

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 3(86) 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

Свідectwo про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія KB № 11461 від 07.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 3 від 24 жовтня 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

Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, Х. О. Голубчик КАТАЛІЗАТОР НА ОСНОВІ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II), КУПРУМУ(II) ТА ТЕРМІЧНО-МОДИФІКОВАНОГО ТРЕПЕЛУ ДЛЯ СПОРЯДЖЕННЯ ЗАСОБІВ ОРГАНІВ ДИХАННЯ ВІД МОНООКСИДУ КАРБОНУ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ	5
О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, М. Г. Кочман, О. А. Фінік, О. Г. Песарогло ЕКЗО-ЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ДІЕТИЛЕНТРИАМІНПЕНТА- АЦЕТАТОГЕРМАНАТНОЇ(IV) КИСЛОТИ	18
А. С. Давтян, Д. Г. Чіхичін, О. О. Левченко, Г. Л. Камалов ВЗАЄМОДІЯ ГЛІЦЕРИНУ З АЦЕТОНОМ У ПРИСУТНОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ	28
Р. Є. Хома, Т. С. Бєньковська, В. О. Гельмбольдт, Д. Г. Клімов, М. Г. Горліченко СКЛАД ТА ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ТАУРАТУ КАЛІЮ ТА МОНОЕТАНОЛА- МОНІЮ. ХЕМОСОРБЕНТ ПРОЛОНГОВАНОЇ ДІЇ	35
В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, А. В. Бабенко, О. В. Мозкова, О. П. Іваненко, С. В. Кулешов, В. В. Менчук, П. Г. Дога ВПЛИВ V_2O_5 НА ВЗАЄМОДІЮ У СИСТЕМІ $\text{SiO}-\text{GeO}_2$	53
О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, Д. В. Снігур НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 1: ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНИХ ІНІЦІАТОРІВ У ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ	62
Н. Є. Стадницька, Ю. М. Семенчук, В. І. Лубенець, А. П. Авдєєнко, С. О. Коновалова, Г. О. Санталова СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ N-ГЕТЕРИЛІТІО- І N-ЕТИЛКСАНТОГЕНАТО-1,4-БЕНЗОХІНОНІМІНІВ	72
В. А. Шевчук, В. Г. Кудін, Л. О. Романова, В. С. Судаєвцева ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Eu-Ge ТА Al-Eu-Ge	81
Л. В. Еберле, А. А. Цісак, Ю. І. Смокіна ОПТИМІЗАЦІЯ ЕКСТРАКЦІЇ ТА АНАЛІЗ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК У ПЛОДАХ <i>FICUS CARICA L.</i> МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ	95
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	103

CONTENT

T. O. Kiose, T. L. Rakytska, K. O. Holubchyk CATALYST BASED ON PALLADIUM(II), COPPER(II) COMPOUNDS AND THERMALLY-MODIFIED TRIPOLI FOR THE PREPARATION OF RESPIRATORY REMEDIES FROM CARBON MONOXIDE IN EMERGENCY SITUATIONS	5
O. E. Martsynko, I. Y. Seifullina, M. G. Kochman, O. A. Finik, O. G. Pesaroglo EXO-LIGAND COMPLEXES OF DIETHYLENTRIAMINEPENTA- ACETATOGERMANATIC(IV) ACID.....	18
A. S. Davtian, D. G. Chikhichin, O. O. Levchenko, G. L. Kamalov INTERACTION OF GLYCEROL WITH ACETONE IN THE PRESENCE OF ACID-MODIFIED CLINOPTILOLITE.....	28
R. E. Khoma, T. S. Bienkovska, V. O. Gelmboldt, D. G. Klimov, M. G. Horlichenko COMPOSITION AND THE RELATIVE STABILITY OF SULFUR DIOXIDE INTERACTION PRODUCTS WITH POTASSIUM AND MONOETHANOLAMMONIUM TAURATES AQUEOUS SOLUTIONS. PROLONGED-ACTION CHEMOSORBENT.....	35
V. F. Zinchenko, I. R. Magunov, A. V. Babenko, O. V. Mozkova, O. P. Ivanenko, S. V. Kuleshov, V. V. Menchuk, P. H. Doha INFLUENCE OF B ₂ O ₃ ON THE INTERACTION IN THE SiO–GeO ₂ SYSTEM	53
O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, D. V. Snigur LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 1: PROTOLYTIC PROPERTIES OF ACIDIC EXTRACTION INITIATORS IN ORGANIZED MEDIA.....	62
N. Ye. Stadnytska, Yu. M. Semenchuk, V. I. Lubenets, A. P. Avdeenko, S. A. Konovalova, A. A. Santalova SYNTHESIS AND STUDY OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF N-HETERYLTHIO- AND N-ETHYLXANTHOGENATO-1,4-BENZOQUINONEIMINES.....	72
V. A. Shevchuk, V. G. Kudin, L. O. Romanova, V. S. Sudavtsova THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MELTS OF THE Eu-Ge AND Al-Eu-Ge SYSTEMS.....	81
L. V. Eberle, A. A. Tsisak, Yu. I. Smokina EXTRACTION OPTIMIZATION AND PHENOLIC COMPOUNDS ANALYSIS IN <i>FICUS CARICA</i> L. FRUITS BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD.....	95
INFORMATION FOR AUTHORS	103

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

Т. О. Кіосе¹, Т. Л. Ракитська¹, Х. О. Голубчик²¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна;
E-mail: kiose@onu.edu.ua²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна**КАТАЛІЗАТОР НА ОСНОВІ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II), КУПРУМУ(II) ТА ТЕРМІЧНО-МОДИФІКОВАНОГО ТРЕПЕЛУ ДЛЯ СПОРЯДЖЕННЯ ЗАСОБІВ ОРГАНІВ ДИХАННЯ ВІД МОНООКСИДУ КАРБОНУ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ**

Досліджено перспективність використання каталізатора на основі сполук паладію(II), купруму(II) та термічно-модифікованого трепелу для низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Встановлено, що низькотемпературний каталізатор складу Pd(II)-Cu(II)/300-Тр при $C_{CO}^n = 1000$ мг/м³ лише за умови $\tau' = 1,13$ с забезпечує очистку повітря нижче проскокової концентрації СО ($C_{CO}^k = 200$ мг/м³) і може бути рекомендований для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання від монооксиду карбону.

Ключові слова: монооксид карбону, сполуки купруму(II) та паладію(II), термічно-модифікований трепел, респіраторні пристрої.

В наш час кількість надзвичайних ситуацій, що пов'язані з пожежами, є досить високою. Високий відсоток загибелі людей головню обумовлений отруєнням газоподібними токсичними речовинами, що виділяються при горінні різних будівельних матеріалів, конструкцій, а також предметів внутрішнього оздоблення приміщень. Дослідження доводять, що найбільшу небезпеку для людини мають газоподібні речовини, що з'являються під час термічної деструкції деревини, серед яких монооксид карбону, альдегіди, кислоти, спирти та інші (більше 200 сполук).

Але, крім цих токсикантів, в зоні пожежі в повітрі визначаються також HCN, HCl, HF, SO₂, NH₃ та інші [1]. Навіть така стисла характеристика газоподібних токсичних речовин вказує на те, що вони відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями і для їх знешкодження треба застосовувати різні функціональні матеріали: каталізатори для окиснення монооксиду карбону до CO₂; хемосорбенти для уловлення кислих (HCN, HCl, HF, SO₂) та основних (NH₃) газів і адсорбенти для уловлення летких органічних сполук [2].

Монооксид карбону (CO) – газоподібна речовина, яка належить до IV класу безпеки; газ без запаху та кольору, тому його ще називають і «невидимим кілером», гранично-припустима концентрація якого 20 мг/м³. Токсична дія монооксиду карбону полягає в блокуванні гемоглобіну шляхом утворення карбоксигемоглобіну (HbCO), що викликає кисневу недостатність, внаслідок якої вражається нервова та серцево-судинна система. За результатами чисельних токсикологічних досліджень [3–17] було встановлено дію монооксиду карбону на людину та симптоматику в залежності від концентрації СО у повітрі, часу контакту; також визначені критичні

концентрації СО у повітрі та концентрації карбоксигемоглобіну в крові людини (табл. 1).

Треба зазначити, що за умови $C_{\text{HbCO}} = 20\%$ спостерігається слабкий ефект отруєння, а за умови $C_{\text{HbCO}} = 40\%$ – сильне отруєння, за умови $C_{\text{HbCO}} > 40\%$ – летальний кінець. У разі пожерів гранично припустима концентрація СО, за якою можливо забезпечити небезпечну евакуацію людей, складає 1160 мг/м^3 .

Таблиця 1

**Концентрація СО у повітрі, карбоксигемоглобіну HbCO
в крові та симптоми отруєння [1, 3, 12, 15]**

Table 1

**Concentration of CO in the air, carboxyhemoglobin HbCO
in the blood and symptoms of poisoning [1, 3, 12, 15]**

СО, % об. (20 °С)	СО, мг/м ³	Час дії, год	HbCO у крові, %	Основні симптоми та ознаки гострого отруєння
≤ 0,009	≤ 100	3,5–5	2,5–10	Зниження швидкості психомоторних реакцій, іноді компенсаторне збільшення кровотоку до життєво важливих органів. У осіб із вираженою серцево-судинною недостатністю – біль у грудях при фізичному навантаженні, задишка
0,019	220	6	10–20	Незначний головний біль, зниження розумової та фізичної працездатності, задишка при середньому фізичному навантаженні. Порушення зорового сприйняття. Може бути смертельно для плода, осіб із тяжкою серцевою недостатністю.
≤ 0,052	≤ 600	1		
≤ 0,052	≤ 600	2	20–30	Ппульсуючий головний біль, запаморочення, дратівливість, емоційна нестабільність, розлад пам'яті, нудота, блювання, порушення координації дрібних рухів рук.
0,069	800	1		
≤ 0,052	≤ 600	4	30–40	Сильний головний біль, слабкість, нежить, нудота, блювання, порушення зору, сплутаність свідомості
0,069	800	2		
0,069–0,094	800–1100	2	40–50	Галюцинації, важка атаксія, тахіпноє
0,1	1250	2	50–60	Непритомність або кома, конвульсії, тахікардія, слабкий пульс, дихання Чейна-Стокса.
0,17	2000	30 хв		
0,15	1800	1,5	60–70	Кома, конвульсії, пригнічення дихання та серцевої діяльності. Можливий летальний кінець.
0,2–0,29	2300–3400	30 хв		
0,49–0,99	5700–11500	2–5 хв	70–80	Глибока кома зі зниженням або відсутністю рефлексів, ниткоподібний пульс, аритмія, смерть
1,2	14000	1–3 хв		Втрата свідомості (після двох-трьох вдихів), блювання, конвульсії, смерть

Наведено результати про вміст карбоксігемоглобіну в крові залежно від часу контакту з газоповітряною сумішшю, якщо концентрація монооксиду карбону складає 1200 мг/м^3 [3]. Встановлено, що за умови критичної концентрації СО (1160 мг/м^3) евакуація людей під час пожеги повинна здійснитися в перші 30 хвилин.

Найбільш проблемним є питання розробки або використання існуючих каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання людини (ЗІЗОД) – респіратори, протигази, саморятівники.

Мета роботи – дослідити захисні властивості каталізатора на основі сполук паладію(II), купруму(II) та дисперсного кремнезему – трепелу в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону в широкому діапазоні його концентрацій.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. У якості носія металокомплексного каталізатора використовували термічно-модифікований трепел (Коноплянське родовище, Кіровоградська обл., ТУ У 14.2–00374485–004:2005; хімічний склад у розрахунку на оксиди в мас. %: SiO_2 –75,8–88,4; Al_2O_3 –3,6–10; Fe_2O_3 –1,1–7,8), який отримували прожарюванням при 300°C впродовж 1 години.

Зразки каталізатора окиснення монооксиду карбону отримували за методом імпрегнування, для чого 10 г термічно модифікованого трепелу визначеного фракційного складу просочували 5 мл розчину, який вміщував хлорид паладію(II), нітрат купруму(II) і бромід калію у потрібному співвідношенні. Отриману вологу масу сушили у повітряному середовищі при температурі 110°C до сталої маси. Вміст реагентів розраховували на масу зразка.

Методи та техніка дослідження. Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразки після розтирання в ступці вміщували до скляної кювети з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограм. Дифрактограми отримано в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 с. в кожній точці.

Випробування зразків каталізатора здійснювали в проточній за газом термостатованій при 20°C установці, у реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора, дисперсність зразків і лінійна швидкість ГПС відповідали режиму ідеального витиснення і перебігу реакції в кінетичній області. ГПС із визначеною концентрацією СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98–99 об. % СО) очищенням за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 100, 200, 300, 400, 1000, 1250, 2500 мг/м^3 .

