

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

Odesa National University Herald

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 28, випуск 2(85) 2023

Одеса
ОНУ
2023

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

В. І. Труба, докт. юр. 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; Н. В. Кондратенко, д-р філол. наук; Ю. А. Ніцук, докт. фіз.-мат. наук; Н. М. Крючкова, канд. екон. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. І. Ніколаєва, канд. політ. наук; М. О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Токарчук, канд. юр. наук; В. В. Яворська, д-р геогр. 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. Доценко, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Зінченко, 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, професор; В. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; Ю. І. Сливка, д-р хім. наук, ст. співр.; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, д-р хім. наук, професор (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; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

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

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 7 від 25 квітня 2023 р.

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

ЗМІСТ

О. Е. Марцинко, К. К. Цимбалюк

ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ АНСАМБЛІ НА ОСНОВІ
КООРДИНАЦІЙНИХ МЕТАЛ-ЛІГАНДНИХ ФРАГМЕНТІВ:
СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ У ХРОМАТОГРАФІЇ 5

Т. О. Кіусе, А. П. Назар, Т. Л. Ракитська

СИНЕРГЕТИЧНІ ЕФЕКТИ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II) І КУПРУМУ(II), ЗАКРІПЛЕНИХ
НА МОДИФІКОВАНОМУ ФЛОГОПІТІ, В РЕАКЦІЇ З ДІОКСИДОМ СУЛЬФУРУ 24

Р. Є. Хома, Т. С. Бєньковська, Л. Т. Осадчий, Ю. В. Ішков

КИСЛОТНО-ОСНОВНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА РОЗЧИНІВ
ЛИМОННА КИСЛОТА – ЦИТРАТ НАТРІЮ – ВОДА 33

С. Ю. Бачинський, Н. О. Буренкова, С. А. Андронаті, Ю. В. Ішков

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ 1-ГІДРАЗИНОКАРБОНІЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5-
ФЕНІЛ-3-АРИЛІДЕН-1,2-ДИГІДРО-3*H*-1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНІВ 43

Ю. В. Скрипинець, Г. О. Федосенко, Г. В. Мальцев, І. І. Чеботарська,

Д. І. Александрова, С. М. Кашуцький, А. В. Єгорова

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ АФІ ФАВІПРАВІРУ 52

Л. М. Солдаткіна, В. Е. Літвінова

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КІНЕТИКУ ЕКСТРАКЦІЇ АНТОЦΙΑНІВ
З ПЕЛЮСТОК ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ 62

Ю. В. Юрченко, О. А. Корнієнко, С. Ф. Корічев, С. В. Юшкевич

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ
 $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1100 °С 72

О. В. Перлова, А. О. Овчаренко, А. О. Ширікалова

СОРБЦІЯ СПОЛУК СКАНДІЮ ТА ІТРІЮ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИМ
НАНОСОРБЕНТОМ 83

О. І. Теслюк, Н. О. Чівірева, В. Ф. Зінченко, П. Г. Дога

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЄВРОПІУ І ЦЕРІУ ПРИ СУМІСНІЙ
ПРИСУТНОСТІ У РОЗЧИНАХ – РОЗТОПАХ ЕКВІМОЛЯРНОЇ СУМІШІ
 $NaCl-KCl$ 98

А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч

ВНЕСОК АСОЦІАЦІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК ПРИРОДНОГО
ПОХОДЖЕННЯ У ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЛОКУЛЯЦІЙНИХ
ПРОЦЕСІВ 108

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ 116

CONTENT

O. E. Martsynko, K. K. Tsymbalyuk HYBRID ORGANIC-INORGANIC ASSEMBLIES BASED ON COORDINATION METAL-LIGAND FRAGMENTS: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION IN CHROMATOGRAPHY	5
T. O. Kiose, A. P. Nazar, T. L. Rakyts'ka SYNERGETIC EFFECTS OF PALLADIUM(II) AND COPPER(II) COMPOUNDS FIXED ON MODIFIED PHLOGOPITE IN THE REACTION WITH SULFUR DIOXIDE.....	24
R. E. Khoma, T. S. Bienkovska, L. T. Osadchiy, Yu. V. Ishkov CITRIC ACID – SODIUM CITRATE – WATER SOLUTIONS ACID-BASE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR	33
S. Yu. Bachinsky, N. O. Burenkova, S. A. Andronati, Yu. V. Ishkov SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW 1-HYDRAZINOCARBONYLMETHYL- 7-BROMO-5-PHENYL-3-ARYLDENE-1,2-DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN- 2-ONES	43
Yu. V. Scrypynets, G. O. Fedosenko, G. V. Maltsev, I. I. Chebotarskaya, D. I. Aleksandrova, S. N. Kashutskyy, A. V. Yegorova DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANT OF FAVIPRAVIR API	52
L. M. Soldatkina, V. E. Litvinova TEMPERATURE-DEPENDENT KINETICS OF ANTHOCYANINS EXTRACTION FROM RED ROSE PETALS.....	62
Yu. V. Yurchenko, O. A. Korniienko, S. F. Korychev, S. V. Yushkevych ISOTHERMAL SECTION OF THE ZrO_2 - HfO_2 - Eu_2O_3 SYSTEM PHASE DIAGRAM AT 1100 °C	72
O. V. Perlova, A. O. Ovcharenko, A. O. Shyrykalova SORPTION OF SCANDIUM AND YTTRIUM COMPOUNDS BY ZIRCONIA-SILICA NANOSORBENT	83
O. I. Teslyuk, N. A. Chivireva, V. F. Zinchenko, P.G. Doga LUMINESCENT DETERMINATION OF EUROPIUM AND CERIUM IN THE JOINT PRESENCE IN SOLUTIONS - MELTS OF EQUIMOLAR MIXTURES NaCl-KCl.....	98
A. F. Tymchuk, O. O. Streltsova, A. D. Purich CONTRIBUTION OF THE ASSOCIATION OF NATURAL HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS IN IMPROVING THE EFFICIENCY OF FLOCCULATION PROCESSES	108
INFORMATION FOR AUTHORS	116

УДК 541.49:547.62:543.544

О. Е. Марцинко¹, К. К. Цимбалюк^{1,2}¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: lborn@ukr.net²Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний провулок, 1, Одеса, 65044, Україна

ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ АНСАМБЛІ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ МЕТАЛ-ЛІГАНДНИХ ФРАГМЕНТІВ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ У ХРОМАТОГРАФІЇ

В роботі систематизовано дані щодо методів синтезу метал-органічних каркасних структур (MOF – metal-organic framework) на основі координаційних сполук металів, в тому числі Германию, з полідентатними ароматичними кислотами, їх властивостей та застосування у якості стаціонарної фази у хроматографії, сорбентів для твердофазної екстракції та мікроекстракції, а також магнітної твердофазної екстракції. Означено перспективу використання гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційно метал-лігандних фрагментів для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів – високотоксичних органічних забруднюючих речовин.

Ключові слова: координаційні сполуки, метало-органічні каркаси (MOF), хроматографія, ВЕРХ, ГХ–МС, сорбенти, поліциклічні ароматичні вуглеводні.

Останні роки зростає науковий інтерес до розробки методів одержання, виділення та всебічного дослідження певного типу гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційно зв'язаних фрагментів, що отримали назву металоорганічних каркасних матеріалів (*MOF – metal-organic framework*). Це численний клас кристалічних матеріалів з надвисокою пористістю (до 90% вільного об'єму) і розвиненою поверхнею, які представляють інтерес для потенційного застосування у якості високоємних адсорбентів, каталізаторів, сенсорів, оптоелектронних пристроїв, тощо. Велику роль у розвитку даної галузі координаційної хімії відіграє розробка синтетичних підходів до отримання сполук із заданою просторовою будовою та фізико-хімічними властивостями.

В даній роботі поставлено за мету систематизувати дані щодо методів синтезу метал-органічних каркасних структур на основі координаційних сполук металів, в тому числі Германию, з полідентатними ароматичними кислотами, їх властивостей та застосування, а також означити перспективу використання MOF такого типу для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (*PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons*) та інших високотоксичних органічних забруднюючих речовин [1] (рис. 1).

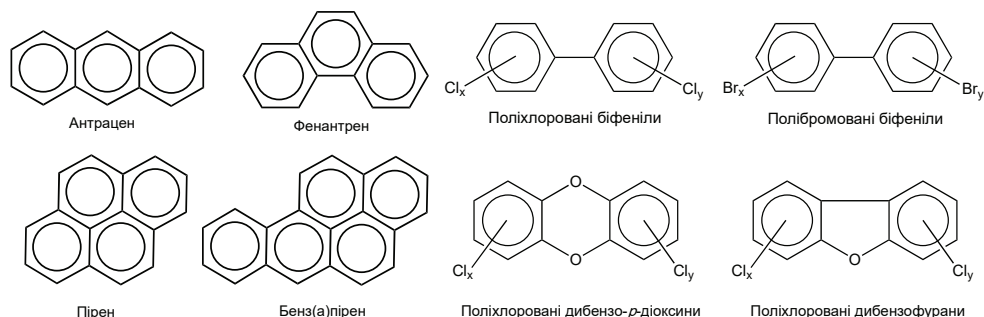


Рис. 1. Структурні формули найбільш небезпечних ПАНs, біфенілів, дибензо-*p*-діоксинів та дибензофуранів

Fig. 1. Structural formulas of the most dangerous PAHs, biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans

1. Методи синтезу метал-органічних каркасних структур на основі координаційних сполук з полідентатними ароматичними кислотами

На теперішній час для отримання MOF на основі координаційних сполук застосовують метод повільної дифузії [2, 3], гідротермальний (сольвотермальний) синтез [4–6], електрохімічні [7, 8], механохімічні [9–11], мікрохвильові [12, 13] та ультразвукові методи [14–16].

Метод повільної дифузії полягає у поступовому змішуванні на поверхні розділу фаз «рідина-рідина» реагентів, розчинених у рідинах різної густини, або вихідних сполук та розчинника-осаджувача. Наприклад, мікропористі координаційні полімери лантанідів з 2-амінотерефталевою кислотою (АТФК) синтезовано шляхом повільної дифузії розчину солей металів у 2-пропанолі через шар суміші 2-пропанол: вода (1:1) у водний розчин ліганду [2]. Іншими варіантами даного методу є дифузія через фізичні бар'єри та застосування гелів в якості середовищ для кристалізації. Перевагами дифузійних методів є можливість отримання монокристалів, придатних для рентгеноструктурного аналізу.

Гідро(сольво)термічний метод, який спочатку використовувався для синтезу цеолітів, на теперішній час є одним з найбільш застосованих для отримання метал-органічних каркасів. Метод полягає у самозбірці просторово-організованих полімерних структур у водних розчинах (гідротермічний метод) або в середовищі органічного розчинника (сольвотермічний метод) в автоклаві під автогенним тиском, який досягається нагріванням у робочому діапазоні температур 80–260 °С. Важливим етапом після завершення реакції є подальше поступове охолодження із запрограмованою швидкістю. У деяких випадках потрібні тривалі періоди (від декількох діб до багатьох тижнів). Таким методом одержано MOF на основі комплексу германію з 1,2-діаміноциклогексаном $[\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2\text{Ge}_3\text{O}_6]$ шаруватої будови, подібної до структури мінералу піроксену [17].

В ході систематичних досліджень в межах наукової школи «Координаційна хімія металів з органічними молекулами» (керівник – д.х.н., проф. Сейфулліна І.Й.) на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова гідро(сольво)термічним методом синтезовано великий ряд супрамолекулярних ансамблів – гетерометальних-змішанолігандних комплексів германію(IV) з гідроксикарбоновими, гідроксиетилідендифосфоновими кислотами та гетероциклічними амінами [18–20] (рис. 2).

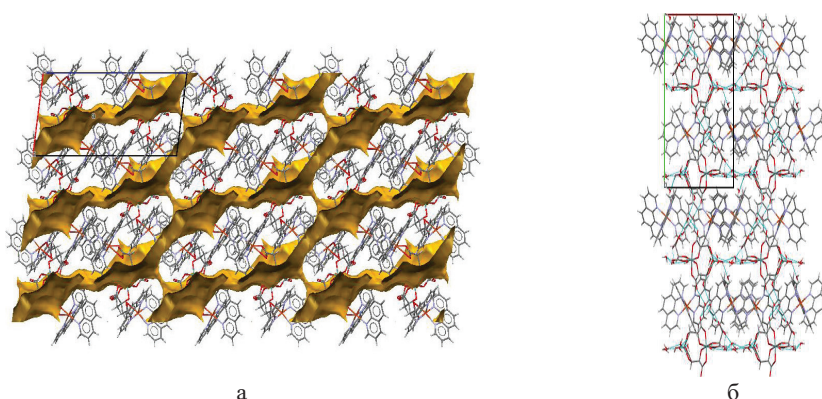


Рис. 2. Структури MOF на основі комплексів германію(IV):
 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Ge}(\text{Cit})_2\text{Cu}(\text{phen})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (a) (phen – 1,10-фенантролін,
 H_4Cit – лимонна кислота) [18]; $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б)
 $(\text{H}_4\text{Tart}$ – винна кислота) [19]

Fig. 2. MOF structures based on germanium(IV) complexes:
 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Ge}(\text{Cit})_2\text{Cu}(\text{phen})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (a)
 (phen – 1,10-phenanthroline, H_4Cit – citric acid) [18];
 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (b) (H_4Tart – tartaric acid) [19]

Мікрохвильвий метод, який застосовують для синтезу малих частинок металів та їх оксидів, не знайшов широкого впровадження для отримання кристалічних метал-органічних каркасів, оскільки не дозволяє отримувати монокристали для рентгенівського аналізу. Однак, за допомогою цього методу синтез матеріалів відбувається з високою швидкістю, а форму та розмір отриманих частинок можна контролювати, змінюючи енергію та час мікрохвильової обробки реакційної суміші. При створенні відповідних умов, таких як випаровування розчинника, використання насичених розчинів та підвищення розчинності з температурою, мікрохвильовим методом можна отримувати нанорозмірні кристали з достатньо однорідним розподілом за формою та розмірами.

Для отримання порошків метал-органічних каркасів у промислових та напівпромислових масштабах застосовуються *електрохімічні техніки*. Перевагою цих методів є відсутність аніонів з солей металів (наприклад, нітратів), нижча температура реакції та надзвичайно швидкий синтез порівняно з сольотермічним методом. Контроль кристалізації на основній стадії синтезу за рахунок без-

посереднього утворення комплексів іонів металів *«in situ»* дозволяє уникнути небажаного накопичення дрібних кристалів. Крім того, більш м'які температурні умови корисні для зменшення термічного розтріскування в процесі охолодження. Метал-органічні каркаси, що отримані даним методом, характеризуються негативним коефіцієнтом теплового розширення. Таким чином, методи електрохімічного синтезу створюють більше засобів впливу на фізичні властивості отриманих матеріалів.

Останнім часом зростає увага до *механохімічного методу* синтезу сполук, основною перевагою якого є його екологічність. Механохімічні реакції дозволяють уникнути органічних розчинників, реакції можна проводити при температурі навколишнього середовища. При отриманні метал-органічних каркасів даним методом в якості вихідних сполук можна використовувати оксиди металів, які через низьку розчинність майже не застосовують в інших методах. Для отримання кристалічних сполук використовують органічні реагенти з низькою температурою плавлення та гідратовані солі металів, наприклад, ацетати або карбонати металів. При цьому оцтова кислота, що є побічним продуктом, добре видаляється з пор шляхом термічної активації [21, 22].

Додавання мінімальних кількостей розчинників (Liquid-Assisted Grinding, LAG) прискорює механохімічні реакції, можливо, через ескалацію рухливості реагентів на рівні молекул [23]. Водночас рідина може чинити структуроутворюючу дію при виділенні координаційних сполук. Невеликі кількості солей та рідини прискорюють і спрямовують механохімічне конструювання MOF з оксиду металу (Ionic Liquid-Assisted Grinding, ILAG) [24].

2. Властивості метал-органічних каркасних структур та їх застосування у визначенні поліциклічних ароматичних вуглеводнів

MOF через їхні унікальні властивості, включаючи велику площу поверхні, рівномірно структуровані нанорозмірні порожнини, регульовані розміри пор, адаптовані молекулярні властивості та термічну стабільність, являються перспективними матеріалами для застосування у аналітичній хімії. Зокрема, вони знайшли застосування у відборі проб атмосферного повітря в польових умовах [25], у якості *стаціонарної фази у хроматографії* (ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія, ГХ – газова хроматографія, ВЕРХ-ФЛД – ВЕРХ з флуоресцентним детектуванням, ГХ–МС – ГХ з мас-спектрометричним детектуванням) [26], *сорбентів для твердофазної екстракції* (ТФЕ) [27], *твердофазної мікроекстракції* (ТФМЕ) [28] та *магнітної твердофазної екстракції* (МТФЕ) [29].

В залежності від структури лігандів MOF можуть забезпечувати молекулярне розпізнавання за рахунок різних типів взаємодій широкого спектру сполук, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні (РАНs) [30], поліхлоровані біфеніли (ПХБ) [31], піретроїди [32], нітрозаміни [33] та парабени [34], що становлять велику загрозу здоров'ю людини, пригнічуючи імунітет та порушуючи функції нервової системи. Наприклад, π - π -стекінг і гідрофобні взаємодії з органічними лінкерами дозволяють гідрофобним органічним сполукам (наприклад, РАНs, ПХБ) легко адсорбуватися MOF [35]. Тоді як для органічних сполук з гідрофільними групами

(наприклад, нітрозамінів), процес екстракції відбувається за рахунок електростатичної взаємодії та водневих зв'язків [33].

Слід зазначити, що в літературі обмежена інформація щодо застосування MOF на основі координаційних метал-лігандних фрагментів як сорбентів при хроматографічному визначенні РАНs. Однак, проаналізований авторами обсяг дозволяє стверджувати, що використання таких сполук є перспективним, оскільки дозволяє розробити ефективні, селективні й чутливі методи концентрування, розділення та визначення РАНs, які у матрицях навколишнього середовища містяться в слідових кількостях (на рівні мільярдних часток – «ppb»).

Одним з перших прикладів застосування метало-органічних каркасних структур у визначенні РАНs був комплекс купруму(II) з ізонікотиною кислотою $[\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ [36]. Даний координаційний полімер є порошкоподібним матеріалом з середнім діаметром пор ~ 2 нм і питомою площею поверхні $146 \text{ м}^2/\text{г}$. Електронна скануюча мікрофотографія купрум(II) ізонікотинату показана на рис. 3а.

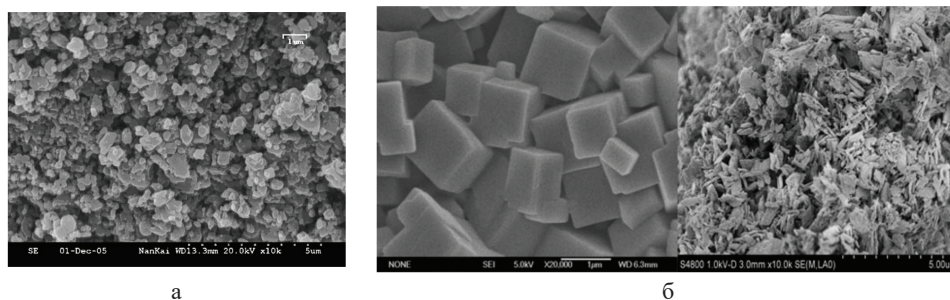


Рис. 3. Скануюча електронна мікрофотографія:
а – купрум(II) ізонікотинату [36]; б – MOF-5 до та після взаємодії з водою [37]

Fig. 3. Scanning electron microscopy image:
а – copper(II) isonicotinate [36]; б – MOF-5 before and after interaction with water [37]

Координаційний полімер $[\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ досліджено в якості ТФЕ сорбенту для проточно-інжекційного концентрування РАНs при їх визначенні у зразках води методом ВЕРХ. Для концентрування РАНs використовували передколонку, заповнену 200 мг купрум(II) ізонікотинату.

В якості ТФЕ сорбенту для екстракції слідових кількостей РАНs зі зразків природних вод застосовується також комплекс цинку(II) з терефталевою кислотою $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]_n$, на основі якого взаємодією ацетату цинку та терефталевої кислоти в середовищі N, N-диметилформаміду отримано нанорозмірний пористий метал-органічний каркас (MOF-5) [37]. Матеріал складається з кубічних кристалів правильної форми з розмірами від 300 до 800 нм, площа поверхні Ленгмюра становить $1787 \text{ м}^2/\text{г}$.

Дослідження MOF-5 після взаємодії з водою методом рентгенографії та скануючої електронної мікроскопії показало, що сорбент переходить в іншу форму, яка складається з продовгуватих кристалів мікронних розмірів (рис. 3б). Крім того,

вимірювання адсорбції газу показали зменшення площі поверхні до $19 \text{ м}^2/\text{г}$ після впливу води. В якості ТФЕ сорбенту для наповнення картриджів був використаний матеріал, оброблений водою. Не дивлячись на зменшення площі поверхні, оброблений сорбент виявляє добрі екстракційні властивості. Для ТФЕ-ВЕРХ-ФЛД методу визначення РАНs у природних водах одержано задовільні рівні чутливості з низькими лімітами детектування в діапазоні від 0.4 до 4.0 нг/л та лінійністю $0.004\text{--}20 \text{ г/л}$ ($R^2 > 0.996$). Метод перевірено в аналізі реальних проб води з вилученнями в діапазоні $80.2\text{--}120.2\%$ і RSD в діапазоні $0.5\text{--}11.7\%$. Отримані дані свідчать про те, що у сорбції РАНs ключову роль відіграють π - π -стекинг взаємодії між каркасними молекулами терефталевої кислоти та РАНs, а не фізична сорбція за рахунок великої поверхні та пористої структури.

Авторами [38] в якості сорбентів запропоновано MOF Ge4A-Zn, утворений взаємодією солі цинку з *тетракis*(4-карбоксифеніл)германієм $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_4]$. В Ge4A-Zn центральний атом цинку має октаедричний координаційний поліедр, а кінцеві – координаційне число від чотирьох до шести (рис. 4). Встановлено, що площа поверхні Ge4A-Zn, розрахована за ізотермами сорбції азоту, становить $417.7 \text{ м}^2/\text{г}$, а об'єм мікропор $0.277 \text{ см}^3/\text{г}$, за ізотермами вуглекислого газу – $284.2 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0.122 \text{ см}^3/\text{г}$, відповідно.

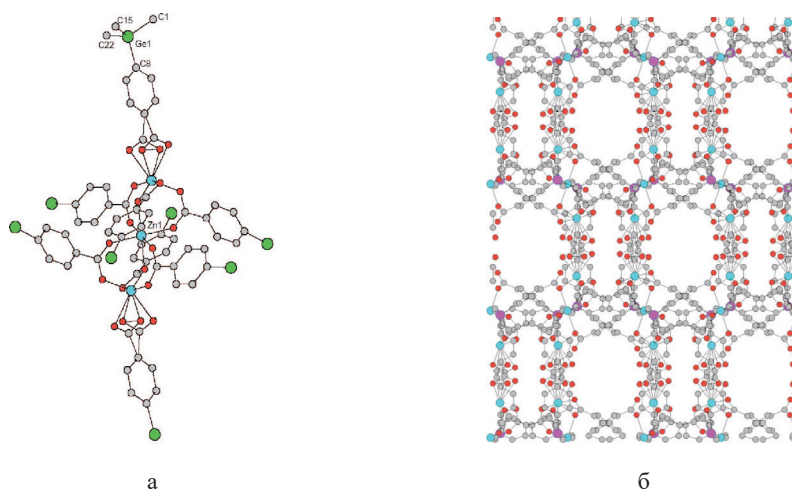


Рис. 4. Молекулярна (а) та кристалічна (б) структура MOF Ge4A-Zn [38]

Fig. 4. Molecular (a) and crystal (b) structure of MOF Ge4A-Zn [38]

Для визначення РАНs у зразках води та ґрунтів методом *твердофазної мікроекстракції* ТФМЕ-ГХ-МС був застосований координаційний полімер UiO-66, створений з цирконієвих кластерів $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ і терефталатних лігандів, осаджений на основу з модифікованого силікагелю [39].

За даними рентгенографічних досліджень встановлено, що отриманий матеріал є стабільним у кислому, лужному водному середовищі та органічних розчинниках. Крива термогравіметричного аналізу показує, що синтетичний порошок

UiO-66 є стабільним до 350 °C, а температура розкладання волокна, покритого UiO-66, становить 500 °C. Висока термічна стабільність отриманого матеріалу є сприятливою для термічної десорбції адсорбованих аналітів з волокна ТФМЕ в розділенні методом газової хроматографії. Запропонований ТФМЕ-ГХ-МС метод [39] продемонстрував задовільну лінійність в діапазоні 1.0–5000.0 нг/л для десяти досліджених РАНs. Нижні межі виявлення становили від 0.28 нг/л до 0.60 нг/л, хорошу повторюваність (менше 8.2%, $n=5$) і задовільну відтворюваність (менше 8.9%, $n=5$). Цей метод був успішно використаний для одночасного визначення десяти РАНs у зразках води та ґрунту із задовільними коефіцієнтами повернення від 87.0% до 113.6% та 83.8% до 116.7%, відповідно.

Композитний матеріал, отриманий з UiO-66 та сульфиду молібдену (UiO-66/MoS₂) був досліджений в якості покриття для твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ) при визначенні РАНs у зразках риб [40].

Встановлено задовільні коефіцієнти повернення 80.2–101%, відносно стандартне відхилення RSD < 6% та межі виявлення РАНs 0.11–1.40 нг/кг. Отримані результати продемонстрували, що метод є простим, чутливим та робастним [40].

Отже, перевагами методу ТФМЕ у поєднанні з ГХ-МС є його експресність, скорочення витрат токсичних розчинників та висока чутливість. Метал-органічні каркасні структури є перспективними сорбентами для вирішення даної прикладної аналітичної задачі. При цьому вони забезпечують селективну сорбцію РАНs з проби, термодесорбцію РАНs в інжекторі, стабільність протягом багатьох циклів нагрівання-охолодження.

MOF використовуються як темплати для отримання пористих вуглецевих матеріалів, які також можуть застосовуватися у якості ТФМЕ сорбентів. Так, нанопористий вуглецевий композит (C-Al-MOF) отримано шляхом одноетапної прямої карбонізації металоорганічного каркасу на основі іонів Al³⁺ та 2-амінотерефталевої кислоти без використання будь-яких додаткових вуглецевих прекурсорів [46]. C-Al-MOF був нанесений на волокна з нержавіючої сталі за допомогою золь-гель техніки та протестований в методі ТФМЕ для виділення п'яти різних РАНs із зразків води та ґрунту. Для зразків води діапазон лінійності спостерігався від 0.1 до 12.0 мкг/л з r від 0.9962 до 0.9979; для зразків ґрунту – від 0.6 до 30 мкг/кг з r від 0.9934 до 0.9985. Межа детектування методу складала 5.0–20.0 нг/л для води і 30.0–90.0 нг/кг для проб ґрунту залежно від сполуки. Межа кількісного визначення при співвідношенні сигнал/шум для проб води становила 10.0–40.0 нг/л, для ґрунту – 60.0–180.0 нг/кг. При п'яти повторних екстракціях за однакових умов RSDs для одного волокна були нижче 11.2%, тоді як RSDs для різних волокон, отриманих описаним синтетичним методом, становили менше 12.3% [46].

Слід зазначити, що часто складність визначення РАНs полягає у тому, що вони зв'язані з ліпофільними компонентами матриці. Так, при визначенні аналітів у молоці та молочних продуктах, агропродукції, біологічних рідинах тощо, необхідно розділити РАНs від коекстрактивних сполук матриці. Для даних цілей необхідне застосування селективних сорбентів для виділення та концентрування РАНs.

Ефективність застосування *магнітної твердофазної екстракції* (МТФЕ) для виділення та концентрування РАНs з проб молока була продемонстрована на прикладі багатошарового нанокompозиту типу «ядро-оболонка» [41]. Сорбент готу-

вали шляхом модифікації поверхні магнітних наночастинок NiFe_2O_4 (ядра) шаром SiO_2 , а потім шаром полівінілпіролідону (PVP). Отриманий наногібрид $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PVP}$ був імпренований комплексом феруму(III) з 2-амінотерефталевою кислотою $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ з отриманням функціонального гібридного матеріалу $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PVP}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$.

Перевагами отриманого сорбенту є селективність відокремлення РАНs від матриці, експресність підготовки проби для аналізу методом ВЕРХ з флуоресцентним детектуванням, можливість багаторазового застосування сорбенту, екологічність методу за рахунок зменшення витрат органічних розчинників та висока чутливість методу [41].

Авторами [42] одержано сорбент для МТФЕ для визначення РАНs на основі комплексу Zn(II) з терефталевою кислотою (MOF-5) у присутності нанокompозиту «ядро-оболонка» $\text{Fe}@\text{SiO}_2$, який був синтезований методом Штробера (рис. 5).



Рис. 5. Схематична ілюстрація синтезу композитного сорбенту $\text{Fe}@\text{SiO}_2@\text{MOF-5}$ для магнітної твердофазної екстракції РАНs [42]

Fig. 5. Schematic illustration of composite sorbent $\text{Fe}@\text{SiO}_2@\text{MOF-5}$ synthesis for magnetic solid phase extraction of PAHs [42]

$\text{Fe}@\text{SiO}_2@\text{MOF-5}$ був використаний в якості сорбенту для N- та S-вмісних поліциклічних ароматичних вуглеводнів у зразках води. Результати показали, що даний метод забезпечує хорошу чутливість з межею детектування в діапазоні 0.025–0.033 мкг/л.

На основі координаційного полімеру Zn(II) з бензол-1,3,5-трикарбоною кислотою (Zn-MOF), нанесеного на скловолокно, розроблено метод визначення слідових кількостей РАНs у атмосферному повітрі [43]. У скловолокно з нанесеним покриттям розміщувалась голка, через яку прокачувалася проба повітря. Встановлено, що голка з сорбованою пробєю РАНs може зберігатися при температурі +4 °C до 60 днів без суттєвих втрат сорбованих аналітів, що вказує на ефективну сорбцію РАНs Zn-MOF.

Згідно [43] для досліджуваних аналітів оптимальна температура та час десорбції складає 379 °C та 9 хв, відповідно; межа виявлення 0.011–0.021 мг/м³, межа кількісного визначення 0.03–0.07 мг/м³, повторюваність 3.6–9.9, відтворюваність 5.3–24.1. Можна зробити висновок, що метод, заснований на використанні Zn-MOF є надійним і високоефективним методом вилучення РАНs, порівняно з методом Національного інституту безпеки та гігієни праці (NIOSH)-5515 [43].

Групою пекінських вчених разом з співробітниками Техаського університету у Сан-Антоніо розроблено метод розпізнавання та зв'язування двох репрезентативних поліхлорованих дибензо-*p*-діоксинів (2,3-дихлордібензо- та 2,3,7,8-тетрахлордібензо-*p*-діоксину), заснований на гасінні флуоресценції, із застосуванням нового MOF на основі комплексу $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{HCOO})_2(\text{CPTTA})_2]$ – BUT-17 (H_4CPTTA – 5'-(4-карбоксифеніл)-[1,1':3',1''-терфеніл]-3,4'',5-трикарбонова кислота; BUT-17 = Beijing University of Technology) [44].

В роботі [45] досліджено структуру та застосування як адсорбуючих матеріалів для вилучення антрацену та хризену з водних розчинів комплексів Zr(IV) з терефталевою $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ та амінотерефталевою $\text{NH}_2\text{-UiO}-66(\text{Zr})$ кислотами. Модель молекулярного докінгу була використана для встановлення теоретичних взаємодій зв'язування антрацену і хризену з MOF. Показано вплив наявності замісника у бензольному кільці ліганду на структуру та властивості MOF.

Дані координаційні полімери синтезовано сольватотермічним методом з тетрахлориду цирконію та відповідного ліганду у середовищі N, N-диметилформаміду. Дослідження морфології поверхні MOF показали наявність кубічних частинок на поверхні $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ (рис. 6а) та менші за розмірами та більш агломеровані частинки $\text{NH}_2\text{-UiO}-66(\text{Zr})$ (рис. 6б).

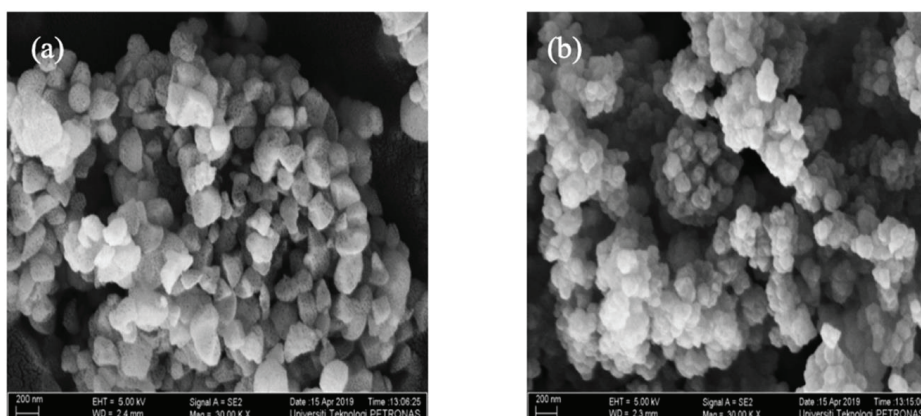


Рис. 6. Скануючі електронні мікрофотографії $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ (а) та $\text{NH}_2\text{-UiO}-66(\text{Zr})$ (б) [45]

Fig. 6. Scanning electron microscopy image of $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ (a) and $\text{NH}_2\text{-UiO}-66(\text{Zr})$ (b) [45]

Для дослідження поверхні сполук використовували ізотерми адсорбції–десорбції азоту при 77K. Площа поверхні $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ вища ($1420 \text{ м}^2/\text{г}$), ніж у амінофункціоналізованій сполуці $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ ($985 \text{ м}^2/\text{г}$). Дослідження кінетики адсорбції як антрацену, так і хризену на $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ і $\text{NH}_2\text{-UiO}-66(\text{Zr})$ продемонструвало швидку сорбцію PAHs: рівновага була досягнута протягом 30 хв для антрацену з адсорбційною здатністю 23.644 мг/г і 23.918 мг/г , тоді як для хризену рівновага була досягнута за 25 хв з адсорбційною здатністю 22.288 мг/г і 18.832 мг/г для $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ і $\text{NH}_2\text{-UiO}-66(\text{Zr})$, відповідно. Ефективність сорбції для хризену дося-

гає 98.6 та 96.4% для UiO-66(Zr) й NH_2 -UiO-66(Zr), відповідно; ступінь вилучення антрацену з розчину 97.9 і 95.7% для UiO-66(Zr) та NH_2 -UiO-66(Zr), відповідно.

З метою пояснення механізмів адсорбції забруднювачів PAHs на UiO-66(Zr) і NH_2 -UiO-66(Zr) проведено молекулярний докінг з розрахунком найбільш стабільного конформера та енергії зв'язування. Найстабільніші конформації для комплексів «гість-хазяїн» UiO-66(Zr)-антрацен, UiO-66(Zr)-хризен, NH_2 -UiO-66(Zr)-антрацен та NH_2 -UiO-66(Zr)-хризен показані на рис. 7. Показано, що молекули антрацену і хризену краще розташовуються усередині пор UiO-66(Zr), але мають різну орієнтацію в просторі.

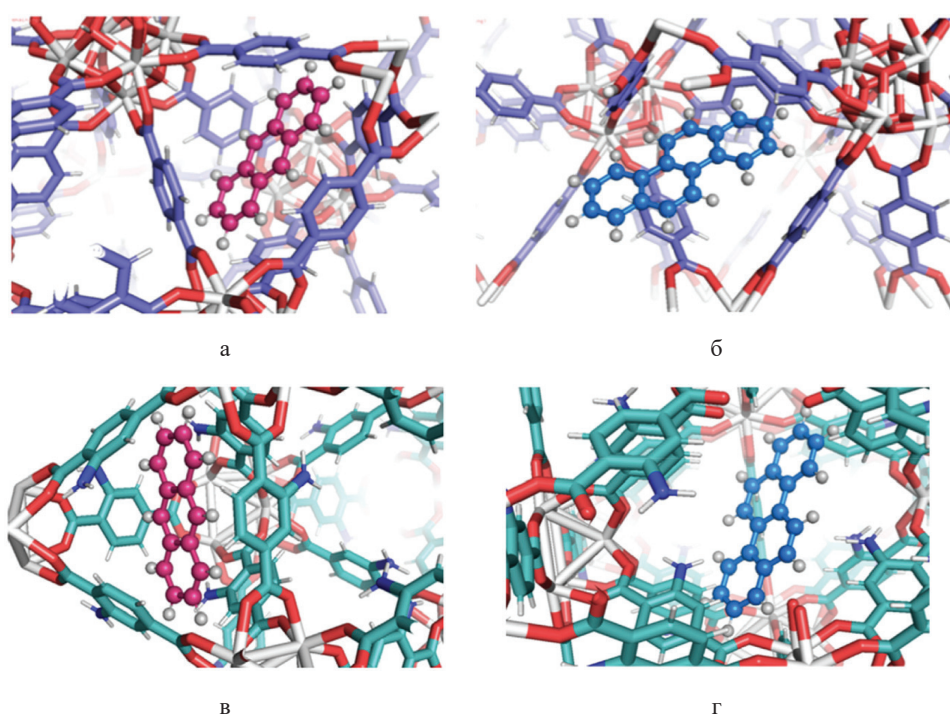


Рис. 7. Молекулярна структура UiO-66(Zr)-антрацен (а), UiO-66(Zr)-хризен (б), NH_2 -UiO-66(Zr)-антрацен (в) та NH_2 -UiO-66(Zr)-хризен (г) [45]

Fig. 7. Molecular structure of UiO-66(Zr)-anthracene (a), UiO-66(Zr)-chrysene (b), NH_2 -UiO-66(Zr)-anthracene (c) та NH_2 -UiO-66(Zr)-chrysene (d) [45]

На основі отриманих моделей структури були розраховані енергії зв'язування ΔG_{bind} PAHs та MOF, які складають -2.65 і -2.32 ккал/моль для антрацену і хризену на UiO-66(Zr), відповідно, та -2.24 і -2.17 ккал/моль для антрацену і хризену на NH_2 -UiO-66(Zr), відповідно. Було продемонстровано, що дані квантово-механічних розрахунків добре узгоджуються з експериментально отриманими даними. Отже, молекулярний докінг може бути застосований для прогнозування сорбційних властивостей та супрамолекулярних взаємодій метал-органічних каркасних структур.

Таким чином, можна визначити перелік MOF з координаційними метал-лігандними фрагментами, які на сьогодні знаходять застосування в якості сорбентів у хроматографії (табл.).

Таблиця

Перелік, характеристика та методи синтезу MOF,
що застосовуються як сорбенти

Table

Nomenclature, characteristics and methods of synthesis of MOFs
that are used as sorbents

№	MOF	Координаційні фрагменти у складі MOF	Метод синтезу	Застосування	Поси- лання
1	2	3	4	5	6
1	$[\text{Cu}(4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N-}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	комплекс Cu(II) з ізонікотиною кислотою	Гідротермічний синтез: змішування водних розчинів $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60 °C) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (170 °C) та ізонікотино- вої кислоти	сорбент для ТФЕ – ВЕРХ	[36]
2	MOF-5	комплекс Zn з терефталевою кислотою (ТФК) $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]_n$	Сольвотермічний метод (120 °C, 5 год): взаємодія розчинів $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та ТФК у ДМФА	сорбент для ТФЕ- ВЕРХ- ФЛД	[37]
3	UiO-66 на модифікованому силікагелі	кластери $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ і терефталатних лігандів	Сольвотермічний метод (120 °C, 6 год): зану- рення функціоналізо- ваного 3-амінопропіл- триетокси-силаном кремнеземного волокна у розчин ДМФА – ZrCl_4 – ТФК – оцтова кислота	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[39]
4	UiO-66/ MoS_2	кластери $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ і терефталатних лігандів	Ультразвуковий метод: змішування суспензії порошків UiO-66 та MoS_2 у середовищі во- да-ацетонітрил під дією ультразвуку.	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[40]
5	UiO-66(Zr)	комплекс Zr(IV) з ТФК	Сольвотермічний метод (120 °C, 16 год): взаємодія ZrCl_4 з ТФК у ДМФА в тефлоново- му автоклаві	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[45]
6	NH_2 -UiO-66(Zr)	комплекс Zr(IV) з амінотерефталевою кислотою (АТФК)	Сольвотермічний метод аналогічний до синтезу UiO-66(Zr)	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[45]
7	C-Al-MOF	комплекс Al з 2-АТФК	Сольвотермічний метод (125 °C, 5 год): взаємодія $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з 2-АТФК у метанолі в автоклаві	сорбент для ТФМЕ-ГХ– МС	[46]

1	2	3	4	5	6
8	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PVP}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$	комплекс Fe(III) з 2-АТФК	Сольвотермічний метод (110 °C, 24 год): просочування наногібридів $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PVP}$ розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 2- АТФК у ДМФА та витримування в тefлоновому автоклаві	сорбент для МТФЕ- ВЕРХ-ФЛД	[41]
9	$\text{Fe}@\text{SiO}_2@\text{MOF-5}$	комплекс Zn(II) з ТФК	Метод співосадження, копреципітації (кімнатна температура, 6 год): диспергування в розчині етанолу $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ і $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з подальшим додаванням розчину ТФК та триетиламіну у ДМФА	сорбент для МТФЕ- ВЕРХ-ФЛД	[42]
10	Zn-MOF	комплекс Zn з бензол-1,3,5-трикарбоною кислотою (ТВС)	Електрохімічний метод: 1 – отримання прекурсору взаємодією $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з ТВС у водно-етанольному розчині (2.5 год, pH = 2.1, 20 °C); 2 – синтез плівки MOF електролізом з постійним струмом на вугільній пластині; 3 – витримування плівки 24 год в печі (150 °C) для видалення розчинника; 4 – активація Zn-MOF при 200 °C у вакуумній печі 5 год	сорбція PAHs з повітря	[43]
11	BUT-17	комплекс $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{HCOO})_2(\text{CPTTA})_2]$, H_4CPTTA – 5'-(4-карбоксифеніл)-[1,1':3',1''-терфеніл]-3,4'',5-трикарбонова кислота	Сольвотермічний метод (120 °C, 48 год): розчинення суміші ZrCl_4 , ліганду та оцтової кислоти в ДМФА, витримування у закритій віалі в сушильній шафі.	розпізнавання та зв'язування поліхлорованих дібензо- <i>p</i> -діоксинів	[44]
12	Ge4A-Zn	<i>тетракіс</i> (4-карбоксифеніл)германій $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_4]$	Сольвотермічний метод (75 °C, 72 год): витримування $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_4]$ у суміші ДМФА-етанол-вода у закритій віалі в сушильній шафі.	сорбція N_2 та CO_2	[38]

Слід зазначити, що використання наведених в таблиці MOF в якості сорбентів порівняно з неорганічними речовинами в хроматографічних методах визначення забезпечує їх селективність, чутливість та екологічність (за рахунок зменшення витрат органічних розчинників та можливості багаторазового застосування сорбенту). При цьому метрологічні характеристики (межа виявлення, межа кількісного визначення, повторюваність, відтворюваність) залежать від методу дослідження (ВЕРХ, ГХ, ВЕРХ-ФЛД, ГХ-МС), типу аналіту (РАНs, ПХБ тощо), матриці (атмосферне повітря, вода, ґрунт, молоко та молочні продукти, агропродукція) та способу застосування сорбенту (ТФЕ, ТФМЕ або МТФЕ).

