacement of Sn atoms by P atoms in the β -solid solution is accompanied by a decrease in the lattice parameters. Moreover, the character is not linear, but is described by a positive deviation from Vegard's rule. The crystal structure of two phases $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ ($a = 10.526(1)$ Å, SG (No 198) $P2_13$) and $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$ ($a = 15.205(3)$ Å, $b = 7.527(1)$ Å, $c = 10.663(2)$ Å; SG (No 33) $Pna2_1$) which are the final compositions of solid solutions.

The tetra phase $Ag_{7.31}P_{0.69}Sn_{0.31}S_6$ is formed by replacing P atoms with Sn atoms. As a result, we obtain a defective, relative to the position of the atoms P, position 4a, which is inhabited by a mixture of atoms [Ag + Sn]. The coordination environment of cations is represented by tetrahedra, monohedra and dumbbells: Ag1 has a coordinating environment of sulfur atoms in the form of a dumbbell [S₃-Ag₁-S₁], Ag2 is centered in the monohedron of the triangle [2S₄-Ag₂-S₁]; Ag3 is coordinated into a tetrahedron [Ag₃S₂S₃S₄], the atoms [Ag / Sn + P] have a tetrahedral environment of sulfur atoms: {[Ag/Sn+P]S₂3S₄}. The tetra phase $Ag_{7.8}Sn_{0.8}P_{0.2}S_6$ is formed by replacing Sn atoms with P atoms. As a result, we obtain position 4a, in which a mixture of atoms [0.8Sn + 0.2P] is localized. The coordination environment of cations is represented by tetrahedra, monohedra and dumbbells: Ag1 has a coordination environment of four sulfur atoms [Ag₁S₂S₄S₆], Ag2 is centered in a tetrahedron [Ag₂S₃S₃S₆]; Ag3 is coordinated in a tetrahedron [Ag₃S₁S₂S₃S₆], Ag4 – in a monohedron [Ag₄S₁S₄S₆], Ag5 – in a monohedron [Ag₅S₁S₂S₅], Ag6 has a tetrahedral environment of sulfur atoms [Ag₆S₃S₄S₅S₆], Ag7 is coordinated in the center of the monohedron [Ag₇S₃S₃S₆], Ag8 forms a dumbbell shape with Sulfur atoms [S₃-Ag₈-S₅]. [Sn + P] atoms have a tetrahedral environment of Sulfur atoms {[Sn+P]S₁S₂S₃S₄}.

Key words: phase diagram, crystal structure, solid solution, quasi-binary system.

REFERENCES

1. Shlapa Iu.Iu., Mazurets I.I., Olekseiuk I.D. *Fazovi rivnovahy v systemi $Ag_2S - ZnS - P_2S_5$ za 500 K*. Aktualni pytannia suchasnoi nauky. Materialy mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (m. Odesa, 25-26 kvitnia 2014 roku). Kherson, Vydavnychiy dim «Helvetyka», 2014, p. 128. (in Ukrainian)
2. Toffoli P., Khodadat P. *Chimie Minerale.-Sur les composes Ag_7PSe_6* . C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1978, pp. 349-351.
3. Andrae H. Blachnik R. *Metal sulphide – tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams* // J. Alloys Comp., 1992, vol. 189, pp. 209-215. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90709-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90709-1)
4. Par Patrick Toffoli, Parviz Khodadat et Noël Rodier. *Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent, $Ag_4P_2S_7$* . Acta Cryst. 1977, no B.33, pp. 1492-1494. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006360>
5. Toffoli P., Khodadat P., Rodies N. *Structure Cristalline de l' Hexathioclimetaphosphate d' Argent, $Ag_2P_2S_6$* . Acta Cryst. B., 1978, vol. 34, pp. P. 3561-3564.
6. Huseynov G.M. *Preparation of Ag_8SnS_6 compound indimethylformamide medium* // Bulletin of Tomsk St. Univ., 2016, pp. 29-33.
7. Belandria E., Avila R., Fernández B. J. *Synthesis and characterization of the eernary compound Ag_2SnS_3* . Jpn. J. Appl. Phys., 2000, vol. 39, no S1, pp. 132-133. <https://doi.org/10.7567/jjaps.39s1.132>
8. Kokhan O.P. *Vzaimodiia v systemakh $Ag_2X-B^{IV}X_2$ ($B^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$) i vlastyvosti spoluk*: avtoref. dys... kand. khim. nauk: 02.00.01. M-vo osvity i nauky Ukrainy, Uzhhorodskyi natsionalnyi universytet. Uzhhorod, 1996, p. 21. (in Ukrainian)
9. Amiel O., Frankel D.C., Wada H.. *Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors $Ag_4Zr_3S_8$ and $Ag_{3.8}Sn_3S_8$* . J. Solid State Chem., 1995, vol. 116, pp. 409-421. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1234>
10. 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 543.544.5.068.7:615.07: 543.426

А. В. Егорова¹, Ю. В. Скрипинец¹, И. И. Леоненко¹, И. В. Умецкая²,
О. Д. Войтюк²

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

²ОДО «ИНТЕРХИМ», Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ФАВИПИРАВИРА НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ВЭЖХ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Определение активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) в смывах с поверхности фармооборудования необходимо для предотвращения перекрестного загрязнения следующей партии продукции.

Разработаны высокочувствительные методики хроматографического (ВЭЖХ), люминесцентного (Люм) и спектрофотометрического (СФ) определения следовых количеств противовирусного препарата фавипиравира (ФАВ) в смывах при очистке фармацевтического оборудования. Предложенные методики валидированы по следующим показателям: специфичность, линейность, точность, предел обнаружения и предел количественного определения. Градуировочные графики представлены в интервалах концентраций 0,02–2,0 мкг/мл (ВЭЖХ), 0,3–3,5 мкг/мл (Люм) и 1,0–20,0 мкг/мл (СФ), пределы обнаружения равны 0,023 мкг/мл, 0,12 мкг/мл и 0,12 мкг/мл, соответственно. Степень извлечения фавипиравира с аппликаторов и поверхностей фармооборудования составляет более 85 %.

Люминесцентная и СФ методики по сравнению с ВЭЖХ обладают рядом преимуществ: меньшая трудоемкость, экспрессность и меньший расход реагентов, в то время как ВЭЖХ-методика обладает большей чувствительностью.

Разработанные методики могут быть рекомендованы для определения остаточных количеств фавипиравира при контроле качества очистки фармооборудования.

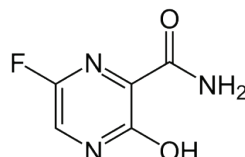
Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, спектрофотометрия, люминесценция, очистка фармацевтического оборудования, фавипиравир.

Для предотвращения контаминации последующего препарата предыдущим на фармацевтическом предприятии необходимо проведение эффективной очистки оборудования и создание высокочувствительных методик определения остаточных количеств препаратов [1, 2]. К таким методам относятся высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), люминесценция и УФ-спектроскопия.

На основании установленных критериев приемлемости чистоты [3,4] разрабатывают методики аналитического контроля очистки оборудования и проводят их валидацию.

Новый коронавирус SARS-CoV-2 появился в декабре 2019 года в Ухане, Китай. Поскольку масштабы продолжающейся вспышки COVID-19 достигли масштабов пандемии, существует значительный интерес к перепрофилированию существующих противовирусных агентов для использования против COVID-19 [5]. Фавипиравир (FAV) – пероральный противовирусный препарат, одобренный для лечения гриппа в Японии. Этот препарат представляет собой аналог пуринового

нуклеозида, который действует как конкурентный ингибитор РНК-полимеразы, необходимой для репликации вируса [6]. Производство субстанции фавипиравира и лекарственных форм, содержащих данный АФИ, является актуальной задачей. Поэтому нужны методики, контролирующие его отмывку на производстве.



3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксаимид (фавипиравир, ФАВ)

Для определения ФАВ в фармацевтических препаратах используют ВЭЖХ [7, 8]. Эти методики обладают недостаточной чувствительностью для определения остаточных количеств ФАВ при контроле очистки фармоборудования.

Целью данной статьи была разработка и валидация простых и селективных методик определения остаточных количеств фавипиравира (ФАВ) в смывах с поверхностей фармоборудования. В работе использовали методы ВЭЖХ, спектрофотометрию (СФ) и люминесценцию.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления подвижных фаз, растворов сравнения исследуемого АФИ и смывов применяли метанол (MERCK), ацетонитрил (Sigma-Aldrich), воду для хроматографии и бидистиллированную воду.

В качестве рабочего стандартного образца (РСО) использовали фармацевтическую субстанцию фавипиравира, соответствующую требованиям Европейской фармакопеи (Cangzhou Wisdom Pharma Co., Ltd, Китай).

Стандартный раствор ФАВ (2000 мкг/мл) готовили растворением его точной навески в воде с перемешиванием в течение 20 мин на магнитной мешалке при температуре 60°C, раствор охлаждали, доводили объём раствора тем же растворителем до метки и перемешивали. Рабочие растворы ФАВ готовили разбавлением водой. Растворы использовали свежеприготовленными.

Смывы с поверхности фармоборудования отбирали хлопковыми аппликаторами (свабами) Alpha® Sampling Swab марки TX 715, смоченными водой.

Хроматографирование проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 2D LC System с УФ-детектором в изократическом режиме, используя колонку из нержавеющей стали размером 0,15 м х 4,6 мм, заполненную силикагелем для хроматографии октадецилсилильным типа Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ с размером частиц 5 мкм.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC «Shimadzu» (Япония), а спектры возбуждения люминесценции и люминесценции на спектрофлуориметре Cary Eclipse «Varian» (Австралия) с ксеноновой лампой 150 W. Все спектральные измерения проводили в стандартных 1-см кварцевых кюветах.

В работе использовали весы лабораторные электронные AX 124 (Sartorius, Германия), систему очистки воды arium® pro UV/UF фирмы (Sartorius, Германия) и магнитную мешалку ARE (VELP Scientifica, Италия).

Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание ФАВ в смывах (мкг/смыв) определяют по градуировочному графику.

Коэффициенты линейных зависимостей в исследуемых диапазонах содержаний соответствуют допустимым значениям [9] для методик определения веществ, концентрация которых в пробе выше предела количественного определения.

Хроматографическое определение ФАВ

Определение следовых количеств ФАВ основано на изменении площади пика фавипиравира на хроматограммах в зависимости от его концентрации.

Хроматографирование проводят при следующих условиях: подвижная фаза А: 1,15 г амония дигидрофосфата растворяют в 1000 мл воды для хроматографии, доводят pH раствора до 3,2 трифторуксусной кислотой (70 %); подвижная фаза В: метанол : ацетонитрил (50:50) (30 %); скорость подвижной фазы: 1,0 мл/мин; температура колонки: 30 °С; объем инъекции: 100,0 мкл; детектирование при длине волны: 225 нм; время хроматографирования: 6 мин.

Раствор для проверки пригодности хроматографической системы. 40,0 мг РСО фавипиравира помещают в мерную колбу вместимостью 20,0 мл, добавляют 15 мл воды для хроматографии, перемешивают на магнитной мешалке в течение 20 мин при температуре 60°C, охлаждают, доводят объем раствора до метки тем же растворителем и перемешивают (2000 мкг/мл).

1,0 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят объем раствора до метки водой для хроматографии и перемешивают (20,0 мкг/мл). Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм RC).

0,1 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят объем раствора до метки водой для хроматографии и перемешивают (0,02 мкг/мл).

Хроматографическая система считается пригодной, если соотношение сигнал/шум для пика фавипиравира из хроматограммы раствора для проверки пригодности составляет менее 2 (при расчете не учитывают системные пики с временем удерживания до 2,3 мин).

Градуировочный график

Раствор РСО фавипиравира. 40,0 мг РСО фавипиравира помещают в мерную колбу вместимостью 20,0 мл, добавляют 15 мл воды для хроматографии, перемешивают на магнитной мешалке в течение 20 мин при температуре 60°C, охлаждают, доводят объем раствора до метки тем же растворителем и перемешивают (2000 мкг/мл) (раствор А).

1,0 мл полученного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят объем раствора до метки водой для хроматографии и перемешивают (20 мкг/мл) (раствор Б). Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм RC).

В мерные колбы вместимостью 100,0 мл помещают по 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5 и 10,0 мл раствора Б РСО фавипиравира и доводят до метки подвижной фазой, получая растворы с содержанием фавипиравира 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,5 и 2,0 мкг/мл, соответственно.

Хроматографируют полученные растворы при условиях, указанных выше. По полученным результатам строят градуировочный график (рис. 1), откладывая на оси абсцисс значения концентрации ФАВ ($C_{\text{ФАВ}}$, мкг/мл), а по оси ординат – значения соответствующих площадей пиков фавипиравира ($S_{\text{ФАВ}}$), который описывается уравнением $S_{\text{ФАВ}} = 2,39311 + 234,87236 \cdot C_{\text{ФАВ}}$ ($R = 0,9998$) и линеен в интервале концентраций ФАВ 0,02–2,0 мкг/мл. Предел обнаружения (ПО) составляет:

$$\text{ПО} = 3,3 \cdot \sigma / S = 3,3 \cdot 1,64875 / 234,87236 = 0,023 \text{ мкг/мл};$$

где: σ – стандартное отклонение свободного члена;
 S – тангенс угла наклона градуировочного графика.

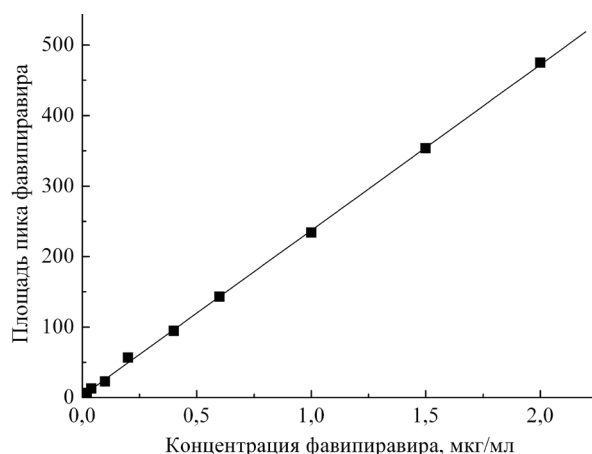


Рис. 1. Градуировочный график для определения ФАВ.

Fig. 1. Calibration curve for determination of FAV.

Специфичность метода основана на возможности избирательного разделения хроматографической зоны основного вещества (ФАВ) от других возможных зон на хроматограмме и устойчивости положения хроматографической зоны ФАВ на хроматограмме испытуемого раствора в сравнении с хроматограммой внешнего стандарта (РСО фавипиравира).

Для проверки специфичности методики были получены хроматограммы промывного раствора с чистого аппликатора (рис. 2, а) и модельных растворов РСО фавипиравира (рис. 2, б). На хроматограмме промывного раствора с чистого аппликатора отсутствуют пики, мешающие определению фавипиравира.

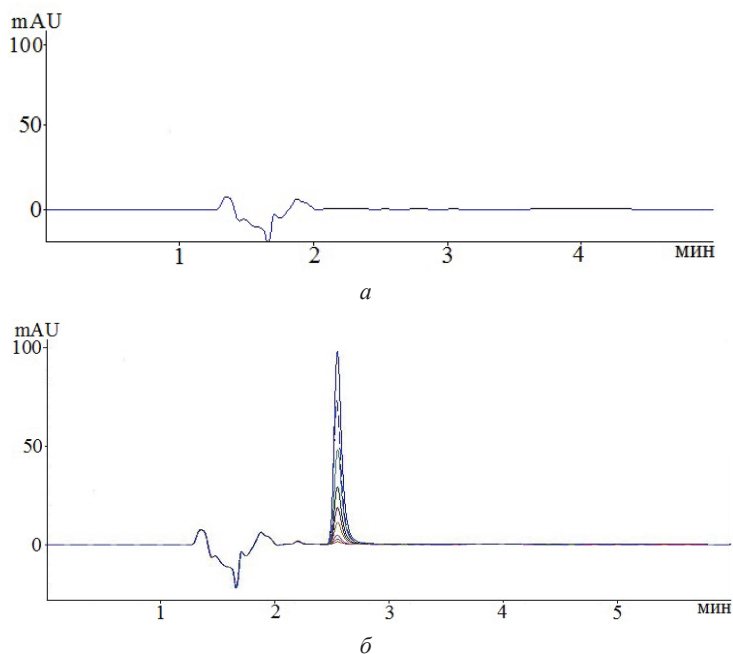


Рис. 2. Хроматограммы: промывного раствора с чистого аппликатора (а); модельных растворов РСО фавипиравира для построения градуировочного графика (б) (0,02 – 2,0 мкг/мл).

Fig. 2. Chromatograms: wash solution from a clean applicator (a); model solutions of RS favipiravir for plotting a calibration curve (b) (0,02 – 2,0 µg/ml).

Люминесцентное определение ФАВ

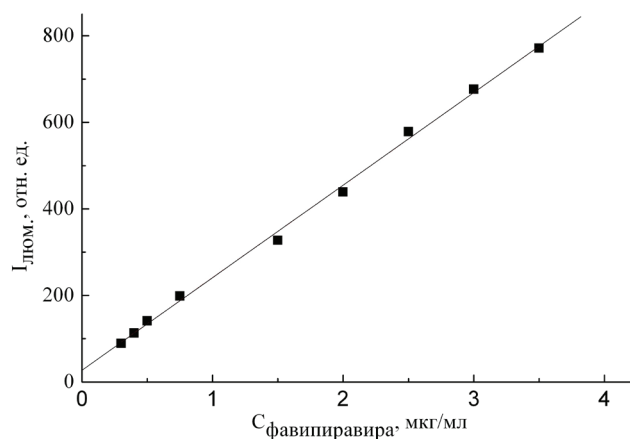
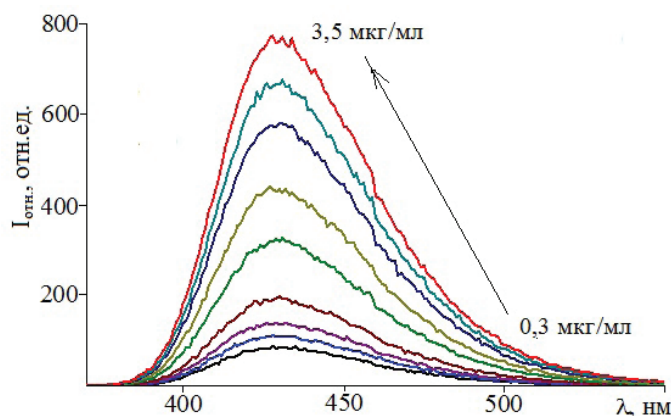
Определение следовых количеств фавипиравира основано на изменении интенсивности люминесценции его водных растворов в зависимости от концентрации ФАВ. Спектр возбуждения люминесценции ФАВ подобен спектру его поглощения ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм). Обнаружено, что с увеличением концентрации водного раствора ФАВ наблюдается увеличение его собственной люминесценции (рис. 3а).

Градуировочный график

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 10,0 мл вносят по 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 мл рабочего раствора ФАВ (10,0 мкг/мл). Растворы доводят до 10,0 мл водой. Через 5 минут измеряют $I_{\text{люм}}$ при $\lambda_{\text{эмис}} = 430$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм). По полученным данным строят градуировочный график (рис. 3б), который описывается уравнением $I_{\text{люм}} = 27,239819 + 213,809109 \cdot C_{\text{ФАВ}}$ ($R = 0.998879$) в интервале концентраций ФАВ 0,3–3,5 мкг/мл.

Предел обнаружения составляет:

$$\text{ПО} = 3,3 \cdot \sigma/S = 3,3 \cdot 7,53111/213,809109 = 0,12 \text{ мкг/мл.}$$



б

Рис. 3. Спектры собственной люминесценции ФАВ (а); градуировочный график для люминесцентного определения ФАВ (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм; щели 2.5-2.5)

Fig. 3. Spectra of intrinsic luminescence of FAV (a); calibration curve for luminescent determination of FAV (b) ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm; slits 2.5-2.5)

Спектрофотометрическое определение ФАВ

Определение следовых количеств фавипиравира основано на изменении оптической плотности фавипиравира в зависимости от его концентрации (рис. 4, а). Ультрафиолетовый спектр поглощения ФАВ в воде характеризуется наличием трех полос в области от 200 нм до 450 нм с максимумами поглощения при длинах волн 225 нм, 322 нм и 366 нм.

Градуировочный график

Для построения градуировочного графика (рис. 4, б) в ряд мерных колб объемом 100,0 мл вносили по 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 мл рабочего раствора ФАВ (200,0 мкг/мл) и 0,5; 0,75; 1,0 мл стандартного раствора ФАВ (2000,0 мкг/мл). Растворы доводили до метки водой, перемешивали и измеряли оптическую плотность (A) при $\lambda = 322$ нм. Зависимость оптической плотности от $C_{\text{ФАВ}}$ описывается уравнением $A = -0,0172 + 0,04053 C_{\text{ФАВ}}$ ($R = 0,99997$) и линейна в интервале концентраций ФАВ 1,0–20,0 мкг/мл. Предел обнаружения составляет: $\text{ПО} = 3,3 \cdot \sigma/S = 3,3 \cdot 0,00151/0,04053 = 0,12$ мкг/мл.

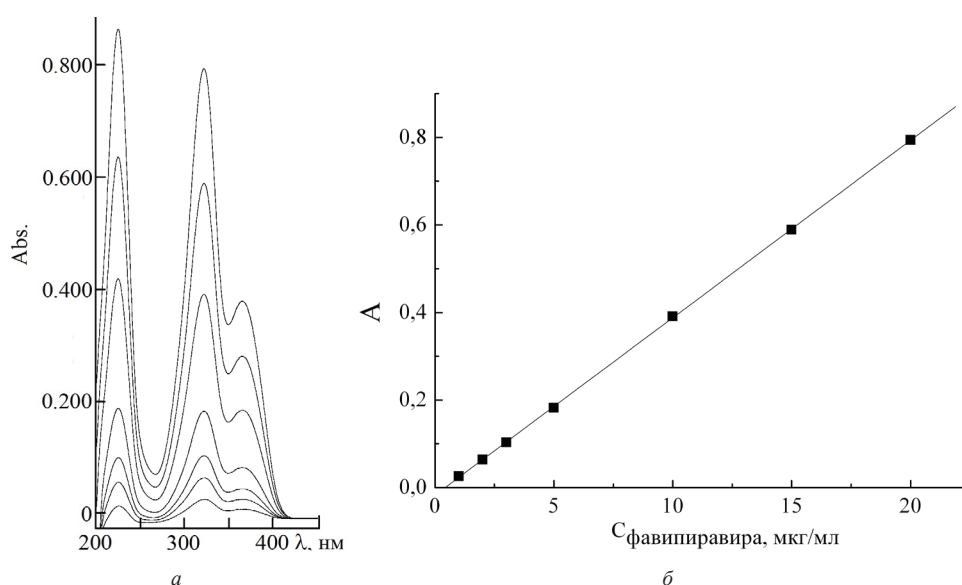


Рис. 4. Спектры поглощения растворов ФАВ различной концентрации (а) и градуировочный график для его определения (б)

Fig. 4. Absorption spectra of FAV solutions of various concentrations (a) and a calibration curve for its determination (b)

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Исследуемый раствор. Аппликатор со смывом с поверхности фармоборудования (площадь смыва – 100 см²) помещают в химический стакан вместимостью 25 мл, прибавляют 5,0 мл воды и проводят десорбцию в течение 10 мин. Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, «Sartorius», Германия).