Початкову ($C_{\text{CO}}^{\text{п}}$) і кінцеву ($C_{\text{CO}}^{\text{к}}$) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ 04 (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м^3 .

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль/(г}\cdot\text{с)} \quad (1)$$

де $w = 1,68 \times 10^{-2}$ – об'ємна витрата ГПС, л/с; C_{CO}^n, C_{CO}^k – початкова і кінцева концентрації СО, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

Приймаючи до уваги перший порядок реакції стосовно СО і перебіг процесу в кінетичній області, для стаціонарних ділянок експериментальних кінетичних кривих константу швидкості реакції знаходили за формулою

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

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

Дослідну кількість окисненого СО ($Q_{доc}$) визначали з урахуванням експериментальної функції $\Delta C_{CO}^k - \tau$. Ступінь перетворення СО ($\eta_{ст}$) і число каталітичних циклів (n) на моль Pd(II) ($Q_{Pd(II)}$) розраховували за формулами:

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

$$n = Q_{доc} / Q_{Pd(II)}. \quad (4)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Рентгенофазовий аналіз

Із наведених дифрактограм термічно-модифікованого трепелу (300-Тр) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/300-Тр (рис. 1), видно, що зразки є кристалічними, але з певним ступенем аморфізації; найбільші відмінності спостерігаються в області 2θ від 20 до 27° (рис. 1б).

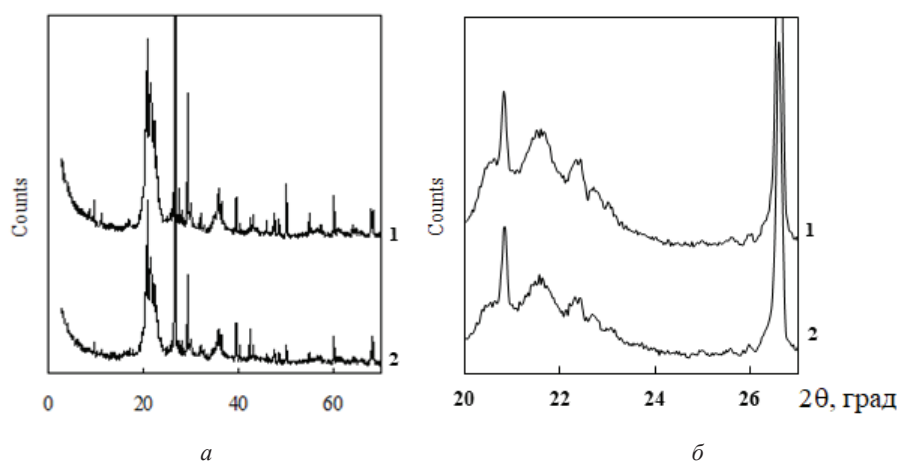


Рис. 1. Дифрактограми зразків 300-Тр (1) та Pd-Cu/300-Тр (2)

Fig. 1. Diffractograms of samples 300-Tr (1) and Pd-Cu/300-Tr (2)

При аналізі дифрактограм встановлено, що зразок термічно-модифікованого трепелу є поліфазовим мінералом, що містить такі основні фази – α -SiO₂, α -тридиміт, β -кristобаліт, α -кristобаліт. Крім основних фаз ідентифіковані на-

ступні домішкові фази: клиноптилоліт і продукти руйнування глинистих мінералів – 2 θ від 6 до 19°; Fe₂O₃–2 θ (d, Å) 34,484° (2,599); 35,498° (2,527); 54,890° (1,671); 57,038° (1,613); 61,837° (1,499); 64,030° (1,453). Після закріплення солей Pd(II) і Cu(II) на зразках термічно-модифікованого трепелу структурні характеристики носія не змінюється; змінюється відносна інтенсивність та ширина ліній на напіввисоті піку, що свідчить про входження іонів Pd(II) і Cu(II) в дефектні місця кристалу. Для зразків каталізатора Pd(II)-Cu(II)/300-Тр доведена відсутність окремих фаз PdCl₂, Cu(NO₃)₂, а також PdO, Pd⁰, CuO, Cu₂O, що пов'язано з умовами отримання каталізаторів: низький вміст PdCl₂ і Cu(NO₃)₂ та температурою сушки до 110 °С.

3.2. КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ СО КИСНЕМ В ПРИСУТНОСТІ ЗАКРІПЛЕНИХ НА ТЕРМІЧНО-МОДИФІКОВАНОМУ ТРЕПЕЛІ КОМПЛЕКСІВ Pd(II) і Cu(II)

Вплив початкової концентрації монооксиду карбону на кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Початкову концентрацію монооксиду карбону у газо-повітряної суміші варіювали від 100 до 300 мг/м³. Як приклад, на рис. 2. представлені графічні дані, що ілюструють зміну концентрації з часом під час окиснення монооксиду карбону киснем у присутності каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр масою 10 г. Кінетичні криві відзначаються виходом на стаціонарні ділянки. З представлених даних (рис. 2 та табл. 2), видно, що W_{ст} прямо пропорційно зростає зі збільшенням C_{CO}^п у ГПС, що не суперечить даним [2, 18, 19]. Значення константи k₁ та ступеня перетворення СО ($\eta_{ст}$) не залежать від C_{CO}^п, що також підтверджує перший порядок за СО та правильність застосування рівняння (2) для розрахунку k₁.

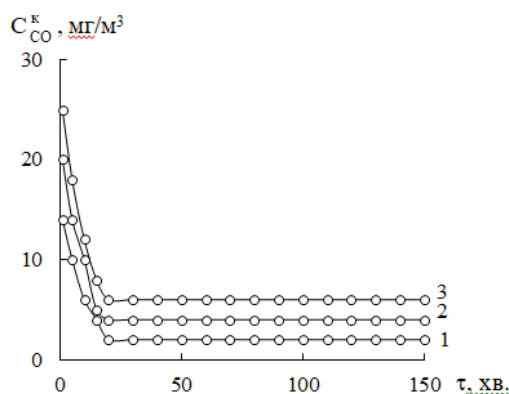


Рис. 2. Зміна C_{CO}^k у часі в процесі окиснення СО киснем в присутності каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр при різних $C_{CO}^п$ (мг/м³) в ГПС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.

Fig. 2. Change of C_{CO}^f in time in the process of CO oxidation with oxygen in the presence of the catalyst K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр by different C_{CO}^{in} (mg/m³) in gas-air mixture: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.

Таблиця 2

Вплив C_{CO}^n на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $m_k = 10$ г

Table 2

The influence of C_{CO}^n on the kinetic and stoichiometric parameters of the reaction of carbon monoxide oxidation by oxygen in the presence of a catalyst
 $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $U = 6,2$ cm/s; $m_k = 10$ g

C_{CO}^n , мг/м ³	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_i , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_n	$W_{ст}$					
100	5,4	5,9	2	8,1	98	5,0	1,6
200	11,2	11,8	4	8,1	98	10,1	3,3
300	16,9	17,6	6	8,1	98	15,1	5,0

Особливе місце займає питання забезпечення захисту від монооксиду карбону при його концентрації > 15 ГПК. Для очистки повітря від СО при концентраціях 1000–6500 мг/м³ традиційно використовують спеціальне обладнання – фільтруючі саморятівники. Розроблений нами каталізатор призначений для використання в по-

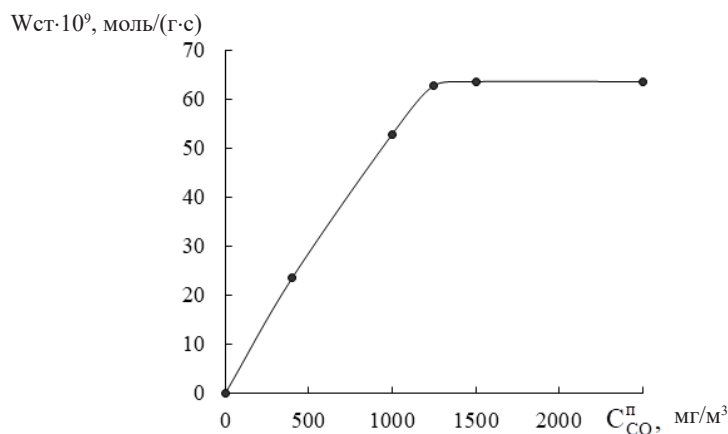


Рис. 3. Залежність $W_{ст}$ від C_{CO}^n в ГПС

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $m_k = 10$ г; $U = 6,2$ см/с

Fig. 3. Dependence of W_{st} on C_{CO}^n in gas-air mixture

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $m_k = 10$ g; $U = 6,2$ cm/s

легшених ЗІЗОД, розрахованих на застосування при C_{CO}^n не вище 15 ГПК. Тому становило інтерес вивчити можливість застосування цього каталізатора у фільтрі саморятівника, для якого припустима проскокова концентрація на виході з фільтра повинна становити 200 мг/м³. У присутності системи $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ варіювали концентрацію монооксиду карбону у ГПС у межах від 400 до 2500 мг/м³. З даних рис. 3 видно, що $W_{ст}$ прямо пропорційно зростає зі збільшенням C_{CO}^n у ГПС до 1250 мг/м³, що вказує на перший порядок реакції за монооксидом карбону.

Дослідження кінетики окиснення монооксиду карбону киснем повітря при різних концентраціях CO і часі контакту. При початковій концентрації CO 100, 200, 300, 1000 мг/м³ і постійній лінійній швидкості ГПС 6,2 см/с варіювали ефективний час контакту каталізатора (τ') шляхом зміни маси каталізатора від 2,5 до 10,0 г (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив ефективного часу контакту каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ на його активність у реакції окиснення CO киснем при різних початковій концентрації монооксиду карбону у ГПС

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм

Table 3

Effect of the effective contact time of the $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ catalyst on its activity in the reaction of CO oxidation with oxygen at different initial concentrations of carbon monoxide in the gas-air mixture

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$; $U = 6,2$ cm/s; $d_3 = 1,5$ mm

$\tau', \text{ c}$	$m_k, \text{ г}$	$h, \text{ см}$	$W \cdot 10^9, \frac{\text{моль}}{(\text{г} \cdot \text{с})}$		$C_{\text{CO}}^n, \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$	$kl, \text{ c}^{-1}$	$\eta_{\text{ст}}, \%$	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^4, \frac{\text{моль CO}}{\text{моль CO}}$	n
			$W_{\text{н}}$	$W_{\text{ст}}$					
$C_{\text{CO}}^n = 100 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	12,5	19,4	19	12,7	81	4,1	1,3
0,58	5,0	3,6	9,1	11,2	7	12,6	93	4,6	1,5
0,87	7,5	5,4	7,0	7,8	3	9,0	97	4,9	1,6
1,13	10,0	7,0	5,4	5,9	2	8,2	99	5,0	1,6
$C_{\text{CO}}^n = 200 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	32,0	37,0	46	11,3	77	7,9	2,6
0,58	5,0	3,6	20,2	22,3	14	12,6	93	9,5	3,1
0,87	7,5	5,4	14,6	15,6	5	9,5	98	10,0	3,3
1,13	10,0	7,0	11,2	11,8	4	8,2	99	10,1	3,3
$C_{\text{CO}}^n = 300 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	30,8	41,8	126	6,7	58	8,8	2,9
0,58	5,0	3,6	27,5	31,6	37	12,6	88	13,4	4,4
0,87	7,5	5,4	21,9	23,1	11	8,5	96	14,8	4,9
1,13	10,0	7,0	16,9	17,6	6	8,2	98	15,1	5,0
$C_{\text{CO}}^n = 1000 \text{ мг/м}^3$									
0,58	5,0	3,6	64,1	68,2	364	0,6	64	32,6	10,69
0,87	7,5	5,4	55,3	60,5	242	1,18	76	38,5	12,60
1,13	10,0	7,0	48,7	52,9	118	2,28	88	45,2	14,16

З даних табл. 3 випливає, що при визначених значеннях τ' лише при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 100 \text{ мг/м}^3$ кінцева концентрація монооксиду карбону нижче ГПК для робочої зони, більш того, при $\tau' \geq 0,87 \text{ с}$ каталізатор забезпечує санітарну норму очистки повітря для населених пунктів (3 мг/м^3). При $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 1000 \text{ мг/м}^3$ тільки за умови $\tau' = 1,13 \text{ с}$ ($m_{\text{к}} = 10 \text{ г}$) каталізатор $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$ забезпечує очистку повітря нижче проскокової концентрації CO ($C_{\text{CO}}^{\text{к}} = 200 \text{ мг/м}^3$).