ВИСНОВКИ

Аналіз експериментальних даних щодо методів синтезу, характеристик та перспектив застосування метал-органічних каркасних структур дозволяє дійти наступних висновків.

1. Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі координаційних сполук металів з лігандами, що містять ароматичні фрагменти, в якості стаціонарної фази у хроматографії для визначення РАНs мають ряд суттєвих переваг порівняно з неорганічними сорбентами.

2. Ефективними методами синтезу метал-органічних каркасних структур розглянутого типу є гідро(сольво)термальний синтез та механохімічний метод, модифікований за рахунок додавання невеликої кількості розчинників.

3. Супрамолекулярні асоціати на основі гомо- та гетерометалічних комплексів р- та d-металів, з такими лігандами, як 1,10-фенантролін, 2,2-біпіридин, гідроксикарбонові кислоти з ароматичними фрагментами, є перспективними для зв'язування РАНs за рахунок π - π -стекингових, катіон- π -, гідрофобних, електростатичних та водневих взаємодій.

На завершення слід відзначити, що не дивлячись на достатньо велику кількість синтезованих та випробуваних сорбентів на основі MOF, механізм сорбції РАНs з різних матриць метал-органічними каркасними структурами залишається малодослідженим. Тому важливою науковою задачею є цілеспрямований синтез та дослідження ефективних сорбентів, структури яких здатні забезпечити розпізнавання та визначення стійких, високотоксичних РАНs, біфенілів, дибензо-*p*-діоксинів та дибензофуранів хроматографічними методами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kodavanti P.R.S., Valdez M. C., Yang Jae-Ho, Curras-Collazo M., Loganathan B. G. Polychlorinated biphenyls, polybrominated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans. Chapter 37 in book: «Reproductive and Developmental Toxicology». – Academic Press, 2022. – P. 727–758. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89773-0.00037-0>
2. Chen X.Y., Zhao B., Shi W., Xia J., Cheng P., Liao D. Z., Jiang Z. H. Microporous metal-organic frameworks built on a Ln3 cluster as a six-connecting node // Chem. Mater.– 2005. – Vol. 17, N11. – P. 2866–2874. <https://doi.org/10.1021/cm050526o>
3. Wu J.Y., Chao T.C., Zhong M.S. Influence of counteranions on the structural modulation of silver-di(3-pyridylmethyl)amine coordination polymers // Cryst. Growth Des.– 2013. – Vol. 13, N7. – P. 2953–2964. <https://doi.org/10.1021/cg400363e>

4. Qiu S., Zhu G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metaleorganic frameworks with multifunctional properties // *Coord. Chem. Rev.*— 2009. — Vol. 253. — P. 2891–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020>
5. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Loefer D., Ferey G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ // *J. Am. Chem. Soc.*— 2002. — Vol. 124. — P. 13519–13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>
6. Zhang Y., Bo X., Nsabimana A., Han C., Li M., Guo L. Electrocatalytically active cobalt-based metal-organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications // *J. Mater. Chem. A.*— 2015. — Vol. 3, N2. — P. 732–738. <https://doi.org/10.1039/C4TA04411H>
7. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J. Metal-organic frameworks – prospective industrial applications // *J. Mater. Chem.*— 2006. — Vol. 16. — P. 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>
8. Campagnol N., Souza E.R., De Vos D.E., Binnemans K., Franssaer J. Luminescent terbium-containing metal-organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives // *Chem. Commun.*— 2014. — Vol. 50. — P. 12545–12547. <https://doi.org/10.1039/C4CC05742B>
9. Pichon A., Lazuen-Garay A., James S.L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework // *Cryst. Eng. Commun.*— 2006. — Vol. 8. — P. 211–214. <https://doi.org/10.1039/B513750K>
10. James S.L., Adams C.J., Bolm C., Braga D., Collier P., Friscic T., Krebs A. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis // *Chem. Soc. Rev.*— 2012. — Vol. 41. — P. 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>
11. Masoomi M.Y., Morsali A., Junk P.C. Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal-organic frameworks with high removal efficiency of Congo red // *Cryst. Eng. Commun.*— 2015. — Vol. 17. — P. 686–692. <https://doi.org/10.1039/C4CE01783H>
12. Ni Z., Masel R.I. Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis // *J. Am. Chem. Soc.*— 2006. — Vol. 128. — P. 12394–12395. <https://doi.org/10.1021/ja0635231>
13. Sabouni R., Kazemian H., Rohani S. Microwave synthesis of the CPM-5 metal organic framework // *Chem. Eng. Technol.*— 2012. — Vol. 35. — P. 1085–1092. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100626>
14. Son W.J., Kim J., Kim J., Ahn W.S. Sonochemical synthesis of MOF-5 // *Chem. Commun.*— 2008. — Vol. 47. — P. 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/B814740J>
15. Haque E., Khan N.A., Park J.H., Jung S.H. Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study // *Chem. Eur. J.*— 2010. — Vol. 16. — P. 1046–1052. <https://doi.org/10.1002/chem.20090238>
16. Jin L.N., Liu Q., Sun W.Y. An introduction to synthesis and application of nanoscale metal-carboxylate coordination polymers // *Cryst. Eng. Commun.*— 2014. — Vol. 16. — P. 3816–3828. <https://doi.org/10.1039/C3CE41962B>
17. Gándara F., Medina M.E., Snecko N., Gómez-Lor B., Iglesias M., Gutiérrez-Puebla E., Monge M.A. Two-Dimensional Hybrid Germanium Zeotype Formed by Selective Coordination of the *trans*-1,2-Diaminocyclohexane Isomer to the Ge Atom: Heterogeneous Acid–Base Bifunctional Catalyst // *Inorg. Chem.*— 2008. — Vol. 47, N15. — P. 6791–6795. <https://doi.org/10.1021/ic8004097>
18. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface analysis // *J. Mol. Struct.*— 2021. — Vol. 1237. — P. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
19. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions. Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». — New York: Nova Science Publishers Inc., 2022. — P. 93–126. <https://novapublishers.com/shop/selected-topics-in-germanium/>
20. Марцинко О.Е., Сейфуллина І.Й., Чебененко О.А., Пессарогло О.Г. Змішанолігандні германій–лантанідні комплекси з 1-гідроксиетилідендифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином // *Вісник ОНУ. Хімія.*— 2022. — Т. 27, № 3(83). — С. 53–62. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268690](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268690)
21. Willans C.E., French S., Anderson K.M., Barbour L.J., Gertenbach J.A., Lloyd G.O., Dyer R.J., Junk P.C., Steed J.W. Tripodal imidazole frameworks: reversible vapour sorption both with and without significant structural changes // *Dalton Trans.*— 2011. — Vol. 40. — P. 573–582. <https://doi.org/10.1039/C0DT01011A>
22. Friscic T., Fabian L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG) // *Cryst. Eng. Commun.*— 2009. — Vol. 11. — P. 743–749. <https://doi.org/10.1039/B822934C>

23. Ying P., Yu J., Su W. Liquid-Assisted Grinding Mechanochemistry in the Synthesis of Pharmaceuticals // *Adv. Synth. Catal.*— 2021. — Vol. 363, N5. — P. 1246–1271. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001245>
24. Friščić T., Reid D., Halasz I., Stein R., Dinnebier R., Duer M. Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating // *Angew. Chemie.*— 2010. — Vol. 49, N4. — P. 712–715. <https://doi.org/10.1002/anie.200906583>
25. Gu Z.Y., Wang G., Yan X.P. MOF-5 metal-organic framework as sorbent for in-field sampling and preconcentration in combination with thermal desorption GC/MS for determination of atmospheric formaldehyde. // *Anal. Chem.*— 2010. — Vol. 82, N4. — P. 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/ac902450f>
26. Van der Perre S., Liekens A., Bueken B., De Vos D.E., Baron G.V., Denayer J.F.M. Separation properties of the MIL-125(Ti) Metal–Organic Framework in high-performance liquid chromatography revealing cis/trans selectivity // *J. Chromatogr., A.*— 2016. — Vol. 1469. — P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2016.09.057>
27. Liu X., Wang C., Wang Z., Wu Q., Wang Z. Nanoporous carbon derived from a metal organic framework as a new kind of adsorbent for dispersive solid phase extraction of benzoylurea insecticides // *Microchim. Acta.*— 2015. — Vol. 182, N11–12. — P. 1903–1910. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1530-8>
28. Rocio-Bautista P., Pino V., Ayala J.H., Pasán J., Ruiz-Pérez C., Afonso A.M. A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions // *J. Chromatogr., A.*— 2016. — Vol. 1436. — P. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067>
29. Salarian M., Ghanbarpour A., Behbahani M., Bagheri S., Bagheri A. A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag₁₂ cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead(II) ions // *Microchim. Acta.*— 2014. — Vol. 181, N9–10. — P. 999–1007. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1200-2>
30. Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L. In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Chromatogr., A.*— 2016. — Vol. 1436. — P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
31. Lv F., Gan N., Huang J., Hu F., Cao Y., Zhou Y., Dong Y., Zhang L., Jiang S. A poly-dopamine based metal-organic framework coating of the type PDA-MIL-53(Fe) for ultrasound-assisted solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls prior to their determination by GC–MS // *Microchim. Acta.*— 2017. — Vol. 184, N8. — P. 2561–2568. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2208-1>
32. Lu N., He X., Wang T., Liu S., Hou X. Magnetic solid-phase extraction using MIL-101(Cr)-based composite combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet for the determination of pyrethroids in environmental water and tea samples // *Microchem. J.*— 2018. — Vol. 137. — P. 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.009>
33. Huang Z., Liu S., Xu J., Yin L., Sun F., Zhou N., Ouyang G. Fabrication of 8-aminocaprylic acid doped UIO-66 as sensitive solid-phase microextraction fiber for nitrosamines // *Talanta.*— 2018. — Vol. 178. — P. 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.090>
34. Rocio-Bautista P., Martínez-Benito C., Pino V., Pasán J., Ayala J.H., Ruiz-Pérez C., Afonso A.M. The metal-organic framework HKUST-1 as efficient sorbent in a vortex-assisted dispersive micro solid-phase extraction of parabens from environmental waters, cosmetic creams, and human urine // *Talanta.*— 2015. — Vol. 139. — P. 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.032>
35. Gu Z.Y., Yang C.X., Chang N., Yan X.P. Metal-organic frameworks for analytical chemistry: From sample collection to chromatographic separation // *Acc. Chem. Res.*— 2012. — Vol. 45, N5. — P. 734–745. <https://doi.org/10.1021/ar2002599>
36. Zhou Y.Y., Yan X.P., Kim K.N., Wang S.W., Liu M.G. Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials // *J. Chromatogr., A.*— 2006. — Vol. 1116, N1–2. — P. 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.061>
37. Yang S., Chen C., Yan Z., Cai Q., Yao S. Evaluation of metal-organic framework 5 as a new SPE material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters // *J. Sep. Sci.*— 2013. — Vol. 36, N7. — P. 1283–1290. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200983>
38. Lambert J.B., Liu Zh., Liu Ch. Metal–Organic Frameworks from Silicon- and Germanium-Centered Tetrahedral Ligands // *Organometallics.*— 2008. — Vol. 27, N7. — P. 1464–1469. <https://doi.org/10.1021/om701262m>
39. Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L. In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Chromatogr., A.*— 2016. — Vol. 1436. — P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
40. Yuan Y., Lin X., Li T., Pang T., Dong Y., Zhuo R., Wang Q., Cao Y., Gan N. A solid phase microextraction Arrow with zirconium metal–organic framework/molybdenum disulfide coating coupled with gas chromatography–

- mass spectrometer for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples // J. Chromatogr., A.– 2019. – Vol. 1592. – P. 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.066>
41. Zhou P., Wang R., Fan R., Yang X., Mei H., Chen H., Wang H., Wang Z., Wang X. Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks // Ecotoxicol. Environ. Saf.– 2012. – Vol. 222. – P. 112482. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112482>
 42. Zhou Q., Lei M., Li J., Liu Y., Zhao K., Zhao D. Magnetic solid phase extraction of N- and S-containing polycyclic aromatic hydrocarbons at ppb levels by using a zerovalent iron nanoscale material modified with a metal organic framework of type Fe@MOF-5, and their determination by HPLC // Microchim. Acta.– 2017. – Vol. 184, N4. – P. 1029–1036. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2094-6>
 43. Soury S., Bahrami A., Alizadeh S., Ghorbani S.F., Nematollahi D. Development of a needle trap device packed with zinc based metal-organic framework sorbent for the sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air // Microchem. J.– 2019. – Vol. 148. – P. 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.019>
 44. Wang B., Wang P., Xie L.-H., Lin R.-B., Lv J., Li J.-R., Chen B. A stable zirconium based metal-organic framework for specific recognition of representative polychlorinated dibenzo-p-dioxin molecules // Nat. Commun.– 2019. – Vol. 10. – P. 3861. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11912-4>
 45. Zango Z.U., Sambud N.S., Jumbri K., Abu Bakar N.H.H., Abdullah N.A.F., Negim E.S.M., Saad B. Experimental and molecular docking model studies for the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto UiO-66(Zr) and NH₂-UiO-66(Zr) metal-organic frameworks // Chem. Eng. Sci.– 2020. – Vol. 220. – P. 115608. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115608>
 46. Zhang X., Zang X.H., Wang J.T., Wang C., Wu Q.H., Wang Z. Porous carbon derived from aluminum-based metal organic framework as a fiber coating for the solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and soil // Microchim. Acta.– 2015. – Vol. 182. – P. 2353–2359. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1566-9>

Стаття надійшла до редакції 23.07.2023

O. E. Martsynko¹, K. K. Tsymbalyuk^{1,2}

¹Odesa Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, Dvoryanska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: lborn@ukr.net

²LLC “INSPECTORAT UKRAINE”, ave. Udilny, 1, Odesa, 65044, Ukraine

HYBRID ORGANIC–INORGANIC ASSEMBLIES BASED ON COORDINATION METAL–LIGAND FRAGMENTS: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION IN CHROMATOGRAPHY

The data on the synthetic methods of metal-organic frameworks (MOF) based on the coordination compounds of metals, including germanium, with the polydentate aromatic acids, their properties and applications are systemised in the paper. The prospect of using such types of MOFs to determine the highly toxic organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has been identified.

Due to their unique properties, including large surface area, uniformly structured nanoscale cavities, tunable pore sizes and thermal stability MOFs are promising materials for use in analytical chemistry. They have been used in air sampling, as a stationary phase in chromatography, and as sorbents for solid-phase extraction, solid-phase microextraction, and magnetic solid-phase extraction.

Depending on the structure of the ligands, MOFs can provide molecular recognition through different types of interactions of a wide range of compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), pyrethroids, nitrosamines and parabens, that are immunosuppressors, endocrine disruptors and cancerogenic compounds. For example, MOFs adsorb hydrophobic organic compounds (e.g., PAHs, PCBs) due to π - π stacking and hydrophobic interactions with organic linkers. Whereas the extraction of organic

compounds with hydrophilic groups (for example, nitrosamines) occurs due to electrostatic interaction and hydrogen bonds.

The most effective methods of synthesis of the considered type MOF are hydro(solvo)thermal synthesis and mechanochemical methods modified by adding a small amount of solvents. The slow diffusion methods are advisable to use to obtain crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: coordination compounds, metal-organic frameworks (MOF), chromatography, HPLC, GC–MS, sorbents, polycyclic aromatic hydrocarbons.

REFERENCES

1. Kodavanti P.R.S., Valdez M. C., Yang Jae-Ho, Curras-Collazo M., Loganathan B. G. *Polychlorinated biphenyls, polybrominated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans*. Chapter 37 in book: Reproductive and Developmental Toxicology, Academic Press, 2022, pp. 727–758. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89773-0.00037-0>
2. Chen X.Y., Zhao B., Shi W., Xia J., Cheng P., Liao D.Z., Jiang Z.H. *Microporous metal-organic frameworks built on a Ln3 cluster as a six-connecting node*. Chem. Mater., 2005, vol. 17, no 11, pp. 2866–2874. <https://doi.org/10.1021/cm050526o>
3. Wu J.Y., Chao T.C., Zhong M.S. *Influence of counteranions on the structural modulation of silver-di(3-pyridylmethyl)amine coordination polymers*. Cryst. Growth Des., 2013, vol. 13, no 7, pp. 2953–2964. <https://doi.org/10.1021/cg400363e>
4. Qiu S., Zhu G. *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metaleorganic frameworks with multifunctional properties*. Coord. Chem. Rev., 2009, vol. 253, pp. 2891–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020>
5. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Louer D., Ferey G. *Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x\cdot\text{H}_2\text{O}_y$* . J. Am. Chem. Soc., 2002, vol. 124, pp. 13519–13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>
6. Zhang Y., Bo X., Nsabimana A., Han C., Li M., Guo L. *Electrocatalytically active cobalt-based metal-organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications*. J. Mater. Chem. A., 2015, vol. 3, no 2, pp. 732–738. <https://doi.org/10.1039/C4TA04411H>
7. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J. *Metal-organic frameworks – prospective industrial applications*. J. Mater. Chem., 2006, vol. 16, pp. 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>
8. Campagnol N., Souza E.R., De Vos D.E., Binnemans K., Franssaer J. *Luminescent terbium-containing metal-organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives*. Chem. Commun., 2014, vol. 50, pp. 12545–12547. <https://doi.org/10.1039/C4CC05742B>
9. Pichon A., Lazuen-Garay A., James S.L. *Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework*. Cryst. Eng. Commun., 2006, vol. 8, pp. 211–214. <https://doi.org/10.1039/B513750K>
10. James S.L., Adams C.J., Bolm C., Braga D., Collier P., Friscic T., Krebs A. *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*. Chem. Soc. Rev., 2012, vol. 41, pp. 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>
11. Masoomi M.Y., Morsali A., Junk P.C. *Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal-organic frameworks with high removal efficiency of Congo red*. Cryst. Eng. Commun., 2015, vol. 17, pp. 686–692. <https://doi.org/10.1039/C4CE01783H>
12. Ni Z., Masel R.I. *Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis*. J. Am. Chem. Soc., 2006, vol. 128, pp. 12394–12395. <https://doi.org/10.1021/ja0635231>
13. Sabouni R., Kazemian H., Rohani S. *Microwave synthesis of the CPM-5 metal organic framework*. Chem. Eng. Technol., 2012, vol. 35, pp. 1085–1092. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100626>
14. Son W.J., Kim J., Kim J., Ahn W.S. *Sonochemical synthesis of MOF-5*. Chem. Commun., 2008, vol. 47, pp. 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/B814740J>
15. Haque E., Khan N.A., Park J.H., Jhung S.H. *Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study*. Chem. Eur. J., 2010, vol. 16, pp. 1046–1052. <https://doi.org/10.1002/chem.20090238>
16. Jin L.N., Liu Q., Sun W.Y. *An introduction to synthesis and application of nanoscale metal-carboxylate coordination polymers*. Cryst. Eng. Commun., 2014, vol. 16, pp. 3816–3828. <https://doi.org/10.1039/C3CE41962B>

17. Gándara F., Medina M.E., Snejko N., Gómez-Lor B., Iglesias M., Gutiérrez-Puebla E., Monge M.A. *Two-Dimensional Hybrid Germanium Zeotype Formed by Selective Coordination of the trans-1,2-Diaminocyclohexane Isomer to the Ge Atom: Heterogeneous Acid-Base Bifunctional Catalyst*. Inorg. Chem., 2008, vol. 47, no 15, pp. 6791–6795. <https://doi.org/10.1021/ic8004097>
18. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. *Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface analysis*. J. Mol. Struct., 2021, vol. 1237, pp. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
19. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. *Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions*. Chapter in book: Selected Topics in Germanium, New York, Nova Science Publishers Inc., 2022, pp. 93–126. <https://novapublishers.com/shop/selected-topics-in-germanium/>
20. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Pesaroglo A.G. *Mixed-ligand germanium–lanthanide complexes with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 3, pp. 53–62. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268690](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268690) (in Ukrainian)
21. Willans C.E., French S., Anderson K.M., Barbour L.J., Gertenbach J.A., Lloyd G.O., Dyer R.J., Junk P.C., Steed J.W. *Tripodal imidazole frameworks: reversible vapour sorption both with and without significant structural changes*. Dalton Trans., 2011, vol. 40, pp. 573–582. <https://doi.org/10.1039/C0DT01011A>
22. Friscic T., Fabian L. *Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)*. Cryst. Eng. Commun., 2009, vol. 11, pp. 743–749. <https://doi.org/10.1039/B822934C>
23. Ying P., Yu J., Su W. *Liquid-Assisted Grinding Mechanochemistry in the Synthesis of Pharmaceuticals*. Adv. Synth. Catal., 2021, vol. 363, no 5, pp. 1246–1271. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001245>
24. Friščić T., Reid D., Halasz I., Stein R., Dinnebier R., Duer M. *Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating*. Angew. Chemie., 2010, vol. 49, no 4, pp. 712–715. <https://doi.org/10.1002/anie.200906583>
25. Gu Z.Y., Wang G., Yan X.P. *MOF-5 metal-organic framework as sorbent for in-field sampling and preconcentration in combination with thermal desorption GC/MS for determination of atmospheric formaldehyde*. Anal. Chem., 2010, vol. 82, no 4, pp. 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/ac902450f>
26. Van der Perre S., Liekens A., Bueken B., De Vos D.E., Baron G.V., Denayer J.F.M. *Separation properties of the MIL-125(Ti) Metal-Organic Framework in high-performance liquid chromatography revealing cis/trans selectivity*. J. Chromatogr., A., 2016, vol. 1469, pp. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.057>
27. Liu X., Wang C., Wang Z., Wu Q., Wang Z. *Nanoporous carbon derived from a metal organic framework as a new kind of adsorbent for dispersive solid phase extraction of benzoylurea insecticides*. Microchim. Acta., 2015, vol. 182, no 11–12, pp. 1903–1910. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1530-8>
28. Rocío-Bautista P., Pino V., Ayala J.H., Pasán J., Ruiz-Pérez C., Afonso A.M. *A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-6 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions*. J. Chromatogr., A., 2016, vol. 1436, pp. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067>
29. Salarian M., Ghanbarpour A., Behbahani M., Bagheri S., Bagheri A. *A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag12 cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead(II) ions*. Microchim. Acta., 2014, vol. 181, no 9–10, pp. 999–1007. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1200-2>
30. Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L. *In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons*. J. Chromatogr., A., 2016, vol. 1436, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
31. Lv F., Gan N., Huang J., Hu F., Cao Y., Zhou Y., Dong Y., Zhang L., Jiang S. *A poly-dopamine based metal-organic framework coating of the type PDA-MIL-53(Fe) for ultrasound-assisted solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls prior to their determination by GC-MS*. Microchim. Acta., 2017, vol. 184, no 8, pp. 2561–2568. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2208-1>
32. Lu N., He X., Wang T., Liu S., Hou X. *Magnetic solid-phase extraction using MIL-101(Cr)-based composite combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet for the determination of pyrethroids in environmental water and tea samples*. Microchem. J., 2018, vol. 137, pp. 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.009>
33. Huang Z., Liu S., Xu J., Yin L., Sun F., Zhou N., Ouyang G. *Fabrication of 8-aminocaprylic acid doped UIO-66 as sensitive solid-phase microextraction fiber for nitrosamines*. Talanta, 2018, vol. 178, pp. 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.090>

34. Rocío-Bautista P., Martínez-Benito C., Pino V., Pasán J., Ayala J.H., Ruiz-Pérez C., Afonso A.M. *The metal-organic framework HKUST-1 as efficient sorbent in a vortex-assisted dispersive micro solid-phase extraction of parabens from environmental waters, cosmetic creams, and human urine*. Talanta, 2015, vol. 139, pp. 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.032>
35. Gu Z.Y., Yang C.X., Chang N., Yan X.P. *Metal-organic frameworks for analytical chemistry: From sample collection to chromatographic separation*. Acc. Chem. Res., 2012, vol. 45, no 5, pp. 734–745. <https://doi.org/10.1021/ar2002599>
36. Zhou Y.Y., Yan X.P., Kim K.N., Wang S.W., Liu M.G. *Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials*. J. Chromatogr., A, 2006, vol. 1116, no 1–2, pp. 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.061>
37. Yang S., Chen C., Yan Z., Cai Q., Yao S. *Evaluation of metal-organic framework 5 as a new SPE material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters*. J. Sep. Sci., 2013, vol. 36, no 7, pp. 1283–1290. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200983>
38. Lambert J.B., Liu Zh., Liu Ch. *Metal–Organic Frameworks from Silicon- and Germanium-Centered Tetrahedral Ligands*. Organometallics, 2008, vol. 27, no 7, pp. 1464–1469. <https://doi.org/10.1021/om701262m>
39. Gao J., Huang C., Lin Y., Tong P., Zhang L. *In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons*. J. Chromatogr., A, 2016, vol. 1436, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
40. Yuan Y., Lin X., Li T., Pang T., Dong Y., Zhuo R., Wang Q., Cao Y., Gan N. *A solid phase microextraction Arrow with zirconium metal-organic framework/molybdenum disulfide coating coupled with gas chromatography–mass spectrometer for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples*. J. Chromatogr., A, 2019, vol. 1592, pp. 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.066>
41. Zhou P., Wang R., Fan R., Yang X., Mei H., Chen H., Wang H., Wang Z., Wang X. *Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks*. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2012, vol. 222, pp. 112482. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112482>
42. Zhou Q., Lei M., Li J., Liu Y., Zhao K., Zhao D. *Magnetic solid phase extraction of N- and S-containing polycyclic aromatic hydrocarbons at ppb levels by using a zerovalent iron nanoscale material modified with a metal organic framework of type Fe@MOF-5, and their determination by HPLC*. Microchim. Acta, 2017, vol. 184, no 4, pp. 1029–1036. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2094-6>
43. Soury S., Bahrami A., Alizadeh S., Ghorbani S.F., Nematollahi D. *Development of a needle trap device packed with zinc based metal-organic framework sorbent for the sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air*. Microchem. J., 2019, vol. 148, pp. 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.019>
44. Wang B., Wang P., Xie L.-H., Lin R.-B., Lv J., Li J.-R., Chen B. *A stable zirconium based metal-organic framework for specific recognition of representative polychlorinated dibenzo-p-dioxin molecules*. Nat. Commun., 2019, vol. 10, pp. 3861. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11912-4>
45. Zango Z.U., Sambud N.S., Jumbri K., Abu Bakar N.H.H., Abdullah N.A.F., Negim E.S.M., Saad B. *Experimental and molecular docking model studies for the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto UiO-66(Zr) and NH₂-UiO-66(Zr) metal-organic frameworks*. Chem. Eng. Sci., 2020, vol. 220, pp. 115608. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115608>
46. Zhang X., Zang X.H., Wang J.T., Wang C., Wu Q.H., Wang Z. *Porous carbon derived from aluminum-based metal organic framework as a fiber coating for the solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and soil*. Microchim. Acta, 2015, vol. 182, pp. 2353–2359. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1566-9>

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

Т. О. Кіосе, А. П. Назар, Т. Л. РакитськаОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2,
Одеса, 65082, Україна, E-mail: kiose@onu.edu.ua**СИНЕРГЕТИЧНІ ЕФЕКТИ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II)
І КУПРУМУ(II), ЗАКРІПЛЕНИХ НА МОДИФІКОВАНОМУ
ФЛОГОПІТІ, В РЕАКЦІЇ З ДІОКСИДОМ СУЛЬФУРУ**

Досліджено кінетику взаємодії діоксиду сульфуру з моно- та біметальними композиціями на основі сполук паладію(II), купруму(II) і кислотного-модифікованого природного (PhI) та термічно-спученого (ТС-PhI) флогопіту. Доведено, що біметальні композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{S}$ ($\bar{S}$ = 6H-PhI-1; $\bar{X}$ H-ТС-PhI-1, $\bar{X}$ = 1, 2, 3, 6 M HNO₃) в реакції з SO₂ виявляють синергетичний ефект з коефіцієнтом $K_s \gg 1$, що призводить до збільшення часу захисної дії зразків та кількості поглиненого діоксиду сульфуру.

Ключові слова: діоксид сульфуру, модифікований флогопіт, паладій(II), купрум(II), синергетичний ефект.

Сполуки Pd(II) та Cu(II) є базовими компонентами гетерогенізованого каталізатора Вакер-типу низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем [1]. Важливим чинником, що впливає на активність та стабільність каталізатора, є природа носія ($\bar{S}$). Найбільш поширено в якості носія використовують Al₂O₃ [2–5], АВ [6–8], вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ) [9, 10]. Зовсім обмежена інформація про використання вуглецевих нанотрубок в якості носія купрум-паладієвого каталізатора [11]. За умови досягнення в більшості випадків позитивного ефекту зазначених носіїв на активність каталізаторів, слід звернути увагу на досить складні технології отримання носіїв і їх високу вартість. Як показали наші дослідження ця проблема вирішується завдяки використанню природних неорганічних матеріалів, серед яких цеоліти (кліноптилоліт, морденіт), шаруваті алюмосилікати (монтморилоніт у складі бентонітів), дисперсні кремнеземи – трепели, базальтові туфи [12–15]. В пошуках нових потенційних природних носіїв досліджено шаруватий алюмосилікат – флогопіт у складі природного флогопітового концентрату та доведено, що на кислотного-модифікованих зразках флогопіту формуються купрум-паладієві каталізатори, які забезпечують високу ступінь конверсії монооксиду карбону, що відповідає санітарно-хімічній нормі СО в робочій зоні, а саме $C_{CO}^k \leq 20$ мг/м³ [16,17].

Незалежно від природи носія виявлено, що каталітичний ефект досягається завдяки синергізму дії паладію(II) та купруму(II). Окремо кожен із цих компонентів майже не реагує з монооксидом карбону. Каталізатори, які в своєму складі містять паладій в будь-якій формі, є дуже чутливими до дії таких газоподібних речовин як пари води [1, 3, 5, 14], фосфін [1,18], монооксид азоту [7] та діоксид сульфуру [13, 19, 20]. Під дією цих речовин каталізатори необоротно втрачають свою активність.

Типовою є ситуація, коли у відходящих газах промислових підприємств одночасно присутні монооксид карбону та діоксид сульфуру. В зв'язку з цим акту-

альним є дослідження щодо поліфункціональності нанокаталізатора Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ та виявлення впливу SO₂ на його активність. Інформація щодо цього питання є дуже обмеженою. Відомо, що композиція Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д) окиснює діоксид сульфуру киснем зі встановленням стаціонарного режиму [21]. Наведений приклад і деякі літературні дані [22] не відображають вплив кислотного модифікування носія на активність металокомплексних композицій в реакції з діоксидом сульфуру.

Мета роботи – дослідити кінетику взаємодії діоксиду сульфуру з монометальними та біметальними композиціями на основі сполук паладію(II) і купруму(II), закріплених на кислотно-модифікованих зразках флогопіту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. В якості вихідного матеріалу використовували комерційний концентрат флогопіту із Узбекистану (П-Phl) та термічно-спучений флогопіт (ТС-Phl) (постачальник «Укрвермікуліт»).

Кисотно-модифікований зразок 6Н-Phl-1 отримували кип'ятінням в 6 М HNO₃ протягом 1 години. Зразок відмивали дистильованою водою до негативної реакції на NO₃⁻-йон.

Кисотно-модифіковані зразки термічно-спученого флогопіту $\bar{X}$ Н-ТС-Phl-1 отримували при варіюванні концентрації нітратної кислоти $\bar{X}$ = 1; 2; 3; 6 М; зразки кип'ятили впродовж 1 години, а потім відмивали до негативної реакції на NO₃⁻-йон. Монометальні композиції Cu(NO₃)₂-KBr/ $\bar{S}$, K₂PdCl₄-KBr/ $\bar{S}$ та біметальні композиції K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ $\bar{S}$ ($\bar{S}$ = 6Н-Phl-1; $\bar{X}$ Н-ТС-Phl-1) отримували методом просочення водним розчином по вологоємності. Зразки сушили при температурі 110 °С впродовж 3 годин до сталої маси. Вміст компонентів у всіх зразках був сталий та складав: C_{Cu(II)} = 5,9·10⁻⁵; C_{Pd(II)} = 2,72·10⁻⁵; C_{KBr} = 1,02·10⁻⁴ моль/г.

Дослідження кінетики реакції. Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією SO₂, рівною 150 мг/м³, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та SO₂ у змішувачі. Початкову (C_{SO₂}^н) і кінцеву (C_{SO₂}^к) концентрації SO₂ визначали за допомогою газоаналізатора «667ЭХ08» («Аналітприлад», Україна), чутливість – 2 мг/м³.

Кінетику поглинання діоксиду сульфуру вивчали в проточній за газом термостатованій при 20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром випробуваного зразка масою 10 г. Об'ємна витрата ГПС (1 л/хв), гранулометричний склад зразків (d₃ = 0,75 мм). Відносна вологість ГПС (φ_{ГПС}) складала 76%. Кількість поглиненого SO₂, (Q_{досл}, моль) розраховували з використанням експериментальних даних, наведених у координатах C_{SO₂}^к – τ. Константу швидкості реакції розраховували з урахуванням часу напівперетворення SO₂ (τ_{1/2}) за формулою для реакції першого порядку за SO₂:

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

Для оцінки захисних властивостей природного і модифікованого флогопіту використовували показники: τ₀ – період часу, протягом якого на динамічній кривій поглинання C_{SO₂}^к = 0; τ_{ГПК} – час досягнення ГПК (10 мг/м³), який має назву часу захисної дії.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1. За даними [16] композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1 виявила високу каталітичну активність в реакції окис монооксида карбону киснем. На рис. 1 представлені кінетичні криві зміни $C_{SO_2}^*$ у часі при взаємодії діоксиду сульфуру з кислотно-модифікованим флогопітом (1), монометальними Pd(II)-KBr/ $\bar{S}$ (2), Cu(II)-KBr/ $\bar{S}$ (3) і біметальною Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{S}$ (4) композиціями. Профілі кінетичних кривих мають на відміну від носія (крива 1), характерний вид – в присутності моно- та біметальної композицій з'являються ділянки, на яких $C_{SO_2}^* = 0$ (характеризуються показником τ_0 , хв). Через деякий час $C_{SO_2}^* = \text{ГПК}_{SO_2}$ (10 мг/м³) і тривалість цієї ділянки характеризує час захисної дії зразків ($\tau_{ГПК}$, хв). Після досягнення зазначеного показника вихідна концентрація SO_2 стрімко наростає та досягає початкову ($C_{SO_2}^* = 150$ мг/м³). Параметри, що характеризують кінетику реакції узагальнені в табл. 1.

Наведені результати свідчать про те, що монометальні композиції забезпечують час захисної дії в межах 20, 40 хв. Цей показник збільшується до 220 хв у разі біметальної композиції. Відомо, що для біметальних композицій в реакції з діоксидом сульфуру характерні прояви синергізму [21, 23], який можна оцінити за допомогою константи синергізму K_s . За умови $K_s > 1$ – позитивний синергізм; $K_s < 1$ – гальмуючий синергізм. В роботі константу синергізму розраховували за показниками $\tau_{ГПК}$, а саме

$$K_s = \frac{\tau_{ГПК}(Pd(II)-Cu(II))}{\tau_{ГПК}(Cu(II)) + \tau_{ГПК}(Pd(II))}.$$

Таблиця 1

Параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності моно- та біметальних композицій на основі сполук Pd(II), Cu(II) та 6H-Phl-1 $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³;

$U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C; $m = 10$ г; $h = 3,2$ см; $\tau_{ef} = 0,76$ с.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Table 1

Reaction parameters of sulfur dioxide oxidation by oxygen in the presence of mono- and bimetallic compositions based on Pd(II), Cu(II) and 6H-Phl-1 compounds

$C_{SO_2}^m = 150$ mg/m³; $U = 4,2$ sm/s; $t = 20$ °C; $m = 10$ g; $h = 3,2$ sm; $\tau_{ef} = 0,76$ s.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$C_{SO_2}^*$, мг/м ³	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, моль SO_2	q , мг/г	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹
6H-Phl-1	-	1	150	0,97	6,23	900	7,7
Pd(II)-KBr/ 6H-Phl-1	10	20	150	0,99	6,30	3000	2,3
Cu(II)-KBr/ 6H-Phl-1	20	40	150	1,81	11,59	5400	1,28
Pd(II)-Cu(II)-KBr/ 6H-Phl-1	180	220	150	3,09	19,79	18600	0,37

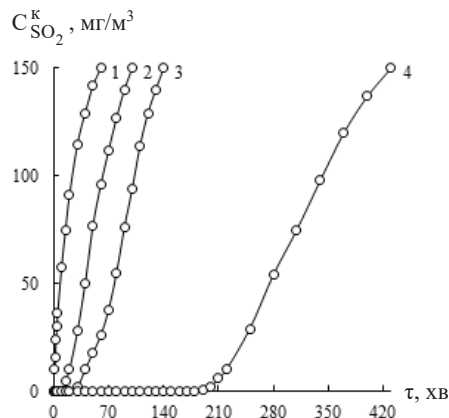


Рис. 1. Зміна $C_{\text{SO}_2}^k$ з часом при окисненні SO_2 киснем в присутності кислотного-модифікованого флогопіту (1), монометалічних (2,3) і біметалічної (4) композицій:

1 – 6H-Phl-1; 2 – Pd(II)-KBr/6H-Phl-1; 3 – Cu(II)-KBr/6H-Phl-1; 4 – Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1.

$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150$ мг/м³; $t = 20$ °C

Fig. 1. Change of $C_{\text{SO}_2}^k$ over time during oxidation of SO_2 with oxygen in the presence of acid-modified phlogopite (1), monometallic (2,3) and bimetallic (4) compositions:

1 – 6H-Phl-1; 2 – Pd(II)-KBr/6H-Phl-1; 3 – Cu(II)-KBr/6H-Phl-1; 4 – Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1.

$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150$ mg/m³; $t = 20$ °C

Визначено, що для біметалічної композиції $K_s = 3,6$, тобто спостерігається позитивний синергізм, який викликає збільшення кількості поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{\text{досл}}$) та часу його напівперетворення ($\tau_{1/2}$), що призведе до зменшення константи швидкості реакції ($k_{1/2}$).

Композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{X}$ H-TC-Phl-1. На рис. 2 а-г представлені кінетичні криві $C_{\text{SO}_2}^k - \tau$ окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності монометалічних композицій Cu(II)-KBr/ $\bar{S}$ (1), Pd(II)-KBr/ $\bar{S}$ (2) та біметалічних композицій Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{S}$ (3), в яких носієм виступають зразки термічно-спученого флогопіту, модифікованого нітратною кислотою при концентрації $\bar{X}$, моль/л = 1,0 (а), 2,0 (б), 3,0 (в), 6,0 (г). Профілі кінетичних кривих аналогічні тим, що показані на рис. 1. Аналіз отриманих результатів (табл. 2) приводить до наступних висновків.

Монометалічні композиції M(II)-KBr/ $\bar{X}$ H-TC-Phl-1, M(II) = Cu(II), Pd(II) закріплені на кислотно-модифікованих зразках спученого флогопіту, крім 6H-TC-Phl-1, не виявляють захисні властивості щодо діоксиду сульфуру. Біметалічні композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{X}$ H-TC-Phl-1 демонструють вищу активність в реакції, що супроводжується збільшенням параметрів τ_0 , $\tau_{\text{гнк}}$, $Q_{\text{досл}}$ та $\tau_{1/2}$. У всіх випадках сумісна присутність Pd(II) і Cu(II) викликає синергетичний ефект ($K_s > 1$). Константа синергізму залежить від умов кислотного модифікування носія та має максимальне значення у разі біметалічної композиції, закріпленої на носії 2H-TC-Phl-1. За однакових умов кислотного модифікування (6M HNO_3) біметалічна композиція

на основі природного флогопіту (табл. 1) більш активна ніж на основі термічно-спученого флогопіту (табл. 2).

Отже, дослідження показали, що моно- та біметальні композиції на основі сполук паладію(II) і купруму(II) та кислотного-модифікованих природного і термічно-спученого флогопіту в реакції з діоксидом сульфуру виявляють синергетичний ефект. Перебіг реакції, на відміну від реакції окиснення монооксида карбону, є характерним для хемосорбційних процесів.

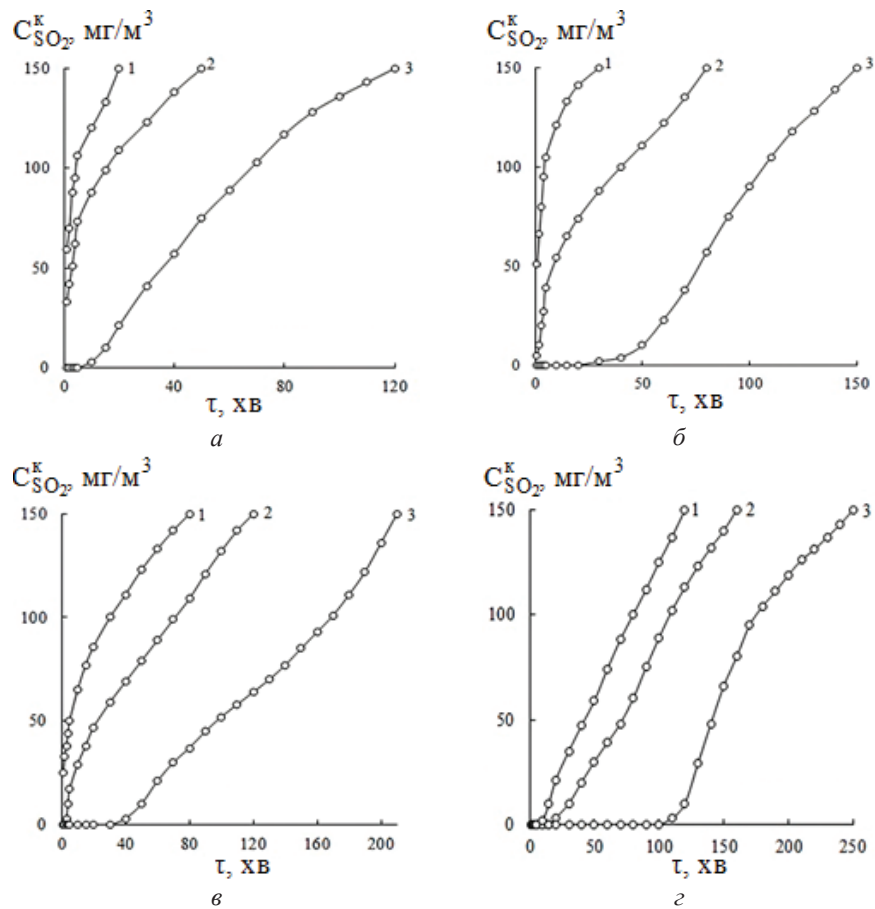


Рис. 2. Зміна $C_{SO_2}^k$ з часом при окисненні SO_2 киснем в присутності монометальних $Cu(II)$ - $KBr/\bar{X}H-TS-Phl-1$ (1), $Pd(II)$ - $KBr/\bar{X}H-TS-Phl-1$ (2) і біметальних композицій $Pd(II)$ - $Cu(II)$ - $KBr/\bar{X}H-TS-Phl-1$ (3), закріплених на зразках кислотного-модифікованого термічно-спученого флогопіту: $\bar{X}H-TS-Phl-1$: а – $1H-TS-Phl-1$; б – $2H-TS-Phl-1$; в – $3H-TS-Phl-1$; з – $6H-TS-Phl-1$.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³; $t = 20$ °C.