При необходимости раствор пробы разбавляют до концентрации, лежащей в интервале линейности градуировочного графика.

Содержание ФАВ (X), в микрограммах в смыве, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot 5,$$

где: C – концентрация фавипиравира, полученная по соответствующему градуировочному графику, в мкг/мл.

5 – объем растворителя в мл, которым проводили десорбцию со сваба.

Определение степени извлечения фавипиравира

В модельных опытах в ходе валидации методики делали смывы свабом, смоченным водой для хроматографии, с поверхности (100,0 см²), на которую искусственно наносили 8,0 мкг АФИ фавипиравира (0,4 мл раствора РСО фавипиравира с концентрацией 20,0 мкг/мл фавипиравира) и высушивали, далее проводили извлечение 5,0 мл воды для хроматографии, получая растворы с содержанием 1,6 мкг/мл фавипиравира.

Далее концентрацию ФАВ определяли по условиям, указанным в соответствующих методиках (таблица).

Таблица

Степень извлечения фавипиравира с модельной поверхности

Table

Recovery of favipiravir from the model surface

№ смыва	Степень извлечения фавипиравира, %								
	ВЭЖХ			Люминесценция			СФ		
	Найдено	$X_{cp} \pm \Delta X$	S_r , %	Найдено	$X_{cp} \pm \Delta X$	S_r , %	Найдено	$X_{cp} \pm \Delta X$	S_r , %
1	85,72	90,60±5,11	4,54	87,32	92,18±4,73	4,13	92,56	91,95±4,19	3,66
2	87,44			94,58			95,42		
3	91,56			92,33			87,45		
4	96,12			96,93			89,64		
5	92,17			89,75			94,67		

Было установлено, что количественное извлечение фавипиравира в конечный раствор составляет 85,72 % – 96,93 %.

ВЫВОДЫ

Разработаны высокочувствительные методики ВЭЖХ, люминесцентного и спектрофотометрического определения фавипиравира. Предложенные методики простые, экспрессные, воспроизводимые обладают удовлетворительными метрологическими характеристиками и могут быть рекомендованы для определения остаточных количеств фавипиравира при контроле качества очистки фармоборудования. Степень извлечения фавипиравира с аппликаторов и поверхностей фармоборудования составляет более 85 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. PIC/S document PI006-2. Recommendations on Validation Master Plan, Installation und Operational Qualification. Non Sterile Process Validation, Cleaning Validation; July 2004.
2. Nassani M. Cleaning validation in the pharmaceutical industry // J. Validation Technol. – 2005. – P. 11 -14.
3. Fourman G.L., Mullen M.V. Determining cleaning validation acceptance limits for pharmaceutical manufacturing operations // Pharm. Technol. – 1993. – Vol. 17. – P. 54-60.

4. Егорова А.В., Федосенко А.А., Мальцев Г.В., Антонович В.П. Валидация методик контроля качества очистки фармацевтического оборудования // Аналитика и контроль – 2015. – Т. 19, № 4. – С. 387–395. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.002>
5. WHO. Novel coronavirus – Thailand (ex-China). Geneva: World Health Organization, Jan 14, 2020. <https://www.who.int/csr/don/14-january-2020-novel-coronavirus-thailand/en/> (accessed Jan 23, 2020)
6. Furuta Y., Gowen B.B., Takahashi K., Shiraki K., Smee D.F., Barnard D.L. Favipiravir (T-705), a novel viral RNA polymerase inhibitor. Antiviral Res. – 2013. – Vol. 100. – P. 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2013.09.015>
7. Bulduk I. HPLC-UV method for quantification of favipiravir in pharmaceutical formulations // Acta Chromatographica. – 2020. – Accepted Manuscript / <https://doi.org/10.1556/1326.2020.00828>
8. Cuiyan L., Yuanyuan Z., Lichao B., Yongjin L., Lei L. Content Determination of Favipiravir Tablets by HPLC // China Pharmacist – 2015. – Vol. 18, N 7. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-ZYSG201507057.htm
9. Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 4. – Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2020. – С. 123 -236.

Стаття надійшла до редакції 07.10.2020

**А. В. Єгорова¹, Ю. В. Скрипинець¹, І. І. Леоненко¹, І. В. Умєцька²,
О. Д. Войтюк²**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

²ТДВ «ІНТЕРХІМ», Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ФАВІПІРАВІРУ НА ПОВЕРХНЯХ ФАРМАЦЕВТИЧНОГО ОБЛАДНАННЯ МЕТОДАМИ ВЕРХ, ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Визначення активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) в змивах з поверхні фармацевтичного обладнання необхідно для запобігання перехресного забруднення наступної партії продукції. Обґрунтований вибір методик аналізу дозволить оптимізувати систему контролю якості фармацевтичного підприємства, досягти економічної ефективності використання контрольно-виміральної апаратури.

Розроблено високочутливі методики хроматографічного (ВЕРХ), люмінесцентного (Люм) і спектрофотометричного (СФ) визначення залишків противірусного препарату фавіпіравіру (ФАВ) в змивах при очищенні фармацевтичного обладнання.

Оптимізовано хроматографічні умови та умови реєстрації власної люмінесценції фавіпіравіру.

Вміст ФАВ в змивах (мкг/змив) визначають за градувальним графіком.

Запропоновані методики валідовані за наступними показниками: специфічність, лінійність, точність, межа виявлення і межа кількісного визначення. Коефіцієнти лінійних залежностей в досліджуваних концентраційних діапазонах відповідають допустимим значенням для методик визначення речовин, концентрація яких у пробі вище межі кількісного визначення.

Градувальні графіки представлені в інтервалах концентрацій 0,02-2,0 мкг/мл (ВЕРХ), 0,3-3,5 мкг/мл (Люм) і 1,0-20,0 мкг/мл (СФ), межі виявлення рівні 0,023 мкг/мл, 0,12 мкг/мл і 0,11 мкг/мл, відповідно. Ступінь вилучення фавіпіравіру з аплікаторів і поверхонь фармацевтичного обладнання становить більше 85 %.

Люмінесцентна і СФ методики в порівнянні з ВЕРХ мають ряд переваг: менша трудомісткість, експресність та менша витрата реагентів, в той час як ВЕРХ-методика має більшу чутливість.

Розроблені методики можуть бути рекомендовані для визначення залишкових кількостей фавіпіравіру при контролі якості очищення фармацевтичного обладнання.

Ключові слова: високоефективна рідинна хроматографія, спектрофотометрія, люмінесценція, очищення фармацевтичного обладнання, фавіпіравір.

**A. V. Yegorova¹, Yu. V. Scrypynets¹, I. I. Leonenko¹, I. V. Umetskaya²,
O. D. Voitiuk²**

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

²"INTERCHEM", Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

DETERMINATION OF FAVIPIRAVIR RESIDUES ON THE SURFACES OF PHARMACEUTICAL MANUFACTURING EQUIPMENT BY HPLC, LUMINESCENCE AND SPECTROPHOTOMETRY

Determination of active pharmaceutical ingredients (APIs) in washes from the surface of pharmaceutical equipment is necessary to prevent cross-contamination of the next batch of products. Обґрунтований вибір методик аналізу дозволить оптимізувати систему контролю якості фармацевтичного підприємства, досягти економічної ефективності використання контрольно-вимірювальної апаратури.

Highly sensitive methods of chromatographic (HPLC), luminescent (Lum) and spectrophotometric (SF) determination of antiviral drug favipiravir (FAV) residues in washes during cleaning of pharmaceutical equipment have been developed.

Chromatographic and luminescence recording conditions of favipiravir were optimized.

The content of FAV in the washes ($\mu\text{g}/\text{wash}$) is determined according to the calibration curve. The proposed methods are validated by the following parameters: specificity, linearity, accuracy, limit of detection and limit of quantification. The coefficients of linear dependences in the studied concentration ranges correspond to the permissible values for the methods of determination of substances whose concentration in the sample is above the limit of quantitative determination.

Calibration graphs are presented in concentration ranges 0.02-2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (HPLC), 0.3-3.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Lum) and 1.0-20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (SP), the detection limits are 0.023 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ and 0.11 $\mu\text{g}/\text{ml}$, respectively. The degree of extraction of favipiravir from applicators and surfaces of pharmaceutical equipment is more than 85 %.

Luminescent and SP techniques have a number of advantages over HPLC: less complexity, expressiveness and lower consumption of reagents, while the HPLC method has a greater sensitivity.

The developed methods can be recommended for determination of residual amounts of favipiravir at quality control of cleaning of the pharmaceutical equipment.

Keywords: high performance liquid chromatography, spectrophotometry, luminescence, cleaning of pharmaceutical equipment, favipiravir.

REFERENCES

1. PIC/S document PI006-2. Recommendations on Validation Master Plan, Installation und Operational Qualification. Non Sterile Process Validation, Cleaning Validation 6 July 2004.
2. Nassani M. *Cleaning validation in the pharmaceutical industry* J. Validation Technol., 2005, pp. 11 -14.
3. Fourman G.L., Mullen M.V. *Determining cleaning validation acceptance limits for pharmaceutical manufacturing operations* Pharm. Technol., 1993, vol. 17, pp. 54–60.
4. Egorova A.V., Fedosenko A.A., Mal'cev G.V., Antonovich V.P. *Validacija metodik kontrolja kachestva ochistki farmacevticheskogo oborudovanija* Analitika i kontrol', 2015, vol. 19, no 4, pp. 387–395. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.002> (in Russian)
5. WHO. Novel coronavirus – Thailand (ex-China). Geneva: World Health Organization, Jan 14, 2020. <https://www.who.int/csr/don/14-january-2020-novel-coronavirus-thailand/en/> (accessed Jan 23, 2020)
6. Furuta Y., Gowen B.B., Takahashi K., Shiraki K., Smee D.F., Barnard D.L. *Favipiravir (T-705), a novel viral RNA polymerase inhibitor* Antiviral Res., 2013, vol. 100, pp. 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2013.09.015>
7. Bulduk I. *HPLC-UV method for quantification of favipiravir in pharmaceutical formulations* Acta Chromatographica, 2020, Accepted Manuscript. <https://doi.org/10.1556/1326.2020.00828>
8. Cuiyan L., Yuanyuan Z., Lichao B., Yongjin L., Lei L. *Content Determination of Favipiravir Tablets by HPLC* China Pharmacist, 2015, vol. 07, pp. 28–35.
9. Derzhavna Farmakopeya Ukrainy: v 3 t. Derzhavne pidpry'emstvo «Ukrayins'kyj naukovyj farmakopejnyj centr yakosti likars'kyx zasobiv». 2-e vy'd. Dopovnennya 4. Kharkiv, Derzhavne pidpry'emstvo «Ukrayins'kyj naukovyj farmakopejnyj centr yakosti likars'kyx zasobiv», 2020, pp. 123 -236. (in Ukrainian)

УДК 541.183:544.353.21

А. А. Эннан¹, Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовский¹, Ю. С. Захаренко¹,
Н. Н. Абрамова¹, Т. В. Михайлова^{1,3}, Д. А. Барбалат²

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

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

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

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ХЕМОСОРБЦИЮ ОКСИДА СЕРЫ(IV) ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ

В статических условиях с использованием вакуумной сорбционной установки с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра исследована гидрофильность волокнистых хемосорбентов кислых газов на основе полиэфирных синтетических волокон, импрегнированных полиэтиленполиамином и содержащих в качестве модификаторов-промоторов ряд добавок, таких как глицин, йодид калия, хлорид натрия, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, карбонат натрия и карбонат калия. Показано, что введение указанных добавок приводит к резкому повышению гидрофильности образцов, что создает предпосылки для последующей более эффективной хемосорбции оксида серы (IV). В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) проанализированы изотермы сорбции паров, воды, определены величины емкости монослоя и значения теплот сорбции молекул воды в первом слое. В статических и динамических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) сухими и увлажненными образцами хемосорбентов. Установлено, что процесс хемосорбции SO₂ может происходить только при наличии «свободной» воды, образующейся после завершения формирования монослоя. Показано, что введение гидрофилизующих добавок приводит к существенному увеличению поглотительной способности по оксиду серы (IV) как в статических, так и в динамических условиях. Данные материалы могут найти применение в качестве газопоглощающих элементов для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания – облегченных газопылезащитных респираторов.

Ключевые слова: волокнистые материалы, промоторы, изотерма, пары воды, полиэтиленполиамин, оксид серы (IV)

В качестве хемосорбентов кислых или/и основных газов и паров традиционно используют ионообменные волокнистые материалы (ИВМ), в частности, для изготовления противогазовых элементов (ПГЭ) легких респираторов применялись ИВМ (аниониты или катиониты) на основе синтетических волокон производства России и Белоруссии [1, 2].

Следствием разрушения кооперативных связей при развале СССР и относительно высокой цены импортируемых ИВМ было не только торможение производства в Украине легких противогазовых и газопылезащитных респираторов – это стало также стимулом для разработки нового поколения материалов респираторного назначения – импрегнированных волокнистых хемосорбентов (ИВХС) [3, 4].

Сотрудниками Физико-химического института защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины (г. Одесса) разработаны импортозамещающие ИВХС, поглощение вредного газа которыми, в отличие от ИВМ, происходит за счет взаимодействия с реагентом, нанесенным на поверхность волокнистого носителя (**ВН**) – нетканого иглопробивного материала на основе природных (целлюлозы) и синтетических (полиамидных, полиакрилонитрильных, полиэфирных, полипропиленовых и т.д.) волокон с необходимыми соответствующими физико-механическими свойствами. Импрегнирующими реагентами, в зависимости от природы газообразных загрязнителей, выступают водные растворы различных веществ, обеспечивающих химическое связывание в результате реакций нейтрализации, окисления-восстановления и комплексообразования.

ИВХС кислых газов первоначально были получены путем импрегнирования ВН водными растворами карбоната натрия [4] либо гексаметиленetetрамина (НМТА) [5]. Впоследствии для увеличения полноты «срабатывания» материала за счет достижения равномерного распределения реагентов по поверхности волокон в водные растворы Na₂CO₃ и НМТА дополнительно вводились модифицирующие добавки – одно- и многоатомные спирты и др. [6, 7].

В дальнейшем в качестве импрегнирующего реагента был предложен полиэтиленполиамин (**РЕРА**) – азотсодержащее соединение с большой молекулярной массой, в составе макромолекулы которого имеются первичные и вторичные аминогруппы (NH₂(CH₂CH₂NH)_nH, где n=5-7), находящийся на поверхности носителя в жидком состоянии (в отличие от Na₂CO₃ и НМТА) и устойчивый к кислотнo-катализируемому гидролизу [8].

Известно [9], что для интенсификации протекания ряда химических процессов в газоочистке и гетерогенном катализе используются вещества-промоторы, добавляемые в реакционную среду либо на поверхность твердой фазы.

Так, например, сорбент для поглощения сероводорода и метилмеркаптана на основе активированного угля промотируется аммиаком, подаваемым в поток очищаемых газов, что увеличивает поглотительную способность угля [10]. Добавление незначительного количества моноэтаноламина (0,035-0,075 мас. %) от массы исходного активированного угля, импрегнированного йодидом калия, приводит к существенному увеличению его поглотительной способности при поглощении сероводорода [11].

Каталитическая активность оксида ванадия (V) при проведении реакции окисления оксида серы (IV) повышается при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов [11]. Для улучшения кинетических и защитных свойств хемосорбентов кислых газов (CO₂ и SO₂) в качестве добавок используют аминокислоты [12-14], карбонат калия [15], галогениды щелочных металлов [16] и др.

Необходимо отметить, что улучшение эксплуатационных характеристик поглотителей и катализаторов при добавлении промотора значительно превосходит тот эффект, который можно было бы получить в результате независимого действия самого промотора, при этом сам промотор может вообще не обладать поглотительной или каталитической активностью [9, 17, 18]. В случае промоторов, нанесенных на поверхность твердой фазы, различают структурообразующие и активирующие промоторы. Структурообразующие промоторы, как правило, пред-

ставляют собой инертные вещества, присутствующие в адсорбенте (катализаторе) в виде мелких частиц, препятствующих агрегации частиц активной фазы, что предотвращает уменьшение активной поверхности во время работы катализатора. Активирующие промоторы могут создавать дополнительные активные центры, воздействовать на электронную структуру активной фазы.

Целью данной работы являлось выяснение принципиальной возможности увеличения поглотительной способности ИВХС кислых газов на основе азотсодержащих органических оснований путем введения в пропиточные растворы ряда добавок.

В настоящей работе представлены результаты исследования сорбции паров воды и оксида серы (IV) нетканым материалом на основе полиэфирных синтетических волокон, импрегнированных водными растворами РЕРА (в качестве модельных хемосорбентов) и содержащих ряд добавок (в качестве промоторов-модификаторов), таких как хлорид натрия, йодид калия, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (**EDTA**), глицин (**Gly**), карбонаты натрия и калия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований в качестве ВН использовали нетканое иглопробивное полотно для фильтрации на основе лавсанового волокна (арт. 13B230 (550) Н6, ТУ У 00306644.108-2000) толщиной 4 мм и поверхностной плотностью 550 г/м². В сравнительных условиях исследовались: образцы ВН, содержащие РЕРА без добавок; образцы, содержащие РЕРА и вышеуказанные добавки; а также образцы, содержащие добавки и не содержащие РЕРА.

С учетом данных, полученных нами ранее [19, 20], пропиточные растворы готовили таким образом, чтобы молярное соотношение компонентов РЕРА (в пересчете на аминный N); NaCl и Na₂CO₃ (в перерасчете на Na); KCl и K₂CO₃ (в пересчете K) составляло N : Na (K) = 2,0 : 1,0.

Для приготовления пропиточных растворов с заданным содержанием реагентов в 80 мл дистиллированной воды растворяли необходимое количество реагентов, перемешивали до полного растворения и доводили водой до 100 мл. Полученными растворами пропитывали ВМ из расчета 4,3 мл раствора на 1,0 г носителя до полного впитывания. Образцы высушивали на воздухе при температуре 20–25 °С. Характеристики полученных образцов ИВХС и составы пропиточных растворов приведены в табл. 1.

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

В статических условиях сорбцию паров воды и оксида серы (IV) изучали в термостатированной при 298±0,2 К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [14]. Вакуумирование осуществляли до постоянной массы с помощью форвакуумного насоса. Остаточное давление (0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ–2М. Давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного манометра по показаниям катетометра КМ–6. Ошибка измерений не превышала ±2 %. Кондиционирование образцов – увлажнение до соответствующего условиям эксперимента влагосодержания – производили непосредственно в вакуумной установке до достижения

Таблица 1

**Составы пропиточных растворов и характеристики ИВХС
на их основе**

Table 1

**Compositions of impregnating solutions and characteristics of IFCS
based on them**

№	Компоненты в растворе для пропитывания	Содержание компонентов		
		в пропитывающем растворе		в ИВХС
		г/100 мл	моль/л (в пересчете на элемент)	мг/г носителя
1	РЕРА	1,07	0,250 (азот)	65
5	NaCl	0,73	0,125 (натрий)	44
2	KI	2,07	0,125 (калий)	125
3	Na ₂ CO ₃	0,66	0,125 (натрий)	40
4	K ₂ CO ₃	0,66	0,125 (калий)	52
6	EDTA	2,10	0,125 (натрий)	127
7	Gly	0,93	0,125 (азот)	56
8	РЕРА	1,07	0,250 (азот)	65
	NaCl	0,73	0,125 (натрий)	44
9	РЕРА	1,07	0,250 (азот)	65
	KI	2,07	0,125 (калий)	125
10	РЕРА	1,07	0,250 (азот)	65
	Na ₂ CO ₃	0,66	0,125 (натрий)	40
11	РЕРА	1,07	0,250 (азот)	65
	K ₂ CO ₃	0,66	0,125 (калий)	52
12	РЕРА	1,07	0,250 (азот)	65
	EDTA	2,10	0,125 (натрий)	127
13	РЕРА	1,07	0,250 (азот)	65
	Gly	0,93	0,125 (азот)	56

состояния сорбционного равновесия при заданном значении относительного давления паров воды P/P_s . В динамических условиях исследования проводили с помощью специальной газодинамической установки, описанной в [8]. Концентрацию SO_2 в газо-воздушной смеси (ГВС) определяли с помощью электрохимического газоанализатора марки 667ЭХ10.

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

$$\text{ДА} = \frac{C \cdot V \cdot \tau_{з.д.}}{m \cdot M_{\text{SO}_2}}, \quad (1)$$

где C – концентрация SO_2 , мг/м^3 ; V – объемная скорость ГВС, $\text{м}^3/\text{мин}$; m – масса исследуемого материала, г; M_{SO_2} – молярная масса оксида серы (IV), г/моль.

Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехия). Исследования микроморфологии полученных ИВХС проводили путем сканирования их поверхности для воздушно-сухих образцов, нанесенных на графитовый скотч в режиме вторичных электронов (SEI). КР спектр регистрировали на спектрометре DXR Raman Microscope «Thermo Scientific». Отнесение колебаний проведено с использованием данных [21, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции паров воды при 293К образцами ВН, содержащими РЕРА без добавок, образцами, содержащими РЕРА и вышеуказанные добавки, а также образцами, содержащими добавки и не содержащими РЕРА, приведены на рис. 1/

Приведенные изотермы относятся ко II типу по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга Е., Э. Теллера [23]. Этот тип изотерм характерен для адсорбции газов и паров непористыми твердыми телами, при этом слабое взаимодействие адсорбент-адсорбат обуславливает небольшую величину адсорбции при низких значениях относительных давлений паров воды.

Как видно из рис. 1, введение модифицирующих добавок приводит к существенному увеличению гидратации ВМ (особенно при $P/P_s > 0,8$), что, как известно, имеет определяющее значение при хемосорбции кислых газов ИВХС на основе азотсодержащих органических оснований в составе облегченных газопылезащитных респираторов [8].