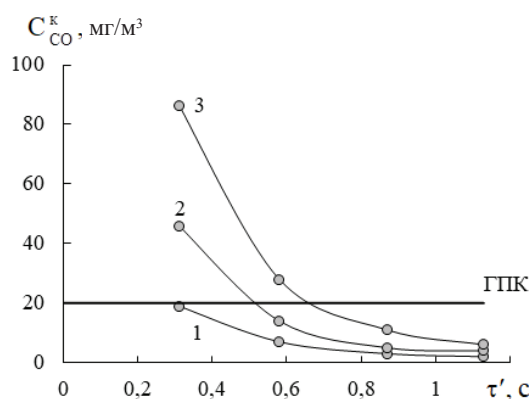


Рис. 4. Вплив ефективного часу контакту каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$ на кінцеву концентрацію CO в стаціонарному режимі при різних $C_{\text{CO}}^{\text{п}}, \text{мг/м}^3$: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.
 $C_{\text{Pd(II)}} 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $U = 6,2 \text{ см/с}$; $d_3 = 1,5 \text{ мм}$

Fig. 4. Effect of the effective contact time of the catalyst $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$ on the final concentration of CO in the stationary mode at different $C_{\text{CO}}^{\text{п}}, \text{mg/m}^3$: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.
 $C_{\text{Pd(II)}} 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$; $U = 6,2 \text{ cm/s}$; $d_3 = 1,5 \text{ mm}$

Вплив діоксиду сульфуру на захисні властивості каталізатора. Для дослідження впливу SO_2 на активність каталітичної композиції складу $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/300-Tr}$ крізь нерухомий шар каталізатора протягом 0,5, 1, 2, 3 і 4 годин пропускали ГПС, яка містила 150 мг/м^3 (15 ГПК) діоксиду сульфуру. На рис. 5 показано вплив кількості попередньо поглиненого діоксиду сульфуру на кінетику окиснення монооксиду карбону киснем у присутності купрум-паладієвого каталізатора. Досліди здійснювали відразу після затруєння каталізатора (рис. 5а) та через 24 години після поглинання діоксиду сульфуру (рис. 5 б). З даних табл. 4 видно, що після дії діоксиду сульфуру ступінь очистки повітря від CO знижується з 95% до 54–56%. Слід звернути увагу на те, що активність зразків, витриманих протягом 24 годин після попередньої дії діоксиду сульфуру, майже не відрізняються від активності свіжозатруєних зразків.

Отже, встановлено, що купрум-паладієвий каталізатор, попередньо затруєний діоксидом сульфуру, незалежно від часу затруєння і витримання зразка після поглинання SO_2 , втрачає каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду

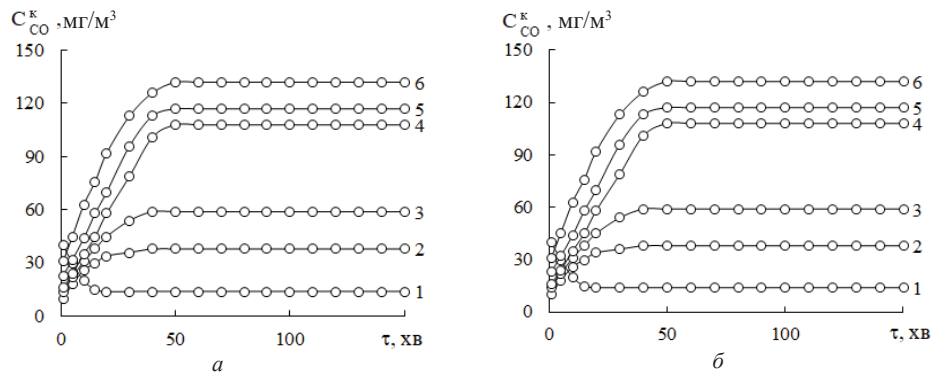


Рис. 5. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ за умови різної кількості попередньо поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль): 1 – 0; 2 – 0,56; 3 – 1,27; 4 – 2,55; 5 – 3,96; 6 – 7,20

а – відразу після припинення дії SO_2 ; б – через 24 години після припинення дії SO_2
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³

Fig. 5. Change of C_{CO}^k in time in the CO oxidation reaction in the presence of the catalyst $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ on condition to different amounts of pre-absorbed sulfur dioxide ($Q_{SO_2} \cdot 10^4$, mol): 1 – 0; 2 – 0,56; 3 – 1,27; 4 – 2,55; 5 – 3,96; 6 – 7,20

а – immediately after termination of SO_2 ; б – 24 hours after termination of SO_2
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^n = 300$ mg/m³; $C_{SO_2}^n = 150$ mg/m³

Таблиця 4

Вплив тривалості затруєння каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ діоксидом сульфуру на його активність у реакції окиснення монооксиду карбону
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Table 4

Effect of duration of catalyst poisoning $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ by sulfur dioxide on its activity in the carbon monoxide oxidation reaction
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^n = 300$ mg/m³

Тривалість дії SO_2 на каталізатор, год	Q_{SO_2} , мг	$Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль	C_{CO}^k , мг/м ³	η_{et} , %
Відразу після припинення дії SO_2				
0	-	-	2	99
0,5	3,60	0,56	41	86
1	8,10	1,27	76	75
2	16,35	2,55	119	60
3	25,35	3,96	125	58
4	46,35	7,20	138	54
Через 24 години після припинення дії SO_2				
0	-	-	2	99
0,5	3,60	0,56	38	87
1	8,10	1,27	59	80
2	16,35	2,55	108	64
3	25,35	3,96	117	61
4	46,35	7,20	132	56

карбону в результаті необоротного зв'язування частини паладію(II) з діоксидом сульфуру та втрати ним здатності координувати та активувати молекулу СО. Тому при використанні такого каталізатора в засобах захисту органів дихання від монооксида карбону при додатковому забрудненні повітря SO_2 та іншими кислими газами слід передбачати попередню очистку повітря від них.

На основі отриманої сукупності даних про вплив ефективного часу контакту каталізатора з ГПС на захисні властивості каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/300-Тр}$, тривалих лабораторних випробувань були відпрацьовані умови надійного використання каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/300-Тр}$ у комплексному засобу індивідуального захисту органів дихання від монооксида карбону. Через можливість отруєння каталізатора кислими газами передбачено попередню очистку від цих речовин.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пузач С.В., Смагин А.В., Лебедченко О.С., Доан Вьет Мань, Полеводо И.И., Полоз Д.А., Осяев В.А., Кузьмицкий В.А. Роль динамики опасных факторов пожара в патогенезе отравления человека на пожаре // Вестник командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. – 2010. – № 1. – С. 4–10.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – О.: Экология, 2005. – 191 с.
3. Пузач С.В., Смагин А.В., Лебедченко О.С., Абакумов Е.С. Новые представления о расчете необходимого времени эвакуации людей и об эффективности использования портативных фильтрующих самоспасателей при эвакуации на пожарах. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2007. – 222 с.
4. Гребенюк А.Н., Башарин В.А., Маркизова Н.Ф., Преображенская Т.Н. Методические рекомендации по оказанию медицинской помощи личному составу при поражении продуктами горения. – М: ГВМУ МО РФ, 2011. – 32 с.
5. Акперов Р.Г., Пузач С.В. Выделение и распространение токсичных продуктов горения при пожарах в зданиях ГЭС // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2013. – № 8. – С. 256–258.
6. Проблемы пожарной безопасности / Под ред. Ю.А. Абрамова. – Х: НУГЗУ, 2014. – 291 с.
7. Горячева М.Н., Пузач С.В., Горячев С.А. К расчету концентрации окиси углерода при пожаре в помещении с регулируемой вентиляцией // Технологии техносферной безопасности: Интернет-журнал. – 2012. – № 3. – С. 1–5.
8. Основні небезпечні фактори пожежі. URL: <https://ts.kiev.ua/osnovni-nebezpechni-factory-pozhezhi/> (дата звернення: 6.11.2023).
9. Елизаров А.В. Метод определения концентраций токсичных веществ в горящем помещении // Проблемы надзвичайних ситуацій. – 2017. – № 25. – С. 28–34.
10. National Air Pollution Control Administration. Air Quality Criteria for Carbon Monoxide. – W: U. S. Government Printing Office, 1970.
11. Саморятівник при пожежі. URL: <https://flagma.ua/samoryativnik-pri-pozhezhi-samospasatel-pri-o10652014.html> (дата звернення: 6.11.2023).
12. Пузач С.В., Нгуен Дам Там. Критическое значение концентрации монооксида углерода при пожаре в помещении // Пожаровзрывобезопасность. – 2016. – Т. 25, № 6. – С. 5–11.
13. Неплохов И.Г. Защита от угарного газа и пожарные извещатели СО // Грани безопасности. – 2008. – № 6. – С. 30–34.
14. Отравление монооксидом углерода (угарным газом) / Под ред. Ю.В. Зобнина. –С-П: Тактик-Студио, 2011. – 86 с.
15. Пузач С.В., Нгуен Дам Там. Критическая концентрация монооксида углерода при пожаре в помещении // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2016. – Т. 1, № 1. – С. 181–183.
16. Знакомство с «ядовитыми близнецами»: HCN и CO. URL: <https://www.draeger.com/Content/Documents/Content/toxic-twin-It-8298-ru-ru-1709-1.pdf> (дата звернення: 6.11.2023).

17. Матвиенко Н.Н., Поташиников П.Ф., Федоров Н.П., Баюкин М.В., Матвиенко А.Н. Фильтрующие самоспасатели и защита от монооксида углерода // Пожаровзрывобезопасность.– 2006. – Т. 15, № 5. – С. 48–51.
18. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Еннан А.А. Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации СО и эффективного времени контакта // Вісник ОНУ. Хімія.– 2013. – Т. 18, № 1. – С. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667)
19. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Еннан А.А.-А. Концептуальные основы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Вісник ОНУ. 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)

Стаття надійшла до редакції 10.08.2023

T.O. Kiose¹, T.L. Rakytska¹, K.O. Holubchuk²

¹Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; E-mail: kiose@onu.edu.ua

²Odessa National Medical University, Department of Pharmaceutical Chemistry,
2 Valikhovsky Lane, Odesa, 65082, Ukraine

CATALYST BASED ON PALLADIUM(II), COPPER(II) COMPOUNDS AND THERMALLY-MODIFIED TRIPOLI FOR THE PREPARATION OF RESPIRATORY REMEDIES FROM CARBON MONOXIDE IN EMERGENCY SITUATIONS

Nowadays, the number of emergency situations related to fires is quite high. The high percentage of human deaths is mainly due to poisoning by gaseous toxic substances including carbon monoxide. The most problematic issue is the development or application of existing catalysts in means of individual protection of human respiratory organs – respirators, gas masks, self-rescuers. The compositions based on thermally modified tripoli obtained by the method of impregnation of the carrier by moisture content with compounds of copper(II), palladium(II) and potassium bromide were investigated. According to X-ray phase analysis, it was established that thermally modified tripoli is a polyphase crystalline mineral containing the following main phases: α -quartz, α -tridymite, β -cristobalite, α -cristobalite. The influence of the initial concentration of CO, which does not exceed 15 MPC, on the kinetic and stoichiometric parameters of the reaction varied in the range from 100 to 300 mg/m³. It was noted that the reaction rate in the stationary mode (W_{st}) is directly proportional to the increase in the initial concentration of carbon monoxide in the gas phase. The values of the constant k_1 and the degree of CO conversion (η_{st}) do not depend on C_{CO}^{in} , which also confirms the first order of CO concentration. Particular attention is paid to the aspects of ensuring protection against carbon monoxide when its concentration exceeds 15 MPC. Usually, special equipment, such as filtering self-rescuers, is used to clean the air from carbon monoxide at concentrations from 1000 to 6500 mg/m³. The catalyst developed by us is intended for use in lightweight personal respiratory protective equipment (RPE) at concentrations not exceeding 15 MPC. Therefore, there was an interest in researching the possibilities of using this catalyst in the self-saving filter system. The concentration of carbon monoxide in the gas-air mixture was varied from 400 to 2500 mg/m³ in the presence of the K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ -KBr/300-Tr(K) system. It was established that W_{st} increases in direct proportion with an increase in the gas-air mixture up to 1250 mg/m³, which indicates the first order of the reaction according to carbon monoxide. It was found that at $C_{CO}^{in} = 1000$ mg/m³ only under the condition $\tau' = 1.13$ s ($m_k = 10$ g) the K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ -KBr/Tr catalyst provides air purification below the

breakthrough CO concentration ($C_{CO}^f = 200 \text{ mg/m}^3$). Experiments on the influence of SO_2 on the activity of carbon monoxide oxidation catalysts have shown that they lose their activity, so in air purification systems from CO, it is necessary to provide for the stage of capturing sulfur dioxide.