Fig. 2. Change of $C_{SO_2}^k$ over time during oxidation of SO_2 with oxygen in the presence of monometallic $Cu(II)$ - $KBr/\bar{X}H-TS-Phl-1$ (1), $Pd(II)$ - $KBr/\bar{X}H-TS-Phl-1$ (2) and bimetallic $Pd(II)$ - $Cu(II)$ - $KBr/\bar{X}H-TS-Phl-1$ (3) compositions fixed on samples of acid-modified thermally swollen phlogopite: $\bar{X}H-TS-Phl-1$: а – $1H-TS-Phl-1$; б – $2H-TS-Phl-1$; в – $3H-TS-Phl-1$; з – $6H-TS-Phl-1$.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{SO_2}^n = 150$ mg/m³; $t = 20$ °C.

Таблиця 2

Параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності моно- та біметалльних композицій на основі термічно-спученого і кислотномодифікованого флогопіту $C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 10 \text{ г}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$

Table 2

Parameters of the reaction of sulfur dioxide oxidation by oxygen in the presence of mono- and bimetallic compositions based on thermally swollen and acid-modified phlogopite $C_{SO_2}^n = 150 \text{ mg/m}^3$; $m_k = 10 \text{ g}$; $U = 4,2 \text{ sm/s}$; $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$

Композиція	τ_{0^*} хв.	$\tau_{ГПК^*}$ хв.	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, моль SO_2	$\tau_{1/2^*}$ с	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	K_s
1H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	-	-	0,05	150	46,00	-
Cu(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	-	-	0,20	300	23,00	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	5	15	1,04	3000	2,30	15
2H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	-	-	0,05	180	38,33	-
Cu(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	-	2	0,51	1200	5,75	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	20	50	1,91	3000	2,30	25
3H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	-	-	0,39	900	7,67	-
Cu(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	2	4	0,97	2700	2,56	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	30	50	2,80	8400	0,82	12,5
6H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	5	15	1,21	3900	1,76	-
Cu(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	15	30	1,84	5400	1,28	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	100	120	3,61	9600	0,72	2,7

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46, N44. – P. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
3. Yafen F.E.N.G., Li W.A.N.G., Zhang Y., Yun G.U.O., Yanglong G.U.O., Guanzhong L.U. Deactivation mechanism of PdCl₂-CuCl₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperatures // Chinese J. Catal. – 2013. – Vol. 34, N5. – P. 923–931. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60556-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60556-7)
4. Zhang Y., Cai Y., Guo Y., Wang H., Wang L., Lou Y., Guo Y., Lu G., Wang Y. The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in CO oxidation // Catal. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 4, N11. – P. 3973–3980. <https://doi.org/10.1039/C4CY00552J>

5. Shen Y., Guo Y., Wang L., Wang Y., Guo Y., Gong X., Lu G. The stability and deactivation of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture // Catal. Sci. Technol.– 2011. – Vol. 1, N7. – P. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/C1CY00146A>
6. Park E.D., Lee J.S. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbon-supported Wacker-type catalysts // J. Catal.– 2000. – Vol. 193, N1. – P. 5–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
7. Wang L., Feng Y., Zhang Y., Lou Y., Lu G., Guo Y. Effect of original activated carbon support and the presence of NO_x on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // Fuel.– 2012. – Vol. 96. – P. 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.005>
8. Lee J.S., Park E. D., Song B. J. Process development for low temperature CO oxidation in the presence of water and halogen compounds // Catal. Today.– 1999. – Vol. 54, N1. – P. 57–64. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00168-6)
9. Хаминец С.Г., Радкевич В.З., Вильсон К., Сенько Т.Л. Исследование углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО в условиях имитации дыхания // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук.– 2014.– № 4. – С. 37–43.
10. Ракицька Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А.-А., Ракицький О.С. Вплив деяких каталітичних отрут на активність нанесених на вуглецевий матеріал купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.– 2022. – Т. 27, № 2. – С. 5–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875)
11. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation // Chem. Commun.– 2010. – Vol. 46, N44. – P. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
12. Ракицька Т.Л., Труба А.С., Кіосе Т.А., Раскола Л.А. Механізми формування на пористих носителях комплексів d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.– 2015. – Т. 20, № 2. – 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)
13. Ракицька Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А.-А. Концептуальні основи розробки низкотемпературних катализаторів окислення монооксида вуглецю киснем повітря // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.– 2020. – Т. 25, № 4. – С. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
14. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // Handbook of Research on Water Sciences and Society.– 2022. – N2. – P. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
15. Kiose T.A., Rakitskaya T.L., Ennan A.A.A., Popruha Yu. I. Nanocatalysts for carbon monoxide oxidation based on the acid modified polyphase aluminosilicate support and contained palladium(II) and copper(II) salts // Acta Phys. Pol., A.– 2022. – Vol. 141, N4. – P. 286–292. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.286>
16. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen // Chem. J. Moldova.– 2022. – Vol. 17, N1. – P. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
17. Rakitskaya, T., Nazar, A., Kiose, T., Truba, A. Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen // Appl. Nanosci.– 2023. – P. 1–10. <http://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
18. Ракицька Т.Л., Еннан А.А. Фосфин. Фізико-хімічні властивості та практичні аспекти уловлювання. – Одеса: Астропринт, 2012.– 208 с.
19. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Lee J.S., Kim Y.G. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts // Korean J. Chem. Eng.– 1997. – Vol. 14, N6. – P. 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
20. Park E.D., Choi S.H., 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, N23. – P. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Pol., A.– 2018. – Vol. 133, N4. – P. 1074–1078.
22. Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions // J. Hazard. Mater.– 2009. – Vol. 167, N1–3. – P. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
23. Brandt C., Van Eldik R. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms // Chem. Rev.– 1995. – Vol. 95, N1. – P. 119–190. <https://doi.org/10.1021/cr00033a006>

Стаття надійшла до редакції 26.07.2023

T. O. Kiose, A. P. Nazar, T. L. Rakyts'ka

I. I. Mechnikov Odesa National University, st. Dvoryanska, 2, Odesa, 65082, Ukraine,

E-mail: kiose@onu.edu.ua

SYNERGETIC EFFECTS OF PALLADIUM(II) AND COPPER(II) COMPOUNDS FIXED ON MODIFIED PHLOGOPITE IN THE REACTION WITH SULFUR DIOXIDE

Palladium(II) and cuprum(II) compounds are the basic components of the Wacker-type heterogeneous catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide with oxygen. Al_2O_3 , activated carbon and carbon fiber materials are most commonly used as a carrier. In search of new potential natural media, layered aluminosilicate – phlogopite as part of natural phlogopite concentrate was investigated and it was proved that copper-palladium catalysts are formed on acid-modified samples of phlogopite, which provide a high degree of conversion of carbon monoxide, which meets the sanitary and chemical norm of CO in the working area, namely $C_{\text{CO}}^k \leq 20 \text{ mg/m}^3$. Regardless of the nature of the carrier, it was found that the catalytic effect is achieved due to the synergism of palladium(II) and copper(II). A typical situation is when carbon monoxide and sulfur dioxide are simultaneously present in the waste gases of industrial enterprises. In this regard, research on the polyfunctionality of the Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ nanocatalyst is relevant. The kinetics of the interaction of sulfur dioxide with mono- and bimetallic compositions based on compounds of palladium(II), copper(II) and acid-modified natural (Phl) and thermally swollen (TS-Phl) phlogopite were studied. It was established that monometallic compositions M(II)-KBr/ $\bar{X}\text{H-TC-Phl-1}$, M(II) = Cu(II), Pd(II) fixed on acid-modified samples of swollen phlogopite, except for 6H-TS-Phl-1, do not show protective properties against sulfur dioxide. It has been proven that the bimetallic compositions Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{S}$ ($\bar{S}$ = 6H-Phl-1; $\bar{X}\text{H-TS-Phl-1}$, $\bar{X}$ = 1, 2, 3, 6 M HNO_3) in the reaction with SO_2 reveal a synergistic effect with a coefficient of $K_s \gg 1$, which leads to an increase in the time of the protective action of the samples and the amount of absorbed sulfur dioxide. The synergism constant depends on the conditions of acid modification of the carrier and has a maximum value in the case of the bimetallic composition fixed on the carrier 2H-TS-Phl-1.

Keywords: sulfur dioxide, modifications of phlogopite, palladium(II), copper(II), synergistic effect.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. Nizkotemperaturnaya kataliticheskaya ochestka vozduha ot monooksida ugleroda [Low-temperature catalytic purification of air from carbon monoxide]. Odesa: Ecology, 2005. 191 p. (in Russian)
2. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl₂/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation. Chem. Commun., 2010, vol. 46, no 44, pp. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
3. Yafen F.E.N.G., Li W.A.N.G., Zhang Y., Yun G.U.O., Yanglong G.U.O., Guanzhong L.U. Deactivation mechanism of PdCl₂-CuCl₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperatures. Chinese J. Catal., 2013, vol. 34, no 5, pp. 923–931. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60556-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60556-7)
4. Zhang Y., Cai Y., Guo Y., Wang H., Wang L., Lou Y., Guo Y., Lu G., Wang Y. The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in CO oxidation. Catal. Sci. Technol., 2014, vol. 4, no 11, pp. 3973–3980. <https://doi.org/10.1039/C4CY00552J>
5. Shen Y., Guo Y., Wang L., Wang Y., Guo Y., Gong X., Lu G. The stability and deactivation of Pd-Cu-Clx/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. Catal. Sci. Technol., 2011, vol. 1, no 7, pp. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/C1CY00146A>
6. Park E.D., 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>

7. Wang L., Feng Y., Zhang Y., Lou Y., Lu G., Guo Y. *Effect of original activated carbon support and the presence of NO_x on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts*. Fuel, 2012, vol. 96, pp. 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.005>
8. Lee J.S., Park E.D., Song B.J. *Process development for low temperature CO oxidation in the presence of water and halogen compounds*. Catal. Today, 1999, vol. 54, no 1, pp. 57–64. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00168-6)
9. Haminec S.G., Radkevich V.Z., Vil'son K., Sen'ko T.L. *Issledovanie uglevoloknistykh kataliticheskikh sistem nizkotemperaturnogo okisleniya CO v usloviyakh imitacii dyhaniya*. Izvestiya Nacionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya himicheskikh nauk, 2014, no 4, pp. 37–43. (in Russian)
10. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.A., Rakyts'kiy O.S. *Vplyv deiaktykh katalitychnykh otrut na aktyvnist nanesenykh na vuhletsevyi material kuprum-paladiiemykh kompleksiv v reaktsii okysnennia monooksydu karbonu kysnem povitria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 2, pp. 5–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875) (in Ukrainian)
11. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. *A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation*. Chem. Commun., 2010, vol. 46, no 44, pp. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
12. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mehanizmy formirovaniya na poristykh nosityelakh kompleksov d metallov i ih kataliticheskaya aktivnost v redoks-reakciyah*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2, 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)
13. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.A. *Konceptualnye osnovy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniya monooksida ugleroda kislorodom vozduha*. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920) (in Russian)
14. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society, 2022, no 2, pp. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
15. Kiose T.A., Rakitskaya T.L., Ennan A.A.A., Popruha Yu.I. *Nanocatalysts for carbon monoxide oxidation based on the acid modified polyphase aluminosilicate support and contained palladium(II) and copper(II) salts*. Acta Phys. Pol., A, 2022, vol. 141, no 4, pp. 286–292. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.286>
16. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. *Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2022, vol. 17, no 1, pp. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
17. Rakitskaya, T., Nazar, A., Kiose, T., Truba, A. *Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen*. Appl. Nanosci., 2023, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
18. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. *Fosfin. Fiziko-himicheskie svoystva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya* [Phosphine. Physico-chemical properties and practical aspects of capture]. Odesa: Astroprint, 2012. 208 p. (in Russian).
19. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Lee J.S., Kim Y.G. *Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts*. Korean J. Chem. Eng., 1997, vol. 14, no 6, pp. 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
20. Park E.D., Choi S.H., 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>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Pol., A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074–1078.
22. Ivanova E., Koumanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no 1–3, pp. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
23. Brandt C., Van Eldik R. *Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms*. Chem. Rev., 1995, vol. 95, no 1, pp. 119–190. <https://doi.org/10.1021/cr00033a006>

УДК 661.746.5:544.362:544.623

Р. Є. Хома^{1,2*}, Т. С. Беньковська^{1,2}, Л. Т. Осадчий¹, Ю. В. Ішков²¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

*e-mail: rek@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА РОЗЧИНІВ ЛИМОННА КИСЛОТА – ЦИТРАТ НАТРІЮ – ВОДА

Здійснено рН- та кондуктометричне дослідження протеолітичних рівноваг в системі $\text{H}_3\text{Cit} - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ при сумарному вмісті цитратних форм (лимонна кислота, дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат аніонів) 1,0 М в області температур 293 ÷ 313 К. Оцінено концентраційну та температурну поведінку питомої електропровідності. Розраховані іон-молекулярний склад та йонну силу досліджених розчинів. Проведено оцінку концентраційних та термодинамічних констант дисоціації лимонної кислоти за першим, другим та третім ступенем.

Ключові слова: цитратні буферні системи, іон-молекулярні рівноваги, константи дисоціації, питома електропровідність.

Лимонна кислота (H_3Cit) знаходить широке застосування як антиоксидант, консервант [1], антикоагулянт [2], антисептик [3]; допоміжна сполука для ліофілізації біофармацевтичних препаратів [4], у складі хемосорбентів для уловлювання основних газів (зокрема, NH_3) [5]. Цитрати (Cit) використовуються для стабілізації фармацевтичних препаратів (у складі буферних систем) [6], для уловлювання кислих газів (зокрема SO_2) [7]. Цитратні буферні системи є ефективними хемосорбентами-амфолітами для уловлювання кислих і основних газів [5]. Зазвичай концентрація Cit у водних розчинах хемосорбентів (або для їх приготування) складає $\geq 1,0 \text{ М}$ [5, 7]. Однак, в літературі відсутні дані про компонентний склад вказаних розчинів та константи іон-молекулярних взаємодій в них, які повинні зумовлювати їх хемосорбційну активність. У зв'язку з цим метою даної роботи було виявлення факторів, що впливають на іон-молекулярний склад та електрохімічні характеристики розчинів $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$, а також константи рівноважних процесів, що протікають у них в області 293–313 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували моногідрат лимонної кислоти, цитрат натрію (Na_3Cit) кваліфікації “ч.д.а.” без додаткового очищення. Методика приготування водних розчинів та проведення рН- і кондуктометричного дослідження детально описана в роботах [8, 9].

Для встановлення кислотно-основних та електрохімічних характеристик систем $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ було проведено рН- та кондуктометричне дослідження водних розчинів із різним співвідношенням $\text{H}_3\text{Cit} : \text{Na}_3\text{Cit}$

($C_{\text{Cit}} = 1,0$ моль/л; $C_{\text{Na}^+} = 0 \div 1,0$ моль/л) через кожні п'ять градусів в температурному діапазоні $293 \div 313$ К (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно отриманим даним (рис. 1), рН досліджених розчинів при одному й тому ж співвідношенні $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ суттєво не залежить від температури, а концентраційні залежності рН і питомої електропровідності описуються рівняннями (1) та (2), відповідно, параметри яких наведено в табл. 1 і 2.

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}}) \quad (1)$$

$$\kappa = A_i + B_i \cdot C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \quad (2)$$

де $v_{\text{H}_3\text{Cit}}$ та $v_{\text{Na}_3\text{Cit}}$ – кількості лимонної кислоти та цитрату натрію, що були внесені в водні розчини.

Перші концентраційні діапазони (табл. 1, 2), при яких спостерігається лінійність функціональних залежностей $\text{pH} = f(\lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}}))$ та $\kappa = f(C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}})$ відповідають $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ буферній системі; другі – $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ та $\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}$; треті – $\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}$ (де H_3Cit , H_2Cit^- , HCit^{2-} та Cit^{3-} – лимонна кислота, дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат іони, відповідно). Потрібно відмітити наступні температурні залежності коефіцієнтів A_i та B_i в рівняннях (1) та (2):

$$A_1 = 1,7247 + 268,5/T; R^2 = 0,9984 (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 0,30); \quad (3)$$

$$A_1 = 3,0327 + 275,2/T; R^2 = 0,9774 (0,30 \leq C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00); \quad (4)$$

$$A_2 = 1,9670 - 468,2/T; R^2 = 0,9740 (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 0,06); \quad (5)$$

$$A_2 = 1,5326 - 380,98/T; R^2 = 0,9773 (0,06 \leq C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00). \quad (6)$$

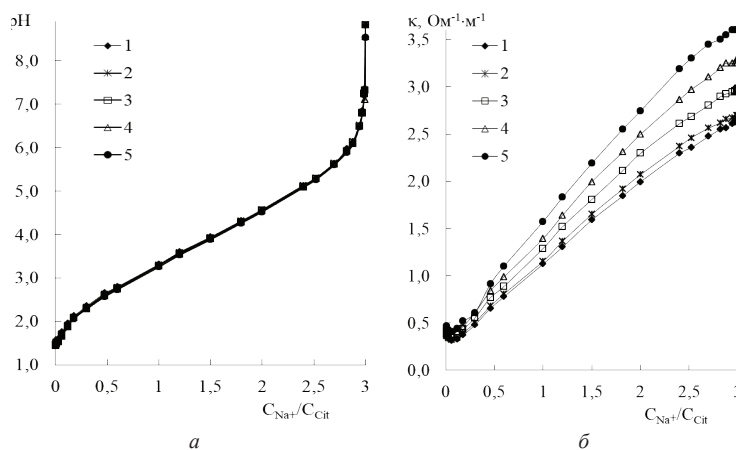


Рис. 1. Криві залежностей рН (а) та питомої електропровідності (б) від співвідношення $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 1. pH (a) and specific electrical conductivity (b) dependences curves on the $C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ ratio of the system $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$.
 $C_{\text{Cit}} = 1.0$ M. T, K: 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

На основі експериментальних даних (рис. 1), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (7) – (10), матеріальний баланс за цитратами (11) і принцип електронейтральності (12), розраховано іон-молекулярний склад системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ в області 293–313 К (наприклад, рис. 2), подібно [7, 8].

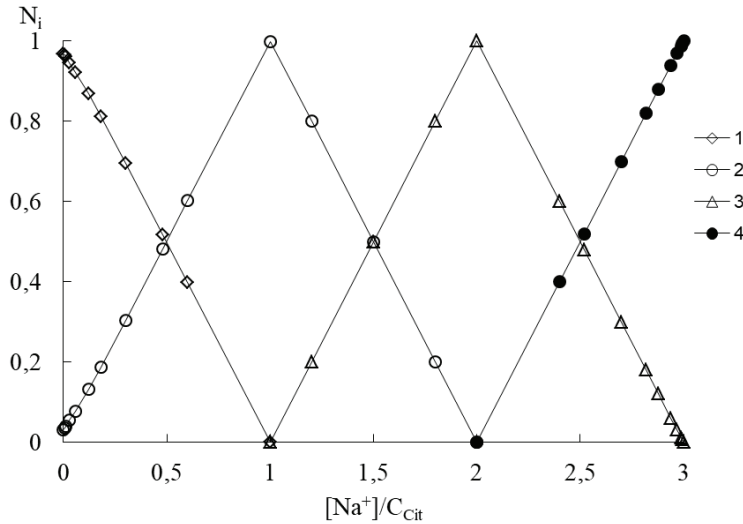
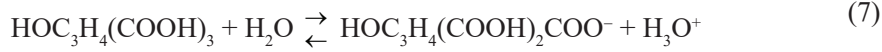


Рис. 2. Співвідношення різних форм компонентів у системі $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ залежно від $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ при 293 К. $C_{\text{Cit}} = 1,0$ М. N_i – мольна частка.

Fig. 2. Ratio of various forms of components in the $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ system as a function of $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ at 293 K. $C_{\text{Cit}} = 1.0$ M. N_i – molar fraction.

$$N_1 = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}]}{C_{\text{Cit}}}; N_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{C_{\text{Cit}}}; N_3 = \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{C_{\text{Cit}}}; N_4 = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{C_{\text{Cit}}}.$$

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + \\ + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \quad (11)$$

Значення параметрів у рівнянні (1) (R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{cit}} = 1,0 \text{ M}$)
Table 1
Parameters values in the equation (1) (R^2 – approximation probability coefficient; $C_{\text{cit}} = 1,0 \text{ M}$)

Т, К	$0 < C_{\text{Na}}/C_{\text{cit}} \leq 0,30$			$0,30 \leq C_{\text{Na}}/C_{\text{cit}} \leq 2,00$			$2,00 \leq C_{\text{Na}}/C_{\text{cit}} \leq 3,00$		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	2,6414	-0,4549	0,8748	1,54÷2,35	3,9688	0,9943	2,35÷5,12	4,5387	0,9866
298	2,6257	-0,4679	0,8841	1,48÷2,32	3,9622	0,9943	2,32÷5,13	4,5800	0,9854
303	2,6110	-0,4718	0,8890	1,45÷2,30	3,9387	0,9942	2,30÷5,10	4,5506	0,9864
308	2,5950	-0,4732	0,8768	1,44÷2,28	3,9270	0,9951	2,28÷5,08	4,4468	0,9961
313	2,5836	-0,4635	0,8630	1,47÷2,29	3,9113	0,9934	2,29÷5,08	4,5340	0,9860

Значення параметрів у рівнянні (2) (R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{cit}} = 1,0 \text{ M}$)
Table 2
Parameters values in the equation (2) (R^2 – approximation probability coefficient; $C_{\text{cit}} = 1,0 \text{ M}$)

Т, К	$0 < C_{\text{Na}}/C_{\text{cit}} \leq 0,06$			$0,06 < C_{\text{Na}}/C_{\text{cit}} \leq 2,00$			$2,00 < C_{\text{Na}}/C_{\text{cit}} \leq 3,00$		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	0,3763	-1,1273	0,8696	0,32÷0,39	0,2349	0,9988	0,32÷2,30	0,8840	0,9975
298	0,3915	-1,2270	0,8834	0,33÷0,41	0,2471	0,9984	0,33÷2,37	1,1468	0,9538
303	0,4132	-1,0736	0,8199	0,35÷0,43	0,2782	0,9976	0,35÷2,61	1,1926	0,9828
308	0,4471	-1,2091	0,8983	0,38÷0,46	0,3005	0,9979	0,38÷2,87	1,1475	0,9706
313	0,4765	-1,2270	0,8834	0,31÷0,49	0,3120	0,9985	0,41÷3,20	1,5974	0,9876

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + [\text{OH}^-] \quad (12)$$

Шляхом зіставлення експериментальних даних (рис. 1а) та результатів розрахунку іон-молекулярного складу дослідженої системи виявлено концентраційні залежності (13) – (15), параметри яких наведено в табл. 3.

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]} \text{ при } 0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,00 \quad (13)$$

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]} \text{ при } 1,00 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 2,00 \quad (14)$$

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \lg \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]} \text{ при } 2,00 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 3,00 \quad (15)$$

Причому, коефіцієнти A_i у вказаних вище рівняннях (табл. 3) в залежності від температури відрізняються в третій значущій цифрі, а B_i – у другій, що зумовлює відмічене вище.

Таблиця 3

Значення параметрів у рівняннях (13)–(15)
(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$)

Table 3

Parameters values in the equations (13)–(15)
(R^2 – approximation probability coefficient; $C_{\text{Cit}} = 1.0 \text{ M}$)

T, K	Рівняння (13)			Рівняння (14)			Рівняння (15)		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	2,6603	0,8529	0,9996	3,9531	0,5982	0,9990	5,2508	1,0444	0,9932
298	2,6387	0,8748	0,9991	3,9398	0,6065	0,9994	5,2740	1,0279	0,9936
303	2,6159	0,8766	0,9993	3,9198	0,6066	0,9994	5,2491	1,0293	0,9993
308	2,6003	0,8908	0,9977	3,9064	0,6149	0,9998	5,2413	1,0281	0,9993
313	2,5939	0,8815	0,9984	3,8864	0,6149	0,9998	5,2292	1,0260	0,9992

Використовуючи отримані дані щодо іон-молекулярного складу дослідженої системи, була розрахована йонна сила розчинів (наприклад, рис. 3), яка визначається виразом (16):

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{H}_2\text{Cit}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HCit}^{2-}] \cdot (-2)^2 + [\text{Cit}^{3-}] \cdot (-3)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2). \quad (16)$$

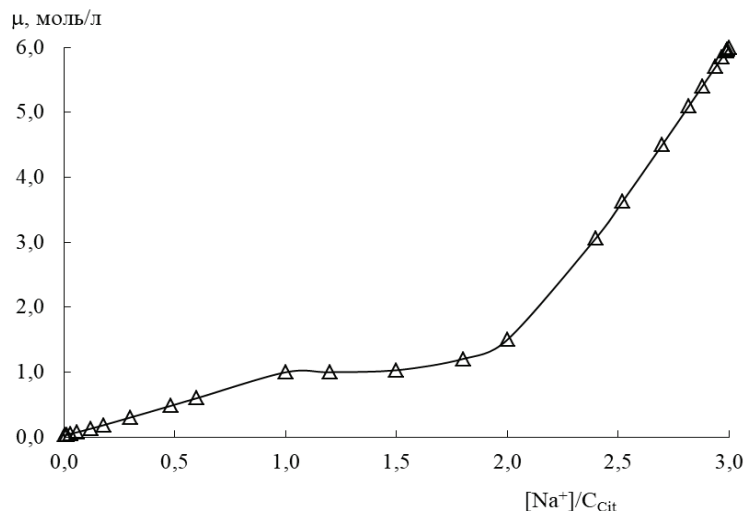


Рис. 3. Концентраційна залежність іонної сили системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 293 К. $C_{\text{Cit}} = 1,0$ М.

Fig. 3. Ionic strength concentration dependence of the $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 293 K. $C_{\text{Cit}} = 1,0$ M.

Внаслідок відміченої вище багатокомпонентності йон-молекулярного складу досліджених розчинів, концентраційні залежності йонної сили мають складний характер. Залежності значень μ від співвідношення $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ (на проміжках $0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$ та $2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$) мають прямолінійні характери і описуються рівнянням виду (17), параметри якого наведені у табл. 4.

$$\mu = A_i + B_i \cdot [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \quad (17)$$

У концентраційному діапазоні $1,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 2,0$ значення μ ($1,15 \pm 0,27$ моль/л) слабо залежать від вказаного співвідношення та практично не залежать від температури.

Температурна залежність коефіцієнтів A_{17} (при 293÷308 К; $0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$) описується рівнянням (18); взаємозв'язок між A_{17} та B_{17} – рівнянням (19).

$$A_{17} = 0,8200 + 43,616/T; \quad R^2 = 0,9687 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0) \quad (18)$$

$$B_{17} = 1,0012 - 1,4441 \cdot A_{17}; \quad R^2 = 0,9996 \quad (0 < C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}} \leq 1,0) \quad (19)$$

В області $2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$ значення коефіцієнтів A_{17} та B_{17} практично не залежать від температури (табл. 4).

Таблиця 4

Значення параметрів у рівнянні (17)
(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$)

Table 4

Parameters values in the equation (17)
(R^2 – approximation probability coefficient; $C_{\text{Cit}} = 1,0 \text{ M}$)

T, K	$0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1,0$			$2,0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3,0$		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
293	0,0221	0,9693	0,9995	-7,869	4,608	0,997
298	0,0244	0,9659	0,9993	-7,869	4,608	0,997
303	0,0261	0,9634	0,9992	-7,869	4,608	0,997
308	0,0271	0,9621	0,9992	-7,869	4,608	0,997
313	0,0266	0,9628	0,9992	-7,869	4,608	0,997

Розраховані концентраційні константи ступінчатої дисоціації H_3Cit :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]}; \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}; \quad (20)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]}. \quad (21)$$

Згідно отриманим даним, концентраційну залежність pK_1 від іонної сили для дослідженої системи можна представити у вигляді рівняння (22), параметри якого наведені у табл. 5.

$$pK_1 = A_i + B_i \cdot \mu \quad (22)$$

Слід зазначити, що параметри A_i рівнянь (13) та (22) близькі за значеннями при одних і тих же температурах (табл. 3, 5); коефіцієнт A_{22} є від'ємним десятковим логарифмом умовної термодинамічної константи K_{1T} , A_{14} та A_{15} чисельно дорівнюють pK_2 та pK_3 , відповідно.

Розраховані чисельні значення $\Delta G_{298}^1 = 15,91 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{298}^1 = 16,3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{298}^1 = 1,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $\Delta G_{298}^2 = 22,47 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{298}^2 = 13,2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{298}^2 = -30,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $\Delta G_{298}^3 = 30,11 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{298}^3 = 3,5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{298}^3 = -88,9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.

Із всього масиву експериментальних даних щодо чисельних характеристик дисоціації H_3Cit у водних розчинах, узагальнених в огляді [10] та монографії [1], отримані значення вищевказаних концентраційних та термодинамічних констант

дисоціації H_3Cit (табл. 5) добре узгоджуються із літературними даними щодо дисоціації H_3Cit у 0,9 М CsCl та RbCl. Необхідно відмітити, що в даній роботі фонові електроліти не використовувались для створення іонної сили; дослідження проводились системи $HOC_3H_4(COOH)_3 - HOC_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ ($C_{Cit} = 1,0$ моль/л; $C_{Na^+} = 0 \div 1,0$ моль/л).

Таблиця 5

Значення параметрів у рівнянні (22)
(R^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; $C_{Cit} = 1,0$ М)

Table 5

Parameters values in the equation (22)
(R^2 – approximation probability coefficient; $C_{Cit} = 1,0$ M)

Т, К	$0 < C_{Na^+}/C_{Cit} \leq 0,30$			$pK_2 \pm \Delta pK_2$	$pK_3 \pm \Delta pK_3$
	A_{22}	B_{22}	R^2		
293	2,8395	-0,3638	0,9623	$3,95 \pm 0,07$	$5,27 \pm 0,04$
298	2,7906	-0,3084	0,9409	$3,94 \pm 0,06$	$5,28 \pm 0,04$
303	2,7655	-0,3045	0,9604	$3,92 \pm 0,06$	$5,25 \pm 0,04$
308	2,7346	-0,2773	0,9266	$3,91 \pm 0,06$	$5,22 \pm 0,09$
313	2,7399	-0,3021	0,9866	$3,89 \pm 0,07$	$5,23 \pm 0,04$

Отримані дані щодо кислотно-основних та електрохімічних характеристик розчинів $HOC_3H_4(COOH)_3 - HOC_3H_4(COONa)_3 - H_2O$ ($C_{Cit} = 1,0$ моль/л; $C_{Na^+} = 0 \div 1,0$ моль/л) рекомендується використовувати в хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях, а також при моделюванні хемосорбційних процесів уловлювання кислих (SO_2) або/і основних (NH_3) газів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Apelblat A.* Citric acid. Springer.– 2014, 357 p.
2. *Peng B., Lu J., Guo H., Liu J., Li A.* Regional citrate anticoagulation for replacement therapy in patients with liver failure: A systematic review and meta-analysis. // *Frontiers Nutrition.*– 2023. –Vol. 10. <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1031796>
3. *Бублій Т.Д., Ганчо О.В., Костиренко О.П.* Антисептичні властивості цитратного буферу // Актуальні проблеми сучасної медицини. Вісник Української медичної стоматологічної академії.– 2021. – Т. 21, № 1. – С. 85–88.
4. *Susrisweta B., Veselý L., Štísek R., Hauptmann A., Loerting T., Heger D.* Investigating freezing-induced acidity changes in citrate buffers // *Int. J. Pharm.*– 2023. – Vol. 643. – An 123211. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.123211>
5. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Книш І.М.* Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022. – Т. 27, № 1. – С. 5–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
6. *Ahmad I., Sheraz M.A., Ahmed S., Kazi S.H., Mirza T., Aminuddin M.* Stabilizing effect of citrate buffer on the photolysis of riboflavin in aqueous solution // *Results in Pharma Sciences.*– 2011. – Vol. 1, N1. – P. 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.rinphs.2011.06.002>
7. *Bekassy-Molnar E., Marki E., Majeed J.G.* Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution // *Chem. Eng. Process.*– 2005. – Vol. 44, N9. – P. 1039–1046. <https://doi.org/10.1016/j.sep.2005.02.001>

8. Хома Р.С., Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Бєньковська Т.І. Буферні системи на основі таурину // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 1. – С. 48–64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226146](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226146)
9. Хома Р.С., Еннан А.А.-А., Бєньковська Т.С., Осадчий Л.Т., Рой О.Л. Буферні системи на основі амінометансульфонату та N-алкіламінометансульфонатів моноетаноламонію // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 2. – С. 22–31. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816)
10. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers // J. Phys. Chem. Ref. Data.– 2002. – Vol. 31, N2. – P. 231–370. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>

Стаття надійшла до редакції 28.07.2023

R. E. Khoma^{1,2*}, T. S. Bienkovska^{1,2}, L. T. Osadchii¹, Yu. V. Ishkov²

¹Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine;

²Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

*email: rek@onu.edu.ua

CITRIC ACID – SODIUM CITRATE – WATER SOLUTIONS ACID-BASE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR

The protolytic equilibria in the system citric acid (H_3Cit) – sodium citrate (Na_3Cit) – water at a total content of citrates forms (citric acid, dihydrocitrate (H_2Cit^-), hydrocitrate (HCit^{2-}) and citrate (Cit^{3-}) anions) 1.0 mol/l have been studied by pH- and conductometric methods in the temperature range 293 ÷ 313 K. The first concentration ranges at which $\text{pH} - \lg(v_{\text{H}_3\text{Cit}}/v_{\text{Na}_3\text{Cit}})$ and $\kappa - C_{\text{Na}^+}/C_{\text{Cit}}$ functions are linear correspond to the $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ buffer system; the second ones – to $\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$ and $\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}$; the third ones to $-\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}$ buffer system. The investigated solutions ion-molecular composition and ionic strength (μ , mol/l) have been calculated using the mathematical model taking into account the law of mass action, material balance for citrates and electrical neutrality principle. The ionic strength concentration dependences have a complex character due to the ion-molecular composition multicomponent nature for the studied solutions. The ionic strength values are directly proportional to the ratio $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ in the concentration intervals $0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 1.0$ and $2.0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 3.0$. In the concentration range $1.0 \leq [\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}} \leq 2.0$, the values of $\mu = 1.15 \pm 0.27$ mol/l) weakly depend on the $[\text{Na}^+]/C_{\text{Cit}}$ ratio and practically do not depend on temperature. Citric acid concentration and thermodynamic constants for the first, second, and third dissociation stages have been determined. The obtained data on the acid-base and electrochemical characteristics of the solutions $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cit}} = 1.0$ mol/l; $C_{\text{Na}^+} = 0 \div 1.0$ mol/l) can be used in chemical analysis, microbiological and biochemical studies, and the acidity data of the solutions studied can simulate chemisorption of acidic (SO_2) and/or basic (NH_3) gases.

Keywords: citric buffers systems, ion-molecular equilibria, dissociation constants, specific electrical conductivity.

REFERENCES

1. Apelblat A. *Citric acid*. Springer. 2014, 357 p.
2. Peng B., Lu J., Guo H., Liu J., Li A. *Regional citrate anticoagulation for replacement therapy in patients with liver failure: A systematic review and meta-analysis*. Frontiers Nutrition. 2023. Vol. 10. <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1031796>
3. Bubliy T.D., Gancho O.V., Kostirenko A.P. *Antiseptic properties of citrate buffer*. Actual Problems of the Modern Medicine: Bulletin of Ukrainian Medical Stomatological Academy. 2021, vol. 21, no 1, pp. 85–88. (in Ukrainian)
4. Susrisweta B., Veselý L., Štůsek R., Hauptmann A., Loerting T., Heger D. *Investigating freezing-induced acidity changes in citrate buffers*. Int. J. Pharm. 2023, vol. 643, an 123211. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.123211>
5. Ennan A. A.-A., Khoma R. E., Dlubovskii R. M., Zukharenko Yu. S., Bienkovska T. S., Knysh I. M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1, pp. 6–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297) (in Ukrainian)
6. Ahmad I., Sheraz M. A., Ahmed S., Kazi S. H., Mirza T., Aminuddin M. *Stabilizing effect of citrate buffer on the photolysis of riboflavin in aqueous solution*. Results Pharma Sci., 2011, vol. 1, no 1, pp. 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.rinphs.2011.06.002>
7. Bekassy-Molnar E., Marki E., Majeed J. G. *Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution*. Chem. Eng. Process., 2005, vol. 44, no 9, pp. 1039–1046. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.02.001>
8. Khoma R. E., Ennan A. A.-A., Dlubovskii R. M., Bienkovska T. S. *Buffer solutions based on taurine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 1, pp. 48–64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226146](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226146) (in Ukrainian)
9. Khoma R. E., Ennan A. A.-A., Bienkovska T. S., Osadchii L. T., Roy E. L. *Buffer systems based on aminometanesulphonate and monoethanolammonium N-alkylaminomethanesulphonates*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2, pp. 22–31. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816) (in Ukrainian)
10. Goldberg R. N., Kishore N., Lennen R. M. *Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 2002, vol. 31, no 2, pp. 231–370. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>

УДК: 547.892:547-327: 615.214.22/.24

С. Ю. Бачинський¹, Н. О. Буренкова¹, С. А. Андронаті¹, Ю. В. Ішков²¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,

Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна,

e-mail: bachinskysergey@gmail.com

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2, м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: jvi@onu.edu.ua**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ****1-ГІДРАЗИНОКАРБОНІЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5-ФЕНІЛ-3-АРИЛІДЕН-1,2-ДИГІДРО-3H-1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНІВ**

Синтезовано низку раніше не описаних 1-гідразінокарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів. Показано, що застосована методика гідразінолізу забезпечує високі виходи очікуваних сполук. Будову синтезованих сполук підтверджено методами мас-спектрометрії і ¹H ЯМР спектроскопії. Вивчено інгібування зв'язування радіолігандів [³H]флумазеніла і [³H]ПК 11195 до центральних бензодіазепінових рецепторів ЦНС (ЦБДР) та TSPO рецепторів синтезованих сполук.

Ключові слова: 1-гідразінокарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-они, реакція Кневенагеля, гідразіноліз, афінитет, бензодіазепінові та TSPO рецептори.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Бензодіазепіни – широкий клас лікарських засобів, без яких не можна уявити сучасну медицину. Широке застосування 1,4-бензодіазепінів пов'язане з їх фармакологічними властивостями – анксиолітичними, снодійними, седативними та ін. [1, 2].

Раніше вважалося, що всі ефекти бензодіазепінів реалізуються через систему головного медіатору гальмування центральної нервової системи (ЦНС) – γ-аміномасляну кислоту (ГАМК). Однак в подальшому були відкриті «периферичні» місця зв'язування бензодіазепінів, поза ГАМК_A-рецепторним комплексом – це периферичні бензодіазепінові рецептори (ПБДР), які за сучасною номенклатурою називають TSPO рецепторами. TSPO рецептори мають іншу структурно-функціональну організацію [3, 4]. TSPO рецептори переважно локалізовані на зовнішніх мембранах мітохондрій та беруть безпосередню участь у їх дихальних функціях [3-5].

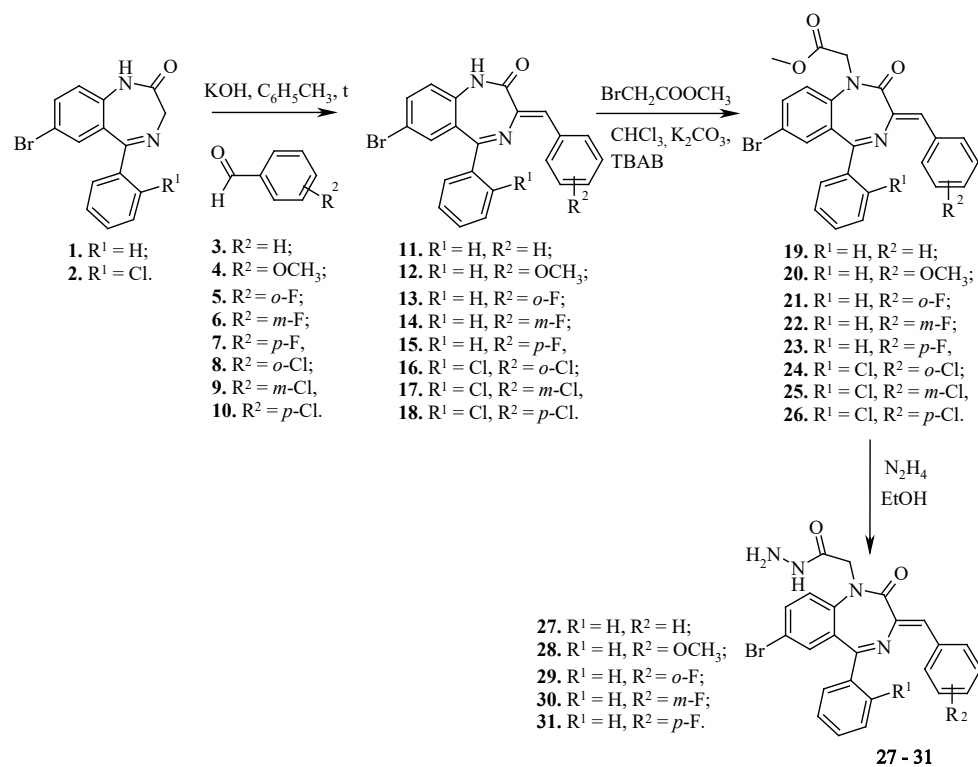
Ці два типи рецепторів, відрізняючись за структурно-функціональною організацією, опосередковують ряд одних й тих самих фармакологічних відповідей – анксиолітичну, ноотропну, стрес-протекторну, анорексигенну та ін. [3-7]. В останні роки з'явилося багато даних, що підтверджують участь TSPO рецепторів у патогенезі ішемічної хвороби серця і мозку, злоякісних новоутворень, нейродегенеративних захворювань [4, 6-8].

У цей час пошук і створення нових високоафінних та селективних лігандів ЦБДР та TSPO рецепторів є важливим напрямком сучасної медичної хімії та фар-

макології і становить інтерес не тільки для фундаментальних досліджень ліганд-рецепторних взаємодій, але й для створення нових лікарських препаратів.

В роботі описано синтез і досліджено афінитет до центральних бензодіазепінових рецепторів ЦНС (ЦБДР) та TSPO рецепторів ЦНС нових 1-гідразинокарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів **27-31** (табл.1).

Синтез та властивості 3-ариліден-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів **11-18** були описані раніше в роботах [9-11]. Синтез відбувався в умовах модифікованої реакції Кневенагеля. Реакція відбувалася при кип'ятінні 1,4-бензодіазепін-2-онів **1-2** з ароматичними альдегідами **3-10** в толуолі в присутності каталітичних кількостей КОН. Виходи продуктів **11-18** становили 60-90%.



Синтез та властивості 1-метоксикарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів **19-26** були описані раніше в роботі [12]. Реакція відбувалася в умовах методики, що була описана в роботах [13, 14], взаємодією 3-ариліден-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів **11-18** з метиловим естером монобромової кислоти при перемішуванні компонентів в двофазній системі хлороформ – насичений водний розчин карбонату калію з використанням каталізатору межфазового переносу тетрабутиламоній броміду (ТБАБ). Виходи продуктів реакції **19-26** становили 73-92%.

Гідразіноліз естерної групи з отриманням 1-гідразинокарбонілметил-3-ариліден-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів **27-31** відбувався в умовах методики описаної в роботах [14 - 16]. Сполуки були отримані в результаті реакції 1-метоксикарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів **27-31** з гідразингідратом при перемішуванні компонентів в етиловому спирті при кімнатній температурі. Виходи продуктів реакції становили 65-92% (табл. 1).