Изотермы достаточно хорошо описываются с помощью известного двухпараметрического уравнения адсорбционной теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [24]:

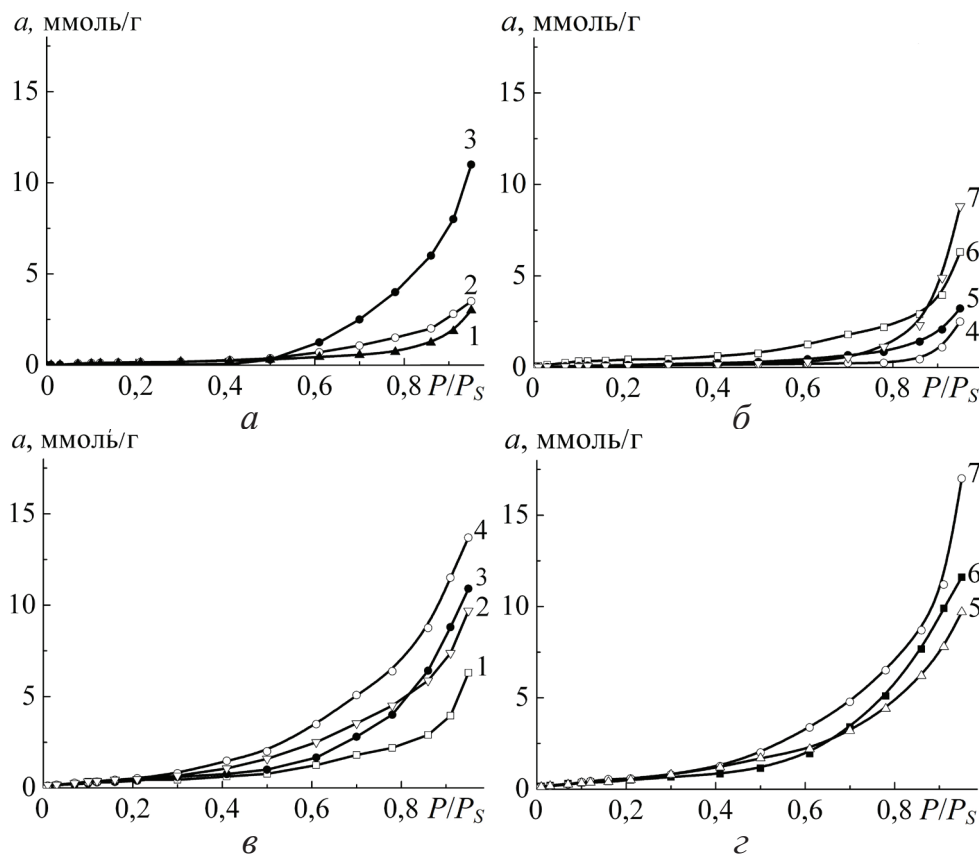


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС- Na_2CO_3 (1а), ИВХС- K_2CO_3 (2а), ИВХС- $NaCl$ (3а), ИВХС-Gly (4б), ИВХС-EDTA (5б), ИВХС-KI (6б), ИВХС-РЕРА (7б; 1в), ИВХС-РЕРА- Na_2CO_3 (2в), ИВХС-РЕРА-EDTA (3в), ИВХС-РЕРА- K_2CO_3 (4в), ИВХС-РЕРА-Gly (5г), ИВХС-РЕРА-KI (6г), ИВХС-РЕРА- $NaCl$ (7г).

Fig. 1. Water vapor sorption isotherms by samples IFCS- Na_2CO_3 (1a), IFCS- K_2CO_3 (2a), IFCS- $NaCl$ (3a), IFCS-Gly (4b), IFCS-EDTA (5b), IFCS-KI (6b), IFCS-PEPA (7b; 1v), IFCS-PEPA- Na_2CO_3 (2v), IFCS-PEPA-EDTA (3v), IFCS-PEPA- K_2CO_3 (4v), IFCS-PEPA-Gly (5g), IFCS-PEPA-KI (6g), IFCS-PEPA- $NaCl$ (7g).

$$a = \frac{a_m C P / P_s}{\left(1 - P / P_s\right) \left[1 + (C - 1) P / P_s\right]}, \quad (2)$$

где a – величина сорбции, ммоль/г; a_m – емкость условного монослоя, ммоль/г; P/P_s – относительное давление адсорбата; C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сорбата с сорбентом в первом слое сорбированных молекул.

Для образцов, содержащих добавки, в табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные, как рекомендовано [24, 25], значения теплот сорбции молекул воды (Дж/моль) в первом слое:

$$Q_1 = R \cdot T \cdot \ln C + Q_L, \quad (3)$$

где Q_1 – теплота сорбции в первом слое; Q_L – теплота конденсации воды (135,9 Дж/моль).

Исследования хемосорбции оксида серы (IV) в статических условиях показали, что сухие образцы ВМ практически не поглощают SO_2 . Значительное увеличение количества сорбированного SO_2 наблюдается после достижения значений $P/P_s > 0,5$, когда образуются менее прочно связанные поверхностные гидратные слои и появляется так называемая «свободная» вода, участвующая в процессе хемосорбции [8].

Таблица 2

Параметры уравнения БЭТ (2) для ИВХС

Table 2

BET equation (2) parameters for IFCS

	Образец						
	ИВХС-РЕРА	ИВХС-РЕРА-КІ	ИВХС-РЕРА- K_2CO_3	ИВХС-РЕРА- Na_2CO_3	ИВХС-РЕРА- $NaCl$	ИВХС-РЕРА-EDTA	ИВХС-РЕРА-Gly
a_m	0,37	0,53	0,47	0,39	0,63	0,40	0,49
C	20,7	15,6	15,9	20,3	11,9	18,1	14,7
Q_1	7517	6835	6884	7468	6177	7200	6689
a_∞^*	6,3	11,6	11,7	9,98	17,0	10,5	10,1

* a_∞ – предельная величина сорбции при $P/P_s = 0,95$

На рис. 2 приведены изотермы сорбции SO_2 при 293 К вышеуказанными образцами ИВХС увлажненными при $P/P_s = 0,9$. Форма изотерм (рис. 2) с резким подъемом на начальном участке свидетельствует о хемосорбционном механизме связывания, когда основное количество сорбата поглощается уже при небольшом давлении SO_2 .

Как известно [26], модификация поверхности волокнистых носителей приводит к резкому увеличению гидрофильности волокон (в том числе лавсановых) вследствие преимущественного вклада в процесс гидратации ионогенных групп РЕРА и нивелирования влияния физико-химических свойств материала носителя. Учитывая данные табл. 3, можно предположить, что при влажности $P/P_s = 0,90$ модификаторы, нанесенные на поверхность волокнистых носителей, находятся не в свободном виде, а в виде гидратов: ИВХС-РЕРА·1,5 nH_2O ($n = 1 \div 6$), ИВХС-0,5(KI·1,3 H_2O), ИВХС-0,25(Na_2CO_3 ·3,2 H_2O), ИВХС-0,25(K_2CO_3 ·4,0 H_2O), ИВХС-0,5($NaCl$ ·7,4 H_2O), ИВХС-0,5(EDTA·3,9 H_2O), ИВХС-0,5(Gly·0,5 H_2O).

Анализируя данные табл. 3 с учетом опубликованных ранее данных по взаимодействию оксида серы (IV) с водными растворами РЕРА [27], можно отметить следующее. ИВХС-РЕРА·1,5 nH_2O поглощает оксид серы (IV) ($p_{SO_2} = 13,3$ кПа; влажность $P/P_s = 0,90$) с образованием на поверхности волокон аммониевых гидросульфитов:

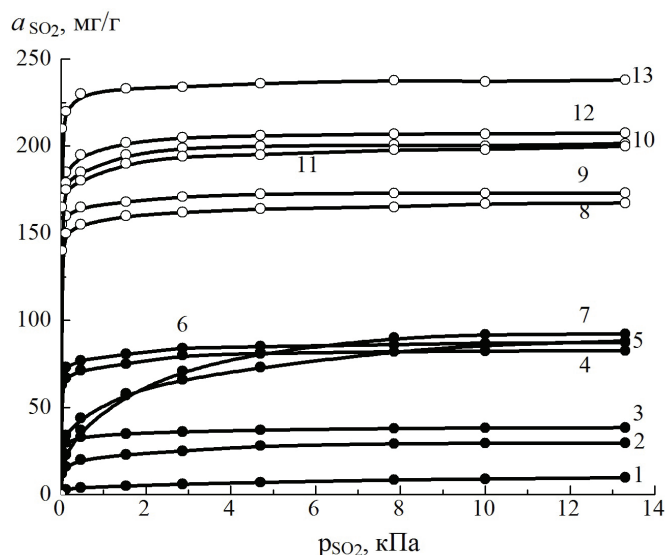
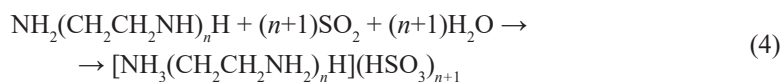
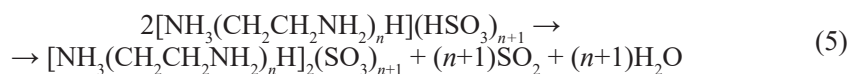


Рис. 2. Изотермы сорбции SO_2 образцами ИВХС-Gly (1), ИВХС-EDTA (2), ИВХС- Na_2CO_3 (3), ИВХС- K_2CO_3 (4), ИВХС-KI (5), ИВХС-РЕРА (6), ИВХС- NaCl (7), ИВХС-РЕРА-Gly (8), ИВХС-РЕРА-EDTA (9), ИВХС-РЕРА- NaCl (10), ИВХС-РЕРА- Na_2CO_3 (11), ИВХС-РЕРА-KI (12), ИВХС-РЕРА- K_2CO_3 (13) при $P/P_s=0,90$.

Fig. 2. SO_2 sorption isotherms by samples IFCS-Gly (1), IFCS-EDTA (2), IFCS- Na_2CO_3 (3), IFCS- K_2CO_3 (4), IFCS-KI (5), IFCS-PEPA (6), IFCS- NaCl (7), IFCS-PEPA-Gly (8), IFCS-PEPA-EDTA (9), IFCS-PEPA- NaCl (10), IFCS-PEPA- Na_2CO_3 (11), IFCS-PEPA-KI (12), IFCS-PEPA- K_2CO_3 (13) at $P/P_s=0,90$.

Степень срабатывания РЕРА по реакции (4) составляет 88,5 %. После вакуумирования указанного «сработанного» образца часть SO_2 в результате гидролиза десорбируется:



с образованием на поверхности аммониевых сульфитов ($S : N = 0,444$).

В случае с ИВХС-0,25($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$) в аналогичных условиях на поверхности волокон образуется гидросульфит натрия ($S : \text{Na} = 1,0 : 1,0$, степень срабатывания составляет ~100 %), который при вакуумировании теряет часть SO_2 . При этом $S : \text{Na} = 0,676$; 52,1 % серы и 35,2 % натрия находятся в виде гидросульфита, а остальное их количество – в виде сульфита.

Оксид серы (IV) при взаимодействии с ИВХС-0,25($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$) на поверхности волокон образует соединение с соотношением $\bar{S} : \bar{K} = 2,0 : 1,0$, что, очевидно, соответствует гидропиросульфиту калия (KHS_2O_5). В подобных усло-

Таблица 3

Результаты исследования ИВХС в статических* и динамических условиях

Table 3

Investigation results of IFCS under static* and dynamic conditions

Образец	ИВХС-РЕРА	ИВХС-NaCl	ИВХС-KI	ИВХС-Na ₂ CO ₃	ИВХС-K ₂ CO ₃	ИВХС-EDTA	ИВХС-Gly	ИВХС-РЕРА-NaCl	ИВХС-РЕРА-KI	ИВХС-РЕРА-Na ₂ CO ₃	ИВХС-РЕРА-K ₂ CO ₃	ИВХС-РЕРА-EDTA	ИВХС-РЕРА-Gly
$a_{0,90}(\text{H}_2\text{O})$, ммоль/г	2,280	5,54	1,010	1,200	1,480	1,471	0,400	6,800	8,250	5,510	8,610	6,616	3,000
$a_2(\text{SO}_2)$, ммоль/г	1,360	1,447	1,375	0,822	1,519	0,463	0,152	3,141	3,242	3,667	4,236	2,708	2,614
$a_{\text{необр}}(\text{SO}_2)$, ммоль/г	0,675	0,015	0,059	0,510	0,483	0,079	0,067	0,823	0,798	1,770	1,760	0,742	0,771
$\tau_{\text{г,д}}$, мин	60	0	0	60	65	0	0	135	110	150	206	98	90

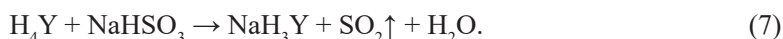
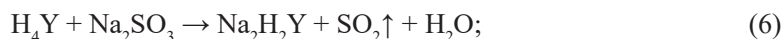
* $a_{0,90}(\text{H}_2\text{O})$ – величина сорбции H_2O в статических условиях ($P/P_s = 0,90$); $a_2(\text{SO}_2)$ – величина суммарной сорбции SO_2 ($P/P_s = 0,90$; $p_{\text{SO}_2} = 13,3$ kPa); $a_{\text{необр}}(\text{SO}_2)$ – величина “необратимой” хемосорбции SO_2 ($P/P_s = 0,90$)

* $a_{0,90}(\text{H}_2\text{O})$ – H_2O sorption rate under static conditions ($P/P_s = 0,90$); $a_2(\text{SO}_2)$ – SO_2 summary sorption rate ($P/P_s = 0,90$; $p_{\text{SO}_2} = 13,3$ kPa); $a_{\text{необр}}(\text{SO}_2)$ – SO_2 “irreversible” chemisorption rate ($P/P_s = 0,90$)

виях (при избытке SO_2 ; $p_{SO_2} = 100$ кПа) гидрокарбонат трибутилоктилфосфония также образует гидропиросульфитную соль [28]. Для доказательства вышесказанного была проделана следующая процедура. В термостатируемую ячейку (50 мл) помещали навеску карбоната калия (0,5 г) и обрабатывали подобно ИВХС-0,25 K_2CO_3 ($T = 298$ К). Вакуумировали до постоянной массы, увлажняли ($P/P_s = 0,90$). Полученный раствор насыщали газообразным оксидом серы (IV) при $p_{SO_2} = 13,3$ кПа и выдерживали в течение суток при 298 К в герметически закрытой ячейке. Полученный кристаллический продукт (I) белого цвета идентифицировали с помощью КР-спектроскопии непосредственно в ячейке без вскрытия. КР I [ν , cm^{-1}]: 1175 сл. [$\nu(S_2O_5) \equiv \nu(SO_3)$]; 1084 сл. [$\nu(S_2O_5) \equiv \nu_s(SO_2)$]; 1056 с. [$\nu(S_2O_5)$]; 966 сл. [$\nu(S_2O_5)$]; 649 ср. [$\nu(S_2O_5) \equiv \delta(O-S-O)$]; 553 сл. [$\nu(S_2O_5) \equiv \delta(SO_3)$]; 512 сл. [$\nu(S_2O_5) \equiv \delta(O-S-O)$]; 473 сл.; 462 сл. [$\nu(S_2O_5)$]; 429 ср. [$\nu(S_2O_5) \equiv \delta(S-S), \delta(O-S-S)$]; 314 сл. [$\nu(S_2O_5)$]; 240 о.с.; 213 сл.. КР спектр соединения I на 92 % совпадает с табулированным спектром $K_2S_2O_5$ и хорошо согласуется со спектром гидропиросульфита трибутилоктилфосфония [28]. В указанном спектре отсутствуют полосы поглощения, которые можно было бы отнести к колебаниям SO_2 , $SO_2 \cdot H_2O$ [21, 22], оксоанионов серы HSO_3^- и SO_3^{2-} [29], что подтверждает сказанное выше об образовании гидропиросульфита калия.

В результате гидролиза KHS_2O_5 68,2 % оксид серы (IV) десорбируется до соотношения S : K = 0,636 с образованием на поверхности гидросульфита и сульфита калия.

Насыщение ИВХС-0,5(EDTA·3,9 H_2O) оксидом серы (IV) происходит до соотношения S : Na = 0,613, при этом на поверхности волокон образуется смесь сульфита и гидросульфита натрия, а также свободная кислота (H_4Y). Несмотря на то, что сернистая ($SO_2 \cdot H_2O$; pK_a : 2,01, 7,15) и этилендиаминтетрауксусная (pK_a : 2,0, 2,7, 6,2, 10,3 [30]) кислоты приблизительно одинаковой силы, при вакуумировании системы протекают необратимые процессы:



При этом освобождается 82,87 % SO_2 . Так как $pK_2(H_4Y) > pK_1(SO_2 \cdot H_2O)$, то оставшаяся часть $NaHSO_3$ не взаимодействует с NaH_3Y , что согласуется с результатами эксперимента (табл. 3).

Насыщение ИВХС-0,5(Gly·0,5 H_2O) оксидом серы (IV) происходит до стехиометрического соотношения S : Gly = 0,203, которое при вакуумировании снижается до 0,090. Это, очевидно, связано с образованием на поверхности лавсановых волокон молекулярных комплексов состава $SO_2 \cdot 4,9Gly \cdot kH_2O$ и $SO_2 \cdot 11,1Gly \cdot mH_2O$ за счет Н-связывания и S←O=C координации, подобно [31].

Насыщение образцов ИВХС-0,5(KI·1,3 H_2O) и ИВХС-0,5(NaCl·7,4 H_2O) оксидом серы (IV) происходит до стехиометрических соотношений S : K = 1,826 (SO_2 : H_2O = 1,36 : 1,00) и S : Na = 1,922 (SO_2 : H_2O = 1,00 : 3,81), соответственно. При этом вакуумированием удастся десорбировать 92,12 и 98,07 % SO_2 , что соответствует гидролитическому разложению 1,75 $SO_2 \cdot KI \cdot 1,3H_2O$ и 1,90 $SO_2 \cdot NaCl \cdot 7,4H_2O$. «Необратимое» связывание оксида серы (IV) в виде $SO_2 \cdot 13KI \cdot 1,3H_2O$ и

$\text{SO}_2 \cdot 52\text{NaCl} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$, очевидно, обусловлено образованием ион-молекулярных комплексов $\text{O}_2\text{S} \cdots \text{I}^-$ и $\text{O}_2\text{S} \cdots \text{Cl}^-$ [32, 33] за счет $\text{S} \leftarrow \text{I}$ и $\text{S} \leftarrow \text{Cl}$ координации.

Обращает на себя внимание тот факт, что количество поглощенного оксида серы (IV) образцами ИВХС, содержащими промоторы (рис. 2), значительно превышает сумму парциальных вкладов составляющих компонентов (кроме ИВХС-РЕРА-EDTA).

Внесение добавок в состав ИВХС-РЕРА приводит к синергическому увеличению количеств обратимо (удаляемого вакуумированием) сорбированного оксида серы (IV) образцами ИВХС, изменяемому симбатно со степенью их гидратации (рис. 3) в ряду:

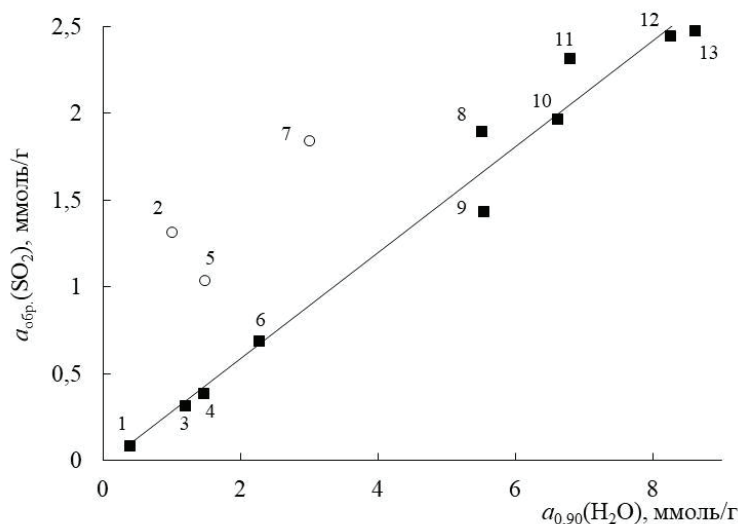
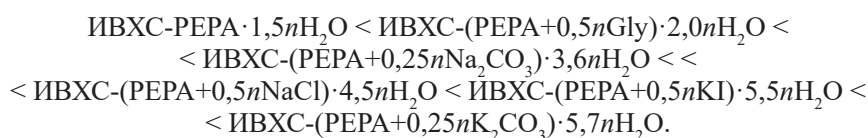


Рис. 3. Влияние гидратации образцов ИВХС на «обратимую» сорбцию SO_2 .

$P/P_s = 0,90$; $p_{\text{SO}_2} = 13,3$ кПа.

Образцы ИВХС: 1 – ИВХС-Gly; 2 – ИВХС-KI; 3 – ИВХС- Na_2CO_3 ;
4 – ИВХС-EDTA; 5 – ИВХС- K_2CO_3 ; 6 – ИВХС-РЕРА; 7 – ИВХС-РЕРА-Gly;
8 – ИВХС-РЕРА- Na_2CO_3 ; 9 – ИВХС-NaCl; 10 – ИВХС-РЕРА-EDTA;
11 – ИВХС-РЕРА-NaCl; 12 – ИВХС-РЕРА-KI; 13 – ИВХС-РЕРА- K_2CO_3 .

Fig. 3. The SO_2 «reversible» sorption dependence on the hydration of the IFCS samples at $P/P_s = 0,90$; $p_{\text{SO}_2} = 13,3$ kPa. IFCS samples: 1 – IFCS-Gly; 2 – IFCS-KI; 3 – IFCS- Na_2CO_3 ;
4 – IFCS-EDTA; 5 – IFCS- K_2CO_3 ; 6 – IFCS-PEPA; 7 – IFCS-PEPA-Gly;
8 – IFCS-PEPA- Na_2CO_3 ; 9 – IFCS-NaCl; 10 – IFCS-PEPA-EDTA;
11 – IFCS-PEPA-NaCl; 12 – IFCS-PEPA-KI; 13 – IFCS-PEPA- K_2CO_3 .

Указанная зависимость описывается уравнением:

$$a_{\text{обр.}}(SO_2) = -0,0295 + 0,3062 \cdot a_{0,90}(H_2O), \quad (8)$$

кроме ИВХС-0,5(KI·1,3H₂O), ИВХС-0,25(K₂CO₃·4,0H₂O) и ИВХС-(РЕРА+0,5nGly)·2,0nH₂O, что обусловлено следующим.

Электронномикроскопический анализ показал, что иодид калия из водного раствора осаждается на поверхности лавсановых волокон в виде единичных поликристаллических фрагментов неправильной формы; поверхность зерен имеет четкие границы; размер зерен находится в пределах 2–25 нм. Это обуславливает относительно низкое значение $a_{0,90}(H_2O)$ (табл. 3) полученного образца ИВХС-KI. При этом повышенное значение «обратимой» сорбции SO_2 (~1,3 ммоль/г) на поверхности ИВХС-0,5(KI·1,3H₂O), очевидно, обусловлено образованием ион-молекулярных комплексов $(O_2S)_n \cdots I^-$ ($n = 1 \div 4$) [32, 33].

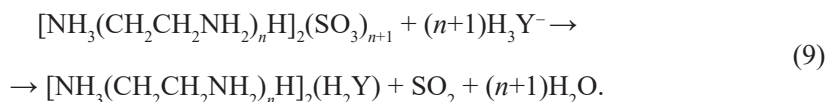
В случае ИВХС-0,25(K₂CO₃·4,0H₂O) повышенное значение $a_{\text{обр.}}(SO_2)$ вызвано, вероятно, образованием на поверхности волокон гидропиросульфитной соли, в отличие от других исследованных образцов ИВХС.

Согласно данным электронной микроскопии, РЕРА совместно с Gly на поверхности лавсановых волокон формирует тонкую пленку с некоторыми неоднородностями, что, вероятно, происходит за счет образования системы межмолекулярных водородных связей типа N-H $\cdots$ O=C. При взаимодействии ИВХС-(РЕРА+0,5nGly)·2,0nH₂O.

Добавление Gly в состав ИВХС-РЕРА приводит к существенному увеличению значений $a_{\text{н.}}(SO_2)$ и $a_{\text{обр.}}(SO_2)$ (в 1,6 и 2,1 раз от ожидаемых аддитивных величин) и лишь к незначительному $a_{\text{необр.}}(SO_2)$. Очевидно, Gly за счет разупорядочения системы водородных связей типа S-O $\cdots$ H-N в полиаммониевых сульфатах РЕРА способствует их превращению в гидросульфиты (пиросульфиты). Кроме того, возможно образование описанных выше межмолекулярных комплексов.