Keywords: carbon monoxide, compounds of copper(II) and palladium(II), thermally modified tripoli, respiratory devices.

REFERENCES

1. Puzach S.V., Smagin A.V., Lebedchenko O.S., Doan V'et Man', Polevoda I.I., Poloz D.A., Osjaev V.A., Kuz'mickij V.A. *Rol' dinamiki opasnykh faktorov pozhara v patogeneze otravleniya cheloveka na pozhare* [The role of the dynamics of fire hazards in the pathogenesis of human poisoning in a fire]. *Vestnik komandno-inzhenernogo instituta MChS Respubliki Belarus'*, 2010, no 1, pp. 4–10 (in Russian).
2. Rakitskaja T.L., Jennan A.A., Volkova V. Ja. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochildka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-temperature catalytic purification of air from carbon monoxide]. Odesa, Ecology, 2005, 191 p. (in Russian)
3. Puzach S.V., Smagin A.V., Lebedchenko O.S., Abakumov E. S. *Novye predstavleniya o raschete neobhodimogo vremeni jevakuacii ljudej i ob jeffektivnosti ispol'zovanija portativnykh fil'trujushhih samospasatelej pri jevakuacii na pozharah* [New ideas about calculating the required time for evacuation of people and the effectiveness of using portable filter self-rescuers during fire evacuation]. Moscow, Akademija GPS MChS Rossii, 2007, 222 p. (in Russian)
4. Grebenjuk A. N., Basharin V.A., Markizova N.F., Preobrazhenskaja T.N. *Metodicheskie rekomendacii po okazaniyu medicinskoj pomoshhi lichnomu sostavu pri porazhenii produktami gorenija* [Guidelines for providing medical care to personnel injured by combustion products]. Moscow, GVMU MO RF, 2011, 32 p. (in Russian)
5. Akperov R.G., Puzach S.V. *Vydelenie i rasprostranenie toksichnykh produktov gorenija pri pozharah v zdaniyah GJeS* [Release and distribution of toxic combustion products during fires in hydroelectric power station buildings]. *Izvestija Juzhnogo federal'nogo universiteta. Tehnicheskie nauki*, 2013, no 8, pp. 256–258. (in Russian)
6. *Problemy pozharnoj bezopasnosti* [Fire safety problems]. Pod red. Ju.A. Abramova. Kharkiv: NUGZU, 2014, 291 p. (in Russian)
7. Gorjacheva M.N., Puzach S.V., Gorjachev S.A. *K raschetu koncentracii okisi ugleroda pri pozhare v pomeshhenii s regulirujemoj ventiljaciej* [To calculation of concentration of the oxide of carbon at a fire in indoors with regulated ventilation]. *Tehnologii tehnosfernoj bezopasnosti: Internet-zhurnal*, 2012, no 3, pp. 1–5. (in Russian).
8. *Osnovni nebezpechni faktori pozhhezhi* [The main unsafe factors are the same]. URL: <https://ts.kiev.ua/osnovni-nebezpechni-factory-pozhezhi/> (data zvernennja: 6.11.2023) (in Ukrainian).
9. Elizarov A. V. *Metod opredelenija koncentracij toksichnykh veshhestv v gorjashhem pomeshhenii* [Method for determining concentrations of toxic substances in a burning room]. *Problemi nadzvichajnih situacij*, 2017, no 25, pp. 28–34. (in Russian)
10. National Air Pollution Control Administration. *Air Quality Criteria for Carbon Monoxide*. Washington: U. S. Government Printing Office, 1970.
11. *Samorjativnik pri pozhhezhi* [Self-help in case of fire]. URL: <https://flagma.ua/samoryativnik-pri-pozhezhi-samospasatel-pri-o10652014.html> (data zvernennja: 6.11.2023) (in Ukrainian)
12. Puzach S.V., Nguen Dat Tat. *Kriticheskoe znachenie koncentracii monooksida ugleroda pri pozhare v pomeshhenii* [Critical value of carbon monoxide concentration during an indoor fire]. *Pozharovzryvobezopasnost'*, 2016, vol. 25, no 6, pp. 5–11. (in Russian)
13. Neplov I. G. *Zashhita ot ugarnogo gaza i pozharnye izveshhateli SO* [Carbon monoxide protection and CO fire detectors]. *Grani bezopasnosti*, 2008, no 6, pp. 30–34. (in Russian)
14. *Otravlenie monooksidom ugleroda (ugarnym gazom)* [Carbon monoxide poisoning]. Pod red. Ju. V. Zobnina. St. Petersburg: Taktik-Studio, 2011, 86 p. (in Russian)
15. Puzach S.V., Nguen Dat Tat. *Kriticheskaja koncentracija monooksida ugleroda pri pozhare v pomeshhenii* [Critical concentration of carbon monoxide during an indoor fire]. *Pozharnaja bezopasnost': problemy i perspektivy*, 2016, vol. 1, no 1, pp. 181–183. (in Russian)

16. *Znakomstvo s «jadovitymi bliznecami»: HCN i CO [Introducing the “poisonous twins”: HCN and CO]* URL: <https://www.draeger.com/Content/Documents/Content/toxic-twin-It-8298-ru-ru-1709-1.pdf> (data zvernennja: 6.11.2023) (in Russian).
17. Matvienko N.N., Potashnikov P.F., Fedorov N.P., Bajukin M.V., Matvienko A.N. *Fil'trujushhie samospasateli i zashhita ot monooksida ugleroda* [Filter self-rescuers and carbon monoxide protection]. *Pozharovzryvobezopasnost'*, 2006, vol. 15, no 5, pp. 48–51. (in Russian)
18. Rakitskaja T.L., Kiose T.A., Ennan A.A. *Zavisimost' zashhitnyh svojstv nizkotemperaturnogo katalizatora ot koncentracii SO i jeffektivnogo vremeni kontakta* [Dependence of the protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and effective contact time]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2013, vol. 18, no 1, pp. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667) (in Russian)
19. Rakitskaja T.L., Kiose T.A., Ennan A.A.-A. *Konceptual'nye osnovy razrabotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugleroda kislorodom vozduha* [Conceptual basis for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen]. *Visn. 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)

УДК 541.49+546.814

О. Е. Марцинко¹, І. Й. Сейфулліна¹, М. Г. Кочман¹, О. А. Фінік²,
О. Г. Песарогло³

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна; E-mail: lborn@ukr.net

²ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», пров. Удільний, 1, Одеса, 65044, Україна

³Одеський державний аграрний університет, вул. Канатна, 99, Одеса, 65039, Україна

ЕКЗО-ЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ДІЕТИЛЕНТРИАМІН-ПЕНТААЦЕТАТОГЕРМАНАТНОЇ(IV) КИСЛОТИ

Розроблено методики та проведено синтез комплексів на основі діетилентриамінпентаацетатогерманатної(IV) кислоти та низки екзо-лігандів. Встановлено їх склад, термічну стійкість, спосіб координації діетилентриамінпентаоцтової кислоти (H_5Dtpa) та протонування екзо-лігандів – ізоніазиду (Ind), дифенілгуанідину (Dphg), пірацетаму (Pam), імідазолу (Im), цитозину (Ctz), 1,10'-фенантроліну (Phen), 2,2'-біпіридину (Bipy). Запропоновано схему будови та молекулярну формулу одержаних сполук $(HL)[Ge(OH)(HDtpa)] \cdot nH_2O$, де $L = Ind$, $n = 0$ (1), $Dphg$, $n = 8$ (2), Pam , $n = 4$ (3), Im , $n = 2$ (4), Ctz , $n = 2$ (5), $Phen$, $n = 5$ (6), $Bipy$, $n = 4$ (7). Одержані сполуки представляють інтерес як перспективні засоби біомедичного призначення.

Ключові слова: германій, діетилентриамінпентаоцтова кислота, гетероциклічні аміни, координаційні сполуки.

Діетилентриамінпентаоцтова кислота (H_5Dtpa), також відома як пентетинова, є синтетичною поліамінокарбоною кислотою з вісьмома центрами формування координаційних зв'язків, які можуть зв'язувати іони металів і утворювати стабільні комплекси. Цей комплексон наявний у списку затверджених інгредієнтів лікарських засобів та вважається безпечним при прийомі всередину; H_5Dtpa та її змішані солі $Na_3CaDtpa$ та $Na_3ZnDtpa$ схвалені FDA для лікування отруєння трансураними сполуками [1]. Насьогодні синтезовано низку похідних H_5Dtpa , що містять ароматичні фрагменти, які знайшли застосування в медичній практиці при лікуванні та діагностиці захворювань (рис. 1) [2].

Діетилентриамінпентаоцтова кислота утворює стійкі хелати з різними металами, багато з яких застосовуються в медицині та сільському господарстві [3–14]. Так, визначена протихлорозна дія комплексів феруму(III) з H_5Dtpa при обприскуванні винограду [4, 5]. Довготривалий польовий експеримент показав, що комплекс цинку з H_5Dtpa в комбінації з органічним вуглецем добре засвоюється та збільшує посіви рису та кукурудзи [6], хороші результати в якості добрив виявили також сполуки мангану та купруму з даним комплексом [7].

Останнім часом спостерігається значний інтерес до сполук лантанідів з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою та її похідними. Наприклад, комплекс з аніоном $[Gd(Dtpa)]^{2-}$ успішно використовується як контрастна речовина в магнітно-резонансній томографії для збільшення швидкості релаксації протонів при виявленні онкологічних пухлин [8, 9] та патологій печінки [10, 11]. Комплекс ^{99m}Tc з H_5Dtpa застосовують для оцінки розриву сечоводу у хворих на нефролітіаз [12].

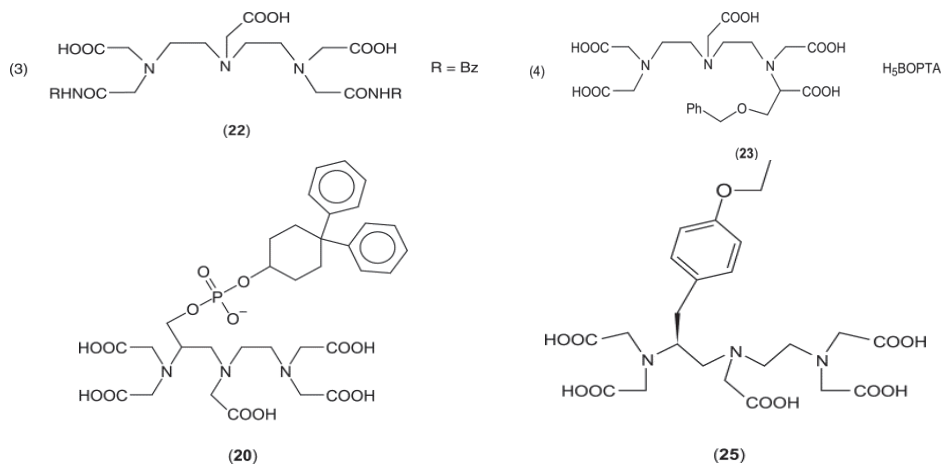


Рис. 1. Структурні формули похідних H_3Dtpa з ароматичними фрагментами, що застосовуються в медицині [2].

Протягом багатьох років авторами проводилися систематичні дослідження діетилентріамінпентаацетатів германію(IV) [3]. Встановлено фармакологічну активність солей: $Na_2[Ge(OH)(Dtpa)] \cdot 2H_2O$ – при корекції закритої черепно-мозкової травми [13], а сполуки $K_2[Ge(OH)(Dtpa)] \cdot 2H_2O$ – в умовах профілактики гострої гіпоксії з гіперкапнією [14]. Сполуки із зовнішньосферними лігандами не вивчались. Проте сполуки, які містять біоелемент Германій, зв'язаний з комплексом, та фармакологічно активний екзо-ліганд, є перспективними субстанціями лікарських засобів.

Метою даної роботи є розробка методик синтезу, встановлення складу та будови діетилентріамінпентаогерманатів(IV) з екзо-лігандами.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,99%), діетилентріамінпентаоцтова кислота (98%, CAS67–43–6), ізоніазид (99,0%, CAS54–85–3), 1,3-дифенілгуанідин (97,0%, CAS102–06–7), пірацетам (99,0%, CAS7491–74–9), імідазол (99,0%, CAS288–32–4), цитозин (99,0%, CAS71–30–7), 1,10'-фенантролін (99,0%, CAS66–71–7), 2,2'-біпіридин (99,5%, CAS366–18–7).