Всі спроби синтезу 1-гідразинокарбонілметил-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів де $R^1 = Cl$ не призвели до очікуваного результату, не дивлячись на підбор умов реакції (температури, заміну розчинників та концентрації реагентів). Реакція, або не протікала, або відбувалося осмолення реакційної суміші.

Таблиця 1

Властивості 1-гідразинокарбонілметил-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів (**27 – 31**)

Table 1

Properties 1-hydrazinocarbonylmethyl-3-arylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepine-2-ones (**27 – 31**)

№	R ¹	R ²	Бруто-формула	Вихід, %	T _{пл} , °C	Колір	Інгібування зв'язування (I, %)*	
							ЦБДР	TSPO
27	H	H	C ₂₄ H ₁₉ BrN ₄ O ₂	77	219-220 (EtOH)	жовт.	80,1 ± 6,8	7,0 ± 1,0
28	H	4-OCH ₃	C ₂₅ H ₂₁ BrN ₄ O ₃	92	165-167 (EtOH)	жовт.	18,1 ± 2,0	2,0 ± 0,4
29	H	2-F	C ₂₄ H ₁₈ BrFN ₄ O ₂	65	165-170 (EtOH)	жовт.	6,1 ± 0,8	13,2 ± 1,0
30	H	3-F	C ₂₄ H ₁₈ BrFN ₄ O ₂	67	200-201 (EtOH)	жовт.	16,9 ± 1,7	13,1 ± 1,0
31	H	4-F	C ₂₄ H ₁₈ BrFN ₄ O ₂	70	152-156 (EtOH)	жовт.	13,9 ± 1,6	28,0 ± 2,2

*I, % – величини інгібування специфічного зв'язування радіолігандів [³H]флумазенілу з ЦБДР та [³H]PK 11195 з TSPO рецепторами ЦНС в концентрації 1·10⁻⁶ М досліджуваними сполуками

Будову сполук підтверджено методами мас-спектрометрії та спектроскопії ¹H-ЯМР (табл. 2).

В спектрах ¹H-ЯМР сполук **27-31** (табл. 2) присутні сигнали усіх типів протонів: мультиплет ароматичних протонів в області 6.90-7.84 м.ч., синглет С-Н протона у С=СН зв'язку в 3-му положенні діазепінового циклу в області 6.42-6.71 м.ч., СН₂ групи дублет в області 4.58-4.63 м.ч., NH-групи в області 7.87-7.92 м.ч., NH₂ групи в області 2.88-3.99 м.ч., Положення сигналів протонів *p*-ОСН₃ групи в спектрі ¹H-ЯМР, δ, м.ч. для сполуки **28**: уш. с (3H) 3.82 м.ч.

В мас-спектрах сполук **27** - **31** (табл. 2) присутні піки очікуваних молекулярних іонів. Будову сполук **27**, **29-31** підтверджено методом електронного удару, а будову сполуки **28**, підтверджено методом FAB спектрометрії.

Таблиця 2

Спектральні характеристики 1-гідразинокарбонілметил-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів (**27** – **31**)

Table 2

Spectral characteristics of 1-hydrazinocarbonylmethyl-3-arylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepine-2-ones (**27** – **31**)

№	Мас-спектри, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{відн.} , %)	Спектри ¹ H-ЯМР (CDCl ₃), δ, м.ч., (<i>J</i> , Гц)		
		C=CH (1H,c)	H аром.	CH ₂ CONHNH ₂
27	476 (45), 445 (12), 417 (15), 389 (100), 375 (15)	6.48	7.28 м (2H), 7.37 м (2H), 7.51 м (6H), 7.87 м (3H).	3.98 уш.с. (2H, NH ₂); 4.19 д, 4.62 д (2H, CH ₂ , <i>J</i> =16); 7.92 уш. с. (1H, NH)
28	505 (42), 417 (20)	6.48	6.90 д (2H, <i>J</i> =8), 7.49 м (8H), 7.86 д (2H, <i>J</i> =8).	2.84 уш.с. (2H, NH ₂), 3.82 уш.с. (3H, OCH ₃), 4.19 д, 4.58 д (2H, CH ₂ , <i>J</i> =16); 8.15 уш. с. (1H, NH)
29	494 (90), 463 (27), 435 (20), 421 (5), 407 (100), 387 (5)	6.71	7.04 м (1H), 7.16 м (1H), 7.26 с (2H), 7.50 м (5H), 7.73 м (3H)	3.99 уш.с. (2H, NH ₂), 4.19 д, 4.63 д (2H, CH ₂ , <i>J</i> =16); 7.92 уш. с. (1H, NH)
30	494 (75), 463 (25), 435 (22), 407 (100)	6.42	6.98 м (1H), 7.26 м (3H), 7.52 м (6H), 7.85 м (2H)	3.99 уш.с. (2H, NH ₂), 4.18 д, 4.61 д (2H, CH ₂ , <i>J</i> =16); 7.87 уш. с. (1H, NH)
31	494 (80), 463 (25), 435 (20), 407 (100)	6.46	7.06 м (2H), 7.26 с (1H), 7.51 м (7H), 7.84 м (2H)	3.98 уш.с. (2H, NH ₂), 4.18 д, 4.61 д (2H, CH ₂ , <i>J</i> =16), 7.88 уш. с. (1H, NH)

Афінітет сполук **27-31** визначали *in vitro* методом радіолігандного аналізу за їх здатністю витіснити комерційні радіоліганди [³H] флумазеніл та [³H] PK11195 з місць їх специфічного зв'язування у ГАМК_A рецепторному комплексі та TSPO синаптичної та мітохондріальної фракцій мембран головного мозку щурів, відповідно. Методики опубліковані в роботі [17].

Сполука **27**, молекулу якої піддавали структурній модифікації, що містить незаміщений 3-бензиліденовий фрагмент, виявляє відносно високий афінітет до ЦБДР рецепторів. Ця сполука інгібує зв'язування радіоліганду [³H]флумазенілу на 80,1% (Таблиця 1), та одночасно проявляє дуже низький афінітет до TSPO рецепторів. Сполуку **27** можна охарактеризувати, як сполуку, що селективно зв'язується з ЦБДР та представляє інтерес для подальших фармакологічних досліджень.

Сполука **28**, що містить 3-метоксибензиліденовий замісник не проявила значної активності, як до ЦБДР, так і до TSPO рецепторів.

Сполуки **29** та **30**, у яких введено атом фтору в *орто*- та *мета*-положення бензиліденового фрагменту, практично однаково інгібують зв'язування радіоліганду

[H³]PK11195, тобто на 6,2% та 6,1% більше, порівняно зі сполукою **27**. Але введення атому фтору у *пара*-положення 3-бензиліденового фрагменту (сполука **31**) призводить до більш значного зростання (на 21%) інгібування зв'язування до TSPO рецепторів.

Сполуки **29**, **30** та **31**, які містять 3-фторбензиліденовий фрагмент, проявляють досить невисокий афінитет до ЦБДР та інгібують зв'язування радіоліганду на 6,1%, 16,9% та 13,9%, відповідно, що значно менше, ніж для незаміщеного похідного **27**. Серед фторзаміщених найбільш активна до ЦБДР є сполука **30**, що містить 3-*мета*-фторзаміщений замісник.

Отримані нами результати узгоджуються з наявними у літературі даними про позитивний вплив замісників у *пара*-положенні 3-бензиліденового радикалу молекули 1,4-бензодіазепін-2-ону на афінитет до TSPO-рецепторів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Контроль за ходом реакції і чистотою отриманих сполук відбувався методом ТШХ на пластинках “Silufol UV-254” в системі метанол-хлороформ, 1:10 з проявленням в УФ-світлі ($\lambda = 254$ нм).

Спектри ЯМР ¹H реєстрували для ~2% розчинів сполук в CDCl₃ і в DMSO-d₆ на приладі Bruker (400 МГц), внутрішній стандарт TMS.

Мас-спектри сполук отримані методом електронного удару на мас-спектрометрі MX-1321, іонізуюча напруга 70 еВ, температура камери іонізації 220°C і методом FAB-спектрометрії на мас-спектрометрі “7070-EQ, VG Analytical”, енергія пучка аргону 8 КеВ, матриця – *m*-нітробензиловий спирт.

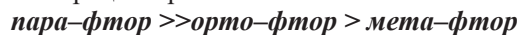
1-Гідразінокарбонілметил-3-метоксибензиліден-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (28). В колбі змішують 1.0 г (2.1 ммоль) 1-метоксикарбонілметил-3-бензиліден-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-ону (**20**), 10 мл етанолу і 0.5 мл (10 ммоль) гідразин-гідрату. Реакційну суміш перемішують на магнітній мішалці при кімнатній температурі. Контроль за ходом реакції відбувається методом ТШХ по зменшенню кількості вихідного бензодіазепіну. Реакція протікає впродовж 24 год. Етанольний розчин виливають в ємність з крижаною водою і залишають на ніч. Осад, що випав, відфільтровують, промивають водою, сушать і кристалізують з етанолу. Вихід продукту **28** 0.92 г (92%). T_{пл.} 165-167 °C.

Сполуки (**27**, **29** – **31**) синтезовані в аналогічних умовах (табл. 1).

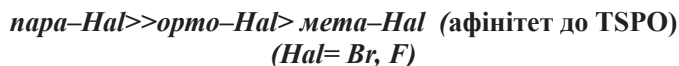
ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у синтезованій низці сполук селективною та найбільш афінною до ЦБДР є сполука **27**, що містить в сьомому положенні атом бром, в п'ятому положенні фенільний замісник і не містить замісників у 3-ариліденовому фрагменті. Досліджена сполука може бути використана в подальших фармакологічних дослідженнях.

2. Встановлено, що *пара*-положення атому фтору у 3-бензиліденовому радикалі молекули 1,4-бензодіазепін-2-ону є найбільш важливим дескриптором, що визначає їх афінитет до TSPO рецепторів:



Ці дані збігаються з наявними у літературі даними про вплив положення атомів хлору і бром у 3-бензиліденовому радикалі молекули 1,4-бензодіазепін-2-ону на афінітет до TSPO рецепторів ЦНС [9]. Виявлено, що основним структурним фрагментом, що визначає тропність зв'язування 3-бензилідено-похідних з TSPO рецепторами є наявність у *пара*-положенні бензиліденового фрагменту електро-негативних замісників:



Таким чином, показана доцільність подальшого дослідження цього класу сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., Sieghart W., Biggio G., Braestrup C., Bateson A.N. and Langer S.Z. International Union of Pharmacology. XV. Subtypes of γ -Aminobutyric Acid_A Receptors: Classification on the Basis of Subunit Structure and Receptor Function // *Pharmacol. Rev.*— 1998. — Vol. 50, N2. — P. 291–314. <https://doi.org/10.1124/pr.108.00505>.
2. Андронати С.А., Макан С.Ю. Структурно-конформационные факторы распознавания бенздиазепиновыми рецепторами их лигандов // *Укр. хим. журн.*— 1999. — Т. 65, № 9–10. — С. 5–17.
3. Papadopoulos V., Baraldi M., Guilarte T.R., Knudsen T.B., Lacapère J.-J., Lindemann P., Norenberg M.D., Nutt D., Weizman A., Zhang M.-R., Gavish M. Translocator protein (18kDa): new nomenclature for the peripheral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function // *Trends Pharmacol. Sci.*— 2006. — Vol. 27, N8. — P. 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.tips.2006.06.005>
4. Papadopoulos V. Peripheral-type benzodiazepine/diazepam binding inhibitor receptor: biological role in steroidogenic cell function // *Endocr. Rev.*— 1993. — Vol. 14, N2. — P. 222–240. <https://doi.org/10.1210/edrv-14-2-222>
5. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor // *J. Neurochem.*— 1992. — Vol. 58, N5. — P. 1589–1601. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.1992.tb10030.x>
6. Hardwick M., Fertikh D., Culty A., H. Li, B. Vidic, V. Papadopoulos. Peripheral-type benzodiazepine receptor (PBR) in human breast cancer: correlation of breast cancer cell aggressive phenotype with PBR expression, nuclear localization, and PBR-mediated cell proliferation and nuclear transport of cholesterol // *Cancer Res.*— 1999. — Vol. 59. — P. 831–842.
7. Gavish M., Bachman I., Shoukrun R., Katz Y., Veenman L., Weisinger G., Weizman A. Enigma of the peripheral benzodiazepine receptor // *Pharmacol. Rev.*— 1999. — Vol. 51. — P. 629–650.
8. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor // *J. Neurochem.*— 1992. — Vol. 58. — P. 1589–1601.
9. Павловський В.І., Бачинський С.Ю., Ткачук Н.А., Макан С.Ю., Андронати С.А., Симонов Ю.А., Филіппова І.Г., Гданець М. Синтез, структура і афінитет к бензодіазепиновим рецепторам ЦНС 3-ариліден(гетариліден)-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онов // *ХГС.*— 2007.— № 8.— С. 1213–1225.
10. Андронати С.А., Кабанова Т.А., Павловський В.І., Андронати К.С., Бачинський С.Ю. Лиганды брадикининовых рецепторов как потенциальные анальгетические и противовоспалительные средства // *ЖОФХ.*— 2009. — Т. 7, № 4 (28). — С. 70–76.
11. Андронати С.А., Кабанова Т.А., Павловський В.І., Карасева Т.Л., Халимова Е.І., Бачинський С.Ю. Синтез и анальгетическая активность *цис*-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онов // *Одеський медичний журнал*— 2011. — Т. 01, № 123. — С. 17–21.
12. Бачинський С.Ю., Халимова Е.І., Кабанова Т.А., Андронати С.А. Синтез новых 1-метоксикарбонилметил-7-бром-5-фенил-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онов // *Вісник ОНУ. Хімія.*— 2019. — Т. 24, № 4(72), — С. 45–51. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185528](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185528)
13. Пат. 41726 Україна, МПК (2009) C07C 225/00, C07C 221/00. Спосіб аміноалкілювання дифенолів та біс-гідроксидифенілів / О.С. Карпенко, С.А. Ляхов, Г.В. Мальцев; — № u200813065. Заявл. 10.11.2008; Опубл. 10.06.2009; Бюл. № 11.
14. Пат. RU2133248 C1, МПК C07D243/24, A61K31/55. Производные 1,4-бензодіазепина, обладающие селективной анксиолитической активностью. С.Б. Середенин, Ю.А. Бледнов, С.А. Андронати, В.И. Павловский, А.С. Яворский; — № 95112132/04. Заявл. 12.07.1995; Опубл. 20.07.1999.

15. Андронати С.А., Яворский А.С., Жилина З.И., Якубовская Л.Н., Чепелев В.М., Пятин Б.М., Щербакова О.В., Арыстанова Т.П., Головенко Н.Я., Зиньковский В.Г., Жук О.В., Станкевич Е.А., Жердев В.П., Колыванов Г.Б., Лыганов С.И., Воронина Т.А., Неробкова Л.Н., Богданов Н.Н., Маркина Н.В., Гарибова Т.Л., Калинина Т.С., Воронин К.Э., Середенин С.Б., Бледнов Ю.А., Дурнев А.Д., Гордей М.Л., Козловская М.М., Рахманкулова И.Х., Белозерцев Ю.А., Григорьева Н.Д., Руденко Л.П., Молодавкин Г.М., Рамхин Е.Я., Любимов Б.И., Смольникова Н.М., Сорокина А.В., Коваленко Л.П., Музыченко А.П., Незнамов Г.Г., Лыгалов С.И., Бочкарев В.К., Колыванов Г.Б., Жаринов Н.М., Морозов И.С., Барчуков В.Г., Жирнов Е.Н., Иванец Н.Н., Купервас И.П., Стародубцев А.К., Хайретдинов Н.Б., Гончаров К.О., Скибицкий В.В., Битенский В.С., Савостин А.П., Андронати И.С. Гидазепам. – К.: Наукова думка, 1992. – 6–14 с.
16. А.с. 1099575 СССР, МПК C07D243/26. Способ получения 1-(гидразинокарбонил)-метил-1,2-дигидро-3H-1,4-бензодиазепин-2-онов. А.В. Богатский, С.А. Андронати, А.В. Вальман, Т.А. Воронина, Л.Н. Якубовская, А.С. Яворский, З.И. Жилина, Т.Л. Гарибова, М.М. Козловская, Н.М. Смольникова, С.В. Меринова и О.В. Кобзарёва – № 3493557/04. Заявл. 22.09.82; Оpubл. 07.05.91; Бюл. № 17.
17. *Andronati S., Semenishyna E., Pavlovsky V., Simonov Y., Makan S., Boyko I., Burenkova N., Gdaniec M., Cardinael P., Bouillon J.-P., Mazepa A.* Synthesis, structure and affinity of novel 3-alkoxy-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones for CNS central and peripheral benzodiazepine receptors // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 45. – P. 1346–1351. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.12.027>

Стаття надійшла до редакції 22.07.2023

S. Yu. Bachinsky¹, N. O. Burenkova¹, S. A. Andronati¹, Yu. V. Ishkov²

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfka Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine email: bachinskysergey@gmail.com

²I. I. Mechnikov Odessa National University, 2, Dvoryanska Str., 65026, Odessa, Ukraine, jvi@onu.edu.ua

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW 1-HYDRAZINOCARBONYLMETHYL-7-BROMO-5-PHENYL-3- ARYLYDENE-1,2-DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONES

It is known that 1,4-benzodiazepines have neurotropic properties. Previously, we synthesized a series of 3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones 11-18 and showed that they exhibit significant analgesic activity. They also show significant affinity for central benzodiazepine receptors and TSPO receptors CNS. With this in mind, we have previously modified the series of 3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones by alkylation of 3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones with monobromoacetic acid methyl ester to the first position of the 1,4-diazepine ring to obtain 1-methoxycarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones 19-26, which showed pronounced analgesic activity.

The aim of this work is to synthesize and study the affinity for CBR and TSPO receptors 1-hydrazinocarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones 27 – 31, which have not been previously described in the literature. Compounds **27-31** were synthesized as a result of the reaction of 1-methoxycarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones **19-26** with hydrazine hydrate while stirring the components in ethanol. The yields of the reaction products were 65-92%. It was shown that the hydrazinolysis technique used provides high yields of the target compounds. The structure of the synthesized compounds was confirmed by mass spectrometry and ¹H NMR spectroscopy.

The affinity of the synthesized compounds to the central benzodiazepine receptors CNS (CBR)

and TSPO receptors CNS was studied. The affinity of compounds **27–31** was determined *in vitro* by radioligand analysis by their ability to displace the commercial radioligands [³H] flumazenil and [³H]PK11195 from their specific binding sites in the GABA_A receptor complex and TSPO receptors of the synaptic and the mitochondrial fractions of the rat brain membranes, respectively.

Compound **27** displaces the commercial [³H]flumazenil radioligand from its specific binding sites in the GABA_A receptor complex by 80.1%, and simultaneously exhibits a very low affinity for TSPO receptors. Derivative **27** is the most potent CBR ligand among the investigated compounds and it is a promising compound for pharmacological research.

It has been established that in the synthesized series of 3-fluorobenzylidene derivatives, varying the position of the fluorine atom in the benzylidene fragment leads to change affinity for TSPO receptors. It has been established that the *para*- position of the fluorine atom in the 3-benzylidene radical of the 1,4-benzodiazepin-2-one molecule is the most important descriptor that determines their affinity for the TSPO receptors.

These data agree with the data available in the literature on the effect of the position of chlorine and bromine atoms in the 3-benzylidene radical of the 1,4-benzodiazepin-2-one molecule on the affinity for the TSPO receptors. It was found that the main structural fragment that determines the affinity of binding of 3-benzylidene derivatives to TSPO receptors is the presence of electronegative substituents in the *para*-position of the benzylidene fragment:

para-Hal>>*ortho*-Hal>*meta*-Hal (affinity for TSPO)

(Hal= Br, F)

Thus, the expediency of further study of this class of compounds is shown.

Keywords: 1-hydrazinocarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-arylidene-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepin-2-ones, Knevenagel reaction, hydrazinolysis, affinity, benzodiazepine and TSPO receptors.

REFERENCES

1. Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., Sieghart W., Biggio G., Braestrup C., Bateson A.N. and Langer S.Z. *International Union of Pharmacology. XV. Subtypes of γ -Aminobutyric Acid_A Receptors: Classification on the Basis of Subunit Structure and Receptor Function*. Pharmacol. Rev., 1998, vol. 50, no 2, pp. 291-314. <https://doi.org/10.1124/pr.108.00505>.
2. Andronati S.A., Makan S.Yu. *Strukturno-konformacionnye faktory raspoznavaniya benzodiazepinovymi receptorami ih ligandov*. Ukr. Chem. J. 1999. vol. 65, no 9-10, pp. 5-17. (in Russian)
3. Papadopoulos V., Baraldi M., Guilarte T. R., Knudsen T. B., Lacapère J.-J., Lindemann P., Norenberg M. D., Nutt D., Weizman A., Zhang M.-R., Gavish M. *Translocator protein (18kDa): new nomenclature for the peripheral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function*. Trends Pharmacol. Sci., 2006, vol. 27, no 8, pp. 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.tips.2006.06.005>
4. Papadopoulos V. *Peripheral-type benzodiazepine/diazepam binding inhibitor receptor: biological role in steroidogenic cell function*. Endocr. Rev., 1993, vol. 14, no 2, pp. 222-240. <https://doi.org/10.1210/edrv-14-2-222>
5. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. *Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor*. J. Neurochem., 1992, vol. 58, no 5, pp. 1589-1601. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.1992.tb10030.x>
6. Hardwick M., Fertikh D., Culty A., H.Li, Vidic B., Papadopoulos V. *Peripheral-type benzodiazepine receptor (PBR) in human breast cancer: correlation of breast cancer cell aggressive phenotype with PBR expression, nuclear localization, and PBR-mediated cell proliferation and nuclear transport of cholesterol*. Cancer Res., 1999, vol. 59, pp. 831-842.
7. Gavish M., Bachman I., Shoukrun R., Katz Y., Veenman L., Weisinger G., Weizman A. *Enigma of the peripheral benzodiazepine receptor*. Pharmacol. Rev., 1999. vol. 51, pp. 629-650.
8. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. *Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor*. J. Neurochem., 1992, vol. 58, pp. 1589-1601.

9. Pavlovsky V.I., Bachinskii S.Yu., Tkachuk N.A., Makan S.Yu., Andronati S.A., Simonov Yu.A., Filippova I.G., Gdaniec M. *Synthesis and structure of 3-aryliden and 3-hetaryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones and their affinity toward CNS benzodiazepine receptors*. Chem. Heterocycl. Comp., 2007, vol. 43, no 8, pp. 1029-1037. <https://doi.org/10.1007/s10593-007-0161-3>.
10. Andronati S.A., Kabanova T.A., Pavlovskij V.I., Andronati K.S., Bachinskij S.Yu. *Bradykinin receptor ligands as potential analgesic and anti-inflammatory agents*. J. Org. Pharm. Chem., 2009, vol. 7, no 4 (28), pp. 70-76.
11. Andronati S.A., Kabanova T.A., Pavlovskij V.I., Karaseva T.L., Khalimova E.I., Bachinskij S.Yu. *Sintez i analgeticheskaia aktivnost cis-3-ariliden-1,2-dihidro-3H-1,4-benzodiazepin-2-onov*. Odes'kij med. žurn., 2011, vol. 01, no 1 (123), pp. 17-21. (in Russian)
12. Bachinsky S.Yu., Halimova E.I., Kabanova T.A., Andronati S.A. *Synthesis of novel 1-methoxycarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-aryliden-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones*. Odesa National University Herald. Chemistry, 2019, vol. 24, no 4(72), pp. 45-51. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185528](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185528) (in Russian).
13. Maltsev H.V., Karpenko O.S., Liakhov S.A. *Process for the aminoalkylation of diphenols and bis-hydroxy diphenols sposib-aminoalkiluvannya-difenoliv-ta-bis-gidroksidifeniliv*. Patent UA, no 41726, publ. 10.06.2009. (in Ukrainian)
14. Seredenin S.B., Blednov Yu.A., Andronati S.A., Pavlovskii V.I., Yavorskii A.S. *1,4-Benzodiazepine derivatives showing selective anxiolytic activity*. Patent RF, no 2133248 C1, publ. 20.07.1999. (in Russian)
15. Andronati S.A., Javorskij A.S., Zhilina Z.I., Jakubovskaja L.N., Chepelev V.M., Pjatin B.M., Shherbakova O.V., Arystanova T.P., Golovenko N.Ja., Zin'kovskij V.G., Zhuk O.V., Stankevich E.A., Zherdev V.P., Kolyvanov G.B., Lyganov S.I., Voronina T.A., Nerobkova L.N., Bogdanov N.N., Markina N.V., Garibova T.L., Kalinina T.S., Voronin K.Je., Seredenin S.B., Blednov Ju.A., Durnev A.D., Gordej M.L., Kozlovskaja M.M., Rahmankulova I.H., Belozercev Ju.A., Grigor'eva N.D., Rudenko L.P., Molodavkin G.M., Ramhin E.Ja., Ljubimov B.I., Smol'nikova N.M., Sorokina A.V., Kovalenko L.P., Muzychenko A.P., Neznamov G.G., Lygalov S.I., Bochkarev V.K., Kolyvanov G.B., Zharikov N.M., Morozov I.S., Barchukov V.G., Zhimov E.N., Ivanec N.N., Kipervas I.P., Starodubcev A.K., Hajretidinov N.B., Goncharov K.O., Skibickij V.V., Bitenski V.S., Savostin A.P., Andronati I.S. *Gidazepam*. Kyiv, Naukova dumka, 1992, 6 p. (in Russian).
16. Bogatsky A.V., Andronati S.A., Valman A.V., Voronina T.A., Yakubovskaya L.N., Yavorskii A.S., Zhilina Z.I., Garibova T.L., Kozlovskaya M.M., Smolnikova N.M., Merinova S.V. and Kobzareva O.V. *Method for the preparation of 1-(hydrazinocarbonyl)-methyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones*. Patent USSR, no 1099575 A1, publ. 07.05.1991. (in Russian)
17. Andronati S., Semenishyna E., Pavlovsky V., Simonov Y., Makan S., Boyko I., Burenkova N., Gdaniec M., Cardinael P., Bouillon J.-P., Mazepa A. *Synthesis, structure and affinity of novel 3-alkoxy-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones for CNS central and peripheral benzodiazepine receptors*. Eur. J. Med. Chem., 2010, vol. 45, pp. 1346-1351.

УДК 615.07:543.48

Ю. В. Скрипинець¹, Г. О. Федосенко², Г. В. Мальцев², І. І. Чеботарська¹,
Д. І. Александрова¹, С. М. Кашуцький², А. В. Єгорова¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

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

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ АФІ ФАВІПІРАВІРУ

За даними кислотно-основного титрування була визначена константа іонізації АФІ фавіпіравіру: $pK_a = 5.05 \pm 0.02$. На підставі знайденого значення pK_a були розраховані ступені утворення протолітичних форм в залежності від pH розчину. Встановлено, що АФІ фавіпіравіру в розчинах існує в двох протонуваних (неіонізованих), таутомерних формах A_1H та A_2H і одній депротонуваній (іонізованій) формі A^- .

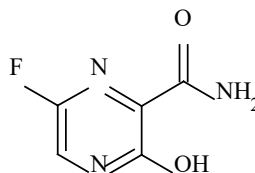
На етапі фармацевтичної розробки ці дані по кислотно-основним властивостям АФІ фавіпіравіру можуть бути використані при розробці технології виробництва, створення методик контролю якості та їх валідації, а також при вивченні розчинності АФІ та профілів розчинення готового лікарського засобу.

Ключові слова: фавіпіравір, потенціометричне титрування, константа іонізації, протолітична функція утворення

Одним із аспектів вивчення фізико-хімічних властивостей сполук є встановлення їхніх констант іонізації. Ці показники є вкрай важливими як з теоретичного, так і з практичного погляду. А з біологічної точки зору значення констант іонізації сполук допоможе вірно зорієнтуватись в якому саме відділі шлунково-кишкового тракту відбудеться всмоктування тієї чи іншої речовини, якщо мова йде про пероральне застосування потенційних ліків [1].

Визначення pK_a , як правило, завдання класичних фізико-хімічних методів, таких як спектрофотометрія, кондуктометрія, потенціометрія, їх модифікацій [2, 3]. Актуальним є пошук нових способів вивчення рівноваг в розчинах. Авторами [4] показана перспективність кольориметрії при вивченні кислотно-основних властивостей і встановлення відповідних величин pK_a барвників.

З 2019 року поширився новий вірус SARS-CoV-2. З'явився значний інтерес для використання противірусних агентів проти COVID-19 [5]. Фавіпіравір (ФАВ) – пероральний противірусний препарат, схвалений для лікування грипу в Японії.



3-гідрокси-6-флуоропіразин-2-карбоксамід (фавіпіравір, ФАВ)

Метою цієї роботи було провести теоретичний аналіз протолітичних рівноваг АФІ фавіпіравіру та потенціометричне титрування його водного розчину, за даними титрування розрахувати протолітичну функцію утворення в кожній точці рН та визначити константу іонізації АФІ фавіпіравіру.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

В роботі використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Для приготування розчинів застосовували дистильовану воду. Дослідження проводили на зразках субстанції ФАВ серія WD-A002-200402 (Cangzhou Wisdom Pharma Co., Ltd, Китай). Визначення було виконано відповідно до вимог Державної фармакопеї України (ДФУ) [6].

У роботі використовували ваги лабораторні електронні AUX220 (SHIMADZU, Японія) і магнітну мішалку ARE (VELP Scientifica, Італія).

Потенціометричне титрування проводилося на автоматичному титраторі T50 M Terminal «Mettler Toledo» (Швейцарія) за допомогою скляного рН контактного електроду DG I 111-SC.

Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі UV-2401 PC Shimadzu (Японія).

0.15 М розчин натрію хлориду: 4.39 г натрію хлориду розчиняли в воді деіонізованій, без діоксиду вуглецю, та доводили об'єм розчину до 500.0 мл.

0.004 М розчин кислоти хлористоводневої: у мірну колбу місткістю 50.0 мл поміщали 2.0 мл 0.1 М розчину кислоти хлористоводневої, доводили до позначки 0.15 М розчином натрію хлориду.

0.1 М розчин натрію гідроксиду: у мірну колбу місткістю 50.0 мл поміщали 5.0 мл 1 М розчину натрію гідроксиду, доводили до позначки 0.15 М розчином натрію хлориду.

Встановлення титру 0.1 М розчину натрію гідроксиду: 5.0 мл приготованого розчину натрію гідроксиду титрували розчином 0.1 М кислоти хлористоводневої, використовуючи у якості індикатору метилоранж.

Робочий розчин: наважку АФІ фавіпіравіру 25.0 мг поміщали у хімічний стакан, додавали 25.0 мл 0.15 М розчину натрію хлориду, перемішували на магнітній мішалці до повного розчинення.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Титрували робочий розчин 0.1 М розчином натрію гідроксиду з використанням скляного електроду.

На рис. 1 наведена крива титрування робочого розчину фавіпіравіру.

Наявність гідрокси групи в третьому положенні піразинового циклу в молекулі обумовлює здатність фавіпіравіру проявляти кислотно-основні властивості. Крім цього, можливе існування двох таутомерних форм фавіпіравіру. На рис. 2 наведена схема протолітичних та таутомерних рівноважних перетворень фавіпіравіру. Таким чином, фавіпіравір в розчинах існує в двох протонованих (неіонізованих), таутомерних формах A_1H та A_2H і одній депротонованій (іонізованій) формі A^- . Це підтверджується характером електронних спектрів поглинання водних розчинів фавіпіравіру.

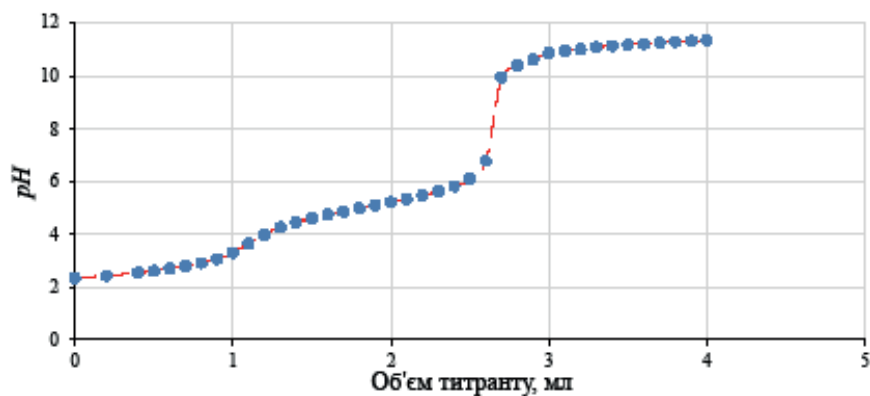


Рис. 1. Крива титрування робочого розчину фавіпіравіру

Fig. 1. Titration curve of favipiravir working solution

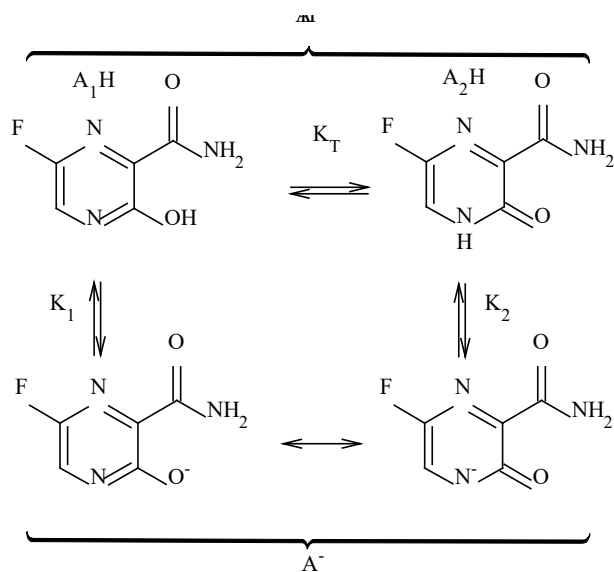


Рис. 2 Схема протолітичних та таутомерних рівноважних перетворень фавіпіравіру

Fig. 2. Scheme of protolytic and tautomeric equilibrium transformations of favipiravir

В спектрі фавіпіравіру в 0.1 М розчині хлористоводневої кислоти присутні дві смуги за довжин хвиль 322 нм та 365 нм, які відповідають двом таутомерним формам A_1H та A_2H . В спектрі фавіпіравіру в 0.1 М розчині натрію гідроксиду присутня одна смуга за довжини хвилі 364 нм, яка відповідає одній іонізованій формі A^- (рис. 3).

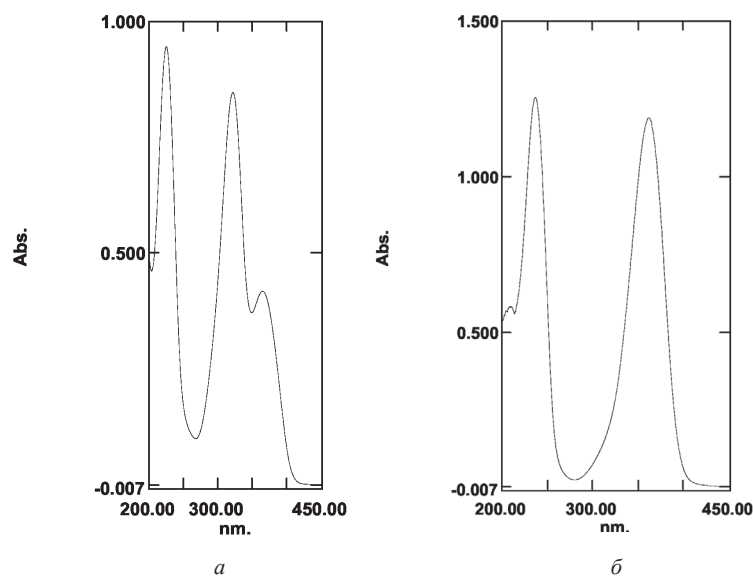


Рис. 3. Ультрафіолетові спектри поглинання розчину фавіпіравіру в 0.1 М розчині хлористоводневої кислоти (а) та в 0.1 М розчині натрію гідроксиду (б)

Fig. 3. Ultraviolet absorption spectra of favipiravir solution in 0.1 M hydrochloric acid solution (a) and in 0.1 M sodium hydroxide solution (b)

Розрахунок констант іонізації за даними кислотно-основного титрування проводиться за допомогою функції утворення (функції Б'єрума). Функція утворення, яка характеризується як середнє число зв'язаних протонів, визначається наступним виразом [7–9]:

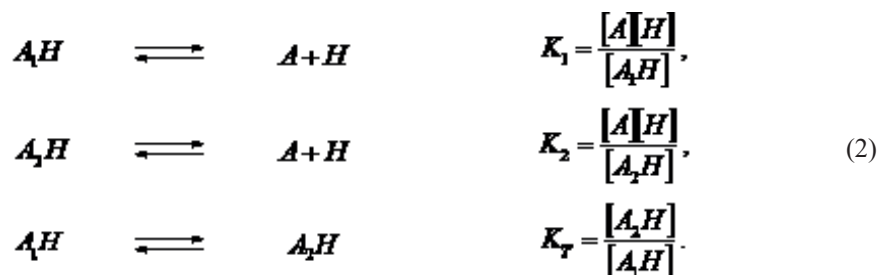
$$\bar{n}_H = \frac{C_H - f_H}{C_A} = \frac{C_H - f_H}{C_A},$$

де C_H – загальна концентрація протонів, які дисоціюють;

C_A – загальна концентрація речовини;

f_H – концентрація незв'язаних протонів у розчині за вирахуванням концентрації протонів, що утворюються при іонізації протонного розчинника (для водних розчинів $f_H = [H^+] - [OH^-] = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}$, де K_w – іонний добуток води).

Розглянемо протолітичні рівноваги фавіпіравіру (для зручності подальшого викладу заряди частинки опускаються) у розчині при постійній іонній силі:



Визначивши систему, можна написати рівняння матеріального балансу для загальних концентрацій частинок:

$$C_A = [A] + [A_1H] + [A_2H], \tag{3}$$

$$C_H - f_H = [A_1H] + [A_2H], \tag{4}$$

Підставляючи рівняння (3) та (4) в рівняння (1), отримаємо

$$\bar{n}_H = \frac{[A_1H] + [A_2H]}{[A] + [A_1H] + [A_2H]}, \tag{5}$$

З системи рівнянь (2) випливає:

$$K_1 = K_T \cdot K_2, [A_1H] + [A_2H] = [A_1H] \cdot (1 + K_T). \tag{6}$$

$$\text{Позначимо } \frac{1}{K} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \tag{7}$$

Підстановкою рівнянь (6) в рівняння (5) та з огляду на систему (2), отримаємо:

$$\bar{n}_H = \frac{\frac{1}{K} \cdot [H]}{1 + \frac{1}{K} \cdot [H]} = \frac{10^{pK - pH}}{1 + 10^{pK - pH}}. \tag{8}$$

З рівняння (8) можна визначити значення pK_a , якщо відомо значення функції утворення в кожній точці pH :

$$pK = \lg \left(\frac{\bar{n}_H}{1 - \bar{n}_H} \right) + pH. \tag{9}$$

Функцію утворення для кожного значення pH розраховували за даними потенціометричного титрування за формулою:

$$\bar{n}_H = 1 + \frac{C_{HCl}}{C_A} - \frac{(V_0 + v)}{V_0} \cdot \frac{f_H}{C_A} - \frac{v}{V_0} \cdot \frac{C_{NaOH}}{C_A}, \tag{10}$$

де C_{HCl} – концентрація хлористоводневої кислоти в робочому розчині;

C_{NaOH} – концентрація титранту;

V_0 – вихідний об'єм розчину, що титрують;

v – об'єм титранту.

РОЗРАХУНОК ФУНКЦІЇ УТВОРЕННЯ ТА КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ

Використовуючи вираз (10) на підставі даних потенціометричного титрування були розраховані значення функції утворення в кожній точці pH (табл. 1, рис. 4).

Константу іонізації розраховували за формулою (9). Розрахунок константи наведено в табл. 1. Розрахована таким чином константа іонізації АФІ Фавіпіравіру у водному розчині при 22 °C: $pK_a = 5.05 \pm 0.02$.

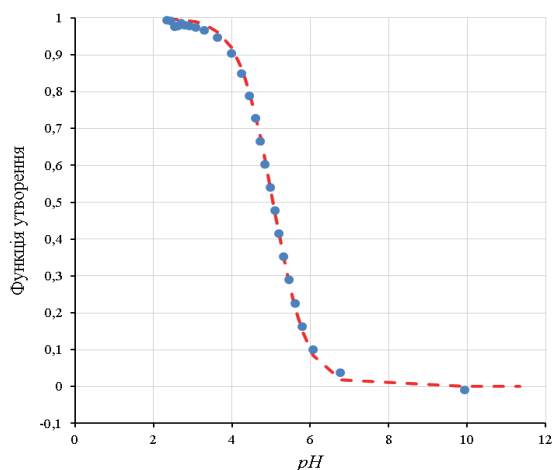


Рис. 4. Залежність функції утворення від pH розчину АФІ фавіпіравіру

Fig. 4. Dependence of the formation function on the pH of the favipiravir API solution

Таблиця 1

Розрахунок константи іонізації фавіпіравіру
(фоновий електроліт 0.15 М розчин натрію хлориду, температура 22 °C)

Table 1

Calculation of the ionization constant of favipiravir
(background electrolyte 0.15 M sodium chloride solution, temperature 22 °C)

pH	$\bar{n}_H$	$pK_a = \lg \left(\frac{\bar{n}_H}{1 - \bar{n}_H} \right) + pH$	pK_a середнє	$\pm \Delta$, $P = 95 \%, n = 11$
4.26	0.8473	5.004	5.05	0.02
4.45	0.7874	5.019		
4.61	0.7262	5.034		
4.74	0.6641	5.036		
4.86	0.6018	5.039		
4.98	0.5393	5.048		
5.10	0.4766	5.059		
5.21	0.4139	5.059		
5.33	0.3510	5.063		
5.47	0.2882	5.077		
5.62	0.2253	5.084		

АНАЛІЗ ПРОТОЛІТИЧНИХ ФОРМ ФАВІПІРАВІРУ

АФІ Фавіпіравіру в розчинах існує в двох протонуваних (неіонізованих), таутомерних формах A_1H та A_2H і одній депротонуваній (іонізованій) формі A^- (рис. 5).

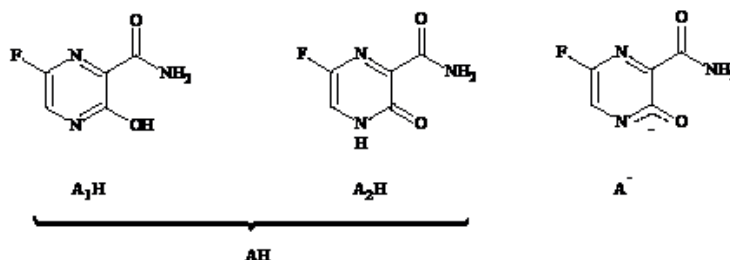


Рис. 5. Протолітичні та таутомерні форми АФІ фавіпіравіру у водних розчинах

Fig. 5. Protolytic and tautomeric forms of API favipiravir in aqueous solutions

На підставі знайденого значення pK_a фавіпіравіру були розраховані ступені утворення протолітичних форм в залежності від pH розчину:

$$\frac{[AH]}{C_A} = \frac{[A_1H] + [A_2H]}{C_A} = \frac{10^{pK_a - pH}}{1 + 10^{pK_a - pH}}, \quad (11)$$

$$\frac{[A^-]}{C_A} = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}}.$$

На рисунку 6 представлені розраховані залежності ступенів утворення протолітичних форм АФІ Фавіпіравіру від значень pH середовища. На підставі проведених розрахунків можна зробити наступні висновки:

- при значенні pH розчину від 0 до 3.5 приблизно 100% речовини буде знаходитися в двох протонуваних (неіонізованих), таутомерних формах A_1H та A_2H ;
- при значенні $pH = 5$ приблизно 50% речовини буде знаходитися в двох протонуваних (неіонізованих), таутомерних формах A_1H та A_2H ;
- при значенні $pH > 6.5$ приблизно 100% речовини буде знаходитися в одній депротонуваній (іонізованій) формі A^- .