В остальных случаях внесение добавок (кроме EDTA) в состав ИВХС-РЕРА также способствует увеличению указанных выше величин за счет более глубокого гидролитического превращения SO_2 , с увеличением доли гидросульфитов (пиросульфитов).

Добавление EDTA в состав ИВХС-РЕРА приводит к незначительному понижению значения $a_{\text{обр.}}(SO_2)$ (на 2 %) по сравнению с аддитивной величиной. Это обусловлено протеканием конкурирующей реакции:



Результаты исследования хемосорбции SO_2 в динамическом режиме приведены в табл. 3. Добавление в пропиточные растворы на основе РЕРА вышеуказанных промоторов приводит к существенному увеличению показателей защитных характеристик ИВХС (табл. 3), причем эти значения не являются аддитивной величиной.

Согласно полученным данным (табл. 3), защитные характеристики ($\tau_{3,0}$ и ДА) исследованных образцов ИВХС коррелируют с величинами «необратимой» сорбции SO_2 . Для того, чтобы в условиях эксплуатации СИЗОД образец ИВХС поглощал оксид серы (IV) из ГВС, необходимым является $a_{\text{необр}}(\text{SO}_2) < 0,80$.

Таким образом, усиление гидратации ИВХС-РЕРА за счет внесения в его состав неорганических (NaCl , KI , Na_2CO_3 и K_2CO_3) и органических (EDTA , Gly) добавок сопровождается увеличением статической (в т.ч. «обратимой» и «необратимой») и динамической поглотительной емкости относительно SO_2 , причем в большинстве случаев наблюдается синергический эффект. Полученные результаты планируется использовать при разработке теоретических основ создания функциональных сорбционно-фильтрующих материалов респираторного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эннан А.А. *Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей*. Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве». – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
2. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые нониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2004. – № 5. – С. 43–54.
3. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С., Гальбрайт Л.С., Лишевская М.О., Захаренко В.Н. Импрегнированные сорбционноактивные волокнистые материалы. // Тр. 1-ой Межд. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве». Одесса: Астропринт, 2002. С. 422–431.
4. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2011. – № 1. – С. 50–56.
5. Патент 1825459 СССР, МКИ В01J 10/00; В01D 53/02. Состав для пропитки фильтрующего материала. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Лишевская М.О., Байденко В.И., Березовская Т.И., Карпинчик В.А. – № 4896924/26; заявл. 29.12.90, Бюл. № 24.
6. Патент України на корисну модель UA 43409, МПК В 01D 39/00. Склад для просочування фільтрующего матеріалу. Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Четов М.О. – № u200903898; заявл. 21.04.09, опубл. 10.08.2009, Бюл. № 15.
7. Патент України на корисну модель UA 79641, МПК В01D 39/00, 39/16. Склад для просочування фільтрующего матеріалу / Эннан А.А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н. – № u201313011; заявл. 15.11.12; опубл. 25.04.13, Бюл. № 8.
8. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO_2 волокнистыми материалами. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
10. Turk A., Sakalis E., Lessuck J., Karamitsos H., Rago O. Ammonia injection enhances capacity of activated carbon for hydrogen sulfide and methyl mercaptan // *J. Env. Sci. Techn.* – 1989. – Vol. 23, N 10. – P. 1242–1245. <https://doi.org/10.1021/es00068a008>
11. Патент RU2452561, МПК В01J 20/16, В01J 20/04, В01J 20/30, В01D 53/02. Сорбент для очистки атмосферного воздуха / Алыков Н.М., Евсина Е.М., Лобанов С.В., Алыкова А.Е., Лобанова М.Ш., Евсин А.М. – № 2010128819/05; заявл. 12.07.2010, опубл. 10.06.2012, Бюл. № 16.
12. Hu G., Nicholas N.J., Smith K.H., Mumford K.A., Kentish S.E., Stevens G.W. Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review. // *Int. J. Greenh. Gas Con.* – 2016. – Vol. 53. – P. 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.07.020>
13. Benamor A., Al-Marri M.J., Khraisheh M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P. Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique. // *J. Natural Gas Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 33. – P. 186–195. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.04.063
14. Патент України на корисну модель UA 113021, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтрующего матеріалу. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.

15. Mesbah M., Momeni M., Soroush E., Shahsavari S., Galledari S.A. Theoretical Study of CO₂ Separation from CO₂/CH₄ Gaseous Mixture Using 2-Methylpiperazine – Promoted Potassium Carbonate through Hollow Fiber Membrane Contactor. // J. Env. Chem. Eng. – 2018. – Vol. 7, N 1. – AN 102781. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.026>
16. Jeong S.M., Kim S.D. Enhancement of the SO₂ Sorption Capacity of CuO/γ-Al₂O₃ Sorbent by an Alkali-Salt Promoter. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36, N 12. – P. 5425–5431. DOI: 10.1021/ie970206h
17. Семтерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – 520 с.
18. Киселев А.В. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – 447 с.
19. Патент України на корисну модель UA 143600, МПК B01D 39/00, Склад для просочування волокнистого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912043; заявл. 19.12.2019; опубл. 10.08.2020, Бюл. № 15.
20. Патент України на корисну UA 143601. МПК B01D 39/00 Склад для просочування волокнистого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912044; заявл. 19.12.2019; опубл. 10.08.2020, Бюл. № 15.
21. Davis A.R., Chatterjee R.M. A vibrational-spectroscopic study of the SO₂·H₂O system. // J. Solution Chem. – 1975. – Vol. 4, N 5. – P. 399–412. <https://doi.org/10.1007/BF00645573>
22. Schmidt C., Seward T.M. Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H₂S, HS⁻, SO₂, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, S₃⁻ and H₂O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature. // Chem. Geol. – 2017. – Vol. 467. – P. 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.022>
23. Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д. Теории Ленгмюра и Брунауэра, Эмметта и Теллера. В кн.: Межфазная граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. – М.: Мир, 1970. – С. 77-97.
24. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
25. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
26. Еннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 18-26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
27. Хома Р.Е. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде. // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <https://doi.org/10.1134/S1070363215040052>
28. Yasaka Y., Watanabe K., Kimura Y. SO₂ capture by ionic liquid and spectroscopic speciation of sulfur(IV) therein. // RSC Advs. – 2017. – Vol. 7, N 11. – P. 6538–6547. <https://doi.org/10.1039/c6ra25528k>
29. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.
30. Dawson R.M.C., Elliott D.C., Elliott W.H., Jones K.M. Data for Biochemical Research, 3rd ed., New York: Oxford University Press, 1986. – P. 404. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(87\)90110-5](https://doi.org/10.1016/0307-4412(87)90110-5)
31. Хома Р.Є. Кислотно-основна взаємодія існую сульфур з водними розчинами амідів: Афтореф. ис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одеса, 2005. – 21 с.
32. Zimmermann K., Pasel C., Luckas M., Herbell J.-D. Solubility of sulphur dioxide in aqueous electrolyte solutions at higher ionic strengths – Chloride and bromide containing systems. // Fluid Phase Equilib. – 2009. – Vol. 279, N 2. – P. 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.02.003>
33. Dankert F., Feyh A., von Hänisch C. Chalcogen bonding of SO₂ and s-block metal iodides near room temperature: A remarkable structural diversity. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2020. – P. 2744-2756. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000299>

Стаття надійшла до редакції 05.10.2020

**А. А.-А. Эннан¹, Р. Є. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹, Ю. С. Захаренко¹,
Н. М. Абрамова¹, Т. В. Михайлова^{1,3}, Д. О. Барбалат²**

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

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

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

ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК НА ХЕМОСОРБЦІЮ ОКСИДУ СІРКИ(IV) ВОЛОКНИСТИМ МАТЕРІАЛОМ, ІМПРЕГНОВАНИМ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ

У роботі досліджена принципова можливість збільшення поглинальної здатності ІВХС кислих газів на основі азотовмісних органічних основ шляхом введення в просочувальні розчини ряду добавок таких як хлорид натрію, йодид калію, динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA), гліцин, карбонати натрію і калію.

У статичних умовах з використанням вакуумної сорбційної установки з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена-Бакра досліджена гідрофільність волокнистих хемосорбентів кислих газів на основі поліестерних синтетичних волокон, імпрегнованих поліетиленполіаміном, що містять в якості модифікаторов-промоторів ряд добавок, таких як йодид калію, хлорид натрію, карбонати натрію і калію, гліцин а також динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. Показано, що введення зазначених добавок спричинює різке підвищення гідрофільності зразків, що створює передумови для подальшої ефективнішої хемосорбції оксиду сірки (IV). В рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауера-Еммета-Теллера проаналізовані ізоТЕРМИ сорбції пари води, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води в першому шарі. У статичних і динамічних умовах досліджена хемосорбція оксиду сірки (IV) сухими і зволоженими зразками хемосорбентів. Встановлено, що процес хемосорбції SO₂ може відбуватися тільки при наявності «вільної» води, що утворюється після завершення формування моношару. Показано, що введення гідрофілізованих добавок спричинює істотне збільшення поглинальної здатності щодо оксиду сірки (IV) як у статичних, так і в динамічних умовах. Отримані результати планується використовувати при розробці теоретичних основ створення функціональних сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення.

Ключові слова: волокнисті матеріали, промотори, ізоТЕРМА, пари води, поліетиленполіамін, оксид сірки (IV).

A. A.-A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2}, R. M. Dlubovskiy¹, Y. S. Zakharenko¹,

N. N. Abramova¹, T. V. Mikhaylova^{1,3}, D. O. Barbat¹

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

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

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

EFFECT OF MODIFYING ADDITIVES ON CHEMOSORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY FIBROUS MATERIAL IMPREGNATED WITH POLYETHYLENEPOLYAMINE

The principal possibility of increasing of the absorption capacity of impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) acid gases based on nitrogen-containing organic bases by introducing into impregnating solutions of some additives such as sodium chloride, potassium iodide, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA), glycine, sodium and potassium carbonates was investigated.

Under static conditions using a vacuum sorption unit with McBen-Bakr quartz spring scales the hydrophilicity of fibrous chemisorbents of acid gases based on polyester synthetic fibers impregnated with polyethylenepolyamine containing as modifiers of potassium, such as potassium modifiers, such as promoters sodium and potassium carbonates, glycine and the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid was studied. It is shown that the introduction of these additives leads to a sharp increase in the hydrophilicity of the samples, which creates the preconditions for further more efficient chemisorption of sulfur(IV) oxide. Within the framework of the Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular sorption, water vapor sorption isotherms are analyzed, the values of the monolayer capacity and the values of the sorption heat of water molecules in the first layer are determined. Under static and dynamic conditions, chemisorption of sulfur oxide (IV) by dry and moistened samples of chemisorbents was studied. It is established that the process of SO₂ chemisorption can occur only in the presence of «free» water formed after the formation of the monolayer. It is shown that the introduction of hydrophilized additives leads to a significant increase in the absorption capacity of sulfur(IV) oxide in both static and dynamic conditions. The obtained results are planned to use in the development of theoretical bases for the creation of functional sorption-filtering materials for respiratory purposes.

Key words: fibrous materials, promoters, isotherm, water vapor, polyethylenepolyamine, sulfur(IV) oxide.

REFERENCES

1. Ennan A.A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivaniya, nejtralizatsii i utilizatsii svarochnykh ajerozolej*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Astroprint, Odessa, 2002, pp. 10–37. (in Russian)
2. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbtsionno fil'truyushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashchity (Obzor)*. Jenergotekhnologii i resursobezrezhenie, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
3. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye sorbtsionnoaktivnye voloknistye materialy*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Astroprint, Odessa, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
4. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye voloknistye hemosorbenty*. Jenergotekhnologii i resursobezrezhenie, 2011, no 1, pp. 50–56. (in Russian)

5. Ennan A.A.-A., Zaharenko Yu.S., Lishevskaja M.O., Bajdenko V.I., Berezovskaja T.I., Karpinchik V.A. *Composition for Impregnating of Filter Material*. Patent SU, no 1825459 (in Russian)
6. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Chechetov M.O. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 43409, publ. 10.08.2009. (in Ukrainian)
7. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Material*. Patent UA, no 79641, publ. 25.04.2013. (in Ukrainian)
8. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO_2 Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
9. Krylov O.V. *Heterogeneous catalysis*. Akademkniga, Moscow, 2004, 679 p. (in Russian)
10. Turk A., Sakalis E., Lessuck J., Karamitsos H., Rago O. *Ammonia injection enhances capacity of activated carbon for hydrogen sulfide and methyl mercaptan*. J. Env. Sci. Techn., 1989, vol. 23, no 10, pp. 1242-1245. <https://doi.org/10.1021/es00068a008>
11. Alykov N.M., Evsina E.M., Lobanov S.V., Alykova A.E., Lobanova M.S., Evsin A.M. *Sorbent for atmospheric air cleaning*. Patent RU, no 2452561, publ. 10.06.2012. (in Russian)
12. Hu G., Nicholas N.J., Smith K.H., Mumford K.A., Kentish S.E., Stevens G.W. *Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review*. Int. J. Greenh. Gas Con., 2016, vol. 53, pp. 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.07.020>
13. Benamor A., Al-Marri M.J., Khraishah M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P. *Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique*. J. Natural Gas Sci. Eng., 2016, vol. 33, pp. 186–195. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.04.063
14. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Material*. Patent UA, no 113021, publ. 10.01.2017. (in Ukrainian)
15. Mesbah M., Momeni M., Soroush E., Shahsavari S., Galledari S.A. *Theoretical Study of CO_2 Separation from CO_2/CH_4 Gaseous Mixture Using 2-Methylpiperazine – Promoted Potassium Carbonate through Hollow Fiber Membrane Contactor*. J. Env. Chem. Eng., 2018, vol. 7, no 1, AN 102781. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.026>
16. Jeong S.M., Kim S.D. *Enhancement of the SO_2 Sorption Capacity of $CuO/\gamma-Al_2O_3$ Sorbent by an Alkali-Salt Promoter*. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, vol. 36, no 12, pp. 5425–5431. <https://doi.org/10.1021/ie970206h>
17. Setterfield Ch. *Practical Course of Heterogeneous Catalysis*. Mir, Moscow, 1984, 520 pp. (in Russian)
18. Kiselev A.V. *Experimental Methods in Adsorption and Molecular Chromatography*, Moscow State University Press, Moscow, 1973, 447 p. (in Russian)
19. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Fibrous Material*. Patent UA, no 143600, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
20. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Fibrous Material*. Patent UA, no 143601, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
21. Davis A.R., Chatterjee R.M. *A vibrational-spectroscopic study of the SO_2-H_2O system*. J. Solution Chem., 1975, vol. 4, no 5, pp. 399–412. <https://doi.org/10.1007/BF00645573>
22. Schmidt C., Seward T.M. *Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H_2S , HS^- , SO_2 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S_3^{2-} and H_2O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature*. Chem. Geol., 2017, vol. 467, pp. 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.022>
23. Brunauer S., Copeland L., Kantro D. *Theories of Langmuir and Brunauer, Emmett and Teller*. In: *Interfacial boundary of a gas-solid*. Ed. E. Flood. Mir, Moscow, 1970, pp. 77-97. (in Russian).
24. Greg S., Singh K. *Adsorption, specific surface, porosity*. Mir, Moscow, 1984, 306 p. (in Russian).
25. Jaykok M., Parfit J. *Chemistry of interfaces*. Mir, Moscow, 1984, 279 p. (in Russian).
26. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 1. Hydrophilic Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 18–26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956) (in Russian)
27. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
28. Yasaka Y., Watanabe K., Kimura Y. *SO_2 capture by ionic liquid and spectroscopic speciation of sulfur(IV) therein*. RSC Adv., 2017, vol. 7, no 11, pp. 6538–6547. <https://doi.org/10.1039/c6ra25528k>

29. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience, New York, 1986, 484 p.
30. Dawson R.M.C., Elliott D.C., Elliott W.H., Jones K.M. i, 3rd ed., Oxford University Press, New York, 1986, pp. 404. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(87\)90110-5](https://doi.org/10.1016/0307-4412(87)90110-5)
31. Khoma R.E. Acid-base interaction of sulfur dioxide with amides aqueous solutions. Cand. chem. sci. diss. thesis, Odessa, 2005, 21 p.
32. Zimmermann K., Pasel C., Luckas M., Herbell J.-D. *Solubility of sulphur dioxide in aqueous electrolyte solutions at higher ionic strengths – Chloride and bromide containing systems*. Fluid Phase Equilib., 2009, vol. 279, no 2, pp. 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.02.003>
33. Dankert F., Feyh A., von Hähnisch C. *Chalcogen bonding of SO₂ and s-block metal iodides near room temperature: A remarkable structural diversity*. Eur. J. Inorg. Chem., 2020, pp. 2744-2756. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000299>

УДК 541.49+541.64:547-312:547-39

О. О. Кіосе, С. М. СавінОдеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра прикладної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна**ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ
МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ
В ПРИСУТНОСТІ ДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ КОБАЛЬТА**

Досліджені в якості активаторів радикальної кополімеризації ненасичених поліестерних смол з метилметакрилатом ацетилацетонати ряду металів перехідної валентності. Запропоновано спосіб попередньої обробки розчину активатора в мономері, який підвищує його ефективність в процесі окисно-відновної радикальної кополімеризації. Показано вплив як природи активатора, так і модифікатора поліестерних смол на ефективну початкову швидкість і температурний коефіцієнт реакції кополімеризації. Запропоновано ініціюючі системи для практичного застосування при проведенні кополімеризації ненасичених поліестерів з вініловими мономерами в неізотермічному режимі з найменшим ризиком перегріву.

Ключові слова: кополімеризація, поліконденсація, ацетилацетонати, аміни.

На сьогоднішній день найбільш динамічно розвинутою галуззю в хімії термореактивних полімерів є виробництво ненасичених поліестерних смол (НПС). Відносно низька собівартість і високі експлуатаційні характеристики в відтвердженому стані їх кополімерів дозволяють з кожним роком знаходити нові способи застосування таких систем, розробляти нові технології, від витратних матеріалів для 3D-друку до заливальних компаундів дорожнього покриття [1]. Найбільш поширеною серед НПС є олігомерна система, що представляє собою розчин поліглікольмалеїнатфталату (ПГМФ) в вініловому мономері (стиролі, метилметакрилаті (ММА) та ін.). Відтвердження проводиться кополімеризацією компонентів з добавкою органічних пероксидів і активаторів радикально-ланцюгової полімеризації (РЛП) [2]. Активатори дозволяють проводити процес з більшою швидкістю і при відносно низькій температурі (20-40°C), що важливо при формуванні великогабаритних виробів. Зазвичай, в якості активаторів застосовують жирні солі або комплекси d-металів. Найбільш ефективними активаторами є сполуки Co (II), Mn (III) і Fe (III) [3]. Введення відповідних іонів d-металів безпосередньо в молекулу м-ПГМФ може бути більш ефективним методом активації, ніж добавка низькомолекулярних продуктів, так як відсутність залишків розчинника і жирної солі передбачає чистоту полімерного продукту, кращу молекулярну структуру, а, отже, і фізико-механічні характеристики [4]. Згідно з численними літературними даними, найбільш активним з активаторів, які виробляються у промисловості, є диацетилацетонат кобальту двохводний (ДАК). Однак, його розчинність в мономері незначна (менш ніж 0,5 %) і тому на практиці можливо домогтися більшого ефекту, застосовуючи менш активні, але краще розчинні сполуки, наприклад, триацетилацетонат феруму (ТАФ), триацетилацетонат мангану [3]. У даній роботі була прийнята спроба підвищити вміст активного кобальту (II) в системі шляхом її додаткової обробки і дати оцін-

ку впливу підвищеної концентрації активатора ДАК на кінетичні характеристики процесів кополімеризації НПС з ММА.

Таким чином, метою даної роботи було знайти спосіб істотно підвищити вміст кобальту (II) в розчині ММА шляхом його додаткової обробки, визначити вплив активуючої добавки на кінетичні характеристики кополімеризації НПС різних типів з ММА і запропонувати найбільш ефективну і безпечну систему для практичного застосування.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ПГМФ отримували поліконденсацією (ПК) малеїнового (МА) і фталевого (ФА) ангідридів з етиленгліколем (ЕГ) на масляній бані при 180°C з застосуванням насадки Діна-Старка для видалення води за методикою [4,6]. Для порівняння, був також отриманий поліглікольмалеїнат (ПГМ) і модифіковані ПГМФ. В якості модифікаторів застосовували 1,10-фенантролін [7], дифеніламін і 1,2,3-бензотриазол. ПК проводили до досягнення кислотного числа (КЧ) 50-80 мг КОН/г.

Для кополімеризації готували 50 % розчин ПГМФ в свіжоперегнаному ММА. Кінетику кополімеризації вивчали методом дилатометрії з застосуванням катетометру КМ-6, центрифуги ЦУМ-1 і розбірних дилатометрів за методикою [8]. В'язкість м-ПГМФ визначали за допомогою віскозиметра Хеплера; як еталон застосовували гліцерин. Введення досліджених модифікаторів підвищує в'язкість у 2-3 рази у порівнянні з ПГМФ або ПГМ. Для порівняння, також, провели кополімеризацію з 50 % ММА олігоестеракрилатів триетиленглікольдиметакрилату (ТГМ-3) і біс-ди-(триетиленглікольдиметакрилат)фталату (МГФ-9).

В якості ініціатора застосовували пероксид бензоїлу (ПБ), в якості активаторів – ацетилацетонати кобальту (II) двоховдного, феруму (III), купруму (II), хрому (III), нікелю (II) двоховдного, цирконію (IV).

Також, було досліджено деякі фізико-механічні характеристики кополімерів: твердість, густину, температуру склування. Густина визначали за допомогою пікнометру, твердість виміряли твердометром, температуру склування визначали за допомогою пенетрометра, швидкість нагріву складала 5°C за хвилину [6].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Попередня обробка розчину активатора в мономері дозволяє істотно підвищити його концентрацію і збільшити початкову швидкість полімеризації ММА. Як видно з табл.1., найкращі результати спостерігаються за умовою його розчину в гарячому (80 °C) ММА в присутності ацетилацетону і безводного сульфату натрію, що пояснюється найбільшою концентрацією активного іона, що містить Co^{2+} . Таким чином, концентрацію активного кобальту у розчині було підвищено з 0,02 моль/л до 0,33 моль/л. Надалі, для дослідження кінетики кополімеризації НПС з ММА нами було застосовано тільки такий тип попередньої обробки розчину активатора.

Як видно з табл.1, найбільша швидкість полімеризації ММА спостерігається при застосуванні найбільш концентрованих розчинів ДАК. Якщо не піддавати додатковій обробці розчин активатора в мономері, тоді найбільш ефективним є ТАФ, внаслідок його високої розчинності.