Синтез сполук. В якості вихідної речовини використана діетилентріамінпентаацетатогерманатна(IV) кислота $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$, для якої раніше була розроблена методика синтезу та отримана повна фізико-хімічна характеристика, включаючи структуру [3]: до насиченого водного розчину H_3Dtpa (0.01 моль, 3.97 г у 500 мл води) додавали еквімолярну кількість GeO_2 (0.01 моль, 1.046 г) і випарювали протягом 40 хв до об'єму 60 мл. Через добу з розчину випадав осад комплексної кислоти.

Синтез сполук з екзо-лігандами проводили за однотипною методикою: 0.001 моль (0.5016 г) комплексної кислоти розчиняли у 20 мл гарячої дистильованій воді, додавали еквімолярну кількість Ind (комплекс 1), Dphg (2), Pam (3), Im

(4), Ctz (5), Phen (6), Віру (7). Зелений осад **1** та білі осади **2–7** випадали з отриманих розчинів після додавання триразового надлишку етанолу. Осади відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали водно-спиртовою сумішшю, сушили до постійної маси при 20–25 °С в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід продуктів 65–70% від теоретичного.

Вміст Германію було визначено методом атомно-емісійної спектроскопії із застосуванням оптичного емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою Optima 8000 ICP-OES, інших елементів – на аналізаторі Elemental Analyzer CE-440 (табл. 1).

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів 1–7

Table 1

The results of elemental analysis of complexes 1–7

№	Брутто-формула комплексу	Знайдено, %				Розраховано, %			
		Ge	C	N	H	Ge	C	N	H
1	$\text{GeN}_6\text{O}_{12}\text{C}_{20}\text{H}_{28}$	12.10	38.56	12.89	4.46	11.70	38.67	13.54	4.51
2	$\text{GeN}_6\text{O}_{19}\text{C}_{27}\text{H}_{30}$	8.76	38.47	9.92	5.88	8.66	38.64	10.02	5.96
3	$\text{GeN}_5\text{O}_{17}\text{C}_{20}\text{H}_{39}$	10.62	34.29	9.89	5.48	10.41	34.40	10.03	5.59
4	$\text{GeN}_5\text{O}_{13}\text{C}_{17}\text{H}_{29}$	12.44	34.68	11.76	4.90	12.36	34.72	11.91	4.94
5	$\text{GeN}_6\text{O}_{14}\text{C}_{18}\text{H}_{30}$	11.67	34.19	13.26	4.70	11.51	34.25	13.32	4.76
6	$\text{GeN}_5\text{O}_{16}\text{C}_{26}\text{H}_{38}$	9.76	41.38	9.19	4.87	9.63	41.40	9.29	5.04
7	$\text{GeN}_5\text{O}_{15}\text{C}_{24}\text{H}_{37}$	10.29	40.39	9.78	5.14	10.20	40.47	9.84	5.20

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на дериватографі Q-1500Д, повітряна атмосфера, інтервал температур 20–1000 °С, швидкість нагрівання 10 град/хв. ІЧ спектри поглинання ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) сполук у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer та розшифровували, виходячи з літературних даних щодо характеристичних смуг поглинання органічних молекул та комплексних сполук [15–18].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На підставі елементного аналізу продуктів синтезу **1–7** (табл. 1) було встановлено, що в них реалізується мольне співвідношення елементів $\text{Ge:N} = 1:6$ (**1**, **2**, **5**), $\text{Ge:N} = 1:5$ (**3**, **4**, **6**, **7**), отже $\text{Ge: Dtpa: Ind (Dphg, Pam, Im, Ctz, Phen, Віру)} = 1:1:1$.

Термічний розклад комплексонатів **2–7** починається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур 80–180 °С, при якому відбувається видалення певної кількості молекул кристалізаційної води (табл. 2). Досить висока температура її видалення обумовлена формуванням широкої системи міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, що є характерним для різноманітних комплексонатів металів [3].

Таблиця 2

Етапи терморозкладу сполук 1–7

Table 2

Stages of thermal decomposition of compounds 1–7

№	Температурний інтервал першого ендоефекту	Кількість молекул води	Розрахована втрата маси, %	Втрата маси на ТГ, %	Залишок при 1000 °С, %	
					розраховано для GeO_2	знайдено по ТГ
1	-	-	-	-	83.14	86.00
2	70–150 °С	8	17.17	17.50	87.53	84.00
3	80–180 °С	4	10.32	10.00	85.01	78.00
4	70–160 °С	2	6.13	6.20	82.20	82.00
5	70–150 °С	2	5.71	5.80	83.41	84.00
6	80–180 °С	5	11.94	12.00	86.12	84.00
7	70–170 °С	4	10.12	10.00	85.30	77.00

Винятком є комплекс з ізоніазидом **1** – при його нагріванні до 200 °С не спостерігається жодних ефектів, дана сполука не є кристалогідратом (рис. 2).

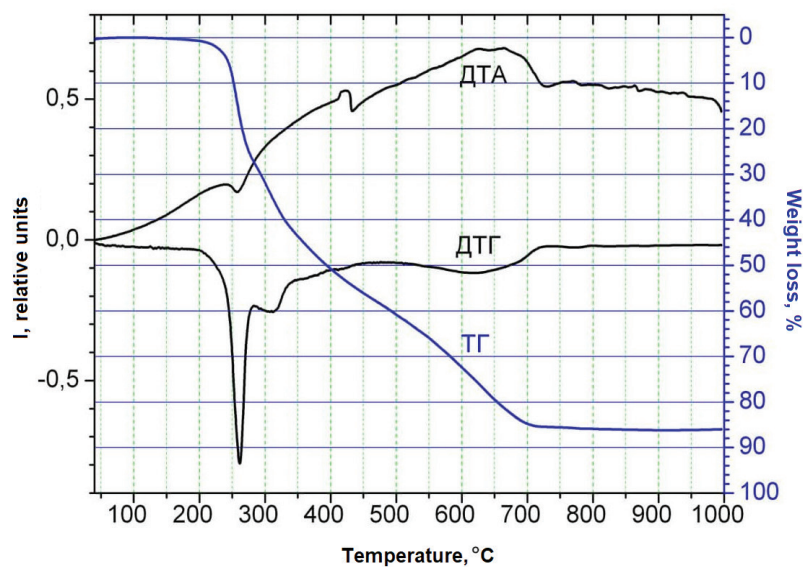


Рис. 2. Термогравіграма комплексу **1**.

Fig. 2. Thermogravigram of the complex **1**.

В інтервалі $\sim 180\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ на термогравіграмах **1–7** спостерігається стабілізація, часто без зміни маси. При більш високих температурах на кривих ДТА відмічені екзотермічні ефекти, відбувається розрив координаційних зв'язків комплексоутворювача з лігандом, окисна термодеструкція та формування кінцевого продукту – GeO_2 (табл. 2).

Інтерпретацію спектрів синтезованих сполук **1–7** доцільно було проводити в порівнянні зі спектром комплексної кислоти (рис. 3). Відповідно до літературних даних частоти $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C=O})$ в ІЧ-спектрах комплексонів мають досить високу характеристичність [3, 15–20]. Встановлено, що в ІЧ-спектрах **1–7** присутня одна широка або декілька смуг в області валентних коливань ОН-групи, а саме в діапазоні $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Її характер вказує на наявність внутрішньо- і міжмолекулярних водневих зв'язків за участю кристалізаційних молекул води.

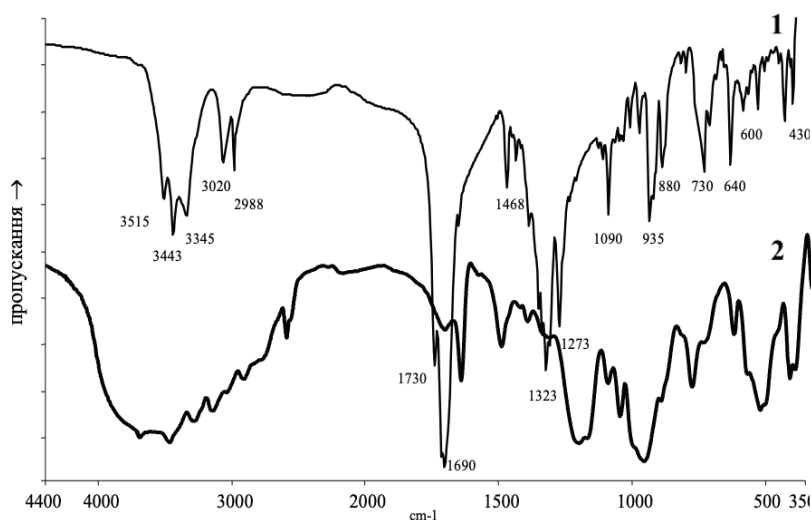


Рис. 3. ІЧ-спектри комплексної кислоти $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) та сполуки **6** (2)

Fig. 3. IR-spectra of complex acid $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) and compound **6** (2)

Усі карбоксильні групи ліганду є депротонованими, про що свідчить присутність смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при $1630\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ і $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ при $1380\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$. Наявність зв'язків Ge–N та Ge–O в синтезованих комплексах підтверджують смуги валентних коливань цих зв'язків в області $640\text{--}650$ та $590\text{--}620\text{ cm}^{-1}$, відповідно. Особливо слід відзначити смугу деформаційних коливань групи Ge–O–H при $810\text{--}820\text{ cm}^{-1}$. У комплексах **1–7** спостерігається розщеплення смуг в області 3000 cm^{-1} (валентні коливання зв'язку C–H), отже усі атоми Нітрогену в їх молекулах координовані або протоновані.

Таким чином, в нових сполуках будова октаедричного поліедру Германію зберігається такою ж, як у вихідній комплексній кислоті: атом Ge координований двома

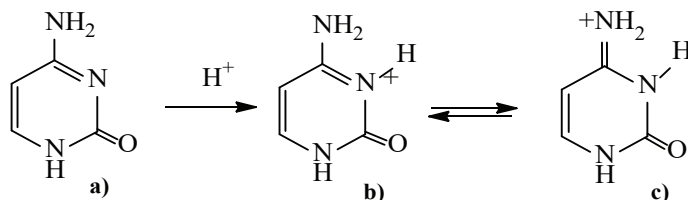
атомами Нітрогену і трьома атомами Оксигену трьох ацетатних груп Dtpa, координаційне число Германію доповнюється до 6 за рахунок гідроксо-ліганду.

Порівняльний аналіз ІЧ спектрів Ind, Im та відповідних комплексів **1** і **4** показав, що в області коливань гетероциклічного кільця відбулися зміни: підвищення частот коливань $\nu(\text{C-N})$ на 20–35 cm^{-1} (1551, 1570 cm^{-1} для Ind та Im та 1571, 1592 cm^{-1} для сполук **1** та **4**, відповідно). Відзначено, що смуга, яка відповідає деформаційні коливання аміногрупи $\delta(\text{NH}_2)$ при 1640 cm^{-1} у спектрі комплексу **1** зберігається такою ж, як в Ind, що унеможливило її протонування [17]. Отже, ізоніазид та імідазол входять до складу комплексів у N-протонованій формі за Нітрогеном гетероциклу.

В спектрі комплексу з дифенілгуанідином **2** з'являється нова смуга деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2^+) = 1576 \text{ cm}^{-1}$, яка свідчить про протонування фрагменту C=NH Dphg, подібно до встановленого нами раніше у етилендіамінтетраацетатогерманаті (HDphg)[Ge(OH)(Edta)]·H₂O [18].

В результаті порівняння ІЧ-спектру пірацетама та відповідного діетилентриамінпентаацетатогерманату **3** встановлено, що смуги валентних коливань NH_2 накладаються на характерні для OH-груп. Для визначення атому, що протонується, було здійснено розрахунок зарядів на кожному з атомів у молекулі пірацетама за допомогою пробної версії програми Hyper Chem 8 Professional. Встановлено, що максимальні негативні заряди зосереджені на атомах Оксигену: –0,338; –0,335 (на карбонілах піролідинового кільця та амідної групи відповідно), отже протонується Оксиген піролідинового кільця, що було доведено нами раніше для онієвої сполуки з біс(цитрато)германатним аніоном [18].

З огляду на те, що цитозин залежно від рН середовища існує у різних формах [19]:



можна припустити, що у комплексі **5** реалізується форма b), оскільки він був виділений з розчину при рН ~ 3,5. Дійсно, в ІЧ-спектрі цього комплексу, порівняно з вихідним цитозином, виявлено нову смугу (1618 cm^{-1}) пов'язану з появою в молекулі групи NH^+ , за рахунок якої компенсується заряд комплексного аніону.