Значення ступенів утворення протолітичних форм (в %) для точок pH 1.2, 4.5 та 6.8 наведені в табл. 2:

Таблиця 2

Значення ступенів утворення протолітичних форм АФІ фавіпіравіру

Table 2

The value of degrees of formation of protolytic forms of API favipiravir

pH	Ступінь утворення протолітичних форм, %	
	A^-	$AH = A_1H + A_2H$
1.2	0	100
4.5	22	78
6.8	98	2

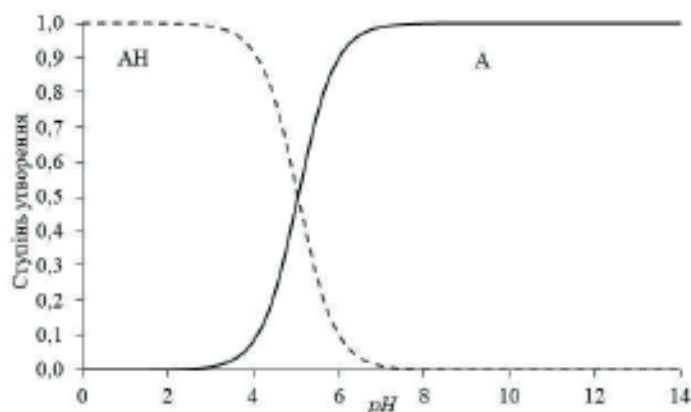


Рис. 6. Залежності ступенів утворення протолітичних форм АФІ фавіпіравіру від значень рН середовища

Fig. 6. Dependence of degrees of formation of protolytic forms of API favipiravir on pH values of the medium

ВИСНОВКИ

За даними кислотно-основного титрування була визначена константа іонізації АФІ фавіпіравіру при 22 °С (фоновий електроліт – 0.15 М розчин натрію хлориду): $pK_a = 5.05 \pm 0.02$. На підставі знайденого значення pK_a АФІ фавіпіравіру були розраховані ступені утворення протолітичних форм в залежності від рН розчину. Встановлено, що АФІ фавіпіравіру в розчинах існує в двох протонуваних (неіонізованих), таутомерних формах A_1H та A_2H і одній депротонованій (іонізованій) формі A^- .

Дані по кислотно-основним властивостям АФІ фавіпіравіру можуть бути використані при розробці технології виробництва, створення методик контролю якості та їх валідації, а також при вивченні розчинності АФІ та профілів розчинення готового лікарського засобу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Саліонов В.О., Авраменко А.І., Каплаушенко А.Г., Панасенко О.І., Книш Є.Г. Визначення констант іонізації солей, похідних 2-(4-*R*-5(тіофен-2-іл)-1,2,4-триазол-3-ілтіо)ацетатних кислот // Фармацевтичний журнал. – 2014. – № 1. – С. 74-80.
2. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov–Petrosyan N.O. Contemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – Vol. 79, N 9. – P. 1859–1889. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090138>
3. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований М.: Химия, 1964. – 178 с.
4. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. Метод кольориметрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження. // Методи и объекты химического анализа. – 2011. – Т. 6. – С. 207–213.
5. 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, N 2. – P. 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2013.09.015>

6. *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.
7. *Россоти Ф., Россоти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – М. Мир, 1965. – 564 с.
8. *Бьеррум Я.* Образование амминов металлов в водном растворе, М.: Изд-во ИЛ, 1961. – 308 с.
9. *Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах, М.: Мир, 1983. – 360 с.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2023

**Yu. V. Scrypynets¹, G. O. Fedosenko², G. V. Maltsev², I. I. Chebotars'ka¹,
D. I. Aleksandrova¹, S. N. Kashutsky², A. V. Yegorova¹**

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

²INTERCHEM[®], Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANT OF FAVIPIRAVIR API

One of the aspects of studying the physical and chemical properties of compounds is the establishment of their ionization constants. These indicators are extremely important from both a theoretical and a practical point of view.

Theoretical analysis of proteolytic equilibria and potentiometric titration of an aqueous solution of an oral antiviral drug approved for the treatment of influenza in Japan, AFI favipiravir, were carried out in the paper.

The presence of a hydroxy group in the third position of the pyrazine cycle in the molecule determines the ability of favipiravir to exhibit acid-base properties. According to acid-base titration, the ionization constant of Favipiravir API was determined: $pK_a = 5.05 \pm 0.02$. On the basis of the found pK value, the degree of formation of protolytic forms was calculated depending on the pH of the solution. It was established that favipiravir API in solutions exists in two protonated (non-ionized), tautomeric forms A_1H and A_2H and one deprotonated (ionized) form A^- .

Based on the calculations, the following conclusions can be drawn:

- at a pH value of the solution from 0 to 3.5, approximately 100% of the substance will be in two protonated (non-ionized), tautomeric forms A_1H and A_2H ;
- at pH = 5, approximately 50% of the substance will be in two protonated (non-ionized), tautomeric forms, A_1H and A_2H ;
- at a pH value > 6.5, approximately 100% of the substance will be in one deprotonated (ionized) form of A^- .

This is confirmed by the nature of the electronic absorption spectra of aqueous solutions of favipiravir. In the spectrum of favipiravir in a 0.1 M hydrochloric acid solution, there are two bands at the wavelengths of 322 nm and 365 nm, which correspond to the two tautomeric forms A_1H and A_2H . In the spectrum of favipiravir in 0.1 M sodium hydroxide solution, there is one band at a wavelength of 364 nm, which corresponds to one ionized form of A^- .

At the stage of pharmaceutical development, these data on the acid-base properties of the Favipiravir API can be used in the development of production technology, the creation of quality control methods and their validation, as well as in the study of the solubility of the API and the dissolution profiles of the finished medicinal product.

Keywords: favipiravir, potentiometric titration, ionization constant, protolytic formation function

REFERENCES

1. Salionov V.O., Avramenko A.I., Kaplaushenko A.G., Panasenko O.I., Knish E.G. *Viznachennya konstant ionizacii solej, pohidnih 2-(4-R-5(tiofen-2-il)-1,2,4-triazol-3-iltio)acetatnih kislot*. *Farmaceutichnij zhurnal*, 2014, no. 1, pp. 74-80. (in Russian)
2. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. *Contemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, Vol. 79, no 9, pp. 1859–1889. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090138>
3. Al'bert A., Serzhent E. *Konstanty ionizacii kislot i osnovanij*. M.: Himiya, 1964, 178 p. (in Russian)
4. Chebotar'ov O.M., Efimova I.S., Borisjuk N.A., Snigur D.V. *Metod kol'orometrii v doslidzhenni kislotno-osnovnih harakteristik barvnikiv roslinnogo pohodzhennya*. *Metody i ob'ekty himicheskogo analiza*, 2011, no. 6, pp. 207–213. (in Russian)
5. 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, no 100, pp. 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2013.09.015>
6. *Derzhavna Farmakopeia Ukrainy*. v 3 t. Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv». 2-e vyd. Dopovnennia 4. Kharkiv. Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv», 2020, pp. 123 -236. (in Ukrainian)
7. Rossoti F., Rossoti H. *Opredelenie konstant ustojchivosti i drugih konstant ravnovesiya v rastvorah*. Moscow, Mir, 1965, 564 pp. (in Russian)
8. B'errum Y.A. *Obrazovanie amminov metallov v vodnom rastvore*. Moscow, Izd-vo IL, 1961, 308 s. (in Russian)
9. Hartli F., Byorges K., Olkok R. *Ravnovesiya v rastvorah*. Moscow, Mir, 1983, 360 p. (in Russian)

УДК 633.863.9:633.811

Л. М. Солдаткіна¹, В. Е. Літвінова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
¹e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КІНЕТИКУ ЕКСТРАКЦІЇ АНТОЦΙΑНІВ З ПЕЛЮСТОК ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ

Досліджено вплив часу екстракції на вилучення антоціанів з сухих пелюсток червоної троянди при температурах 293, 313 і 333 К. Встановлено, що за ефективністю вилучення антоціанів червоної троянди 0,1 М водні розчини кислот можна розмістити в наступний ряд: лимонна < етанова < хлоридна. Отримано і проаналізовано експериментальні кінетичні криві екстракції антоціанів за допомогою водного розчину хлоридної кислоти при різних температурах за допомогою кінетичних моделей першого і другого порядку, моделі Пелега і степеневі моделі. Встановлено, що кінетична модель другого порядку найкраще описує експериментальні кінетичні криві екстракції антоціанів з пелюсток червоної троянди. Розрахована енергія активації процесу екстракції антоціанів, яка склала 39,3 кДж/моль.

Ключові слова: антоціани, пелюстки червоної троянди, твердо-рідинна екстракція, кінетичні моделі, енергія активації

Антоціани належать до водорозчинних природних барвників і можуть бути вилучені з різних рослин (ягід, фруктів, овочів, квітів тощо). В останні роки ці сполуки застосовуються в харчовій промисловості як альтернатива синтетичним барвникам [1, 2], а також вони мають антиоксидантні, антиканцерогенні, протизапальні, антиатерогенні, антитромботичні, імуномодуючі властивості та ефективні як для лікування, так і профілактики різноманітних захворювань (серцево-судинних, раку, діабету тощо) [3, 4].

До перспективної, але мало дослідженої сировини антоціанів відносяться пелюстки червоної троянди, які вирощуються в Україні та багатьох країнах світу і цінуються за декоративні, лікувальні та косметичні властивості [5]. Пелюстки червоних троянд містять 1484,8 – 3806,22 мкг/г антоціанів [6]. Головним антоціаном, виявленим в пелюстках червоної троянди, є ціанідин-3,5-діглюкозид [6, 7].

Твердо-рідинна екстракція застосовується для вилучення антоціанів з рослинної сировини та є складним процесом [8] через вплив різних факторів (час перебігу процесу, температура, природа екстрагента, умови перемішування тощо). Експериментальна кінетична крива екстракції включає в себе приховані певним чином всі фактори, що впливають на швидкість процесу екстракції. Моделювання кінетики екстракції антоціанів з рослинної сировини забезпечує швидке визначення впливу різних факторів на екстракційний процес з мінімальною кількістю необхідних експериментів, що важливо для оптимізації, проєктування та керування процесу [9].

До найпоширеніших рівнянь кінетичних моделей, які застосовують для аналізу експериментальних кінетичних кривих екстракції різноманітних компонентів з рослинної сировини відносяться рівняння першого, другого порядку, Пелега і степеневій моделі [10].

Кінетична модель першого порядку описується рівнянням

$$C_t = C_{\text{рівн}}(1 - e^{-k_1 t}), \quad (1)$$

або рівнянням в лінійній формі

$$\ln(C_{\text{рівн}} - C_t) = \ln C_{\text{рівн}} - k_1 t, \quad (2)$$

де C_t – концентрація антоціанів в екстракті в момент часу t , мг/л; $C_{\text{рівн}}$ – рівноважна концентрація антоціанів в екстракті, мг/л; k_1 – константа швидкості екстракції першого порядку, хв^{-1} .

Рівняння кінетичної моделі другого порядку має вигляд

$$C_t = \frac{C_{\text{рівн}}^2 k_2 t}{1 + C_{\text{рівн}} k_2 t}, \quad (3)$$

або в лінійній формі

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{C_{\text{рівн}}^2 k_2} + \frac{1}{C_{\text{рівн}}} t = \frac{1}{h} + \frac{1}{C_{\text{рівн}}} t, \quad (4)$$

де k_2 – константа швидкості екстракції другого порядку, $\text{л}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$; h – початкова швидкість екстракції, $\text{мг}/(\text{л} \cdot \text{хв})$.

Кінетична модель Пелега описується рівнянням

$$C_t = \frac{t}{1 + C_{\text{рівн}} k_2 t}, \quad (5)$$

або в лінійній формі

$$\frac{C_{\text{рівн}}}{C_t} = 1 + \frac{k_2'}{t}, \quad (6)$$

де $k_2' = \frac{1}{C_{\text{рівн}} k_2}$.

Рівняння степеневій кінетичної моделі має вигляд

$$C_t = B t^n, \quad (7)$$

або в лінійній формі

$$\ln C_t = \ln B + n \ln t, \quad (8)$$

де n – показник степені; B – константа, яка пов'язана зі швидкістю екстракції, $\text{мг}/(\text{л} \cdot \text{хв}^n)$.

Аналіз літературних джерел показав, що інформація щодо застосування кінетичних моделей екстракції антоціанів з пелюсток квітів обмежена [11, 12], а кінетика екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди не досліджена.

Мета роботи: дослідити вплив температури на кінетику екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди і провести аналіз експериментальних кінетичних кривих за допомогою чотирьох кінетичних моделей.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Підготовка рослинної сировини

Пелюстки чайно-гібридної троянди «Black Magic» були зібрані в червні 2022 року в м. Одеса (Україна), висушені в сушильній шафі при 30 °С до сталої маси і вологості 8%. Висушену рослинну сировину механічно подрібнювали до розміру частинок приблизно 5 мм.

Твердо-фазна екстракція антоціанів

В якості екстрагентів антоціанів досліджено 0,1 М водні розчини хлоридної, етанової та лимонної кислот.

Для екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток троянди застосовували метод настоювання рослинної сировини при співвідношенні маси пелюсток (г) до об'єму екстрагенту (мл) 1:20, в інтервалі температур 293 – 333 К на водяній бані (Elpan type 357, Польща) з частотою коливань 150 кол/хв. Вплив часу на екстракційне вилучення антоціанів досліджували протягом 180 хв. Рівноважну концентрацію антоціанів визначали в екстракті, який одержували настоюванням в темряві протягом 20 днів. Антоціанові екстракти фільтрували, використовуючи тканину муслін, для видалення грубих частинок (при фільтруванні перші 5 мл фільтрату відкидали, враховуючи адсорбцію антоціанів тканиною), а потім центрифугували протягом 5 хв при 5000 об/хв для видалення дрібних частинок. Отримані екстракти антоціанів додатково не очищували.

Визначення антоціанів

Екстракти пелюсток троянди аналізували на вміст антоціанів за допомогою методу рН-диференціальної спектрофотометрії [13]. Загальну концентрацію мономерних антоціанів розраховували в мг ціанідин-3-глюкозиду на 1 л.

Статистичний аналіз

Усі експерименти повторювали тричі, для розрахунків застосовували середні значення отриманих експериментальних результатів. Відповідність експериментальних і модельних значень оцінювали за допомогою коефіцієнта кореляції (R^2) і середньої відносної похибки (ARE), яку розраховували за рівнянням

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{i, \text{мод}} - C_{i, \text{експ}}}{C_{i, \text{експ}}} \right), \quad (9)$$

де $C_{i, \text{експ}}$ - експериментальні значення концентрації антоціанів в екстракті; $C_{i, \text{мод}}$ - значення концентрації антоціанів в екстракті, розраховані за допомогою кінетичної моделі; N - число дослідів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив природи екстрагенту на вилучення антоціанів

За хімічною структурою антоціани належать до класу флавоноїдів і в рослинах зустрічаються у вигляді глікозидів солей флавілію або 2-фенілбензопірилію. Молекули антоціанів полярні, тому мають більшу розчинність в полярних екстрагентах, ніж у неполярних. У зв'язку з цим, при реалізації твердо-фазної екстракції широко застосовуються одноатомні та багатоатомні спирти [14, 15], але в умовах підприємств харчової та фармацевтичної промисловостей токсичний метанол небезпечний, використання етанолу супроводжується спеціальними вимогами щодо

протипожежної безпеки, а використання гліцеролу ускладнюється стадією його наступного вилучення. У разі застосування водних розчинів неорганічних і органічних кислот найбільш поширеними є хлоридна, етанова і лимонна кислоти [16, 17]. Такі екстрагенти підтримують низьке значення рН екстракту антоціанів, що сприяє утворенню стійких забарвлених форм антоціанів.

З рис. 1 видно, що найбільший вихід антоціанів з пелюсток троянди спостерігається у разі застосування в якості екстрагента 0,1 М водного розчину хлоридної кислоти.

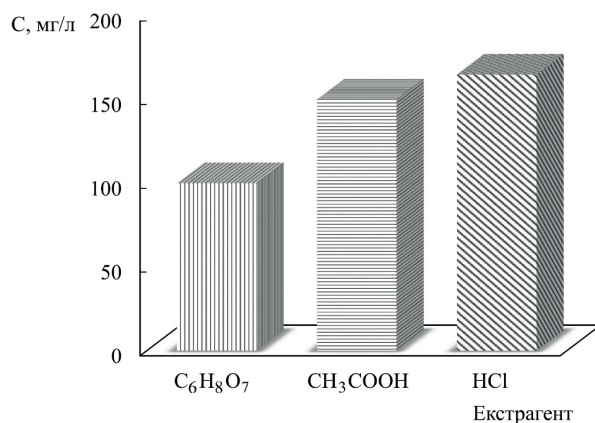


Рис. 1. Вплив природи екстрагента на концентрацію антоціанів в екстракті (час екстракції - 90 хв, температура - 293 К).

Fig. 1. The influence of the extractant nature on the anthocyanins concentration in the extract (extraction time - 90 min, temperature - 293 K).

В роботі [18] встановлено, що оптимальним екстрагентом для вилучення антоціанів з ягід жимолості є 0,35% водний розчин хлоридної кислоти. Для запобігання руйнування антоціанів рекомендовано [19] застосовувати в якості екстрагентів розчини хлоридної кислоти з концентраціями менше 1%. Для вилучення антоціанів чорної смородини ефективним екстрагентом виявився ацетатний буфер з рН = 1,5 [20], а для вилучення антоціанів з ягід аронії запропоновано 1,5% водний розчин лимонної кислоти [21].

Отримані в даній роботі результати, а також інформація з літературних джерел [18-21] свідчать, що природа кислот, які застосовують при приготуванні водних розчинів як екстрагентів, впливає на ефективність вилучення антоціанів з рослин, що може бути обумовлено різною природою антоціанів в рослинній сировині. Наприклад, головним антоціаном в шкірці чорної смородини є дельфінідин-3-рутінозид, а в ягодах аронії – цианідин-3-галактозид [20-21].

Кінетичні криві екстракції антоціанів

У разі застосування твердо-фазної екстракції важливими факторами, які впливають на екстракційне вилучення антоціанів, є час контакту між екстрагентом і рослинною сировиною та температура. З рис. 2 видно, що спочатку швидкість

екстракційного вилучення антоціанів значна, а після 60 хв зменшується. Значення початкової швидкості екстракції обумовлені молекулярною дифузією антоціанів в екстрагент [22]. Збільшення температури від 293 до 333 К сприяє екстракційному вилученню антоціанів з пелюсток червоної троянди (рис. 2) завдяки підвищенню дифузії антоціанів та збільшенню їх розчинності.

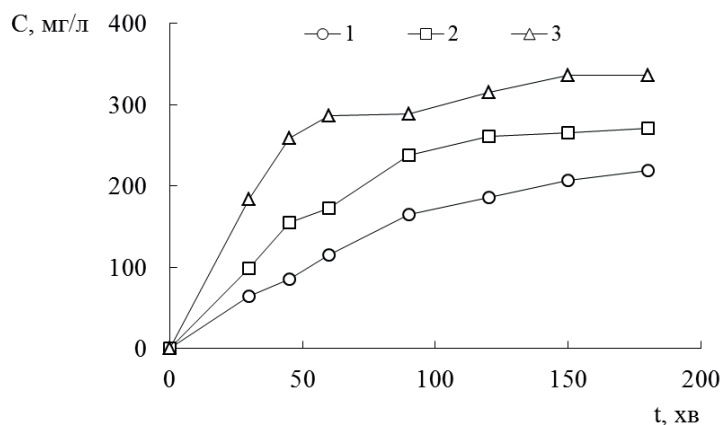


Рис. 2. Кінетичні криві екстракції антоціанів червоної троянди при різних температурах: 1- 293 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К.

Fig. 2. Kinetic curves of anthocyanins extraction from red rose at different temperatures: 1- 293 K, 2 – 313 K, 3 – 333 K.

Дослідження кінетики екстракції антоціанів при температурах більше 333 К вважається недоцільним [22], тому що висока температура приводить до деструкції молекул цих речовин [22, 23], а саме: антоціани перетворюються в безбарвні халкони [24], що обумовлює зниження інтенсивності кольору екстрактів антоціанів.

Аналіз кінетичних моделей екстракції

Дослідження екстракційного вилучення антоціанів із застосуванням кінетичних моделей дозволяють свідомо оцінити економічну ефективність процесу, обрати необхідну тривалість екстракційного процесу, зменшити споживання енергії та хімічні реагенти тощо.

В літературі інформація щодо аналізу кінетичних кривих екстракції антоціанів з пелюсток червоної троянди за допомогою кінетичних моделей відсутня. В даній роботі проведено аналіз кінетичних кривих екстракції антоціанів червоної троянди за допомогою чотирьох кінетичних моделей (табл.).

З табл. видно, що кінетична модель другого порядку найкраще узгоджується із результатами експерименту за статистичними параметрами: коефіцієнт детермінації має найбільші значення ($R^2 = 0,9585 - 0,9932$), а середні відносні похибки – найменші значення ($ARE = 0,47 - 1,14\%$). Це підтверджує, що екстракція антоціанів з

пелюсток червоної троянди перебігає в дві стадії [22]: 1) на першій швидкій стадії відбувається максимальна екстракція антоціанів завдяки розчиненню; 2) на другій повільній стадії спостерігається зовнішня дифузія решти розчиненої речовини в розчин.

За допомогою рівняння Арреніуса розрахована енергія активації процесу екстракції

$$\ln k = \ln A_e - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (10)$$

де k – константа швидкості другого порядку, л/(мг·хв); A_e – константа Арреніуса, л/(мг·хв); E_a – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Таблиця

Константи в кінетичних моделях

Table

Constants in kinetic models

Кінетична модель	Константи	T, K		
		293	313	333
Перший порядок	$k_1 \times 10^3$, хв ⁻¹	3,80	4,90	5,70
	R ²	0,9673	0,8844	0,8743
	ARE, %	24,18	43,72	68,25
Другий порядок	$k_2 \times 10^5$, л/(мг·хв)	1,37	3,25	9,56
	h , мг/(л·хв)	2,59	5,2	14,14
	R ²	0,9585	0,9617	0,9932
	ARE, %	0,47	0,40	1,14
Пелега	k_2' , хв	175,07	99,12	35,42
	R ²	0,9931	0,9699	0,9217
	ARE, %	3,70	5,60	2,70
Степенева	n	0,7049	0,5515	0,2944
	B , мг/(л·хв ⁿ)	6,16	17,47	77,19
	R ²	0,9782	0,9229	0,8480
	ARE, %	0,18	0,49	0,28

Розрахунки за рівнянням (10) показали, що константа Арреніуса дорівнює 132,96 л/(мг·хв), а енергія активації 39,3 кДж/моль. Додатне значення енергії активації екстракції антоціанів червоної троянди вказує, що твердо-рідинна екстракція є ендотермічним процесом.

ВИСНОВКИ

Досліджена кінетика екстракції антоціанів з сухих пелюсток червоної троянди із застосуванням в якості екстрагенту 0,1 М водного розчину хлоридної кислоти при температурах 293, 313 і 333 К. Встановлено, що збільшення температури сприяє екстракційному вилученню антоціанів з пелюсток червоної троянди. Експериментальні кінетичні криві екстракції антоціанів червоної троянди проаналізовані за допомогою чотирьох кінетичних моделей: першого, другого порядку, Пелега і степеневі моделі. Показано, що кінетична модель другого порядку найкраще узгоджується із результатами експерименту за статистичними параметрами: коефіцієнт детермінації має найбільші значення, а середні відносні похибки найменші значення. Це підтверджує, що екстракція антоціанів з пелюсток червоної троянди перебігає в дві стадії. За допомогою констант швидкості другого порядку розрахована енергія активація процесу екстракції антоціанів, яка склала 39,3 кДж/моль. Отримані результати можуть бути використані для прогнозування екстракції антоціанів із пелюсток червоної троянди.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sui X., Zhang Y., Jiang L., Zhou W. Anthocyanins in Food // Encyclopedia of Food Chem. – 2019. – P. 10-17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21669-7>
2. Delgado-Vargas F., Paredes-López O. Natural colorants for food and nutraceutical uses. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press LLC. – 2002. – 327 p. <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781420031713>
3. Pérez-Orozco J.P., Sánchez-Herrera L.M., Barrios-Salgado E., Sumaya-Martínez M.T. Kinetics of solid-liquid extraction of anthocyanins obtained from *Hibiscus rosa-sinensis* // Revista Mexicana de Ingeniería Química. – 2020. – Vol. 19, N 2. – P. 813-826. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Alim830>
4. Valls J., Millán S., Martí M.P., Borràs E., Arola L. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols // J. Chromatogr. A. – 2009. – Vol. 1216. – P. 7143-7172. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.030>
5. Li M., Zhang H., Yang Y., Wang H., Xue Z., Fan Y., Sun P., Zhang H., Zhang X., Jin W. Rosa1, a Transposable Element-Like Insertion, Produces Red Petal Coloration in Rose Through Altering RcMYB114 Transcription // Front. Plant Sci. – 2022. – Vol. 13. – P. 857684. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.857684>
6. Wang H., Fan Y., Yang Y., Zhang H., Li M., Sun P., Zhang H., Xue Z., Jin W. Classification of rose petal colors based on optical spectrum and pigment content analyses // Hortic. Environ. Biotechnol. – 2023. – Vol. 64. – P. 153-166. <https://doi.org/10.1007/s13580-022-00469-9>
7. Mikanagi Y., Saito N., Yokoi M., Tatsuzawa F. Anthocyanins in flowers of genus *Rosa*, sections Cinnamomeae (=Rosa), Chinenses, Gallicanae and some modern garden roses // Biochem. Syst. Ecol. – 2000. – Vol. 28. – P. 887-902. <https://doi.org/10.1016/S0305-1978%2899%2900127-1>
8. Simeonov E., Chlev C. Modeling and kinetics study of solid-liquid extraction from leaves of *Nicotiana Tabacum* L. // J. Chem. Technol. – 2015. – Vol. 50, N 5. – P. 597-600.
9. Bucić-Kojić A., Sovová H., Planinić M., Tomas S. Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model // Food Chem. – 2013. – Vol. 136. – P. 1136-1140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.087>
10. Pavlić B., Kaplan M., Zeković Z., Canli O., Jovičić N., Kovačević D.B., Bebek Markovinović A.B., Putnik P., Bera O. Kinetics of Microwave-Assisted Extraction Process Applied on Recovery of Peppermint Polyphenols: Experiments and Modeling // Plants. – 2023. – Vol. 12. – P. 1391. <https://doi.org/10.3390/plants12061391>
11. Şahin S., Kurtulbaş E., Pekel A.G., Toprakçi I., Bilgin M. Enhanced extraction of high added-value products from *Hibiscus sabdariffa* using automatic solvent extractor: Kinetics and modeling // Sustained Chem Pharm. – 2021. – Vol. 19. – P. 100356. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100356>
12. Da Porto C., Natolino A. Extraction kinetic modelling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: Comparison of extraction methods // Food Chem. – 2018. – Vol. 258. – P. 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.059>

13. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study // J. AOAC Int. – 2005. – Vol. 88, N 5. – P. 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
14. Monrad J. K., Howard L. R., King J. W., Srinivas K., Mauromoustakos A. Subcritical Solvent Extraction of Anthocyanins from Dried Red Grape Pomace // J. Agric. Food Chem. – 2010. – Vol. 58, N 5. – P. 2862–2868. <https://doi.org/10.1021/jf904087n>
15. Kowalska G., Wyrostek J., Kowalski R., Pankiewicz U. Evaluation of glycerol usage for the extraction of anthocyanins from black chokeberry and elderberry fruits // J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants. – 2021. – Vol. 22. – P. 100296. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2021.100296>
16. Xavier M.F., Lopes T.J., Quadri M.J.N., Quadri M.B. Extraction of Red Cabbage Anthocyanins: Optimization of the Operation Conditions of the Column Process // Braz. Arch. Biol. Technol. – 2008. – Vol. 51, N 1. – P. 143-152.
17. Soldatkina L.M., Novotna V.O., Salamon I. Degradation kinetics of anthocyanins in acidic aqueous extracts of berries // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1(61). – С. 55-66. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94711](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94711)
18. Li F., Zhao H., Xu R., Zhang X., Zhang W., Du M., Liu X., Fan L. Simultaneous optimization of the acidified water extraction for total anthocyanin content, total phenolic content, and antioxidant activity of blue honeysuckle berries (*Lonicera caerulea* L.) using response surface methodology // Food Sci. Nutr. – 2019. – Vol. 7. – P. 2968-2976. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1152>
19. Amogne N.Y., Ayele D.W., Tsigie Y.A. Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell // Mater. Renew. Sustain. Energy. – 2020. – Vol. 9. – P. 23-39. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00183-5>
20. Azman E.M., Charalampopoulos D., Chatzifragkou A. Acetic acid buffer as extraction medium for free and bound phenolics from dried blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) skins // J. Food Sci. – 2020. – Vol. 85, N 11. – P. 3745-3755. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15466>
21. Roda-Serrat M.C., Andrade T.A., Rindom J., Lund P.B., Norddahl B., Errico M. Optimization of the Recovery of Anthocyanins from Chokeberry Juice Pomace by Homogenization in Acidified Water // Waste and Biomass Valorization. – 2021. – Vol. 12. – P. 1815-1827. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01127-w>
22. Lin W.M., Abidin Z.Z. Kinetic Modelling of Solid-Liquid Extraction of Anthocyanins of *Gynura crepidioides* Leaves // Int. J. Eng. Technol. – 2018. – Vol. 7. – P. 278-282.
23. Blackhall M.L., Berry R., Davies N.W., Walls J.T. Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits' *Prunus avium* 'Lapins' cherries // Food Chem. – 2018. – Vol. 256. – P. 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.137>
24. Amr A., Al-Tamimi E. Stability of the crude extracts of *Ranunculus asiaticus*
25. anthocyanins and their use as food colourants // Int. J. Food Sci. Technol. – 2007. – Vol. 42. – P. 985-991. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01334.x>

Стаття надійшла до редакції 07.08.2023

L. M. Soldatkina¹, V. E. Litvinova

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

TEMPERATURE-DEPENDENT KINETICS OF ANTHOCYANINS EXTRACTION FROM RED ROSE PETALS

The red rose is one of the perspective natural resources of anthocyanins, however kinetic study for anthocyanins extraction of red rose petals is not yet elucidated. Red rose petals were dried at 303 K and ground (particle size ~ 5 mm). The petals were extracted by aqueous acid solutions using conventional solid-liquid extraction. The efficiency of 0.1 M aqueous solutions of acids as extractants towards red rose anthocyanins was studied and it can be arranged in the following

row: citric acid < acetic acid < hydrochloric acid. Kinetic investigations focusing on the temperature effect on solid-liquid extraction of anthocyanins from petals of red rose were performed at three temperatures (293, 313, and 333 K). Kinetic curves were obtained using an aqueous solution of hydrochloric acid. It was found that the rate of extraction of anthocyanins was very fast at the beginning, but it began to slow down after 60 minutes for all temperatures. The experimental kinetic curves of the extraction of anthocyanins at different temperatures were obtained and analyzed using common empirical kinetic models (the first-order, second-order kinetic models, the Peleg model, and the power-law model). The second-order kinetic model provided the best agreement with the experimental results in terms of statistical parameters (coefficient of determination (R^2) and average relative error (ARE)) than other studied models. As temperature increases, the second-order rate constant values and the initial extraction rate values also increased. The second-order rate constants were used to evaluate the activation energy of extraction. The calculated activation energy of the anthocyanin extraction is 39.3 kJ/mol, which is an indication of an endothermic process. Obtained data can be used to predict the extraction of anthocyanins from red rose petals.

Keywords: anthocyanins, red rose petals, solid-liquid extraction, kinetic models, activation energy

REFERENCES

1. Sui X., Zhang Y., Jiang L., Zhou W. *Anthocyanins in Food*. Encyclopedia of Food Chemistry., 2019, pp. 10-17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21669-7>
2. Delgado-Vargas F., Paredes-López O. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*. Boca Raton, London, New York, Washington. CRC Press LLC, 2002, 327 p. <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781420031713>
3. Pérez-Orozco J.P., Sánchez-Herrera L.M., Barrios-Salgado E., Sumaya-Martínez M.T. *Kinetics of solid-liquid extraction of anthocyanins obtained from Hibiscus rosa-sinensis*. Revista Mexicana de Ingeniería Química., 2020, vol. 19, no 2, pp. 813-826. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Alim830>
4. Valls J., Millána S., Martí M.P., Borràs E., Arola L. *Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols*. J. Chromatogr. A., 2009, vol. 1216, pp. 7143-7172. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.030>
5. Li M., Zhang H., Yang Y., Wang H., Xue Z., Fan Y., Sun P., Zhang H., Zhang X., Jin W. *Rosa1, a Transposable Element-Like Insertion, Produces Red Petal Coloration in Rose Through Altering RcMYB114 Transcription*. Front. Plant Sci., 2022, vol.13, 857684. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.857684>
6. Wang H., Fan, Y., Yang Y., Zhang H., Li M., Sun P., Zhang H., Xue Z., Jin W. *Classification of rose petal colors based on optical spectrum and pigment content analyses*. Hortic. Environ. Biotechnol., 2023, vol. 64, pp.153-166. <https://doi.org/10.1007/s13580-022-00469-9>
7. Mikanagi Y., Saito N., Yokoi M., Tatsuzawa F. *Anthocyanins in flowers of genus Rosa, sections Cinnamomeae ("Rosa"), Chinenses, Gallicanae and some modern garden roses*. Biochem. Syst. Ecol., 2000, vol. 28, pp. 887-902. <https://doi.org/10.1016/S0305-1978%2899%2900127-1>
8. Simeonov E., Chilev C. *Modeling and kinetics study of solid-liquid extraction from leaves of Nicotiana Tabacum L.* J. Chem. Technol., 2015, vol. 50, no 5, pp. 597-600.
9. Bucić-Kojić A., Sovová H., Planinić M., Tomas S. *Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model*. Food Chem., 2013, vol. 136, pp. 1136-1140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.087>
10. Pavlič B., Kaplan M., Zeković Z., Canli O., Jovičić N., Bursać Kovačević D., Bebek Markovinović A., Putnik P., Bera O. *Kinetics of Microwave-Assisted Extraction Process Applied on Recovery of Peppermint Polyphenols: Experiments and Modeling*. Plants., 2023, vol. 12, pp. 1391. <https://doi.org/10.3390/plants12061391>
11. Şahin S., Kurtulbaş E., Pekel A.G., Toprakç I., Bilgin M. *Enhanced extraction of high added-value products from Hibiscus sabdariffa using automatic solvent extractor: Kinetics and modeling*. Sustain Chem. Pharm., 2021, vol. 19, 100356. <https://doi.org/10.1016/j.secp.2020.100356>
12. Da Porto C., Natolino A. *Extraction kinetic modelling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: Comparison of extraction methods*. Food Chem., 2018, vol. 258, pp. 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.059>

13. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. *Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study*. J. AOAC Int., 2005, vol. 88, no 5, pp. 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
14. Monrad J.K., Howard L. R., King J. W., Srinivas K., Mauromoustakos A. *Subcritical Solvent Extraction of Anthocyanins from Dried Red Grape Pomace*. J. Agric. Food Chem., 2010, vol. 58, no 5, pp. 2862-2868. <https://doi.org/10.1021/jf904087n>
15. Kowalska G., Wyrostek J., Kowalski R., Pankiewicz U. *Evaluation of glycerol usage for the extraction of anthocyanins from black chokeberry and elderberry fruits*. J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants, 2021, vol. 22, 100296. <https://doi.org/10.1016/j.jarmp.2021.100296>
16. Xavier M.F., Lopes T.J., Quadri M.J.N., Quadri M.B. *Quadri Extraction of Red Cabbage Anthocyanins: Optimization of the Operation Conditions of the Column Process*. Braz. Arch. Biol. Technol., 2008, vol. 51, no 1, pp. 143-152.
17. Soldatkina L.M., Novotna V.O., Salamon I. *Degradation kinetics of anthocyanins in acidic aqueous extracts of berries*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1(61), pp. 55-66. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94711](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94711) (in Ukraine)
18. Li F., Zhao H., Xu R., Zhang X., Zhang W., Du M., Liu X., Fan L. *Simultaneous optimization of the acidified water extraction for total anthocyanin content, total phenolic content, and antioxidant activity of blue honeysuckle berries (Lonicera caerulea L.) using response surface methodology*. Food Sci. Nutr., 2019, vol. 7, pp. 2968-2976. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1152>
19. Amogne N.Y., Ayele D.W., Tsigie Y.A. *Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell*. Mater. Renew. Sustain. Energy, 2020, vol. 9, pp. 23-39. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00183-5>
20. Azman E.M., Charalampopoulos D., Chatzifragkou A. *Acetic acid buffer as extraction medium for free and bound phenolics from dried blackcurrant (Ribes nigrum L.) skins*. J. Food Sci., 2020, vol. 85, no 11, pp. 3745-3755. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15466>
21. Roda-Serrat M.C., Andrade T.A., Rindom J., Lund P.B., Norddahl B., Errico M. *Optimization of the Recovery of Anthocyanins from Chokeberry Juice Pomace by Homogenization in Acidified Water*. Waste and Biomass Valorization, 2021, vol. 12, pp. 1815-1827. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01127-w>
22. Lin W.M., Abidin Z.Z. *Kinetic Modelling of Solid-Liquid Extraction of Anthocyanins of Gynura Crepidoides Leaves*. Int. J. Eng. Technol., 2018, vol. 7, pp. 278-282.
23. Blackhall M.L., Berry R., Davies N.W., Walls J.T. *Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits' Prunus avium 'Lapins' cherries*. Food Chem., 2018, vol. 256, pp. 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.137>
24. Amr A., Al-Tamimmi E. *Stability of the crude extracts of Ranunculus asiaticus*
25. *anthocyanins and their use as food colourants*. Int. J. Food Sci. Technol., 2007, vol. 42, pp. 985-991. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01334.x>

УДК 541.123.3

Ю. В. Юрченко, О. А. Корнієнко, С. Ф. Корічев, С. В. Юшкевич

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ функціональної кераміки на основі рідкісних земель, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна,

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1100 °С

В даній роботі представлено результати дослідження фазових рівноваг в системі на основі діоксидів цирконію та гафнію і оксиду європію. Дослідження проводили за температури 1100 °С. За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз при вказаній температурі. Встановлено, що в потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °С утворюються тверді розчини на основі: моноклінної (М, просторова група $P2_1/C$) модифікації HfO_2 та тетрагональної (Т, просторова група $P4_2/nmc$) модифікації ZrO_2 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту ZrO_2 (HfO_2) (F, просторова група $Fm\bar{3}m$), кубічні тверді розчини С-типу оксидів рідкісноземельних елементів (просторова група $Ia\bar{3}$), а також упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) (Ру, просторова група $Fd\bar{3}m$). Визначено границі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз. Утворення нових фаз у системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °С не спостерігалось.

Ключові слова: фазові рівноваги, діаграма стану, тверді розчини, періоди кристалічних ґраток, функціональна кераміка.

ВСТУП

Матеріали на основі діоксидів цирконію та гафнію є багатообіцяючими матеріалами завдяки своїм фізичним і хімічним властивостям для застосування в технічній кераміці, електронних матеріалах, оптоелектроніці, твердих електролітах тощо. Діоксид гафнію характеризується великим перерізом радіаційного поглинання теплових нейтронів (115 барн), що дає змогу використовувати матеріали на його основі в ядерній енергетиці [1]. Також HfO_2 має характеристики, що дозволяють його використовувати як оптичний матеріал. Він характеризується значним показником заломлення ($n \sim 2,1$ при 550 нм) [2, 3] та широкою забороненою зоною (5.3–5.9 eV) [2], прозорістю у ближньому УФ (нижче 300 нм) та ІЧ (10 мкм) областях [2] та має низькофононну енергію ($< 700 \text{ см}^{-1}$) [4].

Крім того, матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$ є перспективними матеріалами при створенні теплозахисних покриттів [5-6]. Теплопровідність зазначених матеріалів характеризується нижчими значеннями в порівнянні із стандартним матеріалом 8 мол.% YSZ (2.1 Вт/(м×К при 1000 °С). При 1000 °С матеріали зі структурою типу пірохлору мають наступні значення теплопровідності: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1.8 Вт/(м×К), $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1.9 Вт/(м×К), $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1.5 Вт/(м×К), $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1.7 Вт/(м×К), $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1.4 Вт/(м×К) [5]. В роботі [6] зазначається, що при додаванні HfO_2 спостерігається значне зниження теплопро-

відності для матеріалів зі структурою типу пірохлору. Крім того, ізоструктурність гафнатів і цирконатів лантановидів сприяє утворенню неперервних рядів твердих розчинів на їх основі [7], що дає змогу варіювати властивостями матеріалів з врахуванням всіх шарів теплозахисних покриттів.

Теоретичним підґрунтям при створенні нових матеріалів функціонального та конструкційного призначення були і лишаються діаграми стану багатокомпонентних систем. Враховуючи значну різноманітність областей використання матеріалів на основі діоксидів цирконію та гафнію легованими оксидами РЗЕ дослідження фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ є актуальним.

Фазові рівноваги в подвійних системах $\text{HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ характеризуються утворення граничних твердих розчинів заміщення на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів [8]. Діоксиди цирконію та гафнію характеризуються наявністю трьох поліморфних модифікацій: моноклінної (М), тетрагональної (Т) та кубічної зі структурою типу флюориту (F) [8]. Для оксидів рідкісноземельних елементів відомо від двох до п'яти поліморфних модифікацій: низькотемпературна гексагональна (А), моноклінна (В), низькотемпературна кубічна (С), високотемпературна гексагональна (Н), високотемпературна кубічна (Х) [9]. Поліморфні перетворення в зазначених оксидах відбуваються в результаті термічної активації ($\text{C} \rightleftharpoons \text{H}$, $\text{F} \rightleftharpoons \text{T}$, $\text{C} \rightarrow \text{A}$, $\text{C} \rightarrow \text{B}$) та мартенситного перетворення ($\text{T} \rightleftharpoons \text{M}$). Термічно активаційні перетворення в свою чергу поділяються на зворотні ($\text{C} \rightleftharpoons \text{H}$, $\text{F} \rightleftharpoons \text{T}$) та незворотні ($\text{C} \rightarrow \text{A}$, $\text{C} \rightarrow \text{B}$) [8]. Таким чином, будова діаграм стану на основі вище зазначених оксидів ускладнена поліморфізмом. Кількість фазових перетворень в системі може змінюватись від семи ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+} \dots \text{Lu}^{3+}$) до десяти ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+} \dots \text{Gd}^{3+}$). Крім того, існування тих чи інших поліморфних форм в зазначених системах зумовлено стійкістю проміжних фаз, що утворюються.