Таблиця 1

**Кінетичні характеристики полімеризації ММА
при максимальному вмісті активатора**

Table 1

**Kinetic characteristics of MMA polymerization
at maximum activator content**

Активатор	C _{акт.} , моль/л	W, моль/(л·с)·10 ³			γ
		(40°C)	(50°C)	(60°C)	
Без активатора	-	0,03	0,18	0,32	-
Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	0,07	0,23	0,45	0,92	2
Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,02	0,08	0,28	0,59	2,1
***Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,25	0,27	0,58	1,28	2,2
**Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,28	0,3	0,66	1,45	2,2
*Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,33	0,33	0,76	1,61	2,2
Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	0,5	0,06	0,13	0,26	2,1
Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0,03	0,05	0,11	0,23	2,2
Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,01	0,13	0,2	0,33	1,6
Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	0,02	0,13	0,21	0,37	1,7

Примітка: вміст ПБ 0,1 моль/л. В усіх випадках застосовували насичені розчини активаторів.

*Прогрітий до 100 °С з Na₂SO₄ і ацетилацетоном;

**прогрітий до 100 °С з Na₂SO₄ без ацетилацетону;

***прогрітий до 100 °С з CaCl₂.

Порівнюючи активуючу здатність ТАФ і ДАК можна відмітити, що ТАФ по ефективності незначно поступається ДАК, але його концентрація нижче, тому максимальна швидкість полімеризації ММА при використанні ДАК буде в 5 разів вище. Також, було досліджено вплив температури на полімеризацію ММА, при максимальному вмісті ініціатора і активатора одночасно (рисунок).

Як видно з рисунку, присутність активатора не тільки значно збільшує швидкість полімеризації, але і змінює характер кривої. Також, дозволяє проводити процес при відносно низьких температурах, близьких до кімнатної. У подальших дослідженнях, при проведенні реакції кополімеризації, в якості активатора застосовували тільки розчин ДАК після попередньої обробки. При максимальному насиченні розчину ДАК в ММА найбільше значення швидкості складає $1,075 \cdot 10^3$ моль·л⁻¹·с⁻¹, що майже в 6 разів вище для звичайних систем.

Для проведення кополімеризації отриманих НПС з ММА, концентрація ПБ та активатора була в 4 рази менша, ніж у насиченому розчині ММА. Це пов'язано з тим, що для повного розчинення НПС в ММА при 20-40°C потребується 1-2 діб. Тому, дві частки НПС розчинювали в одній частці ММА, а після достатньої витримки і гомогенізації розчину, додавали другу частку ММА з розчиненими ініціатором та активатором. Кінетичні характеристики кополімеризації м-ПГМФ з ММА наведені в табл. 2.

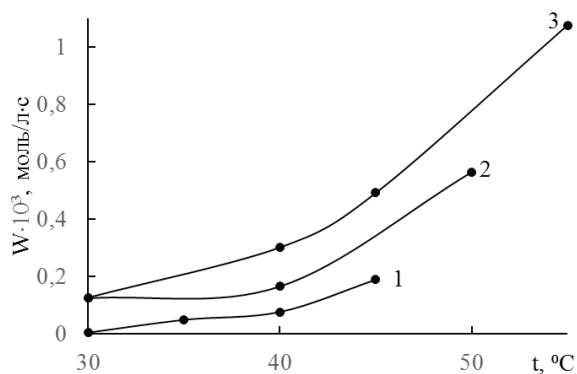


Рисунок. Температурна залежність швидкості полімеризації.
1 – без ДАК, 2 – насичений розчин ДАК без попередньої обробки в ММА,
3 – насичений розчин ДАК з попередньою обробкою. Вміст ПБ = 0,25 моль/л.

Figure. Temperature dependence of the polymerization rate.
1 – without DAK, 2 – striking of DAK without front processing in MMA,
3 – striking the lines of the DAK with the front processing. Content PB = 0.25 mol/l.

Таблиця 2

Кінетичні характеристики кополімеризації
олігомерних систем, активованих ДАК

Table 2

Kinetic characteristics of copolymerization of oligomeric systems
activated by cobalt diacetylacetonate

Модифікатор	Вміст модифікатора в м-ПГМФ, моль/л	W, моль/(л·с)·10 ³ (40°C)	W, моль/(л·с)·10 ³ (50°C)	W, моль/(л·с)·10 ³ (60°C)	γ
МГФ-9	-	0,06	0,12	0,25	2
*МГФ-9	-	0,11	0,51	2,19	4,3
ТГМ-3	-	0,11	0,2	0,34	1,7
*ТГМ-3	-	0,20	0,25	0,31	1,25
(ПГМ)	-	0,1	0,29	0,9	3
*ПГМ	-	0,12	0,40	1,29	3,2
(ПГМФ)	-	0,08	0,18	0,39	2,2
*ПГМФ	-	0,34	0,46	0,62	1,35
Фенантролін	0,5	0,32	0,48	0,77	1,5
*Фенантролін	0,5	0,42	0,89	1,87	2,1
1,2,3-бензотриазол	1	0,03	0,35	3,38	9,5
Дифеніламін	0,07	0,05	0,26	1,2	4,5

Примітка: * – застосовано ДАК після обробки, 0,08 моль/л.

Як видно з табл. 2, підвищення вмісту ДАК завжди істотно збільшує швидкість кополімеризації і змінює γ реакції, хоча ці зміни не однозначні – для системи ПГМ-ММА добавка ДАК призводить до того, що γ незначно збільшується, а для ПГМФ-ММА – істотно знижується. Найбільш значним фактором є хімічна модифікація ПГМФ. В цьому випадку діапазон зміни γ для вивчених систем становить від 1,35 до 9,5. Для практичного застосування, звичайно ж, найбільш цікаві системи з мінімальним значенням γ . Методом комп'ютерного моделювання [9] неізо-термічного відтвердження для зразків сферичної форми були проведені розрахунки і показано, що максимальний об'єм 50 % розчину НПС у ММА для безпечного формування блоку при 60°C складає 18 см³ у випадку немодифікованого ПГМФ та 65 см³ у випадку застосування в якості активатора ДАК. Це пояснюється саме низьким значенням γ . Безпечною температурою, при якій відсутній ризик руйнування зразка, можна вважати 90°C. Тому, в подальшому було б доцільно здійснити пошук нових модифікаторів ПГМФ.

Фізико-механічні властивості кополімерів суттєво не змінюються від засобу активації кополімеризації. Твердість отриманих зразків складає 10-15 Н·м, температура склування 90-120 °C, густина 1,2-1,22 г/см³.

ВИСНОВКИ

На підставі виконаної роботи можна зробити наступні висновки.

1. Обробка кип'ятінням в присутності надлишку ДАК, безводного сульфату натрію і еквімолярної кількості координованої води ацетилацетону, дозволяє підвищити вміст активатора в ММА з 0,02 до 0,33 моль/л.

2. Найбільша швидкість полімеризації ММА досягається при застосуванні ДАК після кип'ятіння з Na₂SO₄. У тому випадку, якщо розчин активатора готується звичайним способом, найбільш ефективним з вивчених ацетилацетонатів, є ТАФ.

3. При підвищеному вмісті ДАК в системі м-ПГМФ-ММА спостерігається як збільшення початкової швидкості кополімеризації, так і зміна температурного коефіцієнту реакції. Найбільший позитивний ефект ДАК надає системі ПГМФ-ММА, знижуючи γ в 1,6 рази.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кербер М.Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С., Берлин А. А.. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие СПб. – Профессия, 2008. – 560 с.
2. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 234 с.
3. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов, -К.: Наукова думка, 1983. – 128 с.
4. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликольmaleинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксикарбоновыми кислотами. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2. – С.5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>
5. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.А., Стахов А.О.. Влияние биметаллических Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) комплексов с гидроксикарбоновыми (фосфоновой) кислотами на кинетику поликонденсации и свойства полигликольmaleинатфталатов. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2 (46). – С. 57-63. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31370](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31370)
6. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.

7. Савін С.М., Мазур О.О., Лушако А.В., Чебаненко О.А., Марцинко О.Е., Сейфулліна І.Й., Пірожок О.В. Вплив різнометально-різнолігандних комплексів германію(IV) з лимонною кислотою та фенантроліном на синтез поліглікольмалеїнатфталату та властивості його кополімерів//Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4 (64). – С. 37-44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921)
8. Савін С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, №1 (45). – С. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
9. Савін С.Н. Математическое моделирование процессов тепловыделения при отверждении эпоксидных смол // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 70-79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43820](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43820)

Стаття надійшла до редакції 17.10.2020

О. О. Кiose, С. Н. Савин

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра прикладной химии и химического образования, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТ- ФТАЛАТОВ В ПРИСУТВИИ ДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КОБАЛЬТА

Исследованы в качестве активаторов радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол с метилметакрилатом ацетилацетонаты ряда металлов переходной валентности. Предложен способ предварительной обработки раствора активатора в мономере, который повышает его эффективность в процессе окислительно-восстановительной радикальной сополимеризации. Показано влияние как природы активатора так и модификатора полиэфирных смол на эффективную начальную скорость и температурный коэффициент реакции сополимеризации. Предложены иницирующие системы для практического применения при проведения сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами в неизотермическом режиме с наименьшим риском перегрева.

Ключевые слова: сополимеризация, поликонденсация, ацетилацетонаты, амины.

O. O. Kiose, S. M. Savin

Odesa I.I. Mechnikov National University, department of applied chemistry and chemical education, Dvoryanska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine

STUDY OF THE KINETIC OF COPOLYMERIZATION OF MODIFIED POLYGLYCOLMALEINATPHTHALATES IN THE PRESENCE OF COBALT DIACETYLAACETONATE

Investigated as activators of radical-chain copolymerization of unsaturated polyester resins with methyl methacrylate acetylacetonates: cobalt (II) dihydrate, ferum (III), copper (II), chromium (III), nickel (II) dihydrate, zirconium (IV). Unsaturated polyester resins were obtained by polycondensation of maleic and phthalic anhydrides with ethylene glycol at 180 °C. Benzoyl peroxide was used as an initiator. Copolymerization was studied at temperatures from 30 to 60 °C by dilatometry using special collapsible dilatometers. The ratio of the unsaturated oligomer

in the initial mixture to the monomer methylmethacrylate was 1:1. Determined the initial rate and temperature coefficient of the copolymerization reaction. A method for pretreatment of an activator solution in a monomer is proposed, which increases its efficiency in the process of redox radical copolymerization. After treatment, the content of Co^{2+} ions in the solution increases from 0.02 mol/l to 0.33 mol/l. The effect of both the nature of the activator and the modifier of polyester resins on the effective initial rate and temperature coefficient of the copolymerization reaction is shown. The following were used as modifiers of unsaturated oligoesters: 1,10-phenanthroline, diphenylamine, 1,2,3-benzotriazole. For comparison, methyl methacrylate was copolymerized with oligodiacylates: triethyleneglycoldimethacrylate and bis-di- (triethyleneglycoldimethacrylate)phthalate. The following physical and mechanical characteristics of the obtained copolymers were determined: hardness, density, glass transition temperature. Initiating systems have been proposed for practical use in the copolymerization of unsaturated polyesters with vinyl monomers in a non-isothermal mode with the lowest risk of overheating. Mathematical calculations by the finite element method have been carried out and it has been shown that the use of the proposed methods makes it possible to increase the volume of the reaction mixture by several times in comparison with traditional systems.

Key words: copolymerization, polycondensation, acetylacetonates, amines.

REFERENCES

1. Kerber M.L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S., Berlin A. A.. *Polimernye kompozicionnye materialy. Struktura. Svoystva. Tehnologii: uchebnoe posobie* SPb, Professiya, 2008, 560 p. (in Russian)
2. Sedov L.N., Mihajlova Z.V. *Nenasysyennyye poliefiry*. Moscow, Himiya, 1977, 234 p. (in Russian)
3. Nizelskij Yu.N. *Kataliticheskie svoystva b-diketonatov metallov*. Kiev, Naukova dumka, 1983, 128 p. (in Russian)
4. Chebanenko E.A., Marcinko E.E., Seifullina I.I., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Aktivaciya processov polucheniya poliglikolmaleinatfialata soedineniyami titana, olova i germaniya s gidroksikarbonovymi kislotami*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901> (in Russian)
5. Savin S.N., Lozhichevskaya T.V., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Marcinko E.A., Stahov A.O.. *Vliyanie bimetallicheskih Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) kompleksov s gidroksikarbonovymi (fosfonovoy) kislotami na kinetiku polikondensacii i svoystva poliglikolmaleinatfialatov*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2 (46), pp. 57-63. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31370](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31370) (in Russian)
6. Grigorev A.P., Fedotova O.Ya. *Laboratornyj praktikum po tehnologii plasticheskikh mass*. Moscow, Vysshaya shkola, 1986, 495 p. (in Russian)
7. Savin S.M., Mazur O.O., Lupashko A.V., Chebanenko O.A., Marcinko O.E., Seifullina I.J., Pirozhok O.V. *Vpliv riznometalno-riznoligandnih kompleksiv germaniyu(IV) z limonnoyu kislotoyu ta fenantrolinom na sintez poliglikolmaleinatfialatu ta vlastivosti jogo kopolimeriv*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4 (64), pp. 37-44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921) (in Ukrainian)
8. Savin S.N. *Kinetika polimerizacii oligomernyh sistem s povyshennoy vyazkostyu*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1 (45), pp. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710) (in Russian)
9. Savin S.N. *Matematicheskoe modelirovanie processov teplovydeleniya pri otverzhdenii epoksidnyh smol*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 4, pp. 70-79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43820](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43820) (in Russian)

УДК 547.567.5

С. О. Коновалова¹, А. П. Авдєєнко¹, І. Ю. Якименко²¹ Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії і ОП
вул. Академічна, 72, Краматорськ-13, 84313, Україна, e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua² ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра
фармації та технології органічних речовин, пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

АЦИЛАМІНУВАННЯ *N*-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ

В результаті реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з замісниками в хіноїдному ядрі з *N*-хлорамідом 4-метилбензойної кислоти і *O*-(4-метил)-бензоїлбензгідроксамовою кислотою отримано продукти заміщення атому Гідрогену вільного С=С зв'язку хіноїдного ядра вихідного хінонмоноіміну на ациламіногрупу. Природа замісника в хіноїдному ядрі хіноніміну не впливає на напрямок реакції, який визначається першою стадією і яку можна розглядати як 1,4-приєднання. Можливість перебігу цієї реакції визначається стеричним фактором.

Ключові слова: *N*-хлорамід, ациламінування, *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін, гідроксамова кислота, *O*-бензоїлбензгідроксамова кислота, 1,4-приєднання.

Бензамід та його похідні проявляють широкий спектр біологічної активності, зокрема, протимікробну, знеболюючу, протизапальну, протипухлинну, серцево-судинну [1, 2].

Сполуки, що мають хіноїдне ядро, з одного боку представляють собою клас токсичних проміжних продуктів, які можуть проявляти різні небезпечні ефекти *in vivo*, зокрема, гостру цитотоксичність, імунотоксичність і канцерогенез [3]. З іншого боку, вони, навпаки, можуть викликати цитопротекцію за рахунок індукції ферментів детоксикації, протизапальної активності і модифікації окисно-відновного статусу [3–5]. Тому слід очікувати, що введення ациламіногрупи у хіноїдне ядро хінонімінів може привести до прояву нових «корисних» біологічних активностей даними сполуками.

Ациламінування *N*-заміщених 1,4-бензохінонімінів є доступним одностадійним методом введення ациламіногрупи в хіноїдне ядро [6]. За кінцевим результатом ациламінування являється реакцією нуклеофільного заміщення за атомом Карбону хіноїдного циклу, що дозволяє отримати кінцевий продукт зі збереженням хіноїдної структури. Раніше встановлено, що першу стадію цієї реакції, яка визначає орієнтацію ациламіногрупи в продуктах реакції, можна розглядати як нуклеофільне 1,4-приєднання [6], напрям перебігу якого визначається положенням і природою замісників в хіноїдному ядрі.

Також докладно досліджено реакцію 1,4-бензохінондіімінів і незаміщеного в хіноїдному ядрі *N*-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну з різними *N*-хлорамідами карбонових кислот [6], але дані про вплив замісників в хіноїдному ядрі *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів на перебіг даної реакції відсутні.

Тому доцільним є дослідження реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з різними замісниками у хіноїдному ядрі з *N*-хлорамідами карбонових кислот. Метою даної роботи є встановлення впливу положення і природи замісника

ка в хіноїдному ядрі *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів на напрям перебігу їх реакції з *N*-хлорамідами карбонових кислот і синтез нових продуктів на їх основі, які є потенційними біологічно активними сполуками.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

ІЧ спектри синтезованих сполук отримані на спектрометрі UR-20 в таблетках KBr. Спектри ЯМР ^1H було записано на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС в CDCl_3 . Аналіз чистоти вихідних хінонімінів **1a–j** і продуктів їх реакцій проводили методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинників використовували хлороформ, елюент – система розчинників бензен-гексан, 10:1. Прояв УФ-світлом.

Сполуки **1a–j** отримані за методикою, описаною в роботі [7]. Характеристики сполук **1a–j** відповідають літературним даним [7], **1f–j** – даним роботи [8].

N-(Бензоїлокси)-4-метилбензамід **4** синтезовано за методикою [9].

Синтез *N*-хлораміду 4-метилбензойної кислоти 2. До 250 мл 12 % водного розчину хлоридної кислоти додавали 5 г (0,037 моль) амід 4-метилбензойної кислоти, перемішували і пропускали газоподібний хлор протягом 50 хв. Осад відфільтровували і промивали водою. Вихід 73 %. Тпл. 124–128 °С.

Загальна методика реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **1a–j з *N*-хлорамідом 4-метилбензойної кислоти **2**.** а) До розчину 1 ммоль *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1a–j** в 10 мл пропан-2-ону за кімнатної температури додавали 1 ммоль *N*-хлораміду **2**, потім по краплях додавали 0,14 мл триетиламіну.

б) До розчину 1 ммоль *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1a–j** в 10 мл пропан-2-ону за кімнатної температури додавали 2 ммоль *N*-хлораміду **2**, потім по краплях додавали 0,14 мл триетиламіну.

У випадку хінонімінів **1a–e** протягом 1–5 хвилин випадав яскраво-жовтий або помаранчевий осад, який відфільтровували, промивали водою та пропан-2-оном.

У випадку хінонімінів **1f–j** з реакційних мас було виділено вихідні хіноніміни.

Загальна методика реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **1b, d з *O*-(4-метил)бензоїлбензгідроксамовою кислотою **4**.** Розчин 2,41 г (0,01 моль) *O*-(4-метил)бензоїлбензгідроксамової кислоти **4**, 0,01 моль хіноніміну **1b, d** і 0,1 г плавленого ацетату калію в 50 мл пропан-2-ону перемішували при 25 °С протягом 2 годин. Закінчення реакції визначали методом ТШХ. Осад, що випадав, відфільтровували і промивали пропан-2-оном.

2-(4-Метилбензоїл)аміно-6-метил-*N*-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін **3a.** Вихід 55 %. Помаранчеві кристали. Тпл. 210–211 °С. ЯМР ^1H (м.ч.): *E*-ізомер, 2,18 с (3H, Me⁶), 2,44 с (3H, Me, Ts), 2,46 с (3H, Me, 4-Tol), 7,32–7,36 д (4H, Ts, 4-Tol), 7,80–7,83 д (2H, Ts), 7,89–7,92 д (2H, 4-Tol), 8,06 роз.с (1H, H³), 8,95 роз.с (1H, H⁵), 9,09 роз.с (1H, NH); *Z*-ізомер, 2,10 с (3H, Me⁶), 2,44 с (3H, Me, Ts), 2,46 с (3H, Me, 4-Tol), 6,83 роз.с (1H, H⁵), 7,32–7,36 д (4H, Ts, 4-Tol), 7,75–7,77 д (2H, Ts), 7,94–7,97 д (2H, 4-Tol), 9,02 роз.с (1H, H³), 9,09 роз.с (1H, NH). Знайдено, %: N 6,95; S 7,78. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: N 6,86; S 7,85.

2-(4-Метилбензоїл)аміно-6-хлор-*N*-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін **3b.** Вихід 57 %. Яскраво-жовті кристали. Тпл. 213–214 °С.

ЯМР ^1H (м.ч.): *E*-ізомер, 2,43 роз.с (6H, 2Me, Ts, 4-Tol), 7,31–7,34 д (2H, Ts), 7,33–7,36 д (2H, 4-Tol), 7,79–7,81 д (2H, Ts), 7,88–7,92 д (2H, 4-Tol), 7,99 роз.с (1H, H³), 8,90 роз.с (1H, H⁵), 9,19 роз.с (1H, NH); *Z*-ізомер, 2,43 роз.с (6H, 2Me, Ts, 4-Tol), 7,17 роз.с (1H, H⁵), 7,31–7,34 д (2H, Ts), 7,33–7,36 д (2H, 4-Tol), 7,73–7,76 д (2H, Ts), 7,92–7,95 д (2H, 4-Tol), 8,96 роз.с (1H, H³), 9,19 роз.с (1H, NH). Знайдено, %: N 6,45; S 7,55; Cl 8,15. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: N 6,53; S 7,48; Cl 8,27.

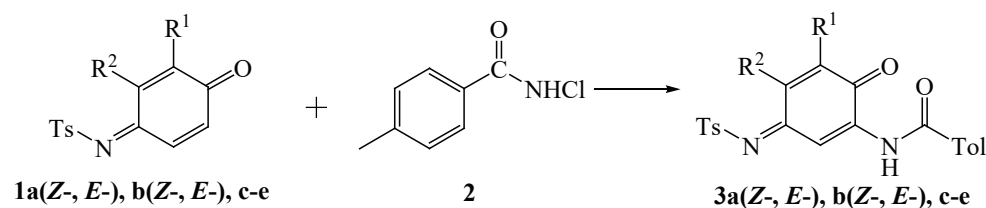
2-(4-Метилбензоїл)аміно-5-метил-*N*-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін 3с. Вихід 75 %. Яскраво-жовті кристали. Тпл. 217–218 °С. ЯМР ^1H (м.ч.): 2,14 с (3H, Me⁵), 2,44 с (3H, Me, Ts), 2,45 с (3H, Me, 4-Tol), 6,60 с (1H, H⁶), 7,30–7,33 д (2H, Ts), 7,34–7,37 д (2H, 4-Tol), 7,80–7,83 д (2H, Ts), 7,95–7,98 д (2H, 4-Tol), 8,96 роз.с (1H, NH), 9,11 с (1H, H³). Знайдено, %: N 6,89; S 7,74. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: N 6,86; S 7,85.

2-(4-Метилбензоїл)аміно-5-хлор-*N*-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін 3д. Вихід 56 %. Помаранчеві кристали. Тпл. 215–216 °С. ЯМР ^1H (м.ч.): 2,44 с (3H, Me, Ts), 2,46 с (3H, Me, 4-Tol), 6,99 с (1H, H⁶), 7,31–7,34 д (2H, Ts), 7,35–7,38 д (2H, 4-Tol), 7,80–7,83 д (2H, Ts), 7,97–8,00 д (2H, 4-Tol), 8,93 роз.с (1H, NH), 9,23 с (1H, H³). Знайдено, %: N 6,49; S 7,38; Cl 8,32. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: N 6,53; S 7,48; Cl 8,27.