Для інтерпретації ІЧ-спектрів комплексів **6** і **7** з Phen та Віру було проведено порівняння зі спектрами структурно охарактеризованих 1,10-фенантроліній та 2,2'-біпіридиній біс(цитрато)германатів [18, 20]. Наявність в спектрах **6** та **7** смуг валентних коливань $\nu(\text{C-C}) = 1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$, деформаційних коливань $\delta(\text{C-H}) = 1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ та $700\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{C-C}) < 700 \text{ cm}^{-1}$ свідчать про утворення протонованих по атому Нітрогену HPhen⁺ та HBіру⁺.

Таким чином, на основі результатів сукупності методів дослідження зроблено висновок, що утворюються онієві сполуки (HL)[Ge(OH)(HDtpa)]·nH₂O, де L = Ind,

n = 0 (1), Dphg, n = 8 (2), Pam, n = 4 (3), Im, n = 2 (4), Ctz, n = 2 (5), Phen, n = 5 (6), Віру, n = 4 (7), структурна формула яких наведена на рис. 4.

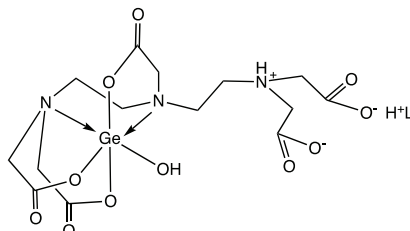


Рис. 4. Загальна схема будови комплексів (HL)[Ge(OH)(HDtpa)].

Fig. 4. The general scheme of the complexes structure (HL)[Ge(OH)(HDtpa)].

В синтезованих сполуках екзо-ліганди приєднуються до комплексного аніону в протонованій за певними атомами (N, O) формі (рис. 5).

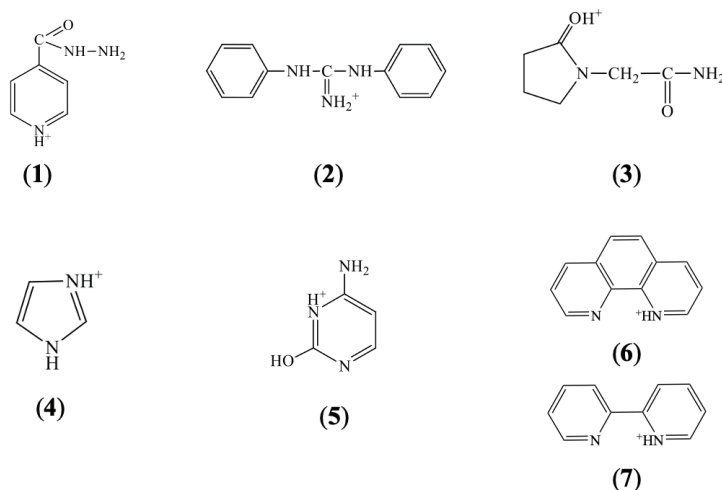


Рис. 5. Схеми будови катіону в комплексах 1–7.

Fig. 5. Schemes of the cation structure in complexes 1–7.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gerhardtsson L., Kazantzis G. Diagnosis and Treatment of Metal Poisoning: General Aspects // Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition), 2015. – Vol. 1. – P. 487–505. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00023-8>
2. Cotton S. Coordination Chemistry of the s, p, and f Metals. Complexes of DTPA and its derivatives // Comprehensive Coord. Chem. II.– 2003. – Vol. 3. – P. 143–147. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/02004-1>
3. Марцинко О.Е. Однорідно-і різнометальні комплексонати германію(IV) // Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Одеса, 2005.– 20 с.

4. *Trunova O.K.* The role of chelate coordination compounds of biogenic metals in the vital activity of plants // *Ukr. Chem. J.*– 2022. – Vol. 88, N12. – P. 91–138. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.91-138>
5. *Fukuhara K., Nakanishi I., Imai K., Mizuno M.* DTPA-Bound Planar Catechin with Potent Antioxidant Activity Triggered by Fe³⁺ Coordination // *Antioxidants.*– 2023. Vol. 12, N2. – P. 225–229. <https://doi.org/10.3390/antiox12020225>
6. *Kumar D., Kumar S., Kumari R., Vimal B.K., Parveen H., Kumar S., Priyanka.* Impact of Conservation Agriculture on Vertical Distribution of DTPA-Zinc and Organic Carbon of Soil // *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*– 2019. – Vol. 8, No 4. – P. 585–593. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.804.063>
7. *Dhaliwal S.S., Sharma V., Kaur J., Shukla A.K., Hossain A., Abdel-Hafez S.H., Gaber A., Sayed S., Singh V.K.* The Pedospheric Variation of DTPA-Extractable Zn, Fe, Mn, Cu and Other Physicochemical Characteristics in Major Soil Orders in Existing Land Use Systems of Punjab, India // *Sustainabil.*– 2022. – Vol. 14, N1. – P. 29–43. <https://doi.org/10.3390/su14010029>
8. *Zhang X., Wang W., Liu T., Qi Y., Ma L.* The effects of three different contrast agents (Gd-BOPTA, Gd-DTPA, and Gd-DOTA) on brachial plexus magnetic resonance imaging // *Ann. Transl. Med.*– 2021. Vol. 9, N4. – P. 344–348. <http://dx.doi.org/10.21037/atm-21-348>
9. *Wang J., Qu S., Xu Q., Jin Z., Li T., Zhang S., Sun X.* Correlation Analysis between Retention of Gd-DTPA in the Cystic Area of Brain Metastasis and MRI Signs // *J. Oncology.*– 2022. – Vol. 2022. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2022/2738892>
10. *Zhang W.-Y., Sun H.-Y., Zhang W.-L., Feng R.* Effect of type 2 diabetes on liver images of GD-EOB-DTPA-enhanced MRI during the hepatobiliary phase // *Sci. Rep.*– 2023. – Vol. 13. – P. 543–554. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27730-0>
11. *Marth A.A., Auer T.A., Walter-Rittel T.C., Nevermann N. et al.* Gd-EOB-DTPA-MRCP to localize bile leakage after liver trauma and surgery: impact on treatment and outcome // *Eur. Radiology.*– 2023. – Vol. 33. – P. 5933–5942. <https://doi.org/10.1007/s00330-023-09608-x>
12. *Gharepapagh E., Fakhari A., Zomorodi A., Oskuei S.D.* Use of ^{99m}Tc-DTPA Scintigraphy in Evaluation of Ureteral Laceration Due to Transurethral Lithotripsy in a Patient with Nephrolithiasis // *World J. Nucl. Med.*– 2023. – Vol. 22, N1. – P. 43–47. <https://doi.org/10.1055/s-0042-1757282>
13. *Пат. 83323 Україна.* Спосіб фармакологічної корекції закритої черепно-мозкової травми комплексною сполукою на основі германію і діетилентриамінопентаацетатної кислоти з натрієм / В.Д. Лук'яничук, О.І. Ніженковський, В.С. Федорова, Д.С. Кравець, І.Й. Сейфулліна, О.Е. Марцинко, А.Г. Песарогло; – № u201302951. Заявл. 03.09.2012; Опубл. 10.09.2013, Бюл. № 17.
14. *Пат. 84416 Україна, МПК (2013.01) А61Р 43/00.* Спосіб фармакологічної профілактики гострої гіпоксії з гіперкапнією / В.Д. Лук'яничук, К.О. Шебалдова, О.Е. Марцинко; – № u201210420. Заявл. 11.03.2013; Опубл. 25.10.2013; Бюл. № 20.
15. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. – New York: John Wiley, 2009.– 403 p.
16. *Bellamy L.J.* The Infrared Spectra of Complex Molecules. – London: Chapman and Hall, 1980.– 299 p.
17. *Гусєв А.М., Топілова З.М., Мешкова С.Б., Шульгін В.Ф.* Синтез та люмінесцентні властивості комплексів цинку з азометиновими похідними 3-(піридин-2-іл)-5-(2-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів // *Укр. хім. журн.*– 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7–10.
18. *Марцинко О.Е.* Координаційна та супрамолекулярна хімія комплексних аніонів германію(IV), стануму(IV) з комплексонами та гідроксикарбоновими кислотами // Автореф. дис. ... докт. хім. наук. – Київ, 2014.– 41 с.
19. *Perrotta A.T., Wadkins T.S., Been M.D.* Chemical resau, multiple iorizable groups, and general acid-base catalysis in the HDV genomic ribozyme // *RNA Society.*– 2006. – Vol. 12. – P. 1282–1291. <https://doi.org/10.1261/rna.14106>
20. *Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S.* Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy)₂[Ge(HCit)₂]₂·2H₂O and [CuCl(bipy)₂]₂[Ge(HCit)₂]₂·8H₂O // *Chem. J. Moldova.*– 2016. – Vol. 11(2). – P. 52–57. [https://doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](https://doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)

Стаття надійшла до редакції 02.09.2023

O. E. Martsynko¹, I. Y. Seifullina¹, M. G. Kochman¹, O. A. Finik², O. G. Pesaroglo³

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

²LLC «INSPECTORAT UKRAINE», 1 Udilnyi Lane, Odesa, 65044, Ukraine

³Odesa State Agrarian University, 99 Kanatna St, Odesa, 65039, Ukraine

EXO-LIGAND COMPLEXES OF DIETHYLENTRIAMINE-PENTAACETATOGERMANATIC(IV) ACID

The synthesis of complexes based on diethylenetriaminepentaacetategermanate(IV) acid and a number of exo-ligands was carried out. Their composition, thermal stability, method of coordination of diethylenetriaminepentaacetic acid (H₅Dtpa) and protonation of exo-ligands (isoniazid Ind, diphenylguanidine Dphg, piracetam Pam, imidazole Im, cytosine Ctz, 1,10-phenanthroline Phen, 2,2'-bipyridine Bipy), were established. The structural scheme and molecular formula of the obtained compounds were proposed (HL)[Ge(OH)(HDtpa)]·nH₂O, де L = Ind, n = 0 (1), Dphg, n = 8 (2), Pam, n = 4 (3), Im, n = 2 (4), Ctz, n = 2 (5), Phen, n = 5 (6), Bipy, n = 4 (7).

Based on the elemental analysis of the synthesis products 1–7, it was determined that they exhibit a molar ratio of Ge: N = 1:6 (1, 2, 5), Ge:N = 1:5 (3, 4, 6, 7), therefore, Ge:Dtpa:Ind (Dphg, Pam, Im, Ctz, Phen, Bipy) = 1:1:1. The thermal decomposition of complexes 2–7 begins with an endothermic effect in the temperature range of 80–180 °C, during which a certain amount of crystallization water molecules is removed. The relatively high temperature of its removal is due to the formation of a broad system of intermolecular and intramolecular hydrogen bonds, which is characteristic of various metal complexonates. Thus, in the new compounds, the structure of the octahedral polyhedron of Germanium remains the same as in the original complex acid: the Ge atom is coordinated by two Nitrogen atoms and three Oxygen atoms of three Dtpa acetate groups. The coordination number of Germanium is complemented to 6 by the hydroxo-ligand.

All carboxyl groups of the ligand are deprotonated, as evidenced by the presence of bands $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ at 1630–1690 cm⁻¹ and $\nu_s(\text{COO}^-)$ at 1380–1420 cm⁻¹. The presence of Ge-N and Ge-O bonds in the synthesized complexes is confirmed by the bands of valence vibrations of these bonds in the range of 640–650 cm⁻¹ and 590–620 cm⁻¹, respectively. Particularly noteworthy is the band of deformation vibrations of the Ge- O-N group at 810–820 cm⁻¹. In complexes 1–7, a splitting of bands in the 3000 cm⁻¹ region (valence vibrations of the C-H bond) is observed, indicating that all nitrogen atoms in their molecules are coordinated or protonated.

The obtained compounds are of interest as promising agents for biomedical applications.

Keywords: germanium, diethylenetriaminepentaacetic acid, heterocyclic amines, coordination compounds.