Інша особливість фазових рівноваг подвійних систем на основі HfO_2 , ZrO_2 , Ln_2O_3 пов'язана з взаємною розчинністю (повною або частковою), що спостерігається між всіма компонентами. Взаємна розчинність компонентів або утворення проміжних фаз залежить від співвідношення іонних радіусів та поліморфізму при одній і тій же температурі.

Фазові рівноваги в подвійній системі $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ досліджено в [8, 10–13]. Ліквідус системи характеризується максимумом за температури 2500 °C при 50 мол. % Eu_2O_3 та перетектичною точкою при 68 мол. % (2060 °C) і двома евтектичними точками за температур 2390 і 1930 °C при 43 та 96 мол. % Eu_2O_3 , відповідно. Встановлено, що оксид европію понижує температури поліморфних перетворень HfO_2 . Розчинність Eu_2O_3 в моноклінній модифікації становить 1 мол. % при 1550 °C та 0.5 мол.% при 1250 °C. Координати евтектичної точки, що відповідає перетворенню $\text{M} \rightleftharpoons \text{T}$ наступні: 1780 °C та ~ 98 мол. % HfO_2 . Зазначене перетворення відбувається відповідно до реакції: $\langle \text{M-HfO}_2 \rangle + \langle \text{F-HfO}_2 \rangle \rightleftharpoons \langle \text{T-HfO}_2 \rangle$. Область гомогенності кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту зазнає розриву розчинності внаслідок утворення впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору ($\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$). Встановлено, що упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору існує в концентраційному інтервалі 29–39 (1550 °C) та 30–40 мол. % Eu_2O_3 (1250 °C). При температурах нижче 1250 °C в системі $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ утворюється кубічний твердий розчин С-типу. В концентраційному інтервалі 25–47 та 4–20 мол.%

HfO_2 утворюються двофазні області (C+F) та (C+B), відповідно. Область гомогенності моноклінної B-модифікацію розташована в концентраційному інтервалі 0–4 та 0–4.5 мол. % HfO_2 за температур 1250 та 1550 °C, відповідно [8, 11, 13].

Фазові рівноваги в граничній подвійній системі $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ досліджено в [8, 14–16]. Діаграма стану системи $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ має подібну будову до вище розглянутої системи $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$, хоча і спостерігаються деякі відмінності пов'язані з поліморфізмом вихідних компонентів. В порівнянні з системою $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ збільшується температура існування кубічних твердих розчинів C-типу (> 1550 °C). Ліквідус системи $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ характеризується евтектичним перетворенням $L_e \rightleftharpoons F+X$ при 2130 °C та 26 мол. % ZrO_2 . Встановлено, що протяжність області гомогенності (T+F) звужується при підвищенні температури: від 1–13 мол.% Eu_2O_3 (1250 °C) до 2–8 мол.% Eu_2O_3 (1550 °C). Параметр елементарної комірки впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ відповідає значенню $a = 1.0540$ нм, а показник заломлення знаходиться в межах $2.07 < n < 2.1$ (для складу 66.7 мол. % ZrO_2). Аналогічно як і для системи $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$, область гомогенності кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту зазнає розриву розчинності внаслідок утворення впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору. Протяжність зазначеної області гомогенності за температур 1250 та 1550 °C становить 13–25 мол. % Eu_2O_3 і 37–45 мол. % Eu_2O_3 , а також 8–28 мол. % Eu_2O_3 і 36–52 мол. % Eu_2O_3 [8, 12–13]. Показник заломлення ізотропної фази F- ZrO_2 становить $n = 2.07$ (для складу 55 мол. % ZrO_2 –45 мол.% Eu_2O_3). Координати евтектоїдного перетворення $T \rightleftharpoons M$ наступні: 2.5 мол. % Eu_2O_3 , 850 °C. Зазначене перетворення відбувається відповідно до реакції $T \rightleftharpoons M+F$ [8, 16].

В роботах [17–20] досліджено фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$. Встановлено, що зазначена система відноситься до числа систем з необмеженою розчинністю компонентів в твердому та рідкому стані [20]. Для системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ характерно утворення твердих розчинів на основі моноклінної (M), тетрагональної (T) та кубічної (F) структури вихідних компонентів. Встановлено, що в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ відбувається підвищення температури фазових перетворень $M \rightarrow T$ та $T \rightarrow F$ зі збільшенням концентрації HfO_2 .

Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ відсутні. В представленій роботі вперше досліджено взаємодію оксидів цирконію, гафнію та європію за температури 1100 °C у всьому інтервалі концентрацій та побудовано відповідний ізотермічний переріз.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Як вихідні речовини використовували азотнокислі солі цирконію та гафнію $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та Eu_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % і азотну кислоту марки ЧДА. Шихти готували з концентраційним кроком 1–5 мол. %. Отримані порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа, без зв'язки. Термообробку зразків проводили в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 1100 °C протягом 9500 год. у повітрі.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 за кімнатної температури ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Крок

сканування становив 0.05-0.1 град, експозиція 4 с у інтервалі кутів 2θ від 15 до 90°. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (*JSPDS International Center for Diffraction Data 1999*). Визначення процентного вмісту кубічної фази зі структурою типу флюориту в гетерогенній області проводили з використанням формули:

$$[\% ZrO_{2(куб.)}] = (I_{111}^k / (I_{111}^k + I_{11-1}^m)) \cdot 100 \quad (1)$$

де I_{111}^k – інтегральна інтенсивність дифракційного піку (111) кубічної структури;

I_{11-1}^m – інтегральна інтенсивність дифракційного піку (11-1) моноклінної фази.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження фазових рівноваг в потрійній системі $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$ вивчали після проведення термообробки зразків за температури 1100 °C (в атмосфері повітря). Для цього готували зразки, що розташовані вдовж перерізу: Eu_2O_3 – (55 мол. % HfO_2 –45 мол. % ZrO_2) та ізоконцентрати 5 мол. % Eu_2O_3 . За температури 1100 °C утворення нових фаз не спостерігалось.

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$ за температури 1100 °C (рис. 1). Вихідний хімічний і фазовий склади зразків, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться у рівновазі при 1100 °C, наведено у таблиці.

Встановлено, що за температури 1100 °C, у дослідженій системі утворюються тверді розчини на основі: моноклінної (М, просторова група $P2_1/C$) модифікації HfO_2 та тетрагональної (Т, просторова група $P4_2/nmc$) модифікації ZrO_2 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту ZrO_2 (HfO_2) (F, просторова група $Fm3m$), кубічні тверді розчини С-типу оксидів рідкісноземельних елементів (просторова група $Ia-3$), а також упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Eu_2Zr_2O_7$ ($Eu_2Hf_2O_7$) (Py, просторова група $Fd-3m$).

Встановлено, що в дослідженій системі за температури 1100 °C утворюються чотири ряди неперервних твердих розчинів, три з яких характеризуються кубічною структурою.

Два з них – тверді розчини на основі структури типу флюориту F- $ZrO_2(HfO_2)$. Існування яких зумовлено розривом розчинності області гомогенності F- $ZrO_2(HfO_2)$ внаслідок утворення упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $Eu_2Zr_2O_7$ ($Eu_2Hf_2O_7$).

Встановлено, що параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту змінюються від $a = 0.5305$ нм для гетерогенного складу (C+F), що містить 6.75 мол. % ZrO_2 –8.25 мол. % HfO_2 –85 мол. % Eu_2O_3 до $a = 0.5283$ нм для граничного складу твердого розчину, що містить 27 мол. % ZrO_2 –33 мол. % HfO_2 –40 мол. % Eu_2O_3 та до $a = 0.5275$ нм для гетерогенного складу (Py+F), що містить 29.25 мол. % ZrO_2 –35.75 мол. % HfO_2 –35 мол. % Eu_2O_3 , а також від $a = 0.5232$ нм для гетерогенного складу (Py+F), що містить 32.625 мол. % ZrO_2 –39.875 мол. % HfO_2 –27.5 мол. % Eu_2O_3 до $a = 0.5218$ нм для граничного складу твердого

розчину, що містить 33.75 мол. % ZrO_2 –41.25 мол. % HfO_2 –25 мол. % Eu_2O_3 і до $a = 0.5176$ нм для двофазного зразка (F+M), що містить 40.5 мол. % ZrO_2 –49.5 мол. % HfO_2 –10 мол. % Eu_2O_3 вздовж перерізу Eu_2O_3 –(55 мол. % HfO_2 –45 мол. % ZrO_2). Концентраційну залежність параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту представлено на рисунку 2.

Встановлено, що кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в дослідженій системі за температури 1100 °С.

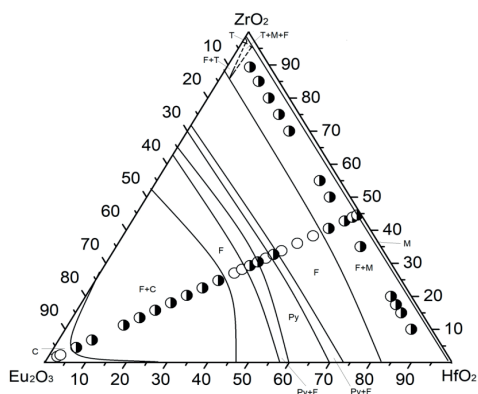


Рис. 1. Изотермичный переріз діаграми стану системи ZrO_2 – HfO_2 – Eu_2O_3 при 1100 °С.
(○ – однофазний зразок; ● – двофазний зразок)

Fig. 1. Isothermal section at 1100°C for the system ZrO_2 – HfO_2 – Eu_2O_3
(○ – single-phase samples; ● – two-phase samples)

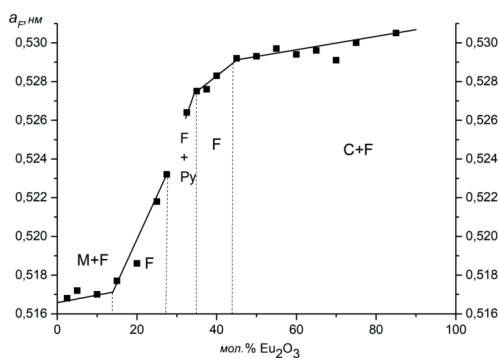


Рис. 2. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту вздовж променя Eu_2O_3 –(45 мол. % ZrO_2 –55 мол. % HfO_2).

Fig. 2. Concentration dependence of the lattice parameters on the basis structure of fluorite-type solid solutions on the section Eu_2O_3 –(45mol % ZrO_2 –55 mol % HfO_2).

Упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору також утворює неперервний ряд твердих розчинів при дослідженій температурі. Параметри елементарних комірок упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору змінюються від $a = 1.0551$ нм для гетерогенного складу (Py+F), що містить 29.25 мол. % ZrO_2 –35.75 мол. % HfO_2 –35 мол. % Eu_2O_3 до $a = 1.0505$ нм для граничного складу твердого розчину.

Вздовж обмежуючої граничної системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі моноклінної (М) модифікації $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$. Існування якого зумовлено поліморфізмом діоксиду цирконію [12]. Встановлено, що розчинність Eu_2O_3 в кристалічній ґратці моноклінної структури становить менше 1 мол. %. З використанням результатів рентгенофазового аналізу встановлено, що зразок складу 44.55 мол. % ZrO_2 –54.45 мол. % HfO_2 –15 мол. % Eu_2O_3 розташований в гетерогенній області (F+М). З використанням формули (1) встановлено, що в зазначеному складі кількість кубічної фази зі структурою типу флюориту становить ~ 6 %. Дифрактограму даного складу наведено на рисунку 3.

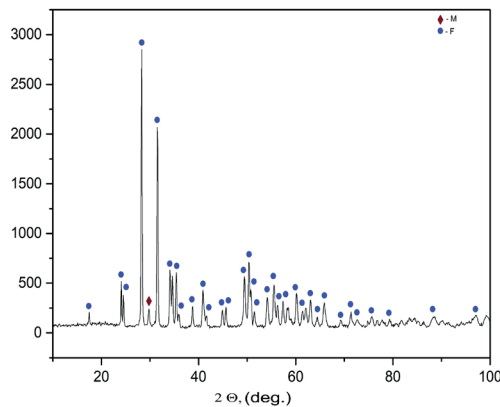


Рис. 3. Дифрактограма зразка складу 44.55 мол. % ZrO_2 –54.45 мол. % HfO_2 –15 мол. % Eu_2O_3 .

Fig. 3. XRD pattern of compositions 44.55 mol % ZrO_2 –54.45 mol % HfO_2 –15 mol % Eu_2O_3 .

В куті збагаченим оксидом європію утворюється область гомогенності кубічних твердих розчинів С-типу. Зазначена область гомогенності дещо звужується в порівнянні з граничними подвійними системами $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ [27] та $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ [12, 42]. Параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів С-типу зменшуються від $a=1.0841$ нм для складу, що містить 0.9 мол. % ZrO_2 –1.1 мол. % HfO_2 –98 мол. % Eu_2O_3 до $a=1.0806$ нм гетерогенного складу (C+F), що містить 4.5 мол. % ZrO_2 –5.5 мол. % HfO_2 –90 мол. % Eu_2O_3 вздовж перерізу Eu_2O_3 –(55 мол.% HfO_2 –45 мол.% ZrO_2).

Внаслідок існування вузької області гомогенності на основі тетрагональної (Т) модифікації діоксиду цирконію в граничній подвійній системі $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ [8, 12–13], в дослідженому ізотермічному перерізі утворюється трифазна область (Т+М+F).

Таблиця

Хімічний і фазовий склад системи $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків при 1100 °С, 9500 год. (за даними РФА)

Table

Chemical content and phase composition of the $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ system after 9500 hours of heat treatment at 1100 °C (by XRD)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)					
ZrO_2	HfO_2	Eu_2O_3		<F>	<C>/Py	<M>			
				<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Переріз Eu_2O_3 –(55 мол. % HfO_2 –45 мол.% ZrO_2)									
0.9	1.1	98	<C>	–	1.0841	–	–	–	–
1.8	2.2	96	<C>	–	1.0838	–	–	–	–
2.25	2.75	95	<C>	–	1.0827	–	–	–	–
4.5	5.5	90	<C>+<F>	–	1.0806	–	–	–	–
6.75	8.25	85	<C>+<F>	0.5305	1.0813	–	–	–	–
11.25	13.75	75	<C>+<F>	0.5300	1.0819	–	–	–	–
13.5	16.55	70	<C>+<F>	0.5291	1.0805	–	–	–	–
15.75	19.25	65	<C>+<F>	0.5296	1.0816	–	–	–	–
18	22	60	<C>+<F>	0.5294	1.0808	–	–	–	–
20.25	24.75	55	<C>+<F>	0.5297	1.0808	–	–	–	–
22.5	27.5	50	<C>+<F>	0.5300	1.0803	–	–	–	–
24.75	30.25	45	<C>+<F>	0.5292	1.0804	–	–	–	–
27	33	40	<F>	0.5283	–	–	–	–	–
28.125	34.375	37.5	<F>	0.5276	–	–	–	–	–
29.25	35.75	35	Py+<F>	0.5275	1.0551	–	–	–	–
30.375	37.125	32.5	Py+<F>	0.5264	1.0529	–	–	–	–
31.5	38.5	30	Py	–	1.0505	–	–	–	–
32.625	39.875	27.5	Py+<F>	0.5232	1.0463				
33.75	41.25	25	<F>	0.5218	–	–	–	–	–
36	44	20	<F>	0.5186	–	–	–	–	–
38.25	46.75	15	<F>	0.5177	–	0.5094	0.4839	0.5567	90.45
40.5	49.5	10	<F>+<M>	0.5176	–	0.5124	0.5092	0.5293	97.81
42.75	52.25	5	<F>+<M>	0.5172	–	0.5106	0.5070	0.5282	97.73
43.875	53.625	2.5	<F>+<M>	0.5186	–	0.5123	0.5099	0.5279	97.95
44.55	54.45	1	<F>+<M>		–	0.5127	0.5092	0.5292	97.86

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ізоконцентрата 5 мол. % Eu_2O_3									
10	85	5	<M>+<F>	0.5190	—	0.5102	0.5223	0.5198	98.83
15	80	5	<M>+<F>	0.5185	—	0.5096	0.5215	0.5196	98.67
17.5	77.5	5	<M>+<F>	0.5186	—	0.5112	0.5233	0.5191	98.83
20	75	5	<M>+<F>	0.5185	—	0.5101	0.5226	0.5201	98.75
35	60	5	<M>+<F>	0.5177	—	0.5095	0.5227	0.5203	98.71
40	55	5	<M>+<F>	0.5178	—	0.5113	0.5228	0.5207	98.73
50	45	5	<M>+<F>	0.5179	—	0.5108	0.5228	0.5210	98.72
55	40	5	<M>+<F>	0.5184	—	0.5117	0.5240	0.5218	98.79
70	25	5	<M>+<F>	0.5178	—	0.5119	0.5235	0.5225	98.78
75	20	5	<M>+<F>	0.5179	—	0.5126	0.5234	0.5224	98.77
80	15	5	<M>+<F>	0.5174	—	0.5115	0.5233	0.5225	98.66
85	10	5	<M>+<F>	0.5173	—	0.5129	0.5244	0.5218	98.78

*) При заданих умовах (T=1100 °C, 9500 год, у повітрі) тетрагональна модифікація T-ZrO₂ не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації M-ZrO₂

Позначення фаз: <F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту ZrO₂(HfO₂); <M> - тверді розчини на основі моноклінної модифікації HfO₂; Ру - упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору Eu₂Zr₂O₇ (Eu₂Hf₂O₇), <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Eu₂O₃.

ВИСНОВОК

В представленій роботі вперше досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$ за температури 1100 °C. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються тверді розчини заміщення переважно кубічної структури. Досліджений ізотермічний переріз характеризується утворенням однієї трифазної області (T+M+F) та шести двофазних (F+C, дві-F+Ру, F+M, F+T, T+M) областей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ware T., Weaver D., Moxon M., Dean C., Hiles R., Schillebeeckx P., Kopecky S. Evaluation of neutron cross sections for hafnium in the resolved resonance range. // J. Korean Phys. Soc. – 2011. – Vol. 59. – P. 1884-1887. <https://doi.org/10.3938/jkps.59.1884>
2. Lehan J.P., Mao Y., Bovard B.G., Macleod H.A. Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films // Thin Sol. Film. – 1991. – Vol. 203, N 2 – P. 227-250. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90131-G)

3. *Borges F.H., Silva da Hora Oliveira D., Hernandez G.P., Ribeiro S.J.L., Gonçalves R.R.* Highly red luminescent stabilized tetragonal rare earth-doped HfO_2 crystalline ceramics prepared by sol-gel // *Optic. Mater. X.* – 2022. – P. 100206. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100206>
4. *Krebs M.A., Robert A., Condrate Sr.* Vibrational Spectra of $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid Solutions // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1982. – Vol. 65. – P. 144–145. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10520.x>
5. *Bakan E., Vaßen R.* Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties // *J. Therm. Spray. Tech.* – 2017. – Vol. 26. – P. 992–1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
6. *Lakiza S., Hrechanyuk M., Red'ko V.* The Role of Hafnium in Modern Thermal Barrier Coatings. // *Powder. Metall. Met. Ceram.* – 2021. – Vol. 60 – P. 78–89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
7. *Yurchenko Yu.V., Kornienko O.A., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Yu. M., Yushkevych S.V., Zamula M.V.* Phase equilibrium in the $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C // *Chem. Thermod. Ther. Anal.* – 2022. – Vol. 8 – P. 100093 <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100093>
8. *Andrievskaya E.R.* Phase Equilibria in the systems of Hafnia, Yttria with rare-earth Oxides. Scientific book Project, Kiev, Naukova Dumka, 2010. 470 p.
9. *Traverse J.P.* Etude du Polymorphisme des sesquioxides de terres rares: These. Grenoble. – 1971. – 150 с.
10. *Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А.* Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. – Л.: Наука, 1984. – 176 с.
11. *Scheidecker R.W., Wilder D.R., Moeller H.* The system $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1977. – Vol. 60, N 11-12. – P. 501-504. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14092.x>
12. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Стегний А.И., Майстер И.М., Дверняков В.С., Пасичный В.В.* Ликвидус систем $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ // Докл. АН УССР. Серия А. – 1979. – № 7. – С. 585-588.
13. *Андрієвська Е.Р., Лопато Л.М., Шевченко А.В., Смирнов В.П.* Взаимодействие в системе $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 7. – С. 835–838.
14. *Rouanet A.* Contribution a l'étude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. Refract.* – 1971. – Vol. 8, N 2. – P. 161–180.
15. *Лопато Л.М., Андрієвська Е.Р., Шевченко А.В., Редько В.П.* Фазовые соотношения в системе $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ // Журн. неорган. химии. – 1997. – Т. 42, № 10. – С. 1736–1739.
16. *Шевченко А.В., Ткаченко В.Д., Лопато Л.М., Рубан А.К., Пасичный В.В.* Методики определения температур фазовых переходов с использованием солнечного нагрева // Порошковая металлургия. – 1986. – № 1. – С. 91-94.
17. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Ткаченко В.Д., Рубан А.К.* Взаимодействие диоксидов гафния и циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 259-263.
18. *Wang C., Zinkevich M., Aldinger F.* The Zirconia-Hafnia System: DTA Measurements and Thermodynamic Calculations. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol. 89l. – P. 3751–3758. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01286.x>
19. *Gluskova V.B., Kravchinskaya M.V.* HfO_2 -based refractory compounds and solid solutions: I. Phase diagrams of the $\text{HfO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-MO}$ systems // *Ceram Internat.* – 1985. – Vol. 11. – P. 56–64. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(85\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0272-8842(85)90010-0)
20. *Andrievskaya E.R., Gerasimuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P.* Phase equilibria in the $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system at 1500 °C // *Powd. Metall. Met. Ceram.* – 2006. – Vol. 45. – P. 448–456. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0105-y>

Стаття надійшла до редакції 13.07.2023

Yu. V. Yurchenko, O. A. Korniienko, S. F. Korychev, S. V. Yushkevych

Institute for Problems of Materials Science of the Ukrainian Academy of Sciences,
Krzhizhanovsky str. 3, Kyiv, 03680, e-mail: Kornienkooksana@ukr.net

ISOTHERMAL SECTION OF THE $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ SYSTEM PHASE DIAGRAM AT 1100 °C

Phase equilibria and structural transformations in the ternary $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system at 1100°C were studied by X-ray diffraction over the entire composition range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 °C. Fields of solid solutions based on the cubic (F) modification with fluorite-type structure and tetragonal (T) and monoclinic (M) modifications of ZrO_2 (HfO_2), cubic (C) modification of Eu_2O_3 , and an ordered intermediate phase with pyrochlore-type structure, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$)(Py), were established to exist in the system. The solubility of Eu_2O_3 in $\text{M--HfO}_2(\text{ZrO}_2)$ is pretty low and approximately less than 1 mol %, which is confirmed by XRD. The boundaries of phase fields and lattice parameters of the phases were determined. The lattice parameters for F phase vary from $a = 0.5305$ nm in two-phase sample (C+F) containing 6.75 mol % ZrO_2 –8.25 mol % HfO_2 –85 mol % Eu_2O_3 to $a = 0.5283$ nm for sample containing 27 mol % ZrO_2 –33 mol % HfO_2 –40 mol % Eu_2O_3 and to $a = 0.5275$ nm in two-phase sample (Py+F) containing 29.25 mol % ZrO_2 –35.75 mol % HfO_2 –35 mol % Eu_2O_3 , and from $a = 0.5232$ nm in two-phase sample (Py+F), containing 32.625 mol % ZrO_2 –39.875 mol % HfO_2 –27.5 mol % Eu_2O_3 to $a = 0.5218$ nm sample containing 33.75 mol % ZrO_2 –41.25 mol % HfO_2 –25 mol % Eu_2O_3 and to $a = 0.5176$ nm in two-phase sample (F+M) containing 40.5 mol % ZrO_2 –49.5 mol % HfO_2 –10 mol % Eu_2O_3 along the section Eu_2O_3 –(55 mol % HfO_2 –45 mol % ZrO_2). The fluorite-type structure (F) is in equilibrium with all phases that exist in the ternary $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system at 1100°C and forms substitutional solid solutions with phases of the binary systems. In the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system, an infinite series of solid solutions form from the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) (Py) phase. The isothermal section of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ phase diagram at 1100°C contains one three-phase regions (T + M + F) and six two-phase regions (F + C, two-F + Py, F + M, F + T, T + M). No new phases were found in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C and the nature of phase equilibria was determined by the constitution of the boundary binary systems.

Keywords: phase equilibria; phase diagram; solid solutions; lattice parameters of the unit cells; functional materials.

REFERENCES

1. Ware T., Weaver D., Moxon M., Dean C., Hiles R., Schillebeeckx P., Kopecky S. *Evaluation of neutron cross sections for hafnium in the resolved resonance range*. J. Korean Phys. Soc., 2011, vol. 59, pp. 1884–1887. <https://doi.org/10.3938/jkps.59.1884>
2. Lehan J.P., Mao Y., Bovard B.G., Macleod H.A. *Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films*. Thin Sol. Film., 1991, vol. 203, no 2, pp. 227–250. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90131-G)
3. Borges F.H., Silva da Hora Oliveira D., Hernandez G.P., Ribeiro S.J.L., Gonçalves R.R. *Highly red luminescent stabilized tetragonal rare earth-doped HfO_2 crystalline ceramics prepared by sol-gel*. Optic. Mater. X, 2022, pp. 100206. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100206>
4. Krebs M.A., Robert A., Condrate Sr. *Vibrational Spectra of $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2$ Solid Solutions*. J. Amer. Ceram. Soc., 1982, vol. 65, pp. 144–145. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10520.x>
5. Bakan E., Vaßen R. *Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties*. J. Therm. Spray. Tech, 2017, vol. 26, pp. 992–1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>

6. Lakiza S., Hrechanyuk M., Red'ko V. *The Role of Hafnium in Modern Thermal Barrier Coatings*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2021, vol. 60, pp. 78–89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
7. Yurchenko Yu.V., Kornienko O.A., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Yu.M., Yushkevych S.V., Zamula M.V. *Phase equilibrium in the ZrO_2 - HfO_2 - Sm_2O_3 system at 1500 °C*. Chem. Thermod. Ther. Anal. 2022, vol. 8, pp. 100093 <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100093>
8. Andrievskaya E.R. *Phase Equilibria in the systems of Hafnia, Yttria with rare-earth Oxides*. Scientific book Project, Kiev, Naukova Dumka, 2010, 470 p.
9. Traverse J.P. *Etude du Polymorphisme des sesquioxides de terres rares*. These. Grenoble. 1971, 150 p.
10. Hlushkova V.B., Kravchynskaia M.V., Kuznetsov A.K., Tykhonov P.A. *Dyoksyd hafniya y eho soedyneniya s oksydami redkozemelnykh elementov*. Leningrad, Nauka, 1984, 176 p. (in Russian)
11. Scheidecker R.W., Wilder D.R., Moeller H. The system HfO_2 - Eu_2O_3 . J. Am. Ceram. Soc, 1977, vol. 60, no 11-12, pp. 501-504. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14092.x>
12. Shevchenko A.V., Lopato L.M., Stehnyi A.Y., Maister Y.M., Dverniakov V.S., Pasychnyi V.V. *Lykvydus system HfO_2 - TiO_2 , ZrO_2 - TiO_2 y HfO_2 - Eu_2O_3* . Dokl. AN USSR. Seryia A, 1979, no 7, pp. 585-588. (in Russian)
13. Andrievskaia E.R., Lopato L.M., Shevchenko A.V., Smyrnov V.P. *Vzaymodeistvie v systeme HfO_2 - Eu_2O_3* . Yzv. RAN. Neorhan. Material. 1997, vol. 33, no 7, pp. 835–838. (in Russian)
14. Rouanet A. *Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these*. Rev. Intern. Hautes Temper. Refract., 1971, vol. 8, no 2, pp. 161–180.
15. Lopato L.M., Andrievskaia E.R., Shevchenko A.V., Redko V.P. *Fazovie sootnosheniya v systeme ZrO_2 - Eu_2O_3* . Zh. Neorhan. Khymy, 1997, T. 42, no 10, pp. 1736–1739. (in Russian)
16. Shevchenko A.V., Tkachenko V.D., Lopato L.M., Ruban A.K., Pasychnii V.V. *Metodyky opredeleniya temperatur fazovikh perekhodov s yspolzovanyem solnechnoho nahreva*. Poroshkovaia metallurhiya, 1986, no 1, pp. 91-94. (in Russian)
17. Shevchenko A. V., Lopato L. M., Tkachenko V. D., Ruban A. K. *Vzaymodeistvie dyoksydov hafniya y tsyrkonyia*. Yzv. AN SSSR. Neorhan. Materyaly, 1987, T. 23, no 2, pp. 259-263. (in Russian)
18. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. *The Zirconia-Hafnia System: DTA Measurements and Thermodynamic Calculations*. J. Amer. Ceram. Soc, 2006, vol. 89, pp. 3751–3758. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01286.x>
19. Gluskova V.B., Kravchinskaya M.V. *HfO_2 -based refractory compounds and solid solutions: I. Phase diagrams of the HfO_2 - M_2O_3 and HfO_2 - MO systems*. Ceram Internat, 1985, vol. 11, pp. 56–64. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(85\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0272-8842(85)90010-0)
20. Andrievskaya E.R., Gerasimyuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P. *Phase equilibria in the HfO_2 - ZrO_2 - CeO_2 system at 1500 °C*. Powd. Metall. Met. Ceram, 2006, vol. 45, pp. 448–456. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0105-y>

УДК 544.723:546.633+546.64:544.723.212

О. В. Перлова¹, А. О. Овчаренко¹, А. О. Ширикалова²¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua² Одеський національний медичний університет, медичний факультет, кафедра клінічної хімії і лабораторної діагностики, Валіховський пров., 2, Одеса, Україна, 65000

СОРБЦІЯ СПОЛУК СКАНДІЮ ТА ІТРІЮ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИМ НАНОСОРБЕНТОМ

Встановлено деякі фізико-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів цирконій-кремнеземним наносорбентом (питома поверхня 900-1000 м²/г, радіус пор 3,5-7,6 нм, вміст ZrO₂ 29 %). Встановлено, що досліджуваний сорбент ефективно (> 99%) вилучає скандій та ітрій при рН 8 – 10 (Sc) і 9 – 10,5 (Y), при витраті сорбенту 0,4 г/дм³ і часі сорбції 240 хв (Sc) та 210 хв (Y). Сорбція перебігає у змішаної дифузійному режимі і підпорядковується моделі псевдодругого порядку. Ізотерми сорбції описуються моделями Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма і Дубініна-Радускевича. За даних умов дослідів сорбційна ємність сорбенту складає 7,65 мг Sc/г і 17,09 мг Y/г.

Ключові слова: сорбція; наносорбент; скандій; ітрій; кінетика сорбції; ізотерми сорбції; моделювання сорбції.

Скандій та ітрій є важливими промисловими металами, які використовуються в наукоємних технологіях, різноманітних галузях техніки та промисловості, наприклад, для виробництва паливних елементів, покращених алюмінієвих сплавів, високоефективних люмінофорів, оптично ефективної кераміки тощо [1, 2]. Дефіцит цих елементів обмежує глобальний технологічний розвиток [3]. В той же час, широке використання цих металів, неправильна утилізація та неможливість біорозкладання призводить до навантаження на природну екосистему, погіршуючи сталий розвиток та завдаючи значної шкоди навколишньому середовищу. Ці елементи не утворюють власних мінералів [1], тому їх виробництво по суті вважається побічним продуктом гірничодобувної діяльності, що робить необхідним їх вилучення з рідких та твердих відходів, гірничих або металургійних залишків. Щоб задовільнити зростаючий попит на скандій та ітрій, як техногенні родовища цих рідкісних та розсіяних елементів можуть розглядатися, наприклад, накопичені багатотоннажні відходи переробки бокситів алюмінієвої промисловості, глиноземних заводів, виробництва рідкісних елементів [4-5]. Відомо [4, 6], що на 1 т одержуваного з бокситів глинозему утворюється 1,1-1,2 т червоного шламу, який містить недоотримані кількості алюмінію, невилучені ферум оксиди і гідроксиди, сполуки рідкісних металів – титану, цирконію, скандію, ітрію, рідкісноземельних елементів. Вилучення цінних компонентів, зокрема, скандію та ітрію, із зазначених відходів економічно привабливе. Це є актуальною проблемою для України,

оскільки в нашій країні на Запорізькому комбінаті (м. Запоріжжя) налагоджено виробництво алюмінію з власної сировини (родовище Високопільських бокситів на півдні Дніпропетровської області) та переробка глинозему (ТОВ «Миколаївський глиноземний завод», м. Миколаїв).

Хоча скандій, ітрій та їх сполуки є малотоксичними речовинами [7], їх вилучення з рідких відходів буде корисним також з екологічної точки зору, оскільки вони можуть накопичуватися у водоймах і ґрунтах, де можуть змінити умови навколишнього середовища та негативно вплинути на живі організми [8]. У роботі [8] зазначається, що тривалий вплив ітрію призводить до пошкодження очей у людей, до набряку печінки, портальної конгестії, подразнення легень у тварин. Гранично допустимі концентрації ітрію у поверхневих водах складають 0,94 – 6,4 мкг/л (солоня та прісна вода), у донних породах – 0,18 – 1,4 г/кг залежно від солемісту, а в ґрунтах – 53 мг/кг [8].

Для вилучення розчинних сполук скандію та ітрію з відносно концентрованих розчинів доцільно використовувати методи осадження та екстракції розчинниками, а також електрохімічні методи [2]. Однак ці методи мають високу вартість, використовують велику кількість енергії, супроводжуються втратою токсичних реагентів (наприклад, екстрагент і розчинник частково розчинені у воді), що робить їх екологічно та економічно дискусійними у випадку розбавлених розчинів (< 100–150 мг/л). В останньому випадку доцільно використовувати методи сорбції, йонного обміну, ультрафільтрації, зворотного осмосу, йонної флоатації. Найпростішим, найефективнішим та найбільш економічним з цих методів є сорбція на твердих сорбентах. Актуальним завданням є пошук нових сорбційних матеріалів, зокрема, нанокompозитів, які мають високу питому поверхню, підвищену сорбційну здатність, відповідають вимогам екологічної безпеки і тому відкривають нові можливості для оптимізації процесів вилучення цінних та токсичних компонентів, присутніх у рідких промислових відходах.

Аналіз даних літератури за останні роки [2-6, 8-18] показав, що дослідженню процесів сорбції скандію та ітрію сорбційними матеріалами різної природи, зокрема, наносорбентами, приділяється значна увага. Це зумовлено тим, що актуальним є пошук перспективних сорбентів для вилучення сполук скандію та ітрію з водних розчинів різного складу, зокрема, стічних вод промислових підприємств і природних вод. Основними напрямками досліджень в галузі сорбції скандію та ітрію є отримання наносорбентів шляхом модифікації відомих сорбентів, характеристика їх складу, будови і властивостей, зокрема, сорбційної здатності щодо скандію та ітрію, моделювання кінетики та ізотерм сорбції, встановленню механізму процесу. Дослідники приділяють увагу модифікованим сорбентам, що містять кремнезем [9-11], активоване вугілля [12] та оксиди металів [8, 13 -14], сорбентам природного походження [2, 15 – 17], біосорбентам [3, 18], відходам виробництва [5-6].

Українськими вченими було розроблено нове покоління сорбційних матеріалів на основі високодисперсного кремнезему [19] з певним вмістом цирконій (IV) оксиду, який сприяє підвищенню сорбційної здатності та механічної міцності сорбенту. Актуальним завданням є вивчення сорбційних властивостей цирконій-кремнеземних матеріалів по відношенню до цінних та токсичних компонентів розчинів, зокрема, сполук скандію та ітрію.

Мета роботи: встановити деякі фізико-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів цирконій-кремнеземним наносорбентом.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбатами слугували розчини хлоридів скандію та ітрію з концентрацією $(0,1 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Вихідні значення рН розчинів дорівнювали 2,5 – 3. За даних умов скандій та ітрій знаходились у розчинах у формі гідратованих катіонів $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [20]. Аналогічні розчини утворюються при обробці рідкісноземельної сировини хлоридною кислотою [21].

Для приготування вихідних розчинів хлоридів скандію та ітрію наважку свіжопроткаленого хімічно чистого оксиду Sc_2O_3 або Y_2O_3 розчиняли у 5 М хлоридній кислоті. Надлишок кислоти видаляли випаровуванням. Одержані хлориди скандію та ітрію висушували на повітрі при кімнатній температурі, після чого розчиняли у воді до необхідної концентрації. Стандартизацію розчинів солей здійснювали шляхом комплексонометричного титрування [22].

Як сорбент використовували дослідний зразок цирконій-кремнеземного наносорбенту, синтезований в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Пісаржевського НАН України методом бітемплатного синтезу на основі дешевих і доступних реагентів: Натрій силікату, цирконіл хлориду та промислової фракції ПАР. У роботі [19] було визначено склад та фізико-хімічні характеристики використаного сорбенту: вміст цирконій оксиду 29 %, питома поверхня 900–1000 м²/г, радіус пор 3,5-7,6 нм, середньочисельний радіус частинок 8,5 – 10 мкм, $\text{pH}_{\text{ІЕТ}} = 3,0 - 3,5$.

Досліди з вивчення сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом проводили таким чином. У конічну колбу ємністю 100 см³ поміщали наважку сорбенту (0,02 г), додавали 50 см³ розчину солі металу, закривали пробкою і залишали у спокої при температурі 293 ± 2 К протягом 5 – 270 хв. Після цього проводили ультрацентрифугування вмісту колби з використанням пергаментного ультрафільтра, попередньо замоченого у дистильованій воді. Ультрафільтрат аналізували на вміст скандію або ітрію фотоколориметричним методом [23-24] з використанням як реагенту Арсеназо ІІІ при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 2 см.

Ефективність сорбції визначали за ступенем сорбції (S , %):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де C_0 і C – концентрація металу в розчині відповідно до і після сорбції, моль/дм³; та за величиною питомої сорбції (A , моль/г):

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

де C_0 і C_p – відповідно вихідна і рівноважна концентрація металу в розчині, моль/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – наважка сорбенту, г.

Значення рН розчинів вимірювали за допомогою йономіра універсального рН-150 МІ зі скляним електродом. Для зміни рН використовували 0,1 М і 1 М розчини КОН і НСІ.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені дослідження показали (рис. 1 - 2), що використаний цирконій-кремнеземний наносорбент є ефективним сорбційним матеріалом для вилучення скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів (рис. 1а). Скандій та ітрій можуть бути вилучені з розчинів практично повністю (на 99,6%). Максимальний ступінь сорбції має місце в інтервалі рН розчинів 8 – 10 (скандій) і 9,0 – 10,5 (ітрій). Вплив рН розчинів на ефективність сорбції обумовлений зміною форм знаходження металів в розчинах внаслідок гідролізу, а також зміною заряду поверхні сорбенту. При оптимальних рН скандій та ітрій сорбуються у формі їх катіонних та нейтральних гідроксокомплексів [20]. Зсув оптимальних для сорбції ітрію значень рН у більш лужну область (порівняно із сорбцією скандію) пов'язаний, вочевидь, з меншою схильністю катіонів ітрію до гідролізу [20]. Відомо [25], що рН початку осадження ітрій гідроксиду дорівнює 6,81, тоді як скандій гідроксид починає осаджуватись при рН 4,91-5,50. Слабко виражені амфотерні властивості скандій гідроксиду зумовлюють більш помітне зниження ступеня сорбції скандію ($\approx 15\%$) з розчинів з рН >10 порівняно з незначним зниженням сорбції ітрію (близько 5%) при рН >10,5.

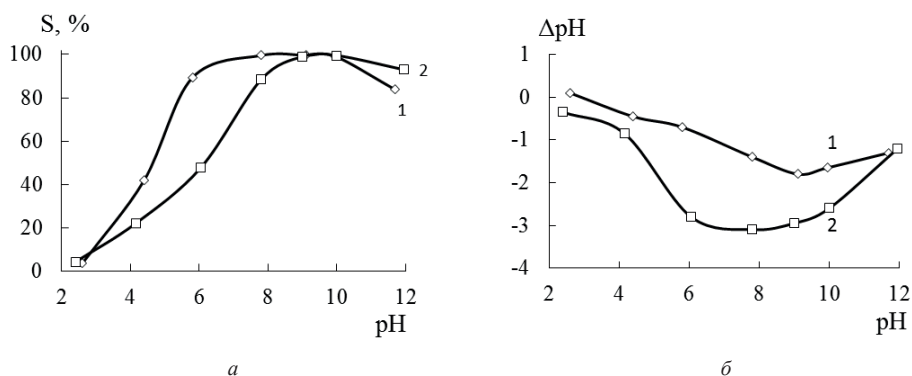
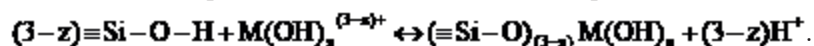


Рис. 1. Вплив рН розчинів хлоридів скандію та ітрію на:
а – ступінь сорбції (S) сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом;
б – зміну рН розчинів після сорбції. Час сорбції 180 хв.

Fig. 1. Effect of scandium and yttrium chlorides solutions pH on:
a – sorption degree (S) of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent;
b – change in solutions pH after sorption. Sorption time is 180 min.

Внаслідок сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом спостерігається зменшення рН розчинів в усьому інтервалі початкових рН (рис. 1б), що може свідчити про катіонообмінний механізм сорбції [19]:



Крім того, сорбція металів може здійснюватись за рахунок електростатичної взаємодії катіонних форм сорбату з негативно зарядженою поверхнею сорбенту (рН > 3,5), утворення водневих зв'язків та сополімеризації між гідроксильними

групами гідроксокомплексів сорбату та силанольними групами сорбенту [19]. Наприклад, взаємодію катіонних гідроксокомплексів скандію (рН 4,5 – 7,5) та ітрію $M(OH)_2^+$ з частиною поверхні наносорбенту, яка містить неіонізовані силанольні групи, за механізмом сополімеризації можна описати наступною схемою:



Аналогічно відбуватиметься взаємодія нейтральних гідроксокомплексів скандію та ітрію $M(OH)_3$ з неіонізованими силанольними групами сорбенту.

Вивчення кінетики сорбції показало (рис. 2а), що час досягнення сорбційної рівноваги при сорбції досліджуваних металів з розчинів з оптимальними рН складає 240 хв (скандій) і 210 хв (ітрій). Швидкість сорбції ітрію вища, ніж швидкість сорбції скандію (рис. 2а): за перші 60 хв контакту фаз може бути вилучено 65 % скандію і 85 % ітрію. Для вилучення 50 % скандію слід проводити сорбцію протягом 27 хв, а такої ж самої кількості ітрію – 15 хв.

Одержані експериментальні кінетичні криві описано за допомогою моделей формальної, дифузійної та хімічної кінетики.

Для опису кінетики сорбції з точки зору формальної кінетики використовували рівняння:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K \cdot \tau, \quad (3)$$

де C_0 і C – відповідно, концентрації металу в розчині в момент часу $\tau = 0$ і τ , моль/дм³; K – константа швидкості сорбції, хв⁻¹.

Константу K визначали шляхом графічного розв'язання рівняння (3).