2-(4-Метилбензоїл)аміно-5,6-диметил-*N*-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін 3е. Вихід 85 %. Яскраво-помаранчеві кристали. Тпл. 228–229 °С. ЯМР ^1H (м.ч.): 2,09 с (3H, Me⁶), 2,11 с (3H, Me⁵), 2,44 с (6H, 2Me, Ts, 4-Tol), 7,30–7,33 д (2H, Ts), 7,33–7,36 д (2H, 4-Tol), 7,80–7,83 д (2H, Ts), 7,95–7,98 д (2H, 4-Tol), 9,04 роз.с (1H, NH), 9,08 с (1H, H³). Знайдено, %: N 6,59; S 7,55. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: N 6,63; S 7,59.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В результаті реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **1a–e** з *N*-хлорамідом 4-метилбензойної кислоти **2** як при співвідношенні реагентів 1:1, так і при співвідношенні 1:2, отримано 2-(4-метилбензоїл)аміно-*N*-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **3a–e** (схема 1), будову яких доведено на основі даних спектрів ЯМР ^1H , ІЧ та елементного аналізу.



1, 3: R¹=Me, R²=H (**a**), R¹=Cl, R²=H (**b**), R¹=H, R²=Me (**c**), R¹=H, R²=Cl (**d**), R¹=R²=Me (**e**)

Схема 1

Слід зазначити, що в спектрах ЯМР ^1H продуктів **3a, b** присутній подвійний набір сигналів, що свідчить про наявність в розчинах цих сполук двох *Z*- і *E*-ізомерів

(схема 2), що характерно для 2,6-дизаміщених похідних *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів [7]. Розширені синглети протонів H³ та H⁵ хіноїдного ядра проявляються при 7,99–8,06 та 8,90–8,95 м.ч. для *E*-ізомеру і при 8,96–9,02 та 6,83–7,17 м.ч. для *Z*-ізомеру, відповідно, які характерні для «*мета*-протонів» хіноїдного ядра. Наявність *Z*- і *E*-ізомерів в розчинах продуктів **3a**, **b** являється додатковим підтвердженням того, що фрагмент NH(CO)Tol-4 знаходиться у положенні 2 хіноїдного ядра.

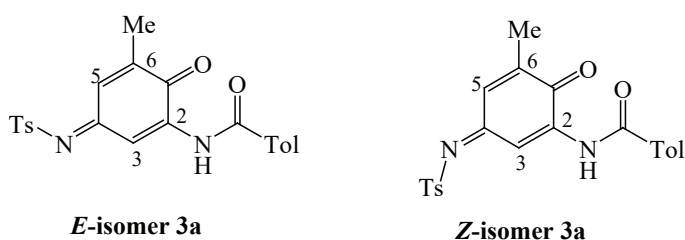
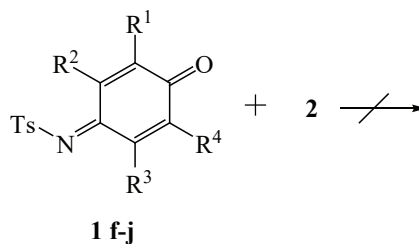


Схема 2

На основі даних спектрів ЯМР ¹H сполук **3a**, **b** можна було б припустити, що це суміш двох продуктів зі входженням фрагменту NH(CO)Tol-4 у положення 2 і 3 хіноїдного ядра. Але в цьому випадку характер сигналів цих двох сполук був би різний – для продукту з фрагментом NH(CO)Tol-4 в положенні 3 хіноїдного ядра протони H² та H⁵ повинні проявлятися вузькими синглетами, при чому сигнал протону H² повинен знаходитися у більш сильному полі.

Дані спектрів ЯМР ¹H сполук **3c**, **d** свідчать про те, що фрагмент NH(CO)Tol-4 знаходиться в положенні 2 хіноїдного ядра. В спектрах ЯМР ¹H присутні 2 синглети з хімічними зсувами 6,60–6,99 і 9,11–9,23 м.ч., що характерно для протонів H³ і H⁶ при наявності замісників у положеннях 2 і 5 хіноїдного ядра. На основі цього можна стверджувати, що реакція хінонімінів **1c**, **d** (R₁=H, R₂=Me, Cl) з *N*-хлорамідом **2** являється регіоспецифічною за рахунок стеричного фактору, незважаючи на наявність у вихідному хіноніміні двох вільних *орто*-положень по відношенню до карбонільного атому Карбону.

Спроби провести реакцію сполук **1f–j** з *N*-хлорамідом **2** виявилися невдалими – з реакційної маси було виділено вихідні хіноніміни (схема 3).

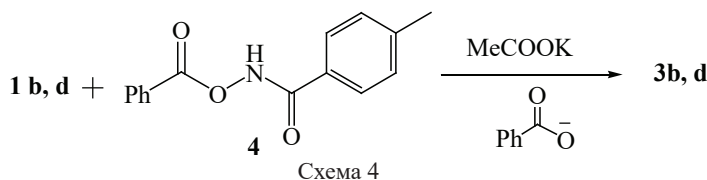


R¹=R³=Me, R²=R⁴=H (**f**), R¹=R³=Cl, R²=R⁴=H (**g**), R¹=*i*-Pr, R³=Me, R²=R⁴=H (**h**), R¹=R⁴=H, R²=R³=Me (**i**), R¹=R⁴=Me, R²=R³=H (**j**).

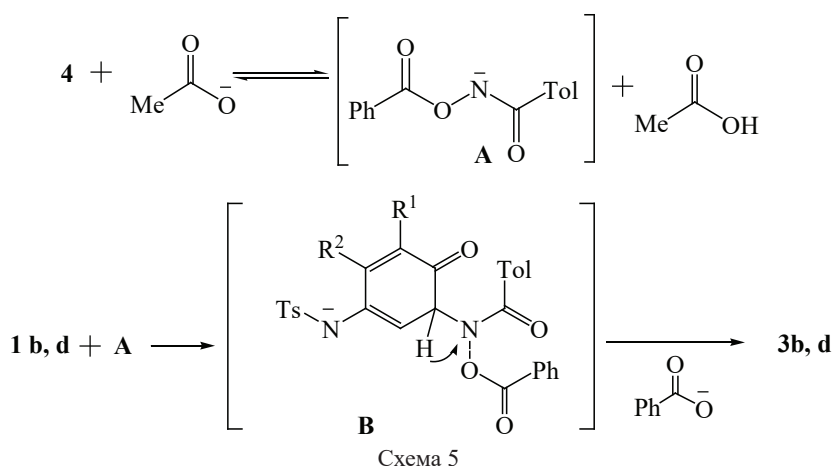
Схема 3

Регіоспецифічність реакції хінонімінів **1c, d** і відсутність продуктів у випадку хінонімінів **1f–j** свідчить про те, що при наявності замісників в хіноїдному ядрі вихідних хінонімінів, стеричний фактор визначає напрям і можливість перебігу даної реакції. При цьому природа замісника в хіноїдному ядрі не впливає на напрям реакції – для 3-метил- **1c** і 3-хлор- **1d** похідних отримано продукти із входженням ациламіногрупи в *para*-положення до даного замісника за вільним C=C зв'язком хіноїдного циклу.

Раніше бензохінонмоноіміни **3** були також отримані за реакцією незаміщеного і алкілзамішених в хіноїдному ядрі *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з *O*-ацилбензгідроксамовими кислотами [10]. З метою виявлення впливу природи замісника в хіноїдному ядрі на напрям цієї реакції в даній роботі досліджено реакцію хінонімінів **1b, d** з гідроксамовою кислотою **4**. В результаті отримано продукти **3b, d** (схема 4), повністю ідентичні продуктам реакції хінонімінів **1b, d** з *N*-хлорамідом **2** (схема 1). Таким чином, встановлено, що в реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з *O*-ацилбензгідроксамовими кислотами природа замісника в хіноїдному ядрі хіноніміну також не впливає на напрям перебігу даної реакції.



Отримані дані є ще одним доказом того, що приєднання гідроксамових кислот до *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів здійснюється атомом Нітрогену аніону гідроксамової кислоти [10]. Реакцію проводили за присутності ацетату калію. На першому етапі під дією ацетат-аніону утворюється аніон гідроксамової кислоти **A** (схема 5), який приєднується до хіноїдного ядра з утворенням перехідної структури **B**. Подальші перетворення – міграція протону і відщеплення ацилосигрупи призводять до утворення кінцевого продукту **3**.



Аналіз потенційної біологічної активності синтезованих сполук за допомогою програми PASS [11] показав, що всі продукти взаємодії *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з *N*-хлорамідами карбонових кислот **3a–e** можуть бути інгібіторами ферментів *Glutamyl endopeptidase II*, *Insulysin*, *Hexokinase*, *OmpT*. Слід зазначити, що наявність метильних замісників в хіноїдному ядрі збільшує вірогідність прояву інгібування ферменту *Glutamyl endopeptidase II*, а наявність атомів хлору збільшує вірогідність прояву інгібування ферменту *Insulysin*.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в результаті проведеного дослідження встановлено, що в реакції *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з замісниками в хіноїдному ядрі з *N*-хлорамідами карбонових кислот стеричний фактор визначає напрям і можливість перебігу даної реакції. Природа замісника в хіноїдному ядрі не впливає на напрям реакції. Отримані продукти даної реакції являються потенційними біологічно активними сполуками. Аналіз за допомогою програми PASS показав, що вони можуть бути інгібіторами ферментів *Glutamyl endopeptidase II*, *Insulysin*, *Hexokinase*, *OmpT*.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Asif M. Pharmacological Potential of Benzamide Analogues and their Uses in Medicinal Chemistry // *Mode. Chem. Appl.* – 2016. – Vol. 4, N 4. – ID article 1000194. <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000194>
2. Gao X.-h., Liu L.-b., Liu H.-r., Tang J.-j., Kang L., Wu H., Cui P., Yan J. Structure–activity relationship investigation of benzamide and picolinamide derivatives containing dimethylamine side chain as acetylcholinesterase inhibitors // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* – 2018. – Vol. 33, N 1. – P. 110–114. <https://doi.org/10.1080/14756366.2017.1399885>
3. Bolton J.L., Dunlap T. Formation and Biological Targets of Quinones: Cytotoxic versus Cytoprotective Effects // *Chem. Res. Toxicol.* – 2017. – Vol. 30, N 1. – P. 13–37. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.6b00256>
4. Sajjad N., Wani A., Hassan S., Ali R., Hamid R., Akbar S., Ganai B., Bhat E. Interplay of antioxidants in Alzheimer's disease // *J. Translational Sci.* – 2019. – Vol. 5. – P. 1–11.
5. Atia A., Alrawaiq N., Abdulla, A.A. Review of NAD(P)H: Quinone oxidoreductase 1 (NQO1); a multifunctional antioxidant enzyme // *J. Appl. Pharm. Sci.* – 2014. – Vol. 4, N 12. – P. 118–122. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2014.41220>
6. Безверхий Н.П., Зинухов В.Д., Кремлев М.М., Качанов А.В., Литвинова Т.Н. Амидирование N,N'-бис[арил(алкил)сульфонил]бензохинондииминов // *Журн. орг. химии.* – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 1040–1045.
7. Авдєєнко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. IV. Хлорирование и бромирование N-арилсульфонил-2(3)-метил(2-хлор)-1,4-бензохинонмоноиминов // *Журн. орг. химии.* – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 364–378.
8. Авдєєнко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // *Журн. орг. химии.* – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 689–701.
9. Alam M.A. Methods for Hydroxamic Acid Synthesis // *Curr. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 23, N 9. – P. 978–993. <https://doi.org/10.2174/1385272823666190424142821>
10. Безверхий Н.П., Якименко И.Ю., Харченко А.В. Взаимодействие N-арилсульфонилхинониминов с О-ацилбензгидроксамовыми кислотами // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2010. – № 3. – С. 9–12.
11. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the pass online web resource // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2014. – Vol. 50, N 3. – P. 444–457. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1>

Стаття надійшла до редакції 28.09.2020

С. А. Коновалова¹, А. П. Авдеенко¹, И. Ю. Якименко²

¹ Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра химии и ОТ, ул. Академическая, 72, Краматорск-13, 84313, Украина, e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

² ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», кафедра фармации и технологии органических веществ, пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина

АЦИЛАМИНИРОВАНИЕ *N*-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

В результате реакции *N*-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с заместителями в хиноидном ядре с *N*-хлорамидом 4-метилбензойной кислоты и *O*-(4-метил)бензоил-бензгидроксамовой кислотой получены продукты замещения атома водорода свободной C=C связи хиноидного ядра исходного хинонмоноимина на ациламиногруппу. Природа заместителя в хиноидном ядре хинонимина не влияет на направление реакции, которое определяется первой стадией и которую можно рассматривать как 1,4-присоединения. Возможность протекания этой реакции определяется стерическим фактором.

Ключевые слова: *N*-хлорамид, ациламинирование, *N*-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимин, гидроксамовая кислота, *O*-бензоилбензгидроксамовая кислота, 1,4-присоединение.

S. A. Konovalova¹, A. P. Avdeenko¹, I. Yu. Yakymenko²

¹ Donbass State Engineering Academy, Akademichna str., 72, Kramatorsk-13, Ukraine, 84313; chimist@dgma.donetsk.ua

² Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin ave., 8, Dnipro, 49005, Ukraine

ACYLAMINATION OF *N*-ARYLSULPHONYL-1,4-BENZOQUINONE MONOIMINES

The acylation of the *N*-substituted 1,4-benzoquinonimines is a simple method to enter the acylaminogroup into the quinoid ring. In this way, the final product with the unchangeable quinoid structure can be obtained in one stage. The acylation was carried out as reaction of *N*-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines and *N*-chloramide of 4-methylbenzoic acid. The starting *N*-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines contained both donor and acceptor substituents in the quinoid ring. As a result, 2-(4-methylbenzoyl)amino-*N*-(4-methylphenyl)sulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines were obtained. These monoimines are the products of substitution of the hydrogen atom of the free C=C bond of the quinoid ring of the starting quinone monoimine by the acylamino group. The nature of the substituent in the quinoid ring of the starting *N*-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines does not influence on the reaction direction. The direction of the reaction depends on the first stage, and this reaction can be regarded as a 1,4-addition. The possibility of this reaction is determined by the steric factor. The same 2-(4-methylbenzoyl)amino-*N*-(4-methylphenyl)sulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines were obtained in reaction of *N*-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines with *O*-(4-methyl)benzoylbenzhydroxamic acid in the presence of potassium acetate. The first stage of this reaction is the formation of an anion of hydroxamic acid under the action of acetate anion. Thereafter, the anion is added to the free C=C bond of the quinoid ring.

Subsequent transformations, proton migration and removal of the acyloxy group, lead to the formation of the final product. The PASS program was used to analyze the potential biological activities of the synthetic compounds. All products were found to be inhibitory to the enzymes *Glutamyl endopeptidase II*, *Insulysin*, *Hexokinase*, and *OmpT*.

Key words: *N*-chloramide, acylamination, *N*-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimine, hydroxamic acid, *O*-benzoylbenzhydroxamic acid, 1,4-addition.

REFERENCES

1. Asif M. *Pharmacological Potential of Benzamide Analogues and their Uses in Medicinal Chemistry*. Mod. Chem. Appl., 2016, vol. 4, no 4, ID article 1000194. <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000194>
2. Gao X.-h., Liu L.-b., Liu H.-r., Tang J.-j., Kang L., Wu H., Cui P., Yan J. *Structure–activity relationship investigation of benzamide and picolinamide derivatives containing dimethylamine side chain as acetylcholinesterase inhibitors*. J. Enzyme Inhib. Med. Chem., 2018, vol. 33, no 1, pp. 110–114. <https://doi.org/10.1080/14756366.2017.1399885>
3. Bolton J.L., Dunlap T. *Formation and Biological Targets of Quinones: Cytotoxic versus Cytoprotective Effects* // Chem. Res. Toxicol., 2017, vol. 30, no 1, pp. 13–37. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.6b00256>
4. Sajjad N., Wani A., Hassan S., Ali R., Hamid R., Akbar S., Ganai B., Bhat E. *Interplay of antioxidants in Alzheimer's disease*. J. Translational Sci., 2019, vol. 5, pp. 1–11.
5. Atia A., Alrawaiq N., Abdullah A.A. *Review of NAD(P)H: Quinone oxidoreductase 1 (NQO1); a multifunctional antioxidant enzyme*. J. Appl. Pharm. Sci., 2014, vol. 4, no 12, pp. 118–122. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2014.41220>
6. Bezverhij N.P., Zinuhov V.D., Kremlev M.M., Kachanov A.V., Litvinova T.N. *Amidirovanie N,N'-bis[aril(alkil)sul'fonil]benzohinondiiminov* [Amidation of N,N'-bis[aryl(alkyl)sulfonyl]benzoquinone diimines]. Russ. J. Org. Chem., 1984, vol. 20, no 5, pp. 1040–1045. (in Russian)
7. Avdeenko A.P., Konovalova S.A. *Halogenation of N-substituted p-quinone imines and p-quinone oxime esters: IV. Chlorination and bromination of N-arylsulfonyl-2(3)-methyl(2-chloro)-1,4-benzoquinone monoimines*. Russ. J. Org. Chem., 2006, vol. 42, no 3, pp. 349–364. <https://doi.org/10.1134/S1070428006030031>
8. Avdeenko A.P., Konovalova S.A. *Halogenation of N-substituted para-quinone monoimine and para-quinone monooxime esters: V. Chlorination and bromination of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines dialkyl-substituted in the quinoid ring*. Russ. J. Org. Chem., 2006, vol. 42, no 5, pp. 669–682. <https://doi.org/10.1134/S1070428006050058>
9. Alam M.A. *Methods for Hydroxamic Acid Synthesis*. Current Organic Chemistry, 2019, vol. 23, no 9, pp. 978–993. <https://doi.org/10.2174/1385272823666190424142821>
10. Bezverhij N.P., Jakimenko I.Ju., Harchenko A.V. *Vzaimodejstvie N-arilsul'fonilhinoniminov s O-acilbenzgidroksamovymi kislotami* [Interaction of N-arylsulfonylquinone imines with O-acylbenzhydroxamic acids]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2010, no 3, pp. C. 9–12. (in Russian)
11. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. *Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the pass online web resource*. Chem. Heterocycl. Comp., 2014, vol. 50, no 3, pp. 444–457. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1>

УДК 543.544.5.068.7+943.3.068.7, 547.8, 54.057+058.

**О. М. Бліненко^{1,2}, М. І. Косюк^{1,2}, О. С. Карпенко^{2,3}, М. В. Нестеркіна¹,
І. А. Кравченко¹**¹Одеський національний політехнічний університет, проспект Шевченка 1, Одеса²Котекна Україна Лімітед, Люстдорфська дорога 140а, Одеса³Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога 86, Одеса, e-mail: alex_chem_2@ukr.net

СИНТЕЗ, АНАЛІЗ І РОЗДІЛЕННЯ ІЗОМЕРНИХ ІНДЕНО- ТА ІНДОЛОХІНОКСАЛІНІВ

Зважаючи на збільшення випадків у світі епідемій респіраторних захворювань із розвиненими запальними процесами, зростає важливість пошуку високоефективного противірусного лікарського засобу широкого спектру дії, можливо у поєднанні із протизапальною активністю препарату. Близькі за структурами похідні індоло[2,3-*b*]хіноксаліну та індено[1,2-*b*]хіноксалін-11-ону проявляють широкий і частково – подібний спектр дії, що робить їх перспективними потенційними антивірусними агентами. Нажаль, такі сполуки синтезовані та досліджені у вигляді суміші регіо-ізомерів, а як відомо, для більш детального вивчення біологічної активності (особливо – у разі ліганд-ферментної взаємодії) слід досліджувати окремі ізомери. Дана робота присвячена вивченню регіо-ізомерного складу синтезованих індоло- та інденохіноксаліну та їх розділенню. Методами препаративної ТШХ були розділені ізомерні індоло[2,3-*b*]хіноксаліни, що було підтверджено за допомогою ВЕРХ. Похідні індено[1,2-*b*]хіноксалін-11-ону розділити не вдалось.

Ключові слова: індоло[2,3-*b*]хіноксалін, індено[1,2-*b*]хіноксалін-11-он, синтез, розділення ізомерів, хроматографія, технологія.

Сучасна пандемія COVID-19, нещодавно минулі епідемії атипічної пневмонії (SARS), MERS, свинячого та пташиного (меншою мірою) грипу а також – історично відомі пандемії іспанського, азіатського та гонконгського типів грипу поєднані, по-перше – збудником вірусного походження, та, по-друге – тяжкими запальними наслідками інфекції (саме запальні процеси легенів були причиною абсолютної більшості летальних випадків). Сучасні засоби терапії націлені на прояв противірусного та протизапального ефектів, причому втілюється це шляхом застосування декількох препаратів. З точки зору підвищення ефективності та зниження негативного впливу на організм, було б доцільно зменшити надходження надлишкових хіміотерапевтичних засобів. Цього можна досягнути шляхом розроблення нових, високоефективних противірусних та протизапальних засобів, або, навіть, поєднавши ці властивості в одній молекулі.

Раніше у експериментах *in vitro* було показано, що похідні індоло[2,3-*b*]хіноксаліну (**1** рис.1) проявили виражені противірусні властивості [1]. З іншого боку – похідні інденохіноксалінону (**2**) проявили високу протизапальну активність [2] та здатність інгибувати кінази родини JNK. Індолохіноксалін (**1**) та інденохіноксалін (**2**) – структурно схожі (тетрациклічні нітрогенвмісні плоскі, однакові за геометричною формою, ароматичні та ізостерні) сполуки, які можуть вважатись аналогами одна одної.

Таким чином, було доцільно докладніше вивчити ці два класи сполук, розширити спектр існуючих похідних індоло- та індено-хіноксалінів, вивчити їхні закономірності отримання та, у перспективі – біологічні властивості.

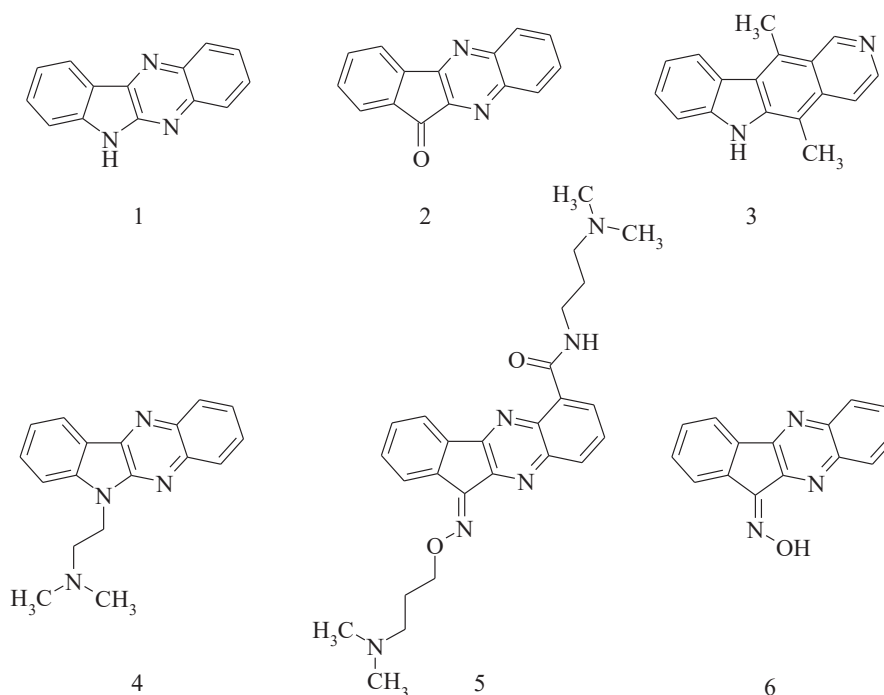


Рис. 1. Структурні формули індолохіноксаліну, інденохіноксалінону та деяких їх похідних.