REFERENCES

1. Gerhardsson L., Kazantzis G. *Diagnosis and Treatment of Metal Poisoning: General Aspects*. Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition), 2015, vol. 1, pp. 487–505. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00023-8>
2. Cotton S. *Coordination Chemistry of the s, p, and f Metals. Complexes of DTPA and its derivatives*. Comprehensive Coord. Chem. II, 2003, vol. 3, pp. 143–147. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/02004-1>
3. Martsynko O. E. *Odnoridno- i riznometalni kompleksonaty germaniiu(IV)*. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [Uniform- and different metal-germanium(IV) complexonates. Cand. chem. sci. autoref.]. Odesa, 2005, 20 p. (in Ukrainian)
4. Trunova O. K. *The role of chelate coordination compounds of biogenic metals in the vital activity of plants*. Ukr. Chem. J., 2022, vol. 88, no 12, pp. 91–138. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.91-138>

5. Fukuhara K., Nakanishi I., Imai K., Mizuno M. *DTPA-Bound Planar Catechin with Potent Antioxidant Activity Triggered by Fe^{3+} Coordination*. Antioxidants, 2023, vol. 12, no 2, pp. 225–229. <https://doi.org/10.3390/antiox12020225>
6. Kumar D., Kumar S., Kumari R., Vimal B.K., Parveen H., Kumar S., Priyanka. *Impact of Conservation Agriculture on Vertical Distribution of DTPA-Zinc and Organic Carbon of Soil*. Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci., 2019, vol. 8, no 4, pp. 585–593. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.804.063>
7. Dhaliwal S.S., Sharma V., Kaur J., Shukla A.K., Hossain A., Abdel-Hafez S.H., Gaber A., Sayed S., Singh V.K. *The Pedospheric Variation of DTPA-Extractable Zn, Fe, Mn, Cu and Other Physicochemical Characteristics in Major Soil Orders in Existing Land Use Systems of Punjab, India*. Sustainability, 2022, vol. 14, no 1, pp. 29–43. <https://doi.org/10.3390/su14010029>
8. Zhang X., Wang W., Liu T., Qi Y., Ma L. *The effects of three different contrast agents (Gd-BOPTA, Gd-DTPA, and Gd-DOTA) on brachial plexus magnetic resonance imaging*. Ann. Transl. Med., 2021, vol. 9, no 4, pp. 344–348. <http://dx.doi.org/10.21037/atm-21-348>
9. Wang J., Qu S., Xu Q., Jin Z., Li T., Zhang S., Sun X. *Correlation Analysis between Retention of Gd-DTPA in the Cystic Area of Brain Metastasis and MRI Signs*. J. Oncology, 2022, vol. 2022, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2022/2738892>
10. Zhang W.-Y., Sun H.-Y., Zhang W.-L., Feng R. *Effect of type 2 diabetes on liver images of GD-EOB-DTPA-enhanced MRI during the hepatobiliary phase*. Sci. Rep., 2023, vol. 13, pp. 543–554. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27730-0>
11. Marth A.A., Auer T.A., Walter-Rittel T.C., Nevermann N. et al. *Gd-EOB-DTPA-MRCP to localize bile leakage after liver trauma and surgery: impact on treatment and outcome*. Eur. Radiology, 2023, vol. 33, pp. 5933–5942. <https://doi.org/10.1007/s00330-023-09608-x>
12. Gharepapagh E., Fakhari A., Zomorodi A., Oskuei S.D. *Use of ^{99m}Tc -DTPA Scintigraphy in Evaluation of Ureteral Laceration Due to Transurethral Lithotripsy in a Patient with Nephrolithiasis*. World J. Nucl. Med., 2023, vol. 22, no 1, pp. 43–47. <https://doi.org/10.1055/s-0042-1757282>
13. Lukyanchuk V.D., Nizhenkovskiy O.I., Federova V.S., Kravets D.S., Seifullina I.I., Martsynko O.E., Pesaroglo A.G. *The method of pharmacological correction of a closed craniocerebral injury with a complex compound based on germanium and diethylenetriaminopentaacetic acid with sodium*. Patent UA, no 83323, publ. 10.09.2013 (in Ukrainian)
14. Lukyanchuk V.D., Shebaldova K.O., Martsynko O.E. *Method of pharmacological prevention of acute hypoxia with hypercapnia*. Patent UA, no 84416, publ. 25.10.2013 (in Ukrainian)
15. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. New York, John Wiley, 2009, 403 p.
16. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London, Chapman and Hall, 1975, 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
17. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B., Schulgin V.F. *Sintez i lyuminescentnyie svoystva kompleksov tsinka s azometinovymi proizvodnyimi 3-(piridin-2-il)-5-(2-aminofenil)-1*N*-1,2,4-triazolov*. Ukr. him. zhurn., 2011, vol 77, no 9, pp. 7–10. (in Russian)
18. Martsynko O.E. *Koordinatsiina ta supramolekuliarna khimiia kompleksnykh anioniv hermaniiu(IV), stanumu(IV) z kompleksonamy ta hidroksykarbonovymy kyslotamy*. Avtoref. dis. dokt. khim. nauk [Coordination and supramolecular chemistry of complex germanium(IV), tin(IV) anions with complexons and hydroxycarboxylic acids. Dr. chem. sci. autoref.]. Kyiv, 2014, 41 p. (in Ukrainian)
19. Perrotta A.T., Wadkins T.S., Been M.D. *Chemical resau, multiple iorizable groups, and general acid-base catalysis in the HDV genomic ribozyme*. RNA Society, 2006, vol. 12, pp. 1282–1291. <https://doi.org/10.1261/rna.14106>
20. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy) $_2$ [Ge(HCit) $_3$] $\cdot$ 2H $_2$ O and [CuCl(bipy) $_2$] $_3$ [Ge(HCit) $_3$] $\cdot$ 8H $_2$ O*. Chem. J. Moldova, 2016, vol. 11, no 2, pp. 52–57. [https://doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](https://doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)

УДК 547.426.1:547.284.3:553.

А. С. Давтян, Д. Г. Чіхичін, О. О. Левченко, Г. Л. Камалов

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

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна; E-mail: araksya2103@gmail.com

ВЗАЄМОДІЯ ГЛІЦЕРИНУ З АЦЕТОНОМ У ПРИСУТНОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ

Досліджено реакцію гліцерину з ацетоном у присутності кислотного-модифікованих зразків кліноптилоліту Сокирицького родовища Закарпатської області. Виявлено, що технологія модифікації кислотою суттєво не впливає на кислотність каталізатора (рН суспензії). Встановлені основні фактори, що впливають на конверсію гліцерину і визначають каталітичну активність кислотного-модифікованого кліноптилоліту.

Ключові слова: гліцерин, ацетон, кліноптилоліт, кислотна модифікація.

В теперішній час питання пов'язані з виробництвом біодизелю (BD) привертають до себе значну увагу [1–4]. При отриманні BD утворюється приблизно 10% (за об'ємом) гліцерин-вмісний побічний продукт, а світовий об'єм цього відходу становить більше одного млн т. на рік. Природно, що із зростанням виробництва BD зростає і кількість гліцерин-вмісних відходів, у зв'язку з чим, економічна рентабельність BD-палива безпосередньо залежить від раціонального використання гліцерину (GL). Отже, незважаючи на широке застосування в промисловості, ефективне використання зростаючих обсягів GL є дуже актуальним, оскільки «технічний» GL із прийнятно високим вмістом основної речовини може стати доступною та перспективною сировиною для одержання цінних хімічних сполук, зокрема циклічних кеталей GL. Циклічні кеталі GL використовують як добавки до моторного палива [5, 6], а також як напівпродукти в синтезі різноманітних похідних GL, які широко застосовують у харчовій, фармацевтичній, парфумерно-косметичній промисловостях.

Дана робота присвячена дослідженню реакції GL з ацетоном (Ac) у присутності кислотного-модифікованого кліноптилоліту (CLI) як каталізатора утворення циклічних кеталей.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі в якості вихідного матеріалу використовували природний CLI, Сокирицького родовища Закарпатської області, хімічного складу (мас.%): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ – 3,03 і основного фазового складу: кліноптилоліт, морденіт, α - Fe_2O_3 , α -кварц.

Кислотну модифікацію CLI [7] здійснювали двома способами. **1.** Природний CLI просіювали через лабораторні сита, отримавши частинки з середнім діаметром ($d_{\text{ср.}}$) 0,05 мм (фракція 0–0,1 мм), 0,75 мм (фракція 0,5–1,0 мм) та 1,5 мм (фракція 1,0–2,0 мм). 50 г Кожної фракції поміщали в круглодонну колбу із зворотним холодильником, додавали 100 мл 3М нітратної кислоти і тримали в киплячій водянній бані протягом 1, 3, 6 та 9 год. Видаляли нітратну кислоту декантацією,

промивали CLI дистильованою водою. Далі додавали 100 мл дистильованої води і тримали в киплячій водянній бані 1 год, потім воду декантували. Процедуру повторювали до негативної реакції на нітрат-іони (реакція з дифеніламіном, відсутність синього забарвлення) і постійного значення рН водної витяжки (5,0) і потім сушили при 110 °С до постійної маси. **2.** Приготовлений першим способом кислотномодифікований CLI (1,5 мм) подрібнювали в агатовій ступці і просіювали через лабораторні сита, отримавши частинки $d_{\text{ср.}}$ 0,05 і 0,75 мм.

Кислотність поверхні модифікованого CLI визначали методом рН-метрії на універсальному іономері ЕВ-74 із скляним електродом марки ЕСЛ 63–07 та хлорсрібним електродом марки ЕВЛ-1МЗ. Наважку зразків брали 0,3 г, об'єм дистильованої води – 30 мл.

Реакцію GL з Ac проводили в термостатованому скляному реакторі, оснащеному зворотним холодильником і магнітною мішалкою. Після стабілізації системи до температури 45 °С додавали каталізатор (0,6 мас.% від маси реакційної суміші) та засікали час реакції. Протягом 2 год, спочатку через 15 хв, потім через кожні 30 хв брали проби на аналіз.

Конверсію GL встановлювали за спадом його концентрації в реакційній суміші методом, запропонованим Флетчером, що базується на окисненні GL періодатом натрію до формальдегіду, котрий зв'язується в барвник в ході конденсації Ганча з іонами амонію і 2,4-пентадіоном. В процесі такої конденсації, 3,5-діацетил-1,4-дигідролутидин, що утворюється, визначали фотометрично. Визначення проводили за методикою [8] з деякими змінами. Струшували 2 мл проби з 0,6 мл суміші ізопропанол:вода = 9:1 (за об'ємом) у пробірці з шліфованою пробкою. Потім додавали 1 мл свіжоприготовленого розчину періодату натрію і після інтенсивного струшування додавали 0,5 мл розчину ацетилацетону і розвивали забарвлення при 50 °С протягом 30 хв. Оптичну густину отриманого розчину вимірювали на спектрофотометрі (СФ-46) при 410 нм (довжина кювети 0,2 см і 1 см) відносно суміші ізопропанол:вода = 9:1. Віднімали оптичну густину контрольного розчину (2 мл суміші ізопропанол: вода та всі реагенти).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Характеристика кислотності поверхні модифікованого кліноптилоліту. Як видно з табл. 1, для зразків $d_{\text{ср.}} = 0,05$ мм і 1,5 мм (перший спосіб приготування), із збільшенням часу модифікації кислотою ($\tau_{\text{н}}$) значення рН суспензій зростають, тобто кислотність падає. Аналогічна тенденція спостерігається коли $d_{\text{ср.}} = 0,75$ мм, але при модифікації 3 год значення рН менше. Щодо каталізаторів, приготовлених другим способом, така тенденція не спостерігається. Це можливо пов'язано з нерівномірною модифікацією, як поверхні, так і внутрішніх каналів каталізатора, і порушенням його пористої структури при механічному впливі на поверхню (подрібненні в агатовій ступці). У зв'язку з цим відбувається змішування неоднорідно модифікованих частинок, що впливає на невпорядковану зміну рН суспензії. Порівнюючи величини рН більших за діаметром зразків (1,5 мм), модифікованих кислотою протягом 3 год, при чи без перемішування, слід зазначити, що значення рН незначно відрізняються один від одного (табл. 1). Тобто можна припустити, що технологія модифікації кислотою суттєво не впливає на кислотність каталізатора.

Таблиця 1
рН суспензії кислотно-модифікованих зразків кліноптилоліту

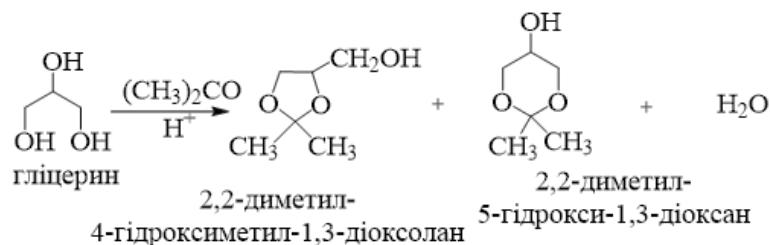
Table 1

pH suspension of clinoptilolite acid-modified samples

$d_{\text{ср.}}$, мм	Час модифікації, год	рН суспензії	Спосіб приготування
1,5	1	2,70	1
	3	3,20	
	6	4,10	
	9	4,15	
0,75	1	3,95	1
	3	2,95	
	6	4,15	
0,05	3	3,80	1
	9	4,20	
0,75	1	3,55	2
	3	3,10	
	6	4,10	
	9	3,30	
0,05	1	4,00	2
	3	2,96	
	6	3,50	
	9	2,65	

Дослідження каталітичної активності кислотно-модифікованого кліноптилоліту в реакції гліцерину з ацетоном. При взаємодії GL з Ас утворюються циклічні кеталізи п'яти-та шестичленним кільцем (схема). Виявлено (ГРХ), що співвідношення 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолан – 2,2-диметил-5-гідрокси-1,3-діоксан становить приблизно 9 до 1.