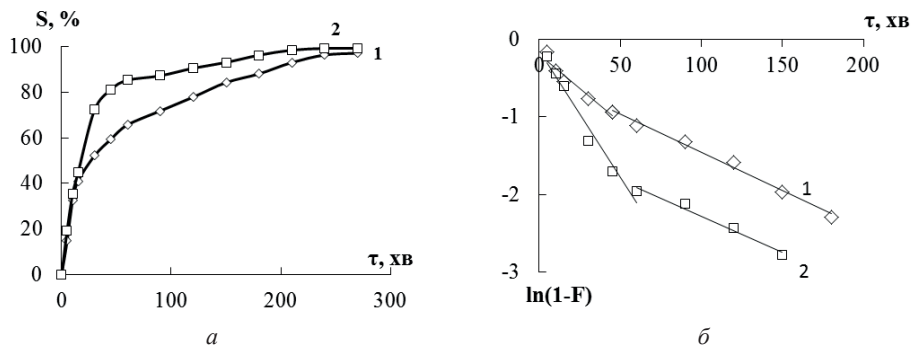


Рис. 2. Вплив часу сорбції (τ) на: а – ступінь (S) сорбції сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом; б – значення $\ln(1-F)$.
Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрій).

Fig. 2. Influence of sorption time (τ) on: а – sorption degree (S) of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent; б – the value of $\ln(1-F)$.

The solutions pH is equal to 8.5 (scandium), 10.0 (yttrium).

Для опису зовнішньої дифузії використовували рівняння:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \frac{S_{max} \cdot m}{V} \cdot \tau, \quad (4)$$

де k – коефіцієнт зовнішнього масоперенесення, $\text{м} \cdot \text{хв}^{-1}$; m – наважка сорбенту, г; $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня сорбенту, $\text{м}^2/\text{г}$; V – об'єм розчину, м^3 .

Для опису внутрішньої дифузії використовували модель Бойда [26]:

$$F = \frac{S}{S_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B \cdot \tau), \quad (5)$$

де F – ступінь перетворення; S і S_{∞} – ступінь сорбції в момент часу τ і при рівновазі; $B = D\pi^2 / r_0^2$ – кінетичний коефіцієнт внутрішньої дифузії, хв^{-1} ; D – коефіцієнт внутрішньої дифузії, $\text{м}^2 \cdot \text{хв}^{-1}$; r_0 – середній радіус частинок сорбенту, м.

Для визначення B будували графік у напівлогарифмічних координатах (рис. 2б):

$$\ln(1-F) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot \tau. \quad (6)$$

Значення кінетичних параметрів сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом, розраховані за рівняннями (3), (4) і (6), наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом (формальна кінетика, дифузійні моделі)

Table 1

Kinetic parameters of scandium and yttrium sorption by zirconium-silica nanosorbent (formal kinetics, diffusion models)

Кінетичний параметр	Скандій	Ітрій
τ_p , хв	240	210
$\tau_{1/2}$, хв	27	18
K , хв^{-1}	0,018	0,033
Зовнішня дифузія		
$k \cdot 10^8$, $\text{м} \cdot \text{хв}^{-1}$	4,74	8,51
R^2	0,927	0,973
Внутрішня дифузія		
τ_0 , хв	45	60
B , хв^{-1}	0,0099	0,0093
$D \cdot 10^{14}$, $\text{м}^2/\text{хв}$	7,25	6,81
R^2	0,992	0,974

τ_p – час досягнення сорбційної рівноваги; $\tau_{1/2}$ – час навісорбції; τ_0 – час переходу зовнішньодифузійної області на внутрішньодифузійну область; K – константа швидкості сорбції, k – коефіцієнт зовнішнього масоперенесення; B – кінетичний коефіцієнт внутрішньої дифузії; D – коефіцієнт внутрішньої дифузії; R^2 – коефіцієнт лінійної кореляції.

З табл. 1 можна зробити висновок, що сорбція скандію та ітрію перебігає у змішано-дифузійному режимі: протягом контакту сорбенту з розчином $\tau < \tau_0$ переважає зовнішня дифузія, при $\tau > \tau_0$ (45 хв для Sc, 60 хв для Y) домінує внутрішня дифузія. Зроблений висновок підтверджується наявністю зламу на графіках залежності $\ln(1-F) = f(\tau)$ (рис. 2б), який відповідає переходу сорбційного процесу із зовнішньодифузійної області у внутрішньодифузійну область в момент часу τ_0 .

Кінетика сорбції ітрію характеризується майже вдвічі вищими значеннями констант швидкості сорбції і констант зовнішнього масоперенесення за кінетику сорбції скандію. В той же час, значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії для обох досліджених металів близькі один до одного (табл. 1). Вочевидь, розмір пор сорбенту (3,5 – 7,6 нм [19]) значно більший за розмір частинок сорбату, що нівелює різницю у розмірах останніх.

Для визначення внеску швидкості хімічної реакції у загальну швидкість сорбції, експериментальні кінетичні криві сорбції аналізували за допомогою кінетичних моделей псевдопершого (модель Лагергрена) та псевдодругого порядків [26]. Лінійна форма кінетичного рівняння моделі псевдопершого порядку має вигляд:

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 \cdot \tau, \quad (7)$$

а моделі псевдодругого порядку – вигляд:

$$\frac{\tau}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot \tau \quad (8)$$

де A_p – величина рівноважної питомої сорбції, k_1 і k_2 – константи швидкості псевдопершого і псевдодругого порядків, відповідно.

Константи швидкості k_1 і k_2 визначали шляхом графічного розв'язання рівнянь (7) і (8) (рис. 3).

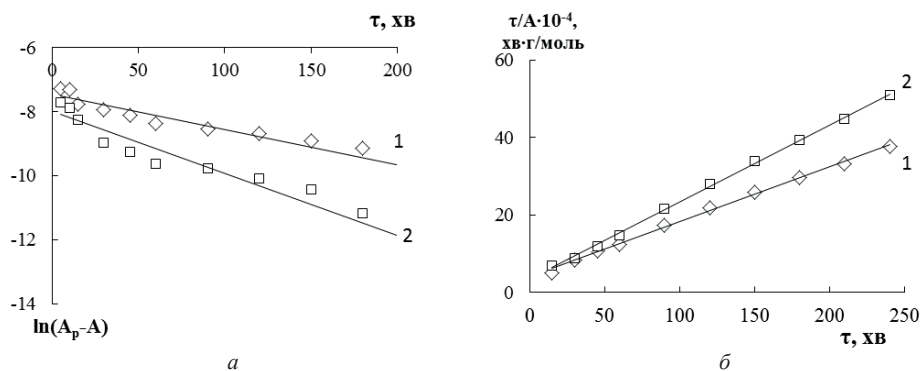


Рис 3. Вплив часу сорбції (τ) на: а – величину $\ln(A_p - A)$ (модель псевдопершого порядку);

б – величину τ/A (модель псевдодругого порядку) для сорбції скандію (1)

та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом.

Значення pH розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрії).

Fig. 3. Influence of sorption time (τ) on: a – value of $\ln(A_{eq} - A)$ (pseudo-first-order model); b – value of τ/A (pseudo-second-order model) for sorption of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent. The solutions pH is equal to 8.5 (scandium), 10.0 (yttrium).

Результати розрахунків за кінетичними моделями наведено у табл. 2. Аналіз одержаних результатів дозволяє однозначно стверджувати, що процес сорбції скандію та ітрію підпорядковується моделі псевдодругого порядку. Вочевидь, це свідчить про те, що сорбат взаємодіє з двома функціональними групами сорбенту [26].

Таблиця 2

Кінетичні параметри сорбції скандію
та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом (кінетичні моделі)

Table 2

Kinetic parameters of scandium and yttrium sorption
by zirconium-silica nanosorbent (kinetic models)

Кінетичний параметр	Скандій	Ітрій
$A_p^{експ.} \cdot 10^4$, моль/г	7,16	4,71
$A_p^{експ.}$, мг/г	26,2	41,9
Моделі псевдопершого порядку		
$A_p^{розр.} \cdot 10^4$, моль/г	5,76	3,36
k_1 , хв ⁻¹	0,011	0,0193
R^2	0,925	0,935
Моделі псевдодругого порядку		
$A_p^{розр.} \cdot 10^4$, моль/г	7,05	5,02
k_2 , г/(моль·хв)	49,98	116,12
R^2	0,997	0,999

У випадку сорбції ітрію спостерігаються значно вищі значення констант швидкості псевдодругого порядку порівняно з сорбцією скандію, що свідчить про визначальний внесок швидкості хімічної реакції у кінетику сорбції ітрію.

Вивчення сорбції сполук скандію та ітрію в рівноважних умовах проводили при встановлених раніше оптимальних значеннях рН розчинів з метою встановлення механізму процесу. Проведені дослідження (рис. 4) показали, що ізотерму сорбції скандію можна віднести до S3-типу за класифікацією Джайлса, а ізотерму сорбції ітрію – до ізотерм L4-типу [27]. S-тип ізотерми сорбції скандію пояснюється [27] більшою силою взаємодії між сорбованими частинками, ніж між сорбатом і сорбентом. Ступінчастий вид ізотерми L4-типу може свідчити як про полімолекулярну адсорбцію гідроксокомплексів ітрію, так і про зміну орієнтації частинок сорбату у поверхневому шарі сорбенту [27].

З метою одержання кількісних характеристик сорбційної взаємодії скандію та ітрію з цирконій-кремнеземним наносорбентом було здійснено моделювання експериментальних ізотерм сорбції деякими відомими моделями ізотерм: Ленгмюра, Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма, Дубініна-Радушкевича [26, 27]. Перевірку відповідності тієї чи іншої моделі характеру експериментальної залежності проводили методом лінеаризації.

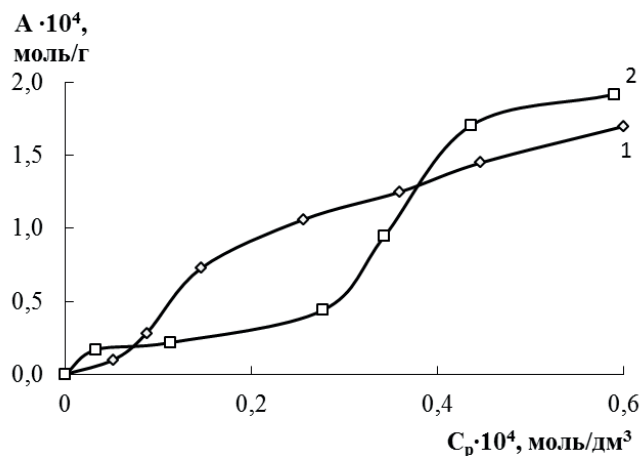


Рис. 4. Ізотерми сорбції сполук скандію (1) та ітрію (2) цирконій-кремнеземним наносорбентом. Значення рН розчинів: 8,5 (скандій), 10,0 (ітрій).

Fig. 4. Sorption isotherms of scandium (1) and yttrium (2) by zirconium-silica nanosorbent. The solutions pH is equal to 8.5 (scandium), 10.0 (yttrium).

У табл. 3 наведено вихідні та лінійні форми використаних моделей ізотерм сорбції.

Таблиця 3

Моделі ізотерм сорбції [26, 27]

Table 3

Sorption isotherms models [26, 27]

Модель ізотерми сорбції	Вихідна форма	Лінійна форма
Ленгмюра	$A = A_{\infty} \frac{\beta \cdot C_p}{1 + \beta \cdot C_p}$	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C_p}$
Фрейндліха	$A = K_F \cdot C_p^{1/n}$	$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p$
Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма	$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(\alpha \cdot \theta) = \frac{C_p}{55,5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{адс.}}{RT}\right)$	$\ln\left(\frac{55,5 \cdot \theta}{(1-\theta) \cdot C_p}\right) = -\frac{\Delta G_{адс.}}{RT} - \alpha \cdot \theta$
Дубініна-Радушкевича	$A = A_{DR} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{E^2}\right)$	$\ln A = \ln A_{DR} - \frac{\varepsilon^2}{E^2}$

де A – питома сорбція (моль/г) при даній рівноважній концентрації сорбату у розчині C_p (моль/дм³); A_{∞} – ємність моношару або гранична сорбція (моль/г); β – кон-

станта сорбційної рівноваги ($\text{дм}^3/\text{моль}$), що не враховує вплив конкурентної сорбції розчинника на процес сорбції; константа β пов'язана з константою сорбційної рівноваги Ленгмюра K_L (K_L враховує конкурентну сорбцію розчинника) рівнянням $K_L = \gamma \cdot \beta \cdot \omega_s / \omega$, γ – число моль розчинника в 1 кг, для водних розчинів $\gamma = 55,5$ моль/кг; ω_s , ω – площа, яку займає на поверхні сорбенту молекула води і частинка (молекула, йон) сорбату, відповідно (оскільки в літературі немає даних щодо розмірів гідроксокомплексів скандію та ітрію, при розрахунках припускали, що $\omega_s = \omega$); K_F та $1/n$ – константи моделі Фрейндліха; $\theta = A/A_\infty$ – ступінь заповнення моношару; $\Delta G_{\text{адс}}$ – зміна вільної енергії сорбції (Дж/моль); α – коефіцієнт, що враховує взаємодію сорбат-сорбат в сорбційному шарі; E – характеристична енергія сорбції (Дж/моль); $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_p)$ – сорбційний потенціал; A_{DR} – гранична сорбція Дубініна-Радушкевича (моль/г).

Значення величини $\Delta G_{\text{адс}}$ пов'язане з константами сорбційної рівноваги (K) Ленгмюра (K_L) і Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма (K_{FFG}) рівнянням:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln K, \quad (9)$$

де K – константа сорбційної рівноваги Ленгмюра або Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, К.

Проведені розрахунки показали (табл. 4), що модель Ленгмюра не описує експериментальну ізотеру сорбції скандію, що цілком логічно, враховуючи S-тип цієї ізотерми. В той же час, модель Ленгмюра описує ізотеру сорбції ітрію (L-типу), а моделі Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма і Дубініна-Радушкевича описують ізотерми сорбції обох досліджених металів, причому на більш протяжних ділянках ізоTERM, ніж модель Ленгмюра. Крім того, при використанні моделі Ленгмюра спостерігається найнижчий коефіцієнт лінійної кореляції прямої. Експериментальні ізоТЕРМИ сорбції скандію та ітрію описуються моделлю Дубініна-Радушкевича в усьому інтервалі рівноважних концентрацій сорбату з високими коефіцієнтами лінійної кореляції. Вочевидь, це пояснюється тим, що дана модель є більш загальною за моделі Ленгмюра і Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма, оскільки не бере до уваги умови однорідності поверхні сорбенту, мономолекулярності сорбції і сталості сорбційного потенціалу.

Розраховано константи моделей ізоTERM сорбції та зміну вільної енергії системи ($\Delta G_{\text{адс}}$) в процесі сорбції (табл. 4).

Розраховані чисельні значення констант K_L , K_F і K_{FFG} вказують на значну спорідненість сполук скандію та ітрію до даного сорбенту, високі від'ємні значення $\Delta G_{\text{адс}}$ – на самочинний характер процесу та змішаний характер сорбції з переважанням хемосорбції, значення характеристичної енергії сорбції E в моделі Дубініна-Радушкевича, більші за 8 кДж/моль – на значний внесок іонного обміну в механізм сорбції. Від'ємні значення коефіцієнта α в моделі Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма свідчать про відштовхування йонів сорбату у сорбційному шарі.

Результати моделювання ізоTERM сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом не протирічать запропонованому вище механізму сорбції і підтверджують його.

Таблиця 4

Результати моделювання ізотерм сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним наносорбентом

Table 4

Modeling results of scandium and yttrium sorption isotherms by zirconium-silica nanosorbent

Параметри моделі	Скандій	Ітрій
Модель Ленгмюра		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	Не описує	0,033-0,276
$A_{\infty} \cdot 10^4$, моль/г		0,38
$\beta \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль		2,30
$K_L \cdot 10^{-5}$		12,78
$\Delta G_{адс.}$, кДж/моль		-34,25
R^2		0,877
Модель Фрейндліха		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,436
$1/n$	1,13	1,43
K_F , моль/г	10,37	233,93
R^2	0,926	0,883
Модель Фрумкіна-Фаулера-Гуггенгейма		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,447	0,113-0,436
α	-2,67	- 3,79
$\Delta G_{адс.}$, кДж/моль	-32,82	-30,77
$K_{FFG} \cdot 10^{-5}$	7,10	3,06
R^2	0,959	0,963
Модель Дубініна-Радушкевича		
$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,052-0,598	0,113-0,633
A_{DR} , моль/г	0,026	0,084
E , кДж/моль	10,79	9,58
R^2	0,940	0,909

ΔC_p – область рівноважних концентрацій сорбату, в якій спостерігається лінійна залежність із зазначеним коефіцієнтом лінійної кореляції R^2 .

ВИСНОВКИ

Встановлено фізико-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук скандію та ітрію з розбавлених водних розчинів цирконій-кремнеземним наносорбентом (питома поверхня 900-1000 м²/г, радіус пор 3,5-7,6 нм, вміст ZrO₂ 29%). Показано, що досліджуваний сорбент ефективно (> 99%) вилучає скандій та ітрій за оптимальних умов проведення процесу: рН 8 – 10 (Sc) і 9 – 10,5 (Y); витрата сорбенту 0,4 г/дм³; час сорбції 240 хв (Sc) та 210 хв (Y).

Моделювання кінетики сорбції скандію та ітрію моделями зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда показало, що сорбція перебігає у змішаної дифузійному режимі. Розраховано значення констант швидкості сорбції (0,033 хв⁻¹ Y, 0,018 хв⁻¹ Sc), констант зовнішнього масоперенесення (4,74·10⁻⁸ м/хв Sc, 8,51·10⁻⁸ м/хв Y) і констант швидкості внутрішньої дифузії (0,0099 хв⁻¹ Sc, 0,0093 хв⁻¹ Y). Встановлено, що кінетика сорбції підпорядковується моделі псевдодругого порядку.

Показано, що ізотерми сорбції обох досліджених металів описуються моделями Фрейндліха, Фрумкіна-Фаулера-Гуттенгейма і Дубініна-Радускевича. Розраховано константи моделей ізотерм сорбції, характеристичну енергію сорбції (10,79 кДж/моль Sc, 9,58 кДж/моль Y), ΔG^0 сорбції (-32,82 кДж/моль Sc, -30,77 кДж/моль Y). Результати розрахунків вказують на значну спорідненість сполук скандію та ітрію до даного сорбенту, самочинний характер процесу та змішаний характер сорбції з переважанням хемосорбції, значний внесок іонного обміну в механізм сорбції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михайлов В.А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография. – К.: ИПЦ “Київський університет”, 2010. – 223 с.
2. Mosai A.K., Tutu H. Simultaneous sorption of rare earth elements (including scandium and yttrium) from aqueous solutions using zeolite clinoptilolite: A column and speciation study // *Miner. Eng.* – 2021. – Vol. 161. – An. 106740. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106740>
3. Syrvatka V., Rabets A., Gromyko O., Luzhetskyy A., Fedorenko V. Scandium–microorganism interactions in new biotechnologies // *Trends Biotechnol.* – 2022. – Vol. 40, N 9. – P. 1088 – 1101. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2022.02.006>
4. Mukhachov A.P., Kharitonova E.A., Skipochka D.G. Scandium and its alloys with aluminum // *Problems of atomic science and technology (PAST)*. – 2016. – N 1(101). – P. 45-50.
5. Yuksekdag A., Kose-Mutlu B., Siddiqui A.F., Wiesner M.R., Koyuncu I. A holistic approach for the recovery of rare earth elements and scandium from secondary sources under a circular economy framework – A review // *Chemosphere*. – 2022. – Vol. 293. – An. 133620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133620>
6. Dai X., Hong Nhung N.T., Hamza M.F., Guo Y., Chen L., He C., Ning S., Wei Y., Dodbiba G., Fujita T. Selective adsorption and recovery of scandium from red mud leachate by using phosphoric acid pre-treated pitaya peel biochar // *Separ. Pur. Technol.* – 2022. – Vol. 292, N 16. – An. 12104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121043>
7. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2013. – 644 с.
8. Dubey S.S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nanomagemite // *J. Env. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, N 4. – P. 4719-4730. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.006>
9. Thapa R., Nissinen T., Turhanen P., Määttä J., Vepsäläinen J., Lehto V.-P., Riihonen J. Bisphosphonate modified mesoporous silicon for scandium adsorption // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – Vol. 296. – An. 109980 <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109980>

10. Yu Q., Ning S., Zhang W., Wang X., We Y. Recovery of scandium from sulfuric acid solution with a macro porous TRPO/SiO₂-P adsorbent // Hydrometall. – 2018. – Vol. 181. – P. 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.025>
11. Iftekhhar S., Srivastava V., Sillanpää M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite // Chem. Eng. J. – 2017. – Vol. 320. – P. 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.051>
12. Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Aung W. M., Ali I. Kinetics of the adsorption of scandium and cerium ions in sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 253. – P. 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.063>
13. Vasylyeva H., Mironyuk I., Mykytyn I., Savka K. Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide // Appl. Radiat. Isot. – 2021. – Vol. 168. – An. 109473. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>
14. Pegier M., Drózd P., Pomarański P., Pyrzyńska K. Magnetic hybrid nanoparticles modified with morin for the removal of Sc(III) from aqueous solutions // Microchem. J. – 2021. – Vol. 170. – An. 106683. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106683>
15. Han X., Wang L., Wang Y., Yang J., Wan X., Liang T., Song H., Elbana T. A., Rinklebe J. Mechanisms and influencing factors of yttrium sorption on paddy soil: Experiments and modeling // Chemosphere. – 2022. – Vol. 307, Part 1. – An. 135688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135688>
16. Xiao Y., Huang L., Long Z., Feng Z., Wang L. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance // J. Rare Earths. – 2016. – Vol. 34, N 5. – P. 543-548. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60060-1)
17. Peng C., Zhong Y., Wang G., Min F., Qin L. Atomic-level insights into the adsorption of rare earth Y(OH)_{3-n}^{nt} (n = 1–3) ions on kaolinite surface // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 469. – P. 357-367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.022>
18. Hamza M.F., Salih K.A.M., Abdel-Rahman A.A.-H., Zayed Y.E., Wei Y., Liang J., Guibal E. Sulfonic-functionalized algal/PEI beads for scandium, cerium and holmium sorption from aqueous solutions (synthetic and industrial samples) // Chem. Eng. J. – 2021. – Vol. 403. – An. 126399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126399>
19. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Vol. 85, N 6. – P. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
20. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. NY: John Wiley & Sons, 1976. – 489 с.
21. Liu Z., Li H. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review // Hydrometall. – 2015. – Vol. 155. – P. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>
22. Шварценбах Р., Флашка Р. Комплексонометрическое титрование. Пер. с нем. – М.: Химия, 1970. – 360 с
23. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
24. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения скандия: ГОСТ 11739.25-90.– 105 с. – (Межгосударственный стандарт).
25. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
26. Солдаткина Л.М. Адсорбенти та адсорбційні процеси в розв'язанні проблеми охорони навколишнього середовища: методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів 4 курсу д/в хім. ф-ту. – Одеса: ОНУ, 2012. – 40 с.
27. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Пер. с англ. – М. Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 24.07.2023

O. V. Perlova ¹, A. O. Ovcharenko ¹, A. O. Shyrykalova ²

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

² Odesa National Medical University, Faculty of Medicine, Department of Clinical Chemistry and Laboratory Diagnostics, 2, Valikhovsky Lane, Odesa, Ukraine, 65000, e-mail: shyrykalovaa@ukr.net

SORPTION OF SCANDIUM AND YTTRIUM COMPOUNDS BY ZIRCONIA-SILICA NANOSORBENT

Physical and chemical regularities of sorption extraction of scandium and yttrium compounds from $(0.1-2.5) \cdot 10^{-4}$ M aqueous solutions by zirconium-silica nanosorbent with specific surface area of 900-1000 m²/g, pore radius of 3.5-7, 6 nm and with a ZrO₂ content of 29% have been established. It is shown that the studied sorbent efficiently (>99%) removes scandium and yttrium at pH 8 – 10 (Sc) and pH 9 – 10.5 (Y) and at sorbent consumption of 0.4 g/dm³. The time to reach sorption equilibrium is 240 min (Sc) and 210 min (Y). Modeling of scandium and yttrium sorption kinetics by Boyd's external diffusion and internal diffusion models shows that sorption takes place in a mixed diffusion mode. The values of sorption rate constants (0.018 min⁻¹ Sc, 0.033 min⁻¹ Y), external mass transfer constants ($4.74 \cdot 10^{-8}$ m/min Sc, $8.51 \cdot 10^{-8}$ m/min Y) and internal diffusion rate constants (0.0099 min⁻¹ Sc, 0.0093 min⁻¹ Y) have been calculated. It is established that the kinetics of sorption follows the pseudo-second-order model. It is shown that the sorption isotherms of both investigated metals are described by Freundlich, Frumkin-Fowler-Guggenheim and Dubinin-Radushkevich models. The constants of sorption isotherm models, characteristic energy of sorption (10.79 kJ/mol Sc, 9.58 kJ/mol Y), ΔG^0 of sorption (-32.82 kJ/mol Sc, -30.77 kJ/mol Y) are calculated. The results of calculations indicate a significant affinity of scandium and yttrium compounds for this sorbent, spontaneous nature of the process and mixed nature of sorption with a predominance of chemisorption, a significant contribution of ion exchange to the sorption mechanism.

Keywords: sorption; nanosorbent; scandium; yttrium; sorption kinetics; sorption isotherms; sorption modeling.

REFERENCES

1. Mikhailov V.A. *Redkozemelnie rudi mira: Geologiya, resursi, ekonomika: monografiya*, IPTs "Kievskii universitet", Kyiv, 2010, 223 p. (in Russian)
2. Mosai A.K., Tutu H. *Simultaneous sorption of rare earth elements (including scandium and yttrium) from aqueous solutions using zeolite clinoptilolite: A column and speciation study*. Miner. Eng., 2021, vol. 161, 106740. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106740>
3. Syrvatka V., Rabets A., Gromyko O., Luzhetskyy A., Fedorenko V. *Scandium-microorganism interactions in new biotechnologies*. Trends Biotechnol., 2022, vol. 40, no 9, pp. 1088 – 1101. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2022.02.006>
4. Mukhachov A.P., Kharitonova E.A., Skipochka D.G. *Scandium and its alloys with aluminum*. Problems of atomic science and technology (PAST), 2016, no 1(101), pp. 45-50.
5. Yuksekdag A., Kose-Mutlu B., Siddiqui A.F., Wiesner M.R., Koyuncu I. *A holistic approach for the recovery of rare earth elements and scandium from secondary sources under a circular economy framework - A review*. Chemosphere, 2022, vol. 293, 133620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133620>
6. Dai X., Hong N.T., Hamza M.F., Guo Y., Chen L., He C., Ning S., Wei Y., Dodbiba G., Fujita T. *Selective adsorption and recovery of scandium from red mud leachate by using phosphoric acid pre-treated pitaya peel biochar*. Separ. Pur. Technol., 2022, vol. 292, no 16, 12104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121043>

7. *Mala girnicha yentsiklopediya: u 3 t. za red. V. S. Biletskogo. Skhidnii vidavnichii dim, Donetsk, 2013, 644 p. (in Ukrainian)*
8. Dubey S.S., Grandhi S. *Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite*. J. Env. Chem. Eng., 2016, vol. 4, no 4, pp. 4719-4730. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.006>.
9. Thapa R., Nissinen T., Turhanen P., Määttä J., Vepsäläinen J., Lehto V.-P., Riikonen J. *Bisphosphonate modified mesoporous silicon for scandium adsorption*. Microporous Mesoporous Mater., 2020, vol. 296, 109980 <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109980>
10. Yu Q., Ning S., Zhang W., Wang X., We Y. *Recovery of scandium from sulfuric acid solution with a macro porous TRPO/SiO₂-P adsorbent*. Hydrometall., 2018, vol. 181, pp. 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.025>
11. Iftekhar S., Srivastava V., Sillanpää M. *Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite*. Chem. Eng. J., 2017, vol. 320, pp. 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.051>
12. Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Aung W. M., Ali I. *Kinetics of the adsorption of scandium and cerium ions in sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon*. J. Mol. Liq., 2018, vol. 253, pp. 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.063>
13. Vasylyeva H., Mironyuk I., Mykityn I., Savka K. *Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide*. Appl. Radiat. Isot., 2021, vol. 168, 109473. <https://doi.org/10.1016/j.apradi-so.2020.109473>
14. Pęgier M., Drózd P., Pomarański P., Pyrżyńska K. *Magnetic hybrid nanoparticles modified with morin for the removal of Sc(III) from aqueous solutions*. Microchem. J., 2021, vol. 170, 106683. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106683>
15. Han X., Wang L., Wang Y., Yang J., Wan X., Liang T., Song H., Elbana T. A., Rinklebe J. *Mechanisms and influencing factors of yttrium sorption on paddy soil: Experiments and modeling*. Chemosphere, 2022, vol. 307, Part 1, 135688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135688>
16. Xiao Y., Huang L., Long Z., Feng Z., Wang L. *Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance*. J. Rare Earths, 2016, vol. 34, N 5, pp. 543-548. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60060-1)
17. Peng C., Zhong Y., Wang G., Min F., Qin L. *Atomic-level insights into the adsorption of rare earth Y(OH)₃ⁿ⁺ (n = 1-3) ions on kaolinite surface*. Appl. Surf. Sci., 2019, vol. 469, pp. 357-367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.022>
18. Hamza M.F., Salih K. A.M., Abdel-Rahman A.A.-H., Zayed Y.E., Wei Y., Liang J., Guibal E. *Sulfonic-functionalized algal/PEI beads for scandium, cerium and holmium sorption from aqueous solutions (synthetic and industrial samples)*. Chem. Eng. J., 2021, vol. 403, an 126399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126399>
19. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. *Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 6, pp. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
20. Baes C.F., Mesmer R.E. *The hydrolysis of cations*. John Wiley & Sons, New York, 1976, 489 p.
21. Liu Z., Li H. *Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review*. Hydrometall., 2015, vol. 155, pp. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>
22. Shvartsenbakh R., Flashka R. *Kompleksonometrichnoe titrovaniye*. Per. s nem. Khimiya, Moscow, 1970, 360 p. (in Russian)
23. Busev A.I., Tiptsova V.G., Ivanov V.M. *Rukovodstvo po analiticheskoi khimii redkikh elementov*. Khimiya, Moscow, 1978. 432 p. (in Russian)
24. GOST 11739.25-90. *Splavi alyuminievie liteinie i deformiruemie*. Metodi opredeleniya skandiya, 105 p. (in Russian)
25. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya Ye.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennikh rastvorakh*. Atomizdat, Moscow, 1979. 192 p. (in Russian)
26. Soldatkina L.M. *Adsorbenty ta adsorbtsiini protsesy v rozv'iazanni problemy okhorony navkolyshnoho seredovyshcha: metodychni vkazivky do laboratornoho praktykumu dla studentiv 4 kursu d/v khim. f-tu. ONU, Odesa, 2012. 40 p. (in Ukrainian)*
27. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdikh tel*. pod red. G. Parfita, K. Rochester. Per. s angl. Mir, Moscow, 1986. 488 p. (in Russian)

УДК 535.37 546.661 546.655

О.І. Теслюк, Н.О. Чівірева, В.Ф. Зінченко, П.Г. Дога

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних та неорганічних матеріалів, вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080, м. Одеса, Україна, e-mail: oigg.teslyuk@gmail.com

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЄВРОПІУ І ЦЕРІУ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ У РОЗЧИНАХ – РОЗТОПАХ ЕКВІМОЛЯРНОЇ СУМІШІ NaCl-KCl

Близкість хімічних властивостей Церію та Європію робить спільне визначення цих елементів при сумісній присутності складною аналітичною задачею. Ці елементи відносяться до лантанідів змінної валентності, прояв ступеня окиснення яких залежить від аніонного оточення. Для визначення факторів які впливають на люмінесцентні характеристики лантанід-вмісних функціональних матеріалів на основі фторидів Eu(III) та Ce(III) у присутності хлоридів лужних металів необхідна аналітична оцінка вмісту Церію та Європію при сумісній присутності. В роботі запропоновано методику люмінесцентного визначення Європію та Церію в матеріалі $[EuF_3-CeF_3(1:1)]-[NaCl-KCl]$ (2:8). Результати дослідження є важливими для розробки підходів синтезу люмінофорів на основі системи $NaCl-KCl-EuF_3-CeF_3$ та споріднених сполук для детекторів ультрафіолетового сонячного випромінювання.

Ключові слова: Церій, Європій, люмінесценція, розчин-розплав, функціональні матеріали.

Сольові розплави на основі композицій галогенідів лужних металів є перспективними середовищами у високотемпературних процесах синтезу, вирощуванні монокристалів, отриманні високодисперсних систем та інших функціональних матеріалів [1]. Однією з найбільш використовуваних систем сольових розчинів-розплавів, що застосовуються як середовища для проведення хімічних реакцій та синтезу матеріалів (у тому числі нанодисперсних) є система NaCl-KCl [1–7]. Доступність її компонентів, низька гігроскопічність та незначна здатністю до гідролізу, що зумовлює низький вміст у ній оксигенвмісних домішок, зумовлює широке застосування цієї системи. Характерним для систем на основі NaCl-KCl є поєднання високої здатності до обмінних реакцій, властивої для NaCl, зі значною здатністю до комплексоутворення, характерною для KCl. Це має призводити до певної розчинності різних сполук (оксиди, фториди, карбонати, халькогеніди металів тощо) у розплавах еквімолярної системи зазначеного вище складу [4–7]. Розчинність фторидів елементів лантанідного ряду у сольовому розплаві розглянуто у роботах [8,9]. Церій та Європій відносяться до лантанідів змінної валентності, оскільки окрім ступеня окиснення +3, вони у своїх сполуках, зокрема, фторидах за певних умов виявляють також ступені окиснення +4 та +2, відповідно. Прояв того чи іншого ступеня окиснення залежить від аніонного оточення [10].

Продукт взаємодії EuF_3 з NaCl-KCl детально вивчено різноманітними методами та встановлено, що у процесі розчинення відбувається часткове відновлення

Eu^{3+} до Eu^{2+} [11]. З метою пошуку оптимального складу матеріалів для створення детекторів ультрафіолетового сонячного випромінювання було вивчено ряд систем $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$, у яких Церій та Європій можуть знаходитися у різних ступенях окиснення (+3, +4 та +3, +2 відповідно).

Методами рентгенофазового аналізу (РФА) та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) раніше було виявлено окисно-відновну взаємодію у системі $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ з утворенням складних фаз на основі EuF_2 [12, 13]. Вплив Церію на розчинність $\text{EuF}_3(\text{EuF}_2)$ у NaCl-KCl , а також сама розчинність $\text{CeF}_3(\text{CeF}_4)$ у розчині –розплаві не вивчалися. Оптимізація умов термообробки та синтезу систем $\text{NaCl-KCl-EuF}_3\text{-CeF}_3$ надасть можливість забезпечити високі спектроскопічні характеристики та стабільність у часі розроблених матеріалів для детекторів сонячного ультрафіолетового випромінювання, тому вивчення вмісту Церію та Європію в розплаві, щі використовується, є важливим завданням.

Йонам лантанідів притаманні вузькі характеристичні смуги випромінювання у різних частинах спектру, що дозволяє у деяких випадках визначати лантаніди при спільній присутності. Близькість хімічних властивостей Церію та Європію робить спільне визначення цих елементів при сумісній присутності складною аналітичною задачею. Метою цієї роботи була розробка методик люмінесцентного визначення Європію та Церію в матеріалі $[\text{EuF}_3\text{-CeF}_3(1:1)]\text{-}[\text{NaCl-KCl}](2:8)$, та оцінка розчинності фторидів цих лантанідів у еквімолярному розчині-розплаві NaCl-KCl .

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразок, що вивчався, синтезували з механічної суміші EuF_3 та CeF_3 із молярним співвідношенням компонентів 1:1. Масове співвідношення шихти та розплаву NaCl-KCl становило 2:8. Синтез проводили за методикою [13, 14] в інертній атмосфері (He) при 750°C протягом 2 годин. Аналізували верхню напівпрозору частину зразку (саме застиглий розчин-розплав). Додавання у матеріал CeF_3 проводили з метою стабілізації у ньому Європію у ступені окиснення +2, який з'являється завдяки окисно-відновній взаємодії між EuF_3 та CeF_3 .

Виявлення компонентів у твердій фазі проводили методом твердофазної люмінесценції (ТФЛ) на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3–22 «Horiba Jobine Yvon» (Франція). Спектри люмінесценції розчинів реєстрували за допомогою спектрофлуориметрів: ІСП-51 із ртутно-кварцовою лампою СВД-120А та Fluorolog FL3–22 «Horiba Jobine Yvon» (Франція) з ксеноновою лампою 450 W в області 300–650 нм.

Приготування розчину для аналізу

Наважку проби масою 100 мг вміщували у термостійкий стакан, додавали 20 мл концентрованої нітратної кислоти та 20 мл дистильованої води. Нагрівали пробу до розчинення твердої частини та утворення вологих солей. Потім додавали 10 мл дистильованої води, переносили розчин у мірну колбу, доводили об'єм до мітки і отримували розчин для аналізу.

Кількісний вміст Європію (Церію) в аналізованому розчині розраховували за формулою методу добавок.

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}^0 \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_x} \cdot \frac{I_x}{I_{x+\text{ст}} - I_x},$$

I_x – інтенсивність люмінесценції аналізованої проби, в.о.;
 $I_{x+ст}$ – інтенсивність люмінесценції аналізованої проби з добавкою, в.о.;
 $C_{ст}^0$ – вихідна концентрація стандартного розчину, г/мл;
 $V_{ст}$ – об'єм стандартного розчину, доданий до проби, мл;
 V_x – об'єм проби, мл.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що у спектрах власної твердофазної люмінесценції зразка, що вивчався, спостерігається наявність характерних смуг, які свідчать про існування значної кількості Eu(II) ($\lambda_{\text{випр}}=431$ нм), Eu(III) (низка смуг у діапазоні 550–750 нм), а також невеликої кількості Ce(III) ($\lambda_{\text{випр}}=433$ нм). Тому було обрано спосіб розчинення зразка, який дозволяє визначати загальну кількість Європію (який власно відповідає за детектування УФ – сонячного випромінювання) у вигляді Eu(III).

Інтенсивність власної люмінесценції Ln при збудженні у смугах поглинання, що відповідають $f-f$ переходам, є невеликою внаслідок низьких значень молярних коефіцієнтів поглинання ($\epsilon = 1-10$). У зв'язку з цим для визначення йонів Європію у зразку $\text{EuF}_3 \cdot \text{CeF}_3$ (1:1) – NaCl-KCl (2:8) (верхня частина), застосовано сенсibiliзацію люмінесценції Ln в комплексних сполуках з органічними лігандами. Цей метод базується на ефективному переносі енергії збудження від органічної молекули, яка поглинає випромінювання, до йону лантаниду в комплексній сполуці з наступним збудженням характеристичної $f-f$ люмінесценції. У якості органічного ліганду використали 1-етил-1,4-дигідро-7-метил-4-оксо-1,8-нафтиридин-3-карбонову кислоту (налідіксову кислоту), яка утворює комплексну сполуку з йоном Eu^{3+} і має інтенсивну люмінесценцію [15].

Визначення Eu(III) у розчині досліджуваного зразку

Спектри люмінесценції йонів Eu(III) реєстрували в області 560–650 нм з $\lambda_{\text{макс.}} = 580$ нм, 590 нм та 612 нм (переходи $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ і $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, відповідно). Найбільш інтенсивною є смуга 612 нм, відповідна електро-дипольному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, надчуттєвого (СПП) до впливу поля ліганду.

На рис.1. наведені спектри збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) досліджуваного зразку.

Спектр збудження люмінесценції розчину досліджуваного зразку характеризується наявністю смуги в діапазоні 360–420 нм з максимумом при 351 нм. При збудженні світлом з $\lambda=351$ нм в спектрі люмінесценції спостерігаються смуги, що відповідають переходам з випромінювального рівня 5D_0 на підрівні основного рівня 7F_0 (580 нм), 7F_1 (590 нм) та 7F_2 (612 нм) йона Європія. Висока інтенсивність магнітно-дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ може свідчити на сильне спотворення найближчого оточення йона Європія. Зміна співвідношення штарковських компонент йона свідчить про зміну симетрії комплексу, можливо за рахунок присутності церія.

Для збільшення інтенсивності аналітичного сигналу та квантового виходу люмінесценції визначення Eu(III) у досліджуваному зразку проводили з застосуванням сенсibiliзованої люмінесценції у вигляді комплексної сполуки лантаніда з налідіксовою кислотою, що виступає у якості органічного ліганда.

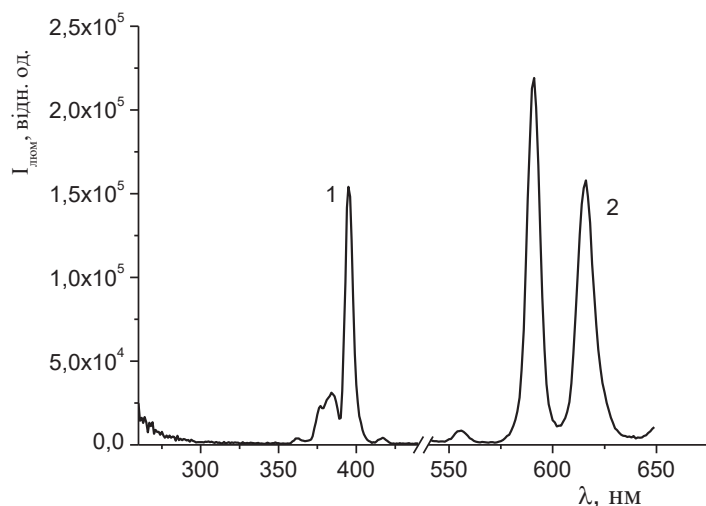


Рис. 1. Спектр збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) досліджуваного зразку;
($\lambda_{\text{зб}}=395$ нм, $\lambda_{\text{випр}}=616$ нм, щілина 4,0–4,0).

Fig. 1. Luminescence excitation (1) and emission (2) spectra of the studied sample;
($\lambda_{\text{ex}}=395$ nm, $\lambda_{\text{em}}=616$ nm, slit 4.0–4.0).

Визначення Eu(III) методом сенсibilізованої люмінесценції

Для проведення аналізу досліджуваного зразку методом сенсibilізованої люмінесценції чинили так: в мірну пробірку поміщали 0,5 мл досліджуваного розчину, додавали 1 мл налідіксової кислоти (0,01M) та 0,2 мл уротропіну 40%-ного для отримання оптимального значення рН (6,4). Дистильованою водою доводили об'єм до 10 мл. Розчин перемішували та виміряли інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{люм}}$).

Спектр збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) Eu(III) в комплексі з налідіксовою кислотою наведені на рис.2. Спектр збудження люмінесценції характеризується наявністю смуги в діапазоні 330–400 нм з максимумом при 351 нм. При збудженні світлом з $\lambda=351$ нм в спектрі люмінесценції спостерігаються смуги, характерні для йона Європія, що відповідають переходам з випромінювального рівня 5D_0 на підрівні основного рівня 7F_0 , 7F_1 та 7F_2 .

При утворенні комплексу Eu(III) з налідіксовою кислотою спостерігається стандартне співвідношення штарківських компонент Європію, що свідчить про зміну симетрії комплексу лантаніду в порівнянні з розчином досліджуваного зразку при відсутності органічного ліганда. Слід також зазначити зміну інтенсивності магнітнодипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, що є результатом ротації найближчого оточення йона Європія.