Fig. 1. Structural formulas of indoloquinoxaline, indenoquinoxalinone and some of their derivatives.

Індоло[2,3-*b*]хіноксалін – структурний аналог еліптицину (3), інгібітора ферменту топоізомерази II [3], який проявляє протиракову активність, проте, через високу токсичність не був застосований в лікувальній практиці. Подальші структурні модифікації цієї сполуки (заміна метильних груп у позиції 5 та 11 атомами азоту) підвищили ефективність сполуки проти лімфоми Беркітта, яка має вірусне походження, та призвели до отримання 2,3-діметил-6-(2-діметиламіноетил)-6H-індоло[2,3-*b*]хіноксаліну (B-220) (4), який пригнічує спонтанне перекисне окислення, є ефективним проти автоімунних запальних захворювань (множинний склероз, ревматоїдний артрит і таке інше), проявив протівірусну активність щодо вірусу простого герпесу типу 1 (HSV1), цитомегаловірусу (CMV) та вірусу вітряної віспи (VZV) [4]. Механізмом дії B-220 вважається інтеркаляція – вбудовуван-

ня молекули у спіраль ДНК із тимчасовим порушенням її геометрії та взаємодії такої НК із ферментами, що є важливим для швидкого розповсюдження вірусу організмом.

Яскраво виражену противірусну та інтерфероногенну активність у експериментах *in vitro* проявили похідні 6-діалкіламіноалкіл-похідні індоло[2,3-*b*]хіноксаліну (близькі аналоги **4**), дещо перевершивши препарат порівняння – аміксин [1]. Важливо, що доказаним механізмом дії цього класу сполук (і для аміксину) також є інтеркаляція у ДНК.

Похідні 11Н-індено[1,2-*b*]хіноксалін-11-ону (**2**) зарекомендували себе в якості перспективних протиракових, протитуберкульозних та протизапальних агентів, засобів лікування діабету другого типу та ліків від нейродегенеративних розладів. Наприклад, 11-{[3-(діметиламіно)пропоксі]аміно}-N-[3-(діметиламіно)пропіл]-11Н-індено[1,2-*b*]хіноксалін-6-карбоксамід (**5**), показав високоселективне інгібування росту пухлинних клітин та посилену антипроліферативну дію [2].

Також нещодавно було ідентифіковано новий клас інгібіторів JNK на основі 11Н-індено[1,2-*b*]хіноксалін-11-ону (**2**): зокрема, 11Н-індено[1,2-*b*]хіноксалін-11-он-оксим (**6**) та його аналоги пригнічують активність JNK і, отже, прозапальну продукцію цитокінів на моделі мишачих та людських лейкоцитів [5].

Як видно, похідні індоло- (**1**) та інденохіноксаліну (**2**) мають досить широкий (та часом – суміжний) спектр терапевтичних властивостей, що, ймовірно, пов'язане із структурною схожістю сполук.

Схожість сполук, в свою чергу, обумовлена схожістю вихідних речовин для синтезу індоло- (**1**) та інденохіноксаліну (**2**), механізмів реакції утворення, а, отже – й набору продуктів реакції отримання (побічних та ізомерних цільових).

Саме дослідження ізомерного складу цільових продуктів реакції отримання похідних індоло- (**1**) та інденохіноксаліну (**2**), а також пошук шляхів розділення регіоізомерів становило мету представленого дослідження.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення описаних експериментів були використані реактиви із кваліфікацією не нижче «хч», лабораторні ваги ED 224S, камера для перегляду ТШХ CN-15LC, центрифуга Eppendorf 5804, водяна баня-термостат Memmert WNET. Використовувався хроматограф Waters ACQUITY UPLC з мас-спектрометром Waters XEVO TQ-S micro з типом іонізації ESI+. Аналіз проводили з використанням хроматографічної колонки Waters acquity UPLC beh C18 1.7μm 2.1x100mm та рухомих фаз вода-метанол 1:1 з додаванням 0,1% мурашинної кислоти в ізократичному режимі для сполук **7**, **8** та з форміатом амонію 5 ммоль/л в режимі градієнту концентрацій для сполук **9**, **10**. Також було використано систему ВЕРХ Shimadzu з спектрометричним детектором SPD-20A /20AV з довжинами хвиль 280 та 210 нм. Хроматографічна колонка Macherey-Nagel Nucleodur 100-5 C18ec octadecyl/octyl phase, mediumdensity coating, endcapping 17.5% C USP L1, рухома фаза ацетонітрил та вода в режимі градієнту концентрацій.

МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ

2(3)-Нітро-6Н-індоло[2,3-b]хіноксалін (7)

До розчину 300 мг (0.002 моль) індол-2,3-діону у 3 мл гарячої оцтової кислоти додавали гарячий розчин 306 мг (0.002 моль) 4-нітро-1,2-діамінобензолу у 1 мл гарячої оцтової кислоти. Суміш термостатували протягом 45 хв. при 85 °С (контроль за ТШХ). Гарячу реакційну суміш розводили 5 мл гарячої води та відфільтровували осад, що випав. Осад суспензували у гарячій воді, додавали 5 мл 5% розчину NaOH, відфільтровували гарячим та промивали водою на фільтрі. Осад знов суспензували у воді та додавали оцтову кислоту до кислої реакції середовища за універсальним індикаторним папером. Осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою та висушували. Вихід – 83 %; Rf = 0.51(А) та 0.67(Б), RT = 7.82 та 8.41 хв. Тпл > 280 °С (розкл.); Mr = 264 г/моль; Мас-спектр(ESI+): 265.

Аналогічно отримали сполуку **8**.

1,3(2,4)-Діхлоро-6Н-індоло[2,3-b]хіноксалін (8)

Вихід – 85 %; Rf = 0.53(А) та 0.66(Б), RT = 39.2 та 40.0 хв. Тпл = 271 °С; Mr = 288 г/моль; Мас-спектр(ESI+): 289.

7(8)-Нітро-11Н-індено[1,2-b]хіноксалін-11-он (9)

До розчину 300 мг (0.0017 моль) 2,2-дегідроскиндан-1,3-діону у 2,5 мл гарячого етанолу додавали гарячий розчин 260 мг (0.0017 моль) 4-нітро-1,2-діамінобензолу у 3 мл гарячого етанолу. Суміш термостатували протягом 45 хв. при 85 °С (контроль за ТШХ). Гарячу реакційну суміш розводили 6 мл гарячої води та відфільтровували осад, що випав. Вихід – 84 %; Rf = 0.82 та 0.86, RT = 4,00 та 4,52 хв. Тпл > 350 °С; Mr = 277 г/моль; Мас-спектр(ESI+): 278.

Аналогічно отримали сполуку **10**.

6,8(7,9)-Дихлор-11Н-індено[1,2-b]хіноксалін-11-ону (10)

Вихід – 93 %; Rf = 0.80 та 0.83, RT = 21.36 та 21.79 хв. Тпл = 344 °С; Mr = 300 г/моль; Мас-спектр(ESI+): 301.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Синтез похідних 6Н-індоло[2,3-b]хіноксалінів та 11Н-індено[1,2-b]хіноксалін-11-онів

Цільові індохіноксаліни (**7, 8**) були отримані реакцією ізатину із несиметричними заміщеними 1,2-діамінобензолами у киплячій оцтовій кислоті (рис. 2А). Подальше фільтрування та обробка осаду лугом призводили до відділення побічних продуктів і отримання чистої суміші ізомерних продуктів

Інденохіноксалінони (**9, 10**) були отримані у схожих умовах: реакцією нінгідрину із несиметричними заміщеними 1,2-діамінобензолами у киплячому етанолі (рис. 2Б). Реакційна суміш була розведена водою і осад, який випав – відфільтрований.

Отримані сполуки були піддані хроматографічному аналізу та розділенню на ізомери.

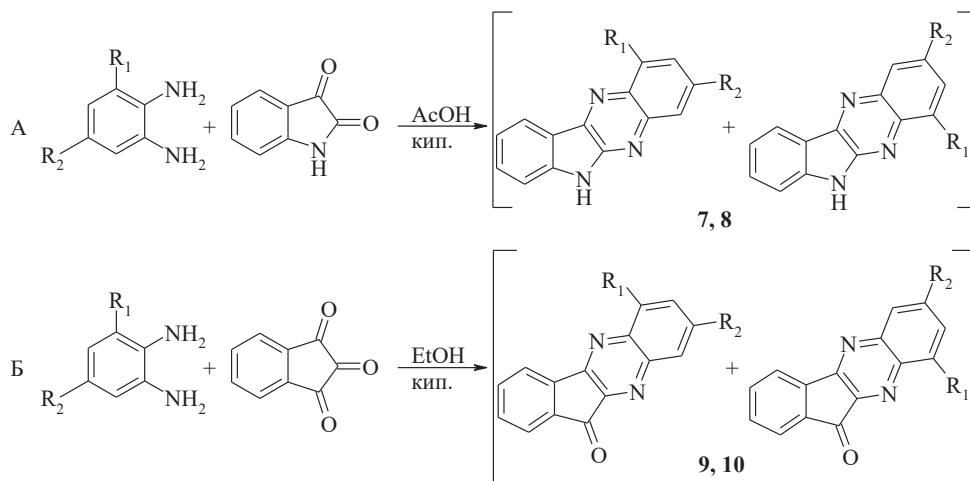


Рис. 2. Схема синтезу похідних індолохіноксаліну (А) та інденохіноксалінону (Б).

Fig. 2. Scheme of synthesis of indoloquinoxalin (A) and indenoquinoxalinone (B) derivatives.

Вивчення продуктів синтезу за допомогою ВЕРХ

Чистоту отриманих продуктів було визначено за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з використанням УФ та мас-детектора.

З'ясовано, що сполуки **7** та **8** отримані із чистотою 86 та 95 % (відповідно), а як домішки вони містять сполуки на 16, 18 та 119 Да важчі, ніж цільові. Ізомерний склад продуктів – близький до 1:1 (**7** рис. 3, **8** рис. 4).

На жаль, для сполуки **9** не вдалося отримати адекватну хроматограму із використанням мас-детектору, тому її досліджували з допомогою УФ-детектора (**8** рис. 4).

Сполуки **9** та **10** були отримані у більш чистому стані: побічні продукти у вагомій кількості зафіксовані не були (чистота сягала 99+ %, рис. 5 та 6), а ізомерний склад був 9:1 (**9** за даними УФ-ВЕРХ) та 1:7 (**10** за даними УФ-ВЕРХ).

Розділення ізомерів

Дослідження біологічної активності цільових сполук раніше проводилося для суміші ізомерів, тому було поставлено завдання розділити ізомери для подальшого вивчення кожного з них, адже відомо, що вони можуть проявляти різну активність.

Для розділення використовувався метод препаративної тонкошарової хроматографії (аналогічний [6]): суміш сполук **8** була розділена у суміші хлороформ-ацетон (10:1, елюент А), а суміш сполук **9** у елюенті етилацетат:гексан (1:2, елюент Б). Хроматограми проявляли під УФ-світлом та окремі плями зшкробували.

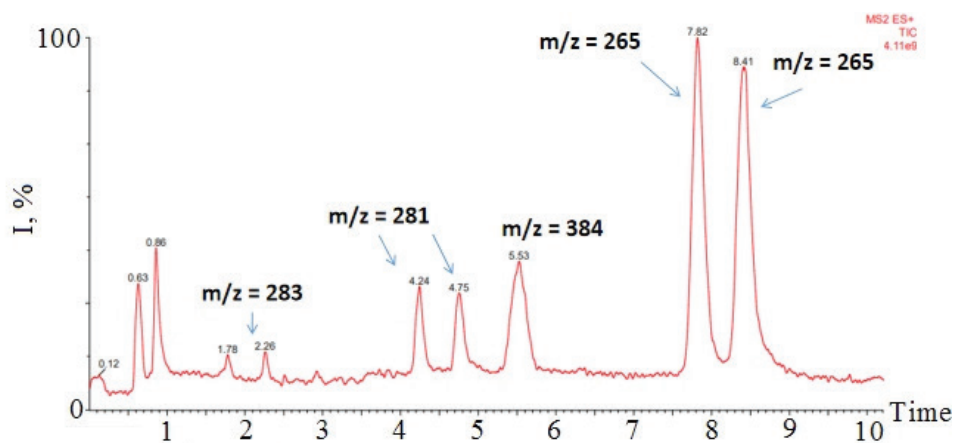


Рис. 3. Хромотограма синтезованих ізомерних сполук 7.

Fig. 3. Chromatogram of synthesized isomeric compounds 7.

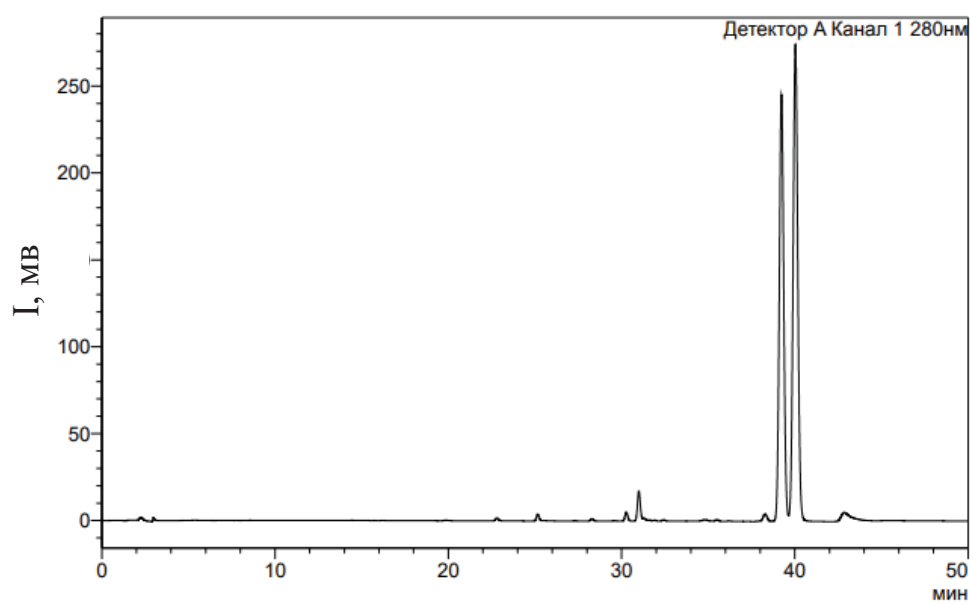


Рис. 4. Хромотограма синтезованих ізомерних сполук 8.

Fig. 4. Chromatogram of synthesized isomeric compounds 8.

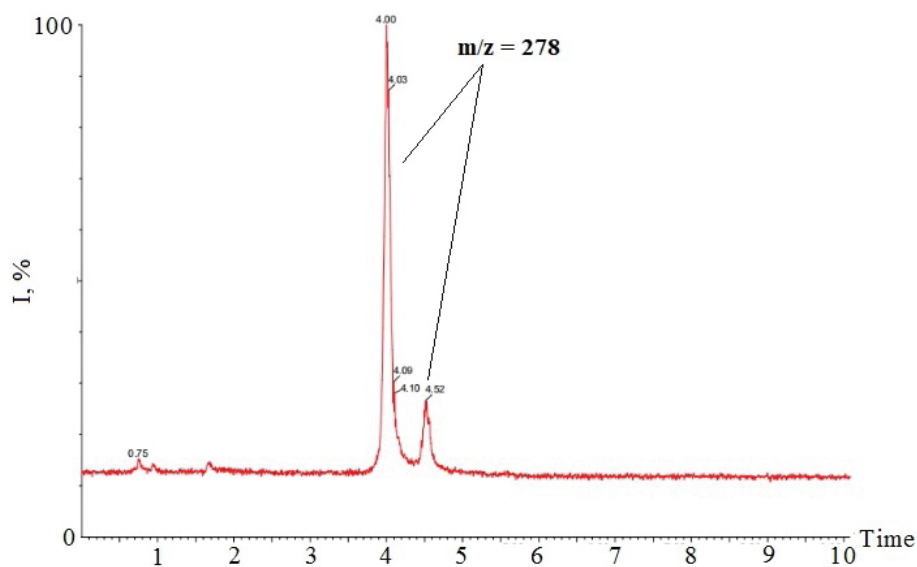


Рис. 5. Хроматограма синтезованих ізомерних сполук **9**.

Fig. 5. Chromatogram of synthesized isomeric compounds **9**.

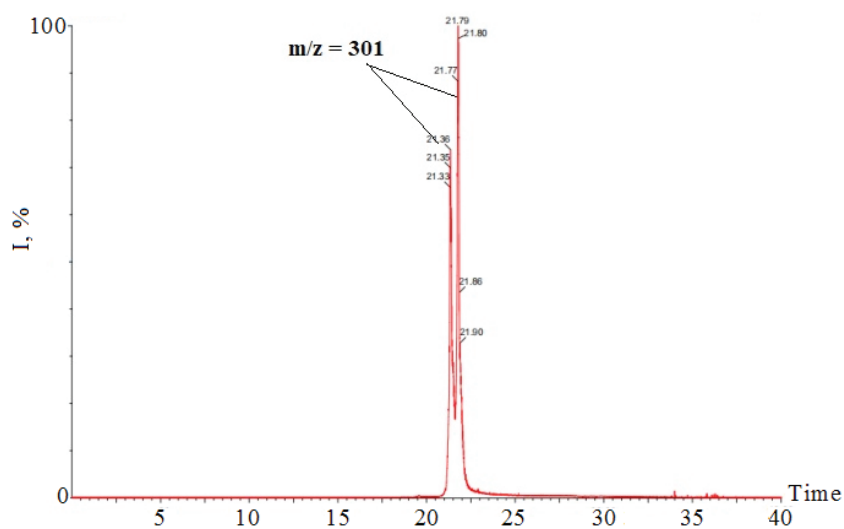


Рис. 6. Хроматограма ізомерних синтезованих сполук **10**.

Fig. 6. Chromatogram of isomeric synthesized compounds **10**.

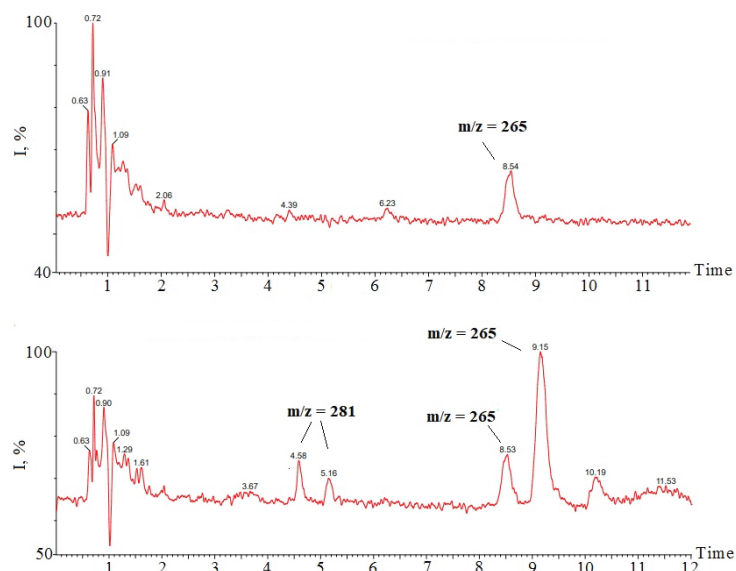


Рис. 7. Хромотограма двох фракцій, отриманих в процесі розділення ізомерних сполук 7.

Fig. 7. Chromatogram of two fractions obtained by isomeric compounds 7 separation.

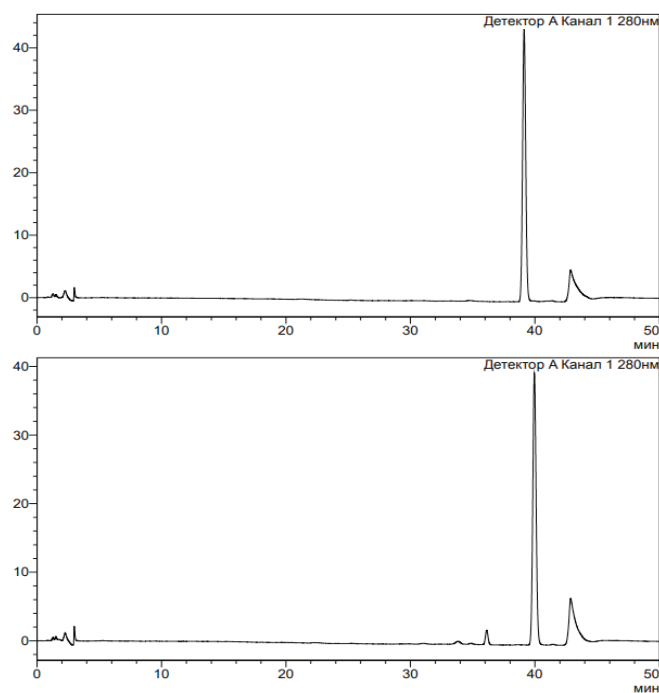


Рис. 8. Хромотограма двох фракцій, отриманих в процесі розділення ізомерних сполук 8

Fig. 8. Chromatogram of two fractions obtained in the process of isomeric compounds 8 separation.

Таким чином вдалося виділити один ізомер з суміші нітро-6Н-індоло[2,3-*b*]хіноксалінів **7**, що підтверджено за допомогою хромато-мас-спектрометру (рис. 7) та розділити ізомери в суміші дихлор-6Н-індоло[2,3-*b*]хіноксалінів **8**, що підтверджено за допомогою УФ-ВЕРХ (рис. 8).

На рис. 7 приведено хроматограми двох виділених фракцій, одна з яких містить лише один ізомер, однак в другій фракції присутні піки обидвох ізомерів.

На хроматограмах виділених фракцій (**8** рис. 8) присутні піки з різними часами виходу (39.2 та 40.0 хв.), які відповідають пікам на хроматограмі суміші ізомерів (рис. 4), що свідчить про успішне розділення.

Виділені чисті ізомери планується дослідити за допомогою рентгеноструктурного аналізу для встановлення точної структури.

Розділити ізомери сполук **9** та **10**, використовуючи ТШХ та різний склад рухомої фази, на жаль, не вдалося.

ВИСНОВКИ

- Вивчено ізомерний склад продуктів синтезу асиметричних похідних індено-та індолохіноксалінів: похідні індолохіноксаліну отримані у ізомерному співвідношенні, близькому до 1:1, а похідні інденохіноксаліну – у співвідношенні, близькому до 1:10. Отримані результати можуть стати основою для детального розгляду механізму утворення таких сполук;
- На прикладі похідних індолохіноксаліну відпрацьовані умови розділення регіоізомерних сполук. Показано, що оптимальним є розділення ізомерів із використанням препаративної тонкошарової хроматографії на сілікагелі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Shibinskaya M.O., Lyakhov S.A., Mazepa A.V., Andronati S.A., Turov A.V., 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, N 3. – P. 1237-1243. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.12.014>
- Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Khlebnikov A.I., Hanks T.S., Kochetkova I., Pascual D.W., Jutila M.A., Quinn M.T. Identification and characterization of a novel class of c-Jun N-terminal kinase inhibitors // *Mol. Pharmacol.* – 2012. – Vol. 81. – P. 832-845. <https://doi.org/10.1124/mol.111.077446>
- Wilson W.D. DNA and RNA intercalators. // *DNA and Aspects of Molecular Biology*. 1999. – P. 427-476.
- Wamberg M.C., Hassan A.A., Bond A.D., Pedersen E.B. Intercalating nucleic acids (INAs) containing insertions of 6H-indolo[2,3-*b*]quinoxaline // *Tetrahedron*. – 2006. – Vol. 62. – P. 11187-11199. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.09.017>
- Atochin D.N., Schepetkin I.A., Klebnikov I.A., Seledtsov V.I., Swanson H., Quinn M.T., Huang P.L. A novel dual NO-donating oxime and c-Jun N-terminal kinase inhibitor protects against cerebral ischemia-reperfusion injury in mice // *Neurosci. Lett.* – 2016. – Vol. 618. – P. 45-49. <https://doi.org/10.1016/j.neulet.2016.02.033>
- Liu T., Ge Y., Sun B., Fowler B., Li H., Nuckolls C., Xiao S. Synthesis, Regioselective Bromination, and Functionalization of Coronene Tetracarboxydiimide // *J. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 84. – P. 2713–2720. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b03129>

Стаття надійшла до редакції 14.10.2020

**А. Н. Блиненко^{1,2}, М. И. Косюк^{1,2}, А. С. Карпенко^{2,3}, М. В. Нестеркина¹,
И. А. Кравченко¹**

¹Одесский национальный политехнический университет, проспект Шевченко 1, Одесса

²Котекна Украина Лимитед, Люстдорфская дорога 140а, Одесса

³Физико-химический институт им А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога 86, Одесса, e-mail: alex_chem_2@ukr.net

СИНТЕЗ, АНАЛИЗ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ИНДЕНО- И ИНДОЛОХИНОКСАЛИНОВ

Учитывая увеличение в мире случаев эпидемий респираторных заболеваний с развитым воспалительным процессами, увеличивается важность поиска высокоэффективного противовирусного лечебного средства широкого спектра действия, возможно совмещенного с противовоспалительной активностью препарата. Близкие по структурам производные индоло[2,3-б]хиноксалина и индено[1,2-б]хиноксалин-11-она проявляют широкий и частично – подобный спектр действия, что делает их перспективными потенциальными антивирусными агентами. К сожалению, такие соединения синтезированы в виде смеси регио-изомеров, а, как известно, для более детального изучения биологической активности (особенно – в случае лиганд-ферментного взаимодействия) следует исследовать отдельные изомеры. Эта работа посвящена изучению регио-изомерного состава синтезированных индоло- и инденохиноксалина и их разделению. Методами препаративной ТСХ были разделены изомерные индоло[2,3-б]хиноксалины, что было подтверждено с помощью ВЭЖХ. Производные индено[1,2-б]хиноксалин-11-она разделить не удалось.

Ключевые слова: индоло[2,3-б]хиноксалин, индено[1,2-б]хиноксалин-11-он, синтез, разделение изомеров, хроматография, технология.

**A. N. Blinenko^{1,2}, M. I. Kosiuk^{1,2}, A. S. Karpenko^{2,3}, I. A. Kravchenko¹,
M. V. Nesterkina¹**

¹Odessa National Polytechnical University, 1 Shevchenko Av., Odessa

²Kotekna Ukraine Limited, Lustdorfska doroga, 140a, Odessa

³A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, e-mail: alex_chem_2@ukr.net

SYNTHESIS, ANALYSIS AND SEPARATION OF ISOMERIC INDENO- AND INDOLOQUINOXALINES

Due to the increasing number of respiratory diseases with developed inflammatory effects epidemics, the importance of finding a highly effective broad spectrum antiviral drug in combination with the anti-inflammatory activity is growing. Structurally similar derivatives of indolo[2,3-b]quinoxaline and indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one exhibit a wide and partially similar spectrum of action, which makes them promising potential antiviral agents. These compounds were synthesized via substituted 1,2-diaminobenzenes and isatin (in case of **1**) or ninhydrin (in case of **2**) condensation and with no farther purification (indeno[quinoxalinone derivatives) or with washing with hot diluted alkali solution (to remove the major impurities of indoloquinoxaline derivatives). Thus, the aimed compounds were isolated as a mixture

of regio-isomers **7** – **10**. Such isomers mixtures were used to run bioassays, but, as is known, for a more detailed study of biological activity (especially in the case of ligand-enzyme interactions), individual isomers should be investigated. This work is dedicated to the regio-isomeric composition investigation of synthesized indolo- and indenoquinoxalines and their separation. Considering minimal differences between isomeric compounds structure and chemical behavior, only chromatographic separation methods were required. Combination of poor solubility in low polar solvents and low separation effect for both of compound sets (indeno- and indoloquinoxalines) made column silica gel purification unacceptable. Indolo[2,3-*b*]quinoxaline isomers were separated by preparative TLC method using chloroform and ethyl-acetate as eluent. Separation was confirmed by UV-HPLC and MS-MS-UPLC methods. Indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one derivatives were not separated in preparative quantities using silica gel column/thin layer methods.

Keywords: indolo[2,3-*b*]quinoxalin, indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-oh, synthesis, isomer separation, chromatography, technology.

REFERENCES

1. Shibinskaya M.O., Lyakhov S.A., Mazepa A.V., Andronati S.A., Turov A.V., 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>
2. Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Khlebnikov A.I., Hanks T.S., Kochetkova I., Pascual D.W., Jutila M.A., Quinn M.T. *Identification and characterization of a novel class of c-Jun N-terminal kinase inhibitors*. Mol. Pharmacol, 2012, vol. 81, pp. 832-845. <https://doi.org/10.1124/mol.111.077446>
3. Wilson W.D. *DNA and RNA intercalators*. DNA and Aspects of Molecular Biology. 1999. pp. 427-476.
4. Wamberg M.C., Hassan A.A., Bond A.D., Pedersen E.B. *Intercalating nucleic acids (INAs) containing insertions of 6H-indolo[2,3-*b*]quinoxaline*. Tetrahedron, 2006, Vol. 62, pp. 11187-11199. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.09.017>
5. Atochin D.N., Schepetkin I.A., Klebnikov I.A., Seledtsov V.I., Swanson H., Quinn M.T., Huang P.L. *A novel dual NO-donating oxime and c-Jun N-terminal kinase inhibitor protects against cerebral ischemia-reperfusion injury in mice*. Neurosci. Lett, 2016, vol. 618, pp. 45-49. <https://doi.org/10.1016/j.neulet.2016.02.033>
6. Liu T., Ge Y., Sun B., Fowler B., Li H., Nuckolls C., Xiao S. *Synthesis, Regioselective Bromination, and Functionalization of Coronene Tetracarboxydiimide*. J. Org. Chem., 2019, vol. 84, pp. 2713–2720. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b03129>

УДК 543.554

K. V. Bevziuk¹, Ya. R. Bazel², A. N. Chebotarev³, D. V. Snigur³¹Odesa International Medical University,
65039, Odesa, Kanatna str, 99, bevziuk.kateryna@gmail.com²P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, SK-04154 Kosice, Slovak Republic³Odesa I.I. Mechnikov National University,
65082, Odesa, Dvorianskaya str, 2

SOLVATOCHROMISM OF SOME FOOD AZO DYES

In the current study the solvatochromic properties of such food azo dyes as tartrazine, sunset yellow FCF and carmoisine were described. It was shown that with an increase in the dielectric permittivity of the solvent, a bathochromic shift of the absorption band maxima of azo dyes is observed, which corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition. It has been established that the values of the molar absorptivities of the dominant acid-base form of azo dyes in organic solvents almost linearly ($R \approx 0.90-0.92$) increase with an increase in their dielectric permittivity. It is noted that there is a weak correlation ($R = 0.70-0.80$) between the position of the absorption maximum of the dye and the value of the Hansen parameter.

Keywords: spectrophotometry, solvatochromism, carmoisine, sunset yellow FCF, tartrazine.

INTRODUCTION

Dyes play a significant role in the food industry, and the quality of food is closely related to organoleptic characteristics. The food systems industrialization in the food processing industry has increased with the use of various additives such as food colors, preservatives, stabilizers and sweeteners. Water-soluble dyes are used in beverages, confectionery, bakery, dairy products, etc. Water-insoluble dyes are used for coloring food, pharmaceutical, and cosmetic products containing fats and oils (tablets, lozenges, lipsticks, soaps, shampoos, etc.). Natural dyes are unstable and easily decompose, while synthetic ones give an intensive color to food and are stable during storage [1]. Nevertheless, the expenses related to their production are significantly lower in comparison with natural dyes obtaining. These benefits have encouraged manufacturers to use synthetic dyes, despite the abundant evidence that they have a negative impact on human health. Food dyes can cause serious disorders and diseases: nausea, headache, wound, lung cancer, hyperactivity, anemia [2], and also affect sense of vision, skin, mucous membranes, etc. Based on the foregoing, it becomes necessary to control the content of these dyes in food. For this purpose, various physicochemical methods are used: spectrophotometry [3], chromatography [4], micellar extraction [5], and a number of others. Among all variety of food dyes, the largest group is azo compounds (AC). Azo compounds chromophore properties and ability to participate in almost all known chemical reactions and processes give rise to special attention. The AC reactivity is associated with the azo group $-N=N-$ presence in their structures, as well as the nature and position of different functional groups ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, etc.) in the structural fragments of the molecule.

For detailed study and practical use of food dyes it is necessary to manipulate their basic physicochemical and chemical-analytical characteristics in solutions of different types, more specifically it is important to study their spectral-luminescent and solvatochromic properties. As a follow-up to previous studies on the ionic-molecular state of food dyes in solutions [6-10], this work is devoted to the study of solvatochromism of tartrazine (TAR), sunset yellow FCF (SY) and carmoasine (CAN).

Chemicals and apparatus

The parent solutions of the TAR, SY and CAN with a concentration of $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ were prepared by dissolving a precisely weighed portion of the reagent in methanol.

We used aprotic (chloroform, ethyl acetate, butyl acetate, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, acetonitrile, methylbenzene, dimethylsulfoxide, dimethylformamide), amphiprotic (methanol, 2-propanol, 2-butanol, 3-methylbutan-1-ol (triethylamine)) organic solvents, that, if necessary, were additionally purified by distillation. All used reagents were of analytical grade.

Spectrophotometric measurements were carried out on a SF-56 (OKB "LOMO-SPECTR", St. Petersburg, Russia) and Specord S600 (Analytic Jena) spectrophotometer in the wavelength range 380-780 nm in quartz cuvettes or with an optical probe with an optical path length of 10 mm (Hellma Analytics). The pH of the solutions was controlled by an ESL-63-07 pH glass electrode together with EVL-1M3 silver chloride reference electrode; and recorded on a potentiometer (I-160).

In the solvatochromism study, 0.04 cm³ $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ of dye methanol solution, 5 cm³ of an organic solvent were placed into graduated test tubes with ground-glass stoppers, mixed and the absorption spectra were recorded in quartz cuvettes ($l = 1$ cm) using a spectrophotometer (SF- 56) or an optical probe.

RESULTS AND DISCUSSION

The acid-base properties of these dyes were studied in detail earlier, and much less attention was paid to their spectral characteristics. The absorption spectra of investigated dyes aqueous solutions are shown in Fig. 1. In the absorption spectra of CAN and TAR, one absorption band is observed with absorption maxima at 520 and 425 nm, respectively. In the case of SY, there are an absorption band with a maximum at 480 nm and a shoulder at 400-410 nm in the absorption spectrum.

The effect of organic solvents on the spectrophotometric characteristics (solvatochromism) of the investigated dyes was studied for the dominating forms of azo dyes in solution. To interpret the results obtained and evaluate the effect of the solvent type, we used various parameters characterizing their macrophysical properties, and, first of all, the dielectric constant, borrowed from [11]. With an increase in the dielectric constant of the solvent, a bathochromic shift of the absorption bands maxima of azo dyes is observed, which corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition. An analysis of the obtained results allows us to conclude that the values of the molar light absorption coefficients of the dominant acid-base form of azo dyes in organic solvents almost linearly ($R \approx 0.90-0.92$) increase with an increase of their dielectric constant (Fig. 2).

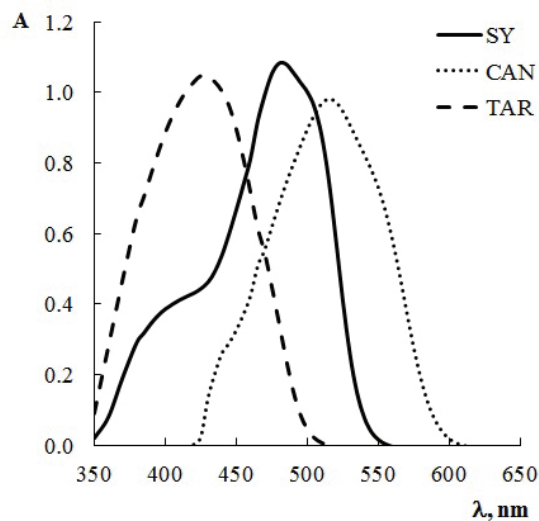


Fig. 1. Absorbance spectra of azo dyes aqueous solutions; $l = 1$ cm, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ M.

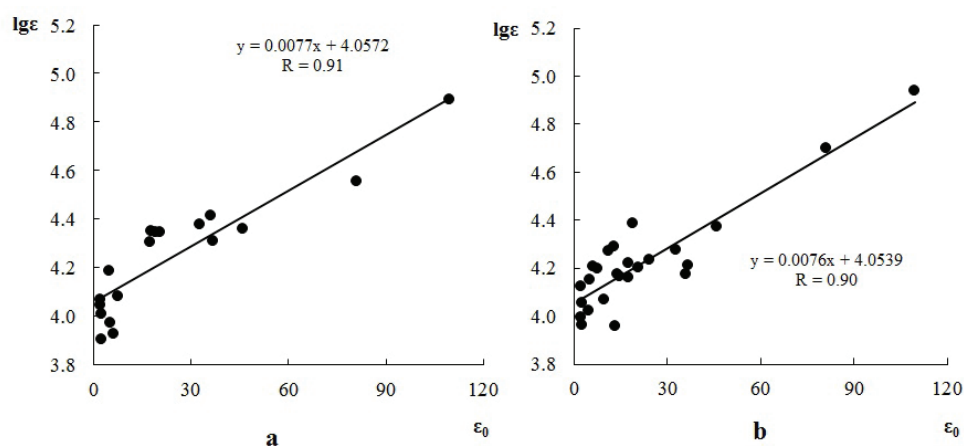


Fig. 2. The influence of solvent nature on molar absorptivity of Carmoisine (a) and Tartrazine (b) (the dots on the graphs correspond to the listed solvents).

It should also be noted that the position of the maximum correlates ($R = 0.70-0.80$) with the value of the Hansen parameter associated with the density of intermolecular interaction of azo dyes with a solvent in the case of the formation of hydrogen bonds [12]. It should be noted that for the studied dyes, the solvatochromic shifts are insignificant and do not exceed 15 nm.

CONCLUSIONS

Thus, as a result of this work, the solvatochromic properties of such food azo dyes as tartrazine, Sunset yellow FCF and carmoazine were studied. It is shown that with an increase in the dielectric constant of the solvent, a bathochromic shift of the absorption band maxima of azo dyes is observed, which corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition. It has been established that the values of the molar light absorption coefficients of the dominant acid-base form of azo dyes in organic solvents almost linearly ($R \approx 0.90-0.92$) increase with an increase of their dielectric constant. It is noted that there is a weak correlation ($R = 0.70-0.80$) between the position of the absorption maximum of the dye and the value of the Hansen parameter.

ACKNOWLEDGEMENTS

K. Bevziuk would like to thank the International Visegrad Fund which provides financial support to provide internship opportunities at the University of Pavol Jozef Safarik in Kosice, Slovak Republic.

REFERENCES

1. *Msagati T.A.M.* The Chemistry of Food Additives and Preservative. Wiley-Blackwell, 2012. – 336 p.
2. *Yadav A., Kumar A., Tripathi A., Das M.* Sunset yellow FCF, a permitted food dye, alters functional responses of splenocytes at non-cytotoxic dose // *Toxicol. Lett.* – 2013. – Vol. 217, N 3. – P. 197–204 <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.12.016>
3. *El-Sheikh A.H., Al-Degs Y.S.* Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second order multivariate calibration of the absorbance spectra-pH data matrices // *Dyes and Pigments.* – 2013. – Vol. 97, N 2. – P. 330–339 <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.01.007>
4. *Tanga B., Xi C., Zou Y., Wang G., Li X., Zhang L., Chen D., Zhang J.* Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography // *J. Chromatography B.* – 2014. – Vol. 960. – P. 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.026>
5. *Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A.* Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles // *Food Chemistry.* – 2011. – Vol. 126, N 3. – P. 1465–1469. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.158>
6. *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, N 1. – P. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
7. *Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Ya., Fizer M., Sidey V.* Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R // *J. Mol. Struct.* – 2017. – Vol. 1144. – P. 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>
8. *Chebotarev A.N., Bevziuk K.V., Snigur D.V., Bazel Y.R.* The brilliant blue FCF ion-molecular forms in solutions according to the spectrophotometry data // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 91, N 10. – P. 1907–1912. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100089>
9. *Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Bevziuk K.V., Studeniyak Ya.I., Bazel Ya.R.* Tristimulus colourimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – Vol. 87, N 2. – P. 196–203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
10. *Bevziuk K., Chebotarev A., Fizer M., Klochkova A., Pliuta K., Snigur D.* Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies // *J. Chem. Sci.* – 2018. – Vol. 130, art. 12. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1411-2>
11. *Reichardt C.* Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 646 p.
12. *Hansen C.M.* Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.

Стаття надійшла до редакції 20.10.2020

Е. В. Бевзюк¹, Я. Р. Базель², А. Н. Чеботарев³, Д. В. Снигур³

¹Одесский международный медицинский университет,
65039, Одесса, ул. Канатная, 99, bevziuk.kateryna@gmail.com

²Университет П.И. Шафарика, ул. Мойзесова, 11, SK-04154, Кошице, Словакия

³Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2

СОЛЬВАТОХРОМИЯ НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

В данной работы изучены сольватохромные свойства таких пищевых азокрасителей как тартразин, желтый «Солнечный закат» и кармоазин. Показано, что при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя наблюдается батохромный сдвиг максимумов полос поглощения азокрасителей, что соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ электронному переходу. Установлено, что величины молярных коэффициентов светопоглощения доминирующей кислотно-основной формы азокрасителей в органических растворителях практически линейно ($R \approx 0.90-0.92$) возрастают с увеличением их диэлектрической проницаемости. Отмечено, что наблюдается удовлетворительная корреляция ($R=0.70-0.80$) между положением максимума поглощения красителя и величиной параметра Хансена.

Ключевые слова: спектрофотометрия, сольватохромия, кармоазин, желтый «Солнечный закат», тартразин.

К. В. Бевзюк¹, Я. Р. Базель², О. М. Чеботарев³, Д. В. Снигур³

¹Одеський міжнародний медичний університет, вул. Канатна, 99, Одеса, 65039, Україна, bevziuk.kateryna@gmail.com

²Університет П.І. Шафарика, вул. Мойзесова, 11, SK-04154, Кошице, Словаччина

³Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

СОЛЬВАТОХРОМИЯ ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ

На сьогоднішній день значну увагу приділяють вивченню харчових барвників, і в першу чергу таких, що мають синтетичне походження. Представлена робота є продовженням досліджень кислотно-основних та спектрофотометричних характеристик харчових барвників. Дану роботу присвячено вивченню сольватохромії ряду харчових азобарвників (тартразину, кармоазину та жовтого «Сонячний захід»). Особлива увага до азосполук обумовлена їх хромоформними властивостями та здатністю приймати участь майже у всіх відомих хімічних реакціях і процесах, що пов'язано з їх реакційною здатністю, яка пов'язана з наявністю в їх структурі азогрупи $-N=N-$, а також природою і положенням різних функціональних груп ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$ тощо) у структурних фрагментах молекули. Введення поверхнево-активних речовин або органічних розчинників може призводити до зміни не тільки кислотно-основних, а й спектральних властивостей (сольватохромія) перелічених азобарвників. Вплив природи органічних розчинників досліджено на прикладі апротонних (хлороформ, етилацетат, бутилацетат, тетрагідрофуран, 1,4-діоксан, ацетонітрил, метилбензол, диметилсульфоксид, диметилформамід, формамід), амфіпротних (метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 3-метилбутан-1-ол) та протонних. Показано, що при збільшенні діелектричної проникності розчинника спостерігається батохромний зсув максимумів смуг поглинання азобарвників, що відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ електронному переходу. Встановлено, що вели-

чини молярних коефіцієнтів світлопоглинання домінуючих кислотно-основних форм азобарвників в органічних розчинниках практично лінійно ($R \approx 0.90-0.92$) зростають зі збільшенням їх діелектричної проникності. Відзначено, що спостерігається задовільна кореляція ($R = 0.70-0.80$) між положенням максимуму поглинання барвника і величиною параметра Хансена.

Ключові слова: спектрофотометрія, сольватохромія, кармоазин, жовтий «Сонячний захід», тартразин.

REFERENCES

1. Msagati T.A.M. *The Chemistry of Food Additives and Preservative*. Wiley-Blackwell, 2012, 336 p.
2. Yadav A., Kumar A., Tripathi A., Das M. *Sunset yellow FCF, a permitted food dye, alters functional responses of splenocytes at non-cytotoxic dose*. *Toxicol. Lett.*, 2013, vol. 217, no 3, pp. 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.12.016>
3. El-Sheikh A.H., Al-Degs Y.S. *Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second order multivariate calibration of the absorbance spectra-pH data matrices*. *Dyes and Pigments*, 2013, vol. 97, no 2, pp. 330–339 <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.01.007>
4. Tanga B., Xi C., Zou Y., Wang G., Li X., Zhang L., Chen D., Zhang J. *Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography*. *J. Chromatography B*, 2014, vol. 960, pp. 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.026>
5. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. *Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles*. *Food Chemistry*, 2011, vol. 126, no 3, pp. 1465–1469. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.158>
6. 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, no 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
7. Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Ya., Fizer M., Sidey V. *Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R*. *J. Mol. Struct.*, 2017, vol. 1144, pp. 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>
8. Chebotarev A.N., Bevziuk K.V., Snigur D.V., Bazel Y.R. *The brilliant blue FCF ion-molecular forms in solutions according to the spectrophotometry data*. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2017, vol. 91, no 10, pp. 1907–1912. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100089>
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Bevziuk K.V., Studenyak Ya.I., Bazel Ya.R. *Tristimulus colourimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no 2, pp. 196–203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
10. Bevziuk K., Chebotarev A., Fizer M., Klochkova A., Pliuta K., Snigur D. *Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies*. *J. Chem. Sci.*, 2018, vol. 130, art. 12. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1411-2>
11. Reichardt C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 646 p.
12. Hansen C.M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.

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 (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

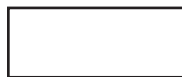
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

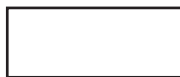
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. 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 на одного. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

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

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

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

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 15.12.2020 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 8,4. Тираж 100 прим. Зам. № 2186.

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