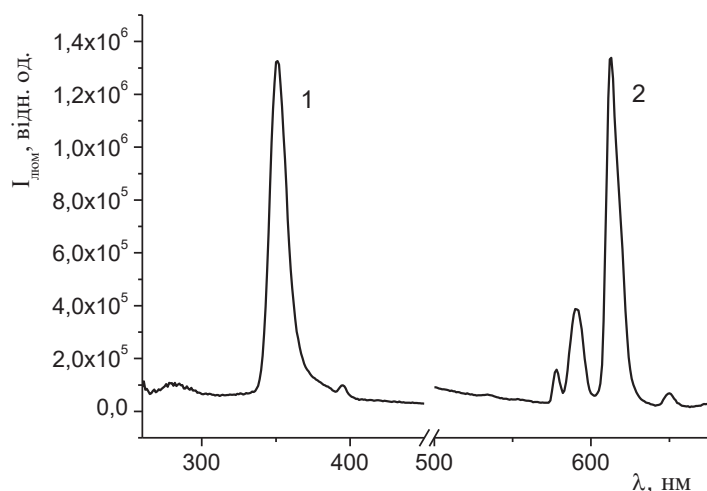


Рис. 2 Спектр збудження люмінесценції (1) та спектр люмінесценції (2) Eu(III) в комплексі з налідіксовою кислотою у досліджуваному зразку; ($\lambda_{\text{зб}}=351$ нм, $\lambda_{\text{випр}}=612$ нм, щілина 4,0–4,0);

Fig. 2. Luminescence excitation (1) and emission (2) spectra of Eu(III) complex with with nalidixic acid in the studied sample; ($\lambda_{\text{ex}}=395$ nm, $\lambda_{\text{em}}=616$ nm, slit 4.0–4.0).

Кількісне визначення Eu(III) методом добавок

Хід аналізу.

У три пробірки вміщують по 0,5 мл розчину для аналізу, по 1 мл розчину налідіксової кислоти (0,01 М), 0,2 мл 40%-го розчину уротропіну та по 0,1 і 0,5 мл стандартного розчину Європію хлориду (1×10^{-3} М). Додають дистильованої води да мітки (10 мл), розчини перемішують та виміряють $I_{\text{лосм}}$.

За результатами визначення в пробі міститься $(4,89\text{--}5,05) \times 10^{-5}$ г/мл Eu(III) . Точність та достовірність визначення перевірена шляхом статистичної обробки результатів визначення. За $n = 5$, $P = 0.95$ величина відносного стандартного відхилення становить 7,0–9,1%.

У перерахунку на відсотки (маса наважки зразка, що аналізували, становить 100 мг, а загальний об'єм проби становить 50 мл) вміст Eu(III) становить 2,44–2,53% мас., що добре узгоджується із даними, які були одержані раніше при вивченні розчинності однокомпонентної системи $\text{EuF}_3\text{--NaCl--KCl}$ (1:9) (верхня частина) [11]. Отримані дані свідчать про те, що розчинність систем, які містять Eu(II) , є майже однаковою.

Таким чином, наявність Ce(III) не позначається суттєво на процесі розчинення Eu(III) у розплаві NaCl--KCl .

Визначення Ce(III)

При збудженні короткохвильовим УФ-світлом в області смуг поглинання солі Церію (III) проявляють люмінесценцію. Спектри люмінесценції Ce(III) в розчинах солей складаються з широких смуг в УФ-області спектра що викликаються

переходами з 5d- на 4f-оболонку. Смуги мають максимум при 351 нм та плече при 365 нм. Йон Ce(III) проявляє інтенсивну власну люмінесценцію. Квантовий вихід люмінесценції солей церію в межах похибки експерименту практично дорівнює одиниці [16]. Тому для визначення йонів Ce(III) в досліджуваному зразку був застосований прямий люмінесцентний метод. Заважаючий вплив інших лантанідів виключений медом добавок. На рис. 3 наведений спектр збудження досліджуваного розчину (1) та стандартного розчину Ce(III) (2).

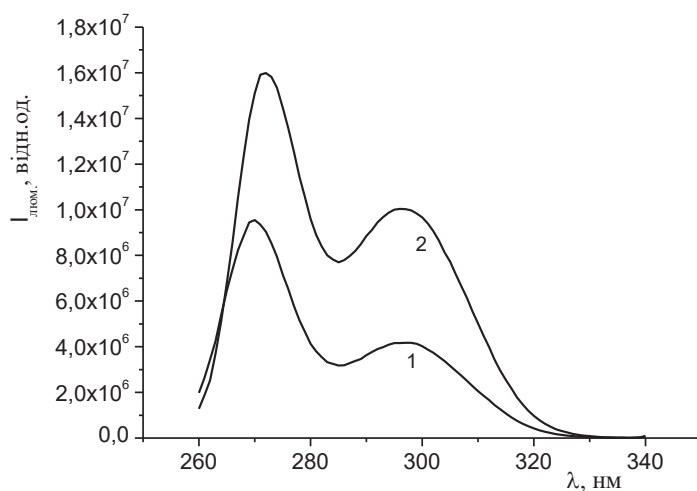


Рис. 3. Спектр збудження люмінесценції досліджуваного розчину (1) та стандартного розчину (2) Ce(III). Щілина 4,0–4,0; ($\lambda_{\text{випр}} = 348$ нм, $C_{\text{стандарту}} = 1,4 \times 10^{-4}$ M);

Fig.3. Luminescence excitation spectra of the studied solution (1) and the standard solution (2) of Ce(III). Slit 4.0–4.0 ($\lambda_{\text{em}} = 348$ нм, $C_{\text{standard}} = 1,4 \times 10^{-4}$ M);

Спектри збудження розчинів характеризуються наявністю широкої смуги в області 260–320 нм з максимумом при $\lambda = 270$ нм та 297 нм. На спектральній кривій, обумовленій 4f-5d-електронними переходами в йоні Ce^{3+} , спостерігається мінімум в області 285 нм. Слід зазначити ідентичність характеру спектрів стандартного та досліджуваного розчинів.

Спектр люмінесценції досліджуваного розчину характеризується наявністю широкої смуги в УФ-області спектра, що визначена 5d→4f переходами з максимум при 351 нм, положення якого (згідно з попередніми дослідженнями) не залежить від довжини хвилі збудження і має максимальну інтенсивність при λ_{365} 270–297 нм (рис. 4 (1)). Спектр відповідає характеру спектра люмінесценції Ce(III) в розчинах його солей.

Кількісне визначення Ce(III) в досліджуваному розчині виконували методом добавок по аналогії аизначення вмісту Eu(III).

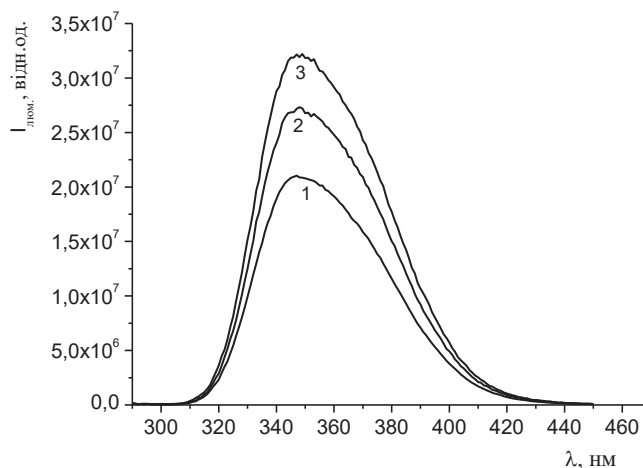


Рис. 4. Спектр люмінесценції Ce(III): 1.-досліджуваній розчин; 2- добавка $2,8 \times 10^{-5}$ моль/л Ce(III); 3-добавка 7×10^{-5} моль/л Ce(III); ($\lambda_{\text{зб}} = 263$ нм. Щілина 4,0–4,0).

Fig.4. The luminescence emission spectra of Ce(III): 1. – studied solution; 2- additive $2,8 \times 10^{-5}$ M/l Ce(III); 3- additive 7×10^{-5} M/l Ce(III); ($\lambda_{\text{ex}} = 348$ нм, Slit 4.0–4.0);

Кількісне визначення Ce(III) методом добавок

Хід аналізу.

У три пробірки вміщують по 0,5 мл розчину для аналізу, по 0,2 мл 40%-го розчину уротропіну та по 0,2 і 0,5 мл стандартного розчину Церію хлориду ($1,4 \times 10^{-4}$ М). Додають дистильованої води до мітки (10 мл), розчини перемішують та вимірюють $I_{\text{люм}}$.

Кількісний вміст Церію в аналізованому розчині розраховували за формулою методу добавок. За результатами визначення в пробі міститься $(2,55\text{--}2,75) \times 10^{-7}$ г/мл Ce(III), що у перерахунку на відсотки (маса наважки зразка, що аналізували, становить 100 мг, а загальний об'єм проби становить 50 мл) становить 0,028–0,032% мас., Точність та достовірність визначення перевірена шляхом статистичної обробки результатів визначення. За $n = 5$, $P = 0.95$ величина відносного стандартного відхилення становить 7,5–9,2%.

Значно нижча розчинність CeF_3 у порівнянні із EuF_3 була передбачена теоретичними розрахунками [8, 9]. Розбіжність розрахункових та експериментальних результатів може бути зумовлена наявністю деякої кількості Ce(IV), що з'являється у процесі взаємодії CeF_3 та EuF_3 . Слід зазначити, що Ce(IV) не має власної люмінесценції, а його вплив на визначення Ce(III) нівелюється методом добавок.

ВИСНОВКИ

Для визначення Eu(III) та Ce(III) при сумісній присутності у зразку $[\text{EuF}_3\text{--CeF}_3(1:1)]\text{--}[\text{NaCl--KCl}](2:8)$, що є перспективним матеріалом для детектування ультрафіолетового сонячного випромінювання, запропоновано люмінесцентний метод. Отримані данні відсоткового вмісту Eu(III) та Ce(III) узгоджуються з ре-

зультатами, які були одержані раніше при вивченні розчинності однокомпонентних систем $\text{EuF}_3(\text{CeF}_3)\text{-NaCl-KCl}$. Результати свідчать про те, що розчинність систем, які містять Eu(II) , є майже однаковою. Таким чином, наявність Ce(III) не позначається суттєво на процесі розчинення Eu(III) .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Беляев И. Н., Лупейко Т. Г., Налбандян В. И., Налбандян В. Б.* Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов. В: Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наукова думка, 1987, Вып. 2. – С. 1–12.
2. *Волков С. В., Малеваный С. М., Панов Э. В.* Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония. // Журн. неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1749–1754.
3. *Kotarneni S., Ravella R., Park M.* Swelling mica-type class: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity // J. Mater. Chem. – Vol. 15. – P. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.
4. *Тарасенко С. О., Зінченко В. Ф., Тимухін Є. В., Жихарева Є. О., Ковалевська І. П.* Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl . // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71–74.
5. *Зінченко В. Ф., Тимухін Є. В., Павлінчук С. А., Нечипоренко А. В., Садковская Л. В.* Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах. // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100–1104.
6. *Зінченко В. Ф., Павлінчук С. А., Мешкова С. Б., Топилова З. М.* Синтез и люминесценция структур EuX (X-S, Se) в солевых системах. // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 35–41.
7. *Зінченко В. Ф., Нечипоренко А. В., Еремін О. Г., Тимухін Є. В., Мешкова С. Б., Стоянова І. В., Дога П. Г., Дышлева Л. Ф.* Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства // Нанотехника. – 2014. – № 3. – С. 48–53.
8. *Зінченко В. Ф., Вольчак Г. В., Єрьомін О. Г., Стоянова І. В., Чівірева Н. О., Кулешов С. В., Дога П. Г.* Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF_3 та EuF_3 у застиглому плаві NaCl-KCl . // Поверхность. – 2019. – № 11(26). – С. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394>.
9. *Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Вольчак Г. В., Стоянова І. В.* Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF_3 (Ln - La-Lu). // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2020. – № 61, Ч. 2. – С. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
10. *Brown D.* Halides of the transition elements. Yalides of lanthanides and actinides. London – New York – Sydney. Willey – Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969. – 273 p.
11. *Стоянова І. В., Зінченко В. Ф., Чівірева Н. О., Дога П. Г., Вольчак Г. В.* Виявлення та визначення форм компонентів у продукті взаємодії фториду Європію(III) з розплавом NaCl-KCl // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 3 (83). – С. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268605)
12. *Zinchenko V., Eryomin O., Efrayushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N.* Crystal structure and optical properties of the systems $\text{LnF}_3\text{-CeF}_3$ (Ln - Sm, Eu, Yb) and $\text{EuF}_3\text{-TbF}_3$. // Moldavan J. Phys. Sci. – 2005. – Vol. 4, N1. – P. 45–48.
13. *Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Стоянова І. В., Вольчак Г. В., Бабенко А. В.* Спектри дифузного відбиття застиглих плавів системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 2 (82). – С. 20–34. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264881](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264881)
14. *Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Кошкіна Л. Ф., Нечипоренко Г. В., Стоянова І. В., Дога П. Г.* Вивчення деградації наноструктур у сольовому плаві $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ спектроскопічними методами. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1 (65). – С. 16–26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124545](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124545).
15. *Теслюк О. І.* Комплекси Eu(III) та Tb(III) з похідними хінолонкарбонової кислоти та застосування їх в аналізі. Дис. канд. хім. наук. – Одеса, 2001. 156 с.
16. *Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия. – 1978, 432 с.

Стаття надійшла до редакції 13.06.2023

O.I. Teslyuk, N.A. Chivireva, V.F. Zinchenko, P.G. Doga

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences
of Ukraine, Lustdorskaya road, 86, Odessa, 65080, Ukraine,
e-mail: oigg.teslyuk@gmail.com

LUMINESCENT DETERMINATION OF EUROPIUM AND CERIUM IN THE JOINT PRESENCE IN SOLUTIONS – MELTS OF EQUIMOLAR MIXTURES NaCl-KCl

Europium and Cerium belong to lanthanides of variable valency and have similar chemical properties. Luminescent method was proposed for the analytical determination of Eu(III) and Ce(III) with the simultaneous presence in the sample of $[\text{EuF}_3\text{--CeF}_3(1:1)]\text{--}[\text{NaCl--KCl}](2:8)$, which is a promising material for detecting UV-solar radiation.

Determination of Eu(III) was carried out by the method of sensitized 4f-4f luminescence in a complex with nalidixic acid at an emission wavelength of 613 nm, $\lambda_{\text{ex}}=351$ nm. During complexation, a standard ratio of Stark components to Europium is observed in the luminescence spectra, in contrast to the spectrum of the sample solution without the reagent. This fact indicates that the formation of complexes not only increases the intensity of Eu(III) luminescence, but also reduces the effect of Cerium present in the solution.

To determine Ce(III), its own luminescence caused by 5d-4f electronic transitions was used at an emission wavelength of 351 nm, $\lambda_{\text{ex}}=263$ nm. The presence of Europium ions in the solution does not affect the nature of the luminescence excitation spectra and Ce(III) luminescence spectra.

For the quantitative determination of these lanthanides, the additive method was used, which allows to level the mutual influence of ions, as well as the influence of Ce(IV) on the determination of Ce(III).

It was found that the content of Eu(III) in the melt is 2.44–2.53% weight, which is in good agreement with the data obtained earlier when studying the $\text{EuF}_3\text{--}[\text{NaCl--KCl}](1:9)$ system. Compared to EuF_3 , the solubility of CeF_3 ((0.028–0.032)% weight) is significantly lower than that predicted by previous thermodynamic calculations.

The obtained data allow us to conclude that the solubility of fluoride systems containing Eu in the NaCl–KCl melt is almost the same, and the presence of Ce(III) does not significantly affect the EuF_3 dissolution process, and therefore does not affect the properties of the systems $[\text{EuF}_3\text{--CeF}_3]\text{--}[\text{NaCl--KCl}]$ as detectors of ultraviolet solar radiation.

Key words: Cerium, Europium, luminescence, melt solution, functional materials.

REFERENCES

1. Belyayev I.N., Lupeyko T.G., Nalbandyan V.I., Nalbandyan V.B. *Solevyie rasplavy v khimii i tekhnologii slozhnykh oksidov.II. Solevyie rasplavy kak sredy dlya sinteza polikristallicheskiy slozhnykh oksidov.V: Ionnyye rasplavy i tverdye elektrolity* [Saline melts in chemistry and technology of complex oxides II. Saline melts as media for synthesis of polycrystalline complex oxides. In: Ionnyye rasplavy s tviordyye elektrolity]. Kiev, Naukova dumka, 1987, no 2, pp. 1–12. (in Russian)
2. Volkov S.V., Malevanyy S.M., Panov E. V. *Sintez v nitratnykh rasplavakh nanodispersnykh poroshkov slozhnykh oksidov titana i tsirkoniya*. [Synthesis of nanosized powders of Titanium and Zirconium mixed oxides from nitrate melts]. Zhurnal neorganicheskoy khimii, 2002, vol. 47, no 11, pp. 1749–1754 (in Russian).
3. Komarneni S., Ravella R., Park M. *Swelling mica-type class: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity*. J. Mater. Chem, 2005, vol. 15, pp. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.

4. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin YE.V., Zhykharyeva YE.O., Kovalevs'ka I.P. *Vzayemodiya ta rozchynnist' fiorydiv metaliv u sol'ovomu roztopi NaCl-KCl*. [Interaction and solubility of fluorides of metals in saline melt NaCl- KCl]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2008, vol. 74, no 2, pp. 71–74. (in Ukrainian).
5. Zynchenko V.F., Tymukhyn E.V., Pavlynychuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. *Osnovnost'-kyslotnost' y rastvorymost' fiorydov y oksydov metallov v solevykh rasplavakh*. *Élektrokhymyya*. 2012, vol. 48, no 10, pp. 1100–1104. (in Russian).
6. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z. M. *Sintez i lyuminesentsiya struktur EuX (X- S, Se) v solevykh sistemakh*. [Synthesis and luminescence of EuX (X – S, Se) structures in saline systems]. *Rasplavy*, 2013, no 6, pp. 35–41. (in Russian).
7. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Yeremin O.G., Timukhin Ye.V., Meshkova S.B., Stoyanova I.V., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Nanostruktury fiorydov yevropiya v solevykh sistemakh: sintez i spektral'nyye svoystva*. [Nanostructures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties]. *Nanotekhnika*, 2014, no 3, pp. 48–53. (in Russian).
8. Zinchenko V.F., Vol'chak H.V., Yer'omin O.H., Stoyanova I.V., Chivireva N.O., Kuleshov S.V., Doha P.H. *Spektral'ni vlastyosti ul'tradyspersnykh system LaF₃ ta EuF₃ u zastyhlomu plavi NaCl-KCl*. [Spectral properties of ultra nano-dispersed systems LaF₃ and EuF₃ in frozen melt NaCl- KCl] *Poverkhnost*, 2019, vol. 26, no 11, pp. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394> (in Ukrainian).
9. Zinchenko V.F., Yer'omin O.H., Vol'chak H.V., Stoyanova I.V. *Spektroskopichne doslidzhennya zastyhlykh sol'ovykh plaviv system NaCl-KCl-LnF₃ (Ln - La-Lu)*. [Spectroscopic investigation of frozen saline melts of the systems NaCl- KCl- LnF₃ (Ln- La-Lu)]. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna*, 2020, no 61, part 2, pp. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. (in Ukrainian).
10. Brown D. *Halides of the transition elements/ Yalides of lanthanides and actinides*. London – New York– Sydney. Willey, Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969, 272 p.
11. Stoyanova I. V., Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Doha P.H., Vol'chak H.V. *Vyavleniya ta vyznachennya form komponentiv u produkti vzayemodiyi fiorydu evropiyu(III) z rozplavom NaCl-KCl*. [Revealing and determining the forms of components in the product of interaction of Europium (III) fluoride with melt of NaCl- KCl] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2022, vol. 27, no 3(83), pp. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268605) (in Ukrainian).
12. Zinchenko V., Eryomin O., Efryushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N. *Crystal structure and optical properties of the systems LnF₃-CeF₃ (Ln – Sm, Eu, Yb) and EuF₃-TbF₃*. *Moldavian J. Phys. Sci.*, 2005, vol. 4, no 1, pp. 45–48.
13. Zinchenko V.F., Yer'omin O.H., Stoyanova I.V., Vol'chak H. V., Babenko A. V. *Spektry dyfuznoho vidbytya zastyhlykh plaviv systemy SeF₃-EuF₃-NaCl-KCl*. [Diffuse reflection spectra of frozen salt melts of the CeF₃-EuF₃-NaCl- KCl systems] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2022, vol.27, no2 (82), pp. 20–34. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264881](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264881). (in Ukrainian).
14. Zinchenko V.F., Yer'omin O.H., Koshkina L.F., Nechiporenko H. V., Stoyanova I. V., Doha P.H. *Vyvchennya dehradatsiyi nanostruktur u sol'ovomu plavi EuF₃- NaCl-KCl spektroskopichnymi metodamy*. [Study of degradation of the nano-structures in the saline melt EuF₃-NaCl-KCl by spectroscopic methods] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 1(65), pp. 16–26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124545](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124545). (in Ukrainian).
15. Teslyuk O.I. *Kompleksy Eu(III) ta Tb(III) z pokhidnymi khinolonkarbonovoyi kysloty ta zastosuvannya yikh v analiz*: Dys. kand. khim. Nauk [Eu(III) and Tb(III) complexes with quinolone carboxylic acid derivatives and their use in analysis. PhD in Chemistry diss]. Odessa, A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute NASU Publ., 2001. 156 p. (in Russian).
16. Busev A. Y., Typtsova V. H., Yvanov V. M. *Rukovodstvo po analytycheskoy khymyy redkykh élementov* [Guide to the analytical chemistry of rare elements]. Moscow, Khymyya Publ., 1978, 432 p. (in Russian).

УДК 541.18

А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
Tymchuk@onu.edu.ua

ВНЕСОК АСОЦІАЦІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ У ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЛОКУЛЯЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Природні високомолекулярні сполуки знаходять широке використання в процесах очистки та підготовки води, мають переваги завдяки екологічності, безпеці та можливості біологічного розкладання в природних умовах. Тому дослідження систем, що містять природні високомолекулярні сполуки та їх композиції є актуальним питанням в теоретичному та практичному плані. Було вивчено процес флокуляції суспензій бентоніту з використанням композицій високомолекулярних сполук природного походження. Показано, що використання в якості флокулянтів хітозану та альгінату натрію як окремо, а також у вигляді композицій, є гідною альтернативою синтетичним флокулянтам та коагулянтам. Експериментально доведено, що досліджені природні високомолекулярні сполуки, що утворюють полімер-колоїдні комплекси в розчинах, діють як ефективні флокулянти. Ступінь освітлення досягає 90–98%. На ефективність процесу флокуляції впливає природа полімеру та асоціація макромолекул, що сприяє швидкому утворенню флокул. Використання полімерних композицій дозволяє прискорити флокуляційний процес, підвищити його ефективність та зробити більш екологічним.

Ключові слова: високомолекулярні сполуки, хітозан, альгінат натрію, флокуляція, асоціація.

ВСТУП

Високомолекулярні сполуки природного походження, так само, як синтетичні аналоги, все частіше використовуються для прискорення процесів освітлення суспензій, підвищення ефективності відокремлення фаз у природоохоронних та технологічних процесах. Метод флокуляції набув широкого поширення для очищення природних вод, стічних вод хімічних, нафтохімічних, целюлозно-паперових виробництв. Процеси переробки та збагачення мінералів, біотехнологічного та фармацевтичного виробництва також використовують природні полімери. Флокуляція високомолекулярних сполук природного походження знаходить застосування для модифікування та вивчення властивостей поверхонь, стабілізації практично важливих суспензій та емульсій [1–2].

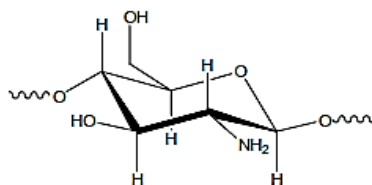
Використання природних та синтетичних високомолекулярних сполук в якості флокулянтів надає можливість поліпшити якість стічних та питних вод: знижується кольоровість, запах, присмак і мікробна забрудненість води. Метод флокуляції є простим та ефективним, дозволяє мінімізувати витрати на технічне обладнання, поліпшити якість води за невеликий проміжок часу, підвищити ефективність

систем фільтрації [3]. Разом з цим, існують особливості, що декілька ускладнюють флокуляційний процес: неможливо підібрати універсальний флокулянт для виділення широкого спектру забруднюючих речовин, виникають труднощі з підтримкою оптимальних параметрів процесу в реальних умовах – температури, рН розчину, концентрації флокулянту. Тому зараз актуальним питанням є пошук нових високоефективних природних флокулянтів, особливо їх композицій, що дозволить розширити спектр їхньої дії в умовах зміни температури та кислотності водного середовища.

Дослідження спрямовані на вивчення флокуляційної здатності композицій природних високомолекулярних сполук та з'ясування внеску процесу асоціації в підвищення ефективності їх дії.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

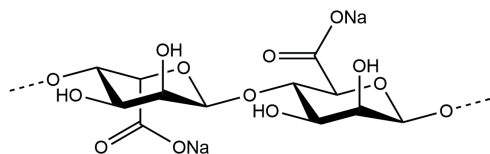
В роботі досліджували композиції природних та синтетичних флокулянтів. Природний флокулянт 2-аміно-2-дезоксi-β-D-глюкан – хітозан (ХТЗ) виробництва компанії HGD Tech. Co. LTD, катіонний поліелектроліт, похідне хітину. Розчиняється у воді, якщо більшість його аміногруп протоновані, при рН<5 [4]. Структурна формула хітозану:



Структура молекулярних ланцюгів надає розчинам хітозану в органічних кислотах ряд незвичайних властивостей. Невелике збільшення молекулярної маси полімеру викликає нелінійне збільшення в'язкості, велика кількість водневих зв'язків між молекулами хітозану призводить до його нерозчинності у воді. Хітозан набухає і розчиняється в розведених розчинах кислот (лимонної, оцтової), може бути виділений з них без змін. Як флокулянт або сорбент, здатний зв'язувати великий спектр речовин органічної і неорганічної природи, що надає найширші можливості для його застосування. Завдяки утворенню водневих зв'язків, може зв'язувати органічні водорозчинні речовини [4] (бактеріальні токсини і токсини, які утворюються в результаті травлення).

Середньов'язкісну молярну масу визначали віскозиметричним методом, Розчини хітозану готували в ацетатному буфері, альгіналу натрію – у дистильованій воді. Молярна маса, розрахована за рівнянням Марка-Хаувінка, склала для хітозану $6 \cdot 10^4$, для альгіналу натрію – $17 \cdot 10^4$.

Використовували також природний флокулянт альгінат натрію (АН) отриманий із водоростей *Laminaria*, *Cystosira Barbara* лужною обробкою. Має спірально-подібний ланцюг з ланок залишків β-D-мануранової та α-L- гулуранової кислот:



Альгінат натрію – аніонний поліелектроліт з високою колоїдно – хімічною активністю, в певних концентраціях має стабілізуючі властивості. Розчиняється у воді повільно (при нагріванні в присутності спирту), утворює високов'язкі розчини. При $\text{pH} < 5$ і $\text{pH} > 9$ відбувається деполімеризація [5].

Флокулюючу здатність природних флокулянтів вивчали з використанням суспензій бентоніту. Як модельну систему використовували каолін Глуховецького родовища, марки П-2, ГОСТ 21285–75. В поверхневому шарі його частинки мають негативний заряд за рахунок силанольних груп. Для флокуляції використовували зразки подрібненої природної бентонітової глини Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин з мінеральним складом: лужноземельний монтморилоніт – 85%, високодисперсний кварц та кальцит – до 15%.

Велика кількість глинистих мінералів міститься в стічних водах, що утворюються при обробці мінералів, виробництві паперу і зневодненні осадів. Глинисті мінерали часто змиваються з мінеральних руд з використанням значної кількості води, в результаті утворюється значна кількість стабільних суспензій, що містять до 90% твердої фази.

З метою визначення розмірності досліджуваних систем та флокулюючої здатності природних полімерів використовували метод безперервного виміру седиментаційного осідання суспензій [6], за стандартною методикою визначали розмір частинок:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}, \quad (1)$$

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(p - p_0)g}}, \quad (2)$$

де H – висота осідання частинок; t – час осідання; η – динамічна в'язкість дисперсійного середовища; ρ та ρ_0 – густина дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно.

За отриманими експериментальними даними будували седиментаційні криві, обробляли графічним способом і отримували дані для побудови інтегральної та диференціальної кривих розподілу часток за розміром.

Кількісною характеристикою флокулюючого ефекту слугував параметр D , що використовують [7] для визначення ефективності флокуляції:

$$D = \frac{(V - V_0)}{V_0}, \quad (3)$$

де V і V_0 – швидкості осадження дисперсної фази (визначали при седиментації) у розчині флокулянту та у воді відповідно.

Електрокінетичний (ξ) потенціал часток визначали методом мікроелектрофорезу за допомогою приладу Абрамсона. Обчислення величини ξ -потенціалу проводили за формулою Гельмгольца-Смолуховського:

$$\xi = \eta u_{e\Phi} / \epsilon \epsilon_0, \quad (4)$$

де η – динамічна в'язкість дисперсійного середовища (для води і розбавлених водних розчинів при 18°C $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3}$ Па·с); ε – діелектрична проникність дисперсійного середовища (для води $\varepsilon = 81$ при 18°C); ε_0 – діелектрична проникність вакууму ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); $u_{\text{еф}}$ – електрофоретична рухливість, яку розраховували за формулою

$$u_{\text{еф}} = h/\tau H, \quad (5)$$

де $H = J / \chi S$ – градієнт потенціалу зовнішнього електричного поля; J – сила струму, А; χ – питома електрична провідність досліджуваного розчину; S – площа перетину камери; h – шлях часток; τ – час.

Поверхневий натяг вимірювали методом Вільгельмі, реологічні дослідження проводили за допомогою віскозиметрії з використанням скляного віскозиметру Уббелодє.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ефективність процесу флокуляції з використанням композицій полімерів залежить не тільки від природи флокулянтів, а також від розміру і густини утворених флокул, інтенсивності і тривалості перемішування, природи та міцності утворених полімерних комплексів. Зазвичай перемішування скорочує час досягнення адсорбційної рівноваги, однак при цьому зменшується кількість адсорбованого флокулянту та руйнується частина утворених агрегатів. В умовах рівноважного співвідношення процесів утворення та руйнування флокул, виконується рівняння [8]:

$$R = Kn^2\theta_q^2(1-\theta_q)^2, \quad (6)$$

де K – коефіцієнт пропорційності; n – число часток в одиниці об'єму рідини; Q_q – поверхня часток, що зайнята адсорбованими молекулами флокулянта; $(1-Q_q)$ – вільна поверхня.

Зі збільшенням зайнятої поверхні розмір стійких флокул зростає, при визначених оптимальних дозах флокулянту досягає свого максимального значення. Це призводить до утворення окремих агрегатів, що здатні до швидкого осадження. Однак, використання рівняння (6) ускладнюється, якщо процес флокуляції складається з декількох додаткових стадій, включаючи процес асоціації високомолекулярних сполук одночасно з адсорбцією часток. При дуже малих або зовсім великих дозах полімеру може спостерігатися не флокуляція, а навпаки, стабілізація дисперсної системи. Так, при надмірній кількості флокулянту альгінату натрію в воді утворюється сітка асоційованих макромолекул, що перешкоджає зближенню і агрегації частинок суспензії. Тому при використанні полімерних комплексів з альгінатом натрію, як показав експеримент, доцільно використовували його невеликі кількості – до 5 мг/л.

На процес флокуляції впливає розмір макромолекул та асоціатів, що утворюються у водному розчині. Якщо в основі процесу асоціації лежить електростатична взаємодія, за рахунок гідрофобізації поверхні утворюються більш міцні структури [10]. Зі збільшенням розміру полімерних комплексів зростає кількість сегментів, здатних до адсорбції. Це призводить до утворення більших агрегатів за рахунок максимально можливого захоплення дисперсної фази суспензій.

З метою порівняння було проведено освітлення суспензій каоліну та бентоніту без додавання флокулянтів. Освітлення відбувається тривалий час, ступінь освітлення невисока. Додавання композицій флокулянтів значно прискорює час освітлення суспензій бентоніту та підвищує його ступінь. Для освітлення суспензій достатньо було 25–30 с в умовах нашого експерименту. Для систем, що містять композиції АН та ХТЗ спостерігається найкращий флокулюючий ефект, параметр D склав 14–16. Це можна пояснити тим, що утворені асоціати мають більші за середньоквадратичним розміром макромолекулярні клубки. Це сприяє захвату часток дисперсної фази суспензій.

Таблиця 1

Освітлення суспензій каоліну та бентоніту

Table 1

Lighting of kaolin and bentonite suspensions

ХТЗ-каолін									
С _{фл} , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	700	130	130	190	240	300	380	10	10
АН-каолін									
С _{фл} , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	700	120	100	160	200	350	420	600	900
ХТЗ-бентоніт									
С _{фл} , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	400	80	85	210	215	60	60	20	0
АН-бентоніт									
С _{фл} , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	400	60	60	65	60	200	340	500	900
АН-ХТЗ-бентоніт									
Співвід. 1:1 mАН: mХТЗ	0	0,1	0,5	0,8	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
Макс. час освітлення, t, сек	400	50	30	25	25	10	0	0	0

За результатами седиментаційного аналізу були розраховані середні та найбільш вірогідні радіуси часток, що утворені в системах з використанням флокулянтів хітозану та альгінату натрію. Дослідження підтвердили, що в процесі флокуляції композиціями полімерів утворюються більш об'ємні флокули. Так, найбільш вірогідний радіус частинок збільшується при додаванні хітозану та альгінату натрію в суспензії бентоніту до $(1,8-2,2) \cdot 10^{-5}$ м, а при використанні їх композицій, за рахунок утворення полімерних комплексів, збільшується практично на порядок $(1,0-2,5) \cdot 10^{-4}$ м. Раніше дослідження з використанням ПАР-полімерних комплексів [9] показали, що їх утворення аналогічно призводить до збільшення найбільш вірогідного радіусу часток, але в меншому ступеню, до $(2-2,5) \cdot 10^{-5}$ м.

За результатами седиментаційних досліджень було визначено максимальний час освітлення суспензій з додаванням різної кількості флокулянтів та їх композицій. Досліджувані суспензії бентоніту седиментують протягом години та більш. Композиції флокулянтів суттєво знижують час освітлення суспензій, завдяки утворенню комплексам збільшується діапазон ефективних значень рН.

Порівняння властивостей окремих природних флокулянтів та їх композицій показує, що останні діють ефективніше. Ступінь освітлення суспензій, що визначали оптичним методом як обернену величину пропускання Т, має незначну залежить від концентрації.

Таблиця 2

Ефективність освітлення суспензій каоліну та бентоніту

Table 2

Lighting efficiency of kaolin and bentonite suspensions

Досл. система	$\alpha, \%$		
	0,5 мг/л	1 мг/л	5 мг/л
ХТЗ-бентоніт	90,0	87,7	97,5
АН-бентоніт	86,3	90,0	94,8
ХТЗ-каолін	96,0	97,0	96,8
АН-каолін	74,4	67,9	62,9
ХТЗ-АН-каолін	95,0	98,0	99,2
ХТЗ-АН-бентоніт	98,8	97,5	80,0

При невеликих концентраціях природні флокулянти позитивно впливають на освітлення суспензій. Для пояснення механізму процесу флокуляції були досліджені електрокінетичні властивості систем.

Експериментально було показано, що при рН близьких до нейтрального середовища частки бентоніту мають невеликий негативний заряд -22 мВ, а каоліну -35 мВ. В нейтральній області при невеликих концентраціях хітозану відбувається перезарядження поверхні бентоніту, в області значень рН 6–10 спостерігається невеликий позитивний заряд часток до 35 мВ. В системах бентоніт-хітозан

дестабілізація суспензій відбувається за нейтралізаційним механізмом. В системах бентоніт-альгінат натрію спостерігається перехід в область від'ємних значень до -30 мВ. У випадку альгінату натрію заряд часток негативний (до -30 мВ) у всьому інтервалі рН. Тому механізм взаємодії часток бентоніту та флокулянту обумовлений в більшому ступеню гідрофобними взаємодіями між поверхнею бентоніту та гідрофобними ділянками полімерних сегментів макромолекул. Також це спостерігається в системах ХТЗ-АН-бентоніт. Спочатку відбувається утворення полімерних комплексів за рахунок електростатичної взаємодії протилежно заряджених поліелектролітів. Флокуляція відбувається згідно механізму утворення «містків» через адсорбовані комплекси полімерів, тобто відбувається зміна механізму процесу. Оптимальною областю дестабілізації суспензій досліджуваними флокулянтами є область значень рН від 5 до 8.

В результаті проведених досліджень встановлено, що ефективність процесу флокуляції суспензій визначається природою, концентрацією високомолекулярних сполук, величиною заряду частинок. Експериментально встановлено, що в ефективному інтервалі масових співвідношень флокулянтів відбувається їх асоціація, що сприяє утворенню стійких та міцних флокул, ступінь освітлення суспензій бентоніту досягає 99%. Оптимальною областю дестабілізації суспензій є область значень рН 5–8. На підставі проведених досліджень встановлено, що природні флокулянти хітозан та альгінат натрію доцільно використовувати у вигляді композицій, завдяки високій флокулюючій дії, екологічності та доступності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Stechemesser H., Dobias B.* Coagulation and flocculation. Surfactant science series. CRC Press, 2005.— 882 p. <https://doi.org/10.1201/9781420027686>
2. *Dao V.H., Cameron N.R., Saito K.* Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications. // *Polym. Chem.*— 2016.— Vol. 7, N1.— P. 11–25. <http://dx.doi.org/10.1039/C5PY01572C>
3. *Jiang J.Q.* The role of coagulation in water treatment. // *Curr. Opin. Chem.*— 2015.— Vol. 8.— P. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. *Ran Yang, Haijiang Li, Mu Huang, Hu Yang, Aimin Li* A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment // *Water Res.*— 2016.— Vol. 95.— P. 59–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>
5. *Sodium Alginate-Based Nanomaterials for Wastewater Treatment*. Ed. by *Ahmad A., Ahmad I., Tabassum S., Kamal T., Asiri A.M.* Series Micro and Nano Technologies. Elsevier.— 2023.— 338 p.
6. *Ковальчук В. А.* Очистка стічних вод. Рівне: БАТ «Рівненська друкарня».— 2002.— 622 с.
7. *Шкоп А. О.* Закономірності процесів розділення шламових вод з полідисперсною твердою фазою в осаджувальних центрифугах. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08.— Суми.— 2017.— 136 с.
8. *Мешкова-Клименко Н. А., Косогіна І. В., Толстопалова Н. М.* Технологія та обладнання одержання питної та технічної води. Конспект лекцій. КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.— 2018.— 141 с
9. *Тимчук А. Ф., Квасюк Е. А.* Вклад сорбції в ефективність процесу флокуляції суспензій композиціями ПАВ-природний полімер // *Вісник ОНУ. Хімія.*— 2019.— Т. 24, № 1(69).— С. 80–92. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158422](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158422)
10. *Tymchuk A.F.* Complexes of natural polymers as flocculants. // *Proceeding of Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface”*.— Kyiv.— 2020.— P. 186.

Стаття надійшла до редакції 18.05.2023

A. F. Tymchuk, O. O. Streltsova, A. D. Purich

I. I. Mechnikov Odesa National University, Dvoryanskaya str, 2, Odesa, Ukraine, 65082,

E-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

CONTRIBUTION OF THE ASSOCIATION OF NATURAL HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS IN IMPROVING THE EFFICIENCY OF FLOCCULATION PROCESSES

Natural flocculants as chitosan and sodium alginate has a complex of environmental and physico-chemical properties: biodegradability, playback of the raw material base, reaction and complexing ability. Researches had shown that natural polymers can be used for flocculation of suspensions. Association has a specific role in the flocculation process.

Association determined by the nature and charge density of the flocculants. It is necessary to understand the mechanism of processes in these systems in order to select an effective flocculants. The mechanism of action of compositions natural flocculants is different from synthetic. The state of biopolymers depends on the pH of the solution. The aim of our researches was to study the flocculation ability of the compositions natural flocculants.

It was studied sedimentation stability of suspensions containing macromolecular substances (flocculants) of different nature. We used an aqueous suspension of kaolin and bentonite. Kaolin and bentonite were dried to constant weight. The concentration of the dispersed phase in suspensions was 1–3%. It was shown that the sedimentation stability defines as flocculants characteristics such as molecular weight, concentration, nature of flocculants, polyelectrolyte's charge density and nature of the suspensions. It was found that compositions of natural flocculants chitosan and sodium alginate are more effective of individual flocculants. The degree of separation suspensions reaches 90–98%. The findings suggest that the studied natural flocculants have significant potential for use, thanks to a number of advantages: the efficiency of their actions, low reagent consumption, environmental safety.

Key words: high-molecular compounds, chitosan, sodium alginate, flocculation, association.

REFERENCES

1. Stechemesser H., Dobias B. *Coagulation and flocculation*. Surfactant science series. CRC Press. 2005. 882 p. <https://doi.org/10.1201/9781420027686>
2. Dao V.H., Cameron N.R., Saito K. *Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications*. Polym. Chem. 2016, vol. 7, no 1. pp. 11–25. <http://dx.doi.org/10.1039/C5PY01572C>
3. Jiang, J.Q. *The role of coagulation in water treatment*. Curr. Opin. Chem. Eng., vol. 8, pp. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. Ran Yang, Haijiang Li, Mu Huang, Hu Yang, Aimin Li *A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment*/ Water Research. 2016. vol. 95, pp. 59–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>
5. *Sodium Alginate-Based Nanomaterials for Wastewater Treatment*. Edited by Ahmad A., Ahmad I., Tabassum S., Kamal T., Asiri A.M., Series Micro and Nano Technologies. Elsevier. 2023, 338 p.
6. Kovalchuk V.A. *Ochystka stichnykh vod*. Rivne: VAT «Rivnenska drukarnia». 2002, 622 p. (in Ukrainian).
7. Shkop A.O. *Zakonomirnosti protsesiv rozdilennia shlamovykh vod z polidispersnoiu tverdoiu fazoiu v osadzhuvannykh tsentryfugakh*. Dys. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.08. Sumy. 2017, 136 p. (in Ukrainian).
8. *Tekhnolohiia ta obladnannia oderzhannia pytnoi ta tekhnichnoi vody*. Konspekt lektsii [Elektronnyi resurs]. KPI im. Ihorii Sikorskoho. ukklad.: Mieshkova-Klymenko N.A., Kosohina I.V., Tolstopalova N.M. Kyiv, KPI im. Ihorii Sikorskoho. 2018, 141 p. (in Ukrainian)
9. Tymchuk A.F., Kvasiuk K.A. *Vnesok sorbtzii v efektyvnist protsesu flokulatsii suspenzii kompozytsiinykh PAR-pryrodniy polimer*. Visn. Odes. nac. univ., Him., vol. 24, no 1(69), pp. 80–91. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158422](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158422) (in Ukrainian)
10. Tymchuk A.F. *Complexes of natural polymers as flocculants*. Proceeding of Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface”. Kyiv, 2020, 210 p. pp. 186.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);
2. Резюме – 2 примірники;
3. Колонтитул;
4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
5. Відомості про авторів;
6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
- 2.7. Ключові слова (до п'яти).
- 2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.
2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.
3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).
4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для

співпраці з авторами на окремому аркуші.

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

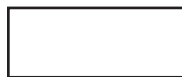
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

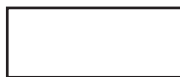
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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

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



а



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, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Збірки

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

base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

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

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

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

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

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

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку,

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

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

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

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

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

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 12.09.2023 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 10,63. Тираж 50 прим. Зам. № 2646.

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