Вплив τ_{H} вихідних зразків CLI по-різному позначається на активності приготовлених каталізаторів різного діаметру. Каталізатор з $d_{\text{ср.}}$ 0,75 мм і 1,5 мм отримали першим способом (d^1), а з $d_{\text{ср.}}$ 0,05 мм – першим і другим (d^2). Для CLI з більшим $d_{\text{ср.}}$ (1,5 мм) спостерігається мінімум активності із зростанням τ_{H} , тобто залежність величини конверсії GL (Z_{GL}) від τ_{H} екстремальна. Конверсія складає 70% ($\tau_{\text{H}} = 3$ год), 35% ($\tau_{\text{H}} = 6$ год) і 60% ($\tau_{\text{H}} = 9$ год). У CLI меншого $d_{\text{ср.}}$ (0,05 мм і 0,75 мм) зміна



Схема

Scheme

цього фактору мало позначається на їх активності, Z_{GL} складає 51% ($\tau_{\text{H}} = 3$ год) і 57% ($\tau_{\text{H}} = 9$ год) для 0,05 мм – перший спосіб приготування, та 43% ($\tau_{\text{H}} = 1$ год) і 48% ($\tau_{\text{H}} = 3$ год) – другий спосіб приготування. Для 0,75 мм, Z_{GL} досягає 65% ($\tau_{\text{H}} = 1$ год), 60% ($\tau_{\text{H}} = 3$ год) і 73% ($\tau_{\text{H}} = 6$ год). Порівнюючи каталізатори з однаковим τ_{H} (3 год), але різного d_{cp} і способу приготування (рис. 1), можна зазначити, що активність каталізатора з більшим d_{cp} ($Z_{\text{GL}} = 70\%$) вище, ніж у зразків з меншим. У той же час, два каталізатора однакового d_{cp} (0,05 мм), але різного способу приготування практично не відрізняються своїми каталітичними властивостями ($Z_{\text{GL}} \sim 50\%$). Однак при $\tau_{\text{H}} = 1$ год, активність зразка меншого діаметру (0,75 мм) вище, ніж у більшого і $Z_{\text{GL}} = 65\%$. А каталізатори, що значно відрізняються d_{cp} (0,05 мм і 1,5 мм) і способом приготування – схожі за своїми каталітичними властивостями ($Z_{\text{GL}} \geq 40\%$).

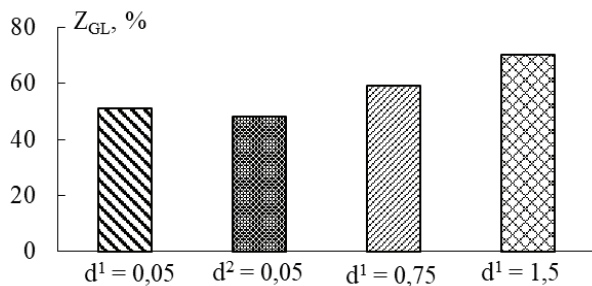


Рис. 1. Вплив діаметру зерен і способу приготування каталізатора на конверсію гліцерину (час модифікації 3 год) (45 °C; $\tau = 2$ год; GL: Ac = 1:25; $m_{\text{кат.}} = 0,6$ мас.%).

Fig. 1. Effect of grain diameter and catalyst preparation method on glycerol conversion (modification time 3 h) (45 °C; $\tau = 2$ h; GL: Ac = 1:25; $m_{\text{cat.}} = 0.6$ wt.%).

СЛІ належить до сорбентів з неоднорідно-пористою структурою, каталітична активність яких залежить від кислотності, структури пор, та доступності для дифузії вихідних реагентів. Більш детально про структурно-адсорбційні характерис-

тики модифікованого CLI описано в нашій попередній роботі [9]. Той факт що фракції з більшим середнім діаметром зерен (частинок), тобто з меншою питомою поверхнею, при близькій кислотності проявляють більшу активність може свідчити про неоднорідність фазового складу різних фракцій природного CLI.

Математичне планування експерименту. Методом планування двох серій експериментів, за повним трьохфакторним аналізом, отримані адекватні моделі, згідно яким рН суспензії та d_{cp} є факторами, що мало впливають на функцію відгуку – Z_{GL} (табл. 2). Цікаво, що в першій серії експериментів, фактори варіювання – час модифікації та об'єм реакційної суміші, мають різний за величиною і характером вплив на Z_{GL} . Тоді як, у другій серії, фактори – кількість каталізатора і об'єм реакційної суміші мають практично однаковий внесок на Z_{GL} . Як видно з табл. 2, коефіцієнти кореляції двох серій експериментів помітно відрізняються, що вказує на більшу і меншу тісноту зв'язку. Відповідно до регресійного аналізу (серія № 1), модель адекватна лише для зразків приготовлених першим способом.

Таблиця 2

Області зміни незалежних факторів. Рівняння регресій

Table 2

Areas of independent factors change. Regression equation

Серія № 1			
Фактор	Позначення рівнів		
	-	0	+
1. діаметр (d_{cp}), мм	0,05	0,75	1,5
2. час модифікації (τ), год	3	6	9
3. об'єм реакц.суміші (V), мл	50	100	150
$Z_{GL}, \% = 52 - 3,1\tau + 11,4V$ $R^2 = 0,97; P = 0,02; F = 0,001$			
Серія № 2			
Фактор	Позначення рівнів		
	-	0	+
1. кількість кат-ра (K), мас. %	1	3	5
2. рН суспензії (рН)	2,7	3,2	4,1
об'єм реакц.суміші (V), мл	50	100	150
$Z_{GL}, \% = 17 + 9,8K + 9,7V$ $R^2 = 0,87; P = 0,03; F = 0,03$			

Кожен експеримент проводили паралельно з метою подальшого визначення відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена. Однак у трьох експериментах (серія № 2) спостерігається велика різниця у значеннях Z_{GL} , що позначається на невеликій відмінності між розрахунковою (G_p) та табличною (G) величинами кри-

терію Кохрена. Але при цьому, досліди є відтворювані, оскільки. $G_p < G$, а оцінка дисперсії – однорідна.

Важливо зазначити, що вивчена гетерогенно-каталітична реакція протікає у кінетичній області. Між Z_{GL} і початковою швидкістю убутку GL спостерігається лінійна (симбатна) залежність, характерна для більшості «родин» вивчених зразків кислотного-модифікованого CLI. Це може бути обумовлено повільним отруєнням каталізатора.

Таким чином, кислотного-модифікований CLI Сокирницького родовища можна використовувати в якості перспективного каталізатора для перетворення GL у 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолан. Найбільшу ефективність проявляє фракція з середнім діаметром зерен (частинок) 1,5 мм, модифікований нітратною кислотою протягом 3 год.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розробка каталітичних процесів перетворень гліцерину (відходу виробництва біодизеля) та його похідних у перспективні продукти тонкого органічного синтезу», номер держреєстрації: 0114U00219

Щира вдячність доктору хімічних наук, професору Ракитській Т.Л. за надання природного кліноптилоліту та корисні обговорення щодо кислотної модифікації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Leung D.Y.C., Xuan Wu, Leung M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification // Appl. Energy.– 2010. – Vol. 87. – P. 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
2. Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., etc. Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production // Bioresour. Technol.– 2011. – Vol. 102. – P. 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.094>
3. Lee J.H., Kim S.B., Kang S.W., etc. Biodiesel production by a mixture of Candida rugosa and Rhizopus oryzae lipases using a supercritical carbon dioxide process // Bioresour. Technol.– 2011. – Vol. 102. – P. 2105–2108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.034>
4. Olutoye M.A., Hameed B.H. Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable $Mg_{1-x}Zn_xO_2$ catalyst // Bioresour. Technol.– 2011. – Vol. 102. – P. 3819–3826. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.100>
5. Silva P.H.R., Gonzalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel // Bioresour. Technol.– 2010. – Vol. 101, N15. – P. 6225–6229. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.101>
6. Torres M.D., Jimenez G., Mayoral J.A., etc. Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends // Fuel.– 2012. – Vol. 94. – P. 614–616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.062>
7. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II) катализатора окисления монооксида углерода // Вісник ОНУ. Хімія – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 184–191.
8. Mörsel J.-Th., Heyer R. A colometric method for the determetion of glycerides // Die Nahrung.– 1990. – Vol. 34, N3. – P. 287–288.
9. Давтян А.С., Левченко О.О., Чіхичін Д.Г., Яремов П.С., Камалов Г.Л. Ацеталізація гліцерину в присутності кислотного-модифікованих кліноптилоліту, бентоніту та трепелу з вітчизняних родовищ. Розділ в монографії. Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва. ВД «Академперіодика». 2021. – Київ. – С. 296–310.

Стаття надійшла до редакції 03.09.2023

A.S. Davtian, D.G. Chikhichin, O.O. Levchenko, G.L. Kamalov

O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, 86 Liustdorfka Rd, Odesa, 65080, Ukraine; E-mail: araksya2103@gmail.com

INTERACTION OF GLYCEROL WITH ACETONE IN THE PRESENCE OF ACID-MODIFIED CLINOPTILOLITE

Despite its wide application in industry, the effective use of glycerol growing volumes is very relevant, since «technical» glycerol with an acceptably high content of main substance can become an available and promising raw material for obtaining valuable chemical compounds, in particular cyclic glycerol ketals. Glycerol reaction with acetone in the presence of acid-modified clinoptilolite (CLI) as a catalyst for formation of cyclic ketals was studied. It was found that technology of acid modification doesn't significantly affect the acidity of catalyst. For samples prepared by first method, with increasing time of acid modification, pH suspensions increase, namely the acidity decreases. As for catalysts prepared by second method, no such tendency is observed. The influence of modification time CLI samples has different effects on activity of prepared catalysts with different diameters. For CLI with a larger diameter ($d_{av} = 1.5$ mm) a minimum of activity is observed with increasing modification time (τ_H), namely the dependence of glycerol conversion (Z_{GL}) on τ_H is extreme. For CLI of smaller d_{av} (0.05 mm and 0.75 mm) change of this factor has little effect on their activity. Comparing catalysts with same τ_H , but different d_{av} and method of preparation, it can be noted that the activity of catalyst with a higher d_{av} is higher than in samples with less. At the same time, two catalysts of same d_{av} (0.05 mm), but different methods of preparation practically don't differ in their catalytic properties. CLI belongs to sorbents with a heterogeneous porous structure, catalytic activity of which depends on acidity, pore structure, and availability for diffusion of reagents. By method of planning two series experiments, according to a complete three-factor analysis, adequate models were obtained, according to which the pH of suspension and d_{av} are factors that have little influence on response function – Z_{GL} . A linear (sympathetic) dependence is observed between glycerol conversion and initial rate of its loss, which is characteristic for most «families» of studied acid-modified CLI samples.

Keywords: glycerol, acetone, clinoptilolite, acid modification.

REFERENCES

1. Leung D.Y.C., Xuan Wu, Leung M.K.H. *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Appl. Energy., 2010, vol. 87, pp. 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
2. Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., etc. *Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production*. Bioresour. Technol., 2011, vol. 102, pp. 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.094>
3. Lee J.H., Kim S.B., Kang S.W., etc. *Biodiesel production by a mixture of Candida rugosa and Rhizopus oryzae lipases using a supercritical carbon dioxide process* // Bioresour. Technol., 2011, vol. 102, pp. 2105–2108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.034>
4. Olutoye M.A., Hameed B.H. *Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable $Mg_{1-x}Zn_{1+x}O_2$ catalyst*. Bioresour. Technol., 2011, vol. 102, pp. 3819–3826. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.100>
5. Silva P.H.R., Gonzalves V.L.C., Mota C.J.A. *Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel*. Bioresour. Technol., 2010, vol. 101, no 15, pp. 6225–6229. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.101>
6. Torres M.D., Jimenezos G., Mayoral J.A., etc. *Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends*. Fuel., 2012, vol. 94, pp. 614–616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.062>
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V. Ya., Voloshuk A. G. *Vliyanie dealyuminirovaniya prirodnogo ceolita na aktivnost Pd(II)-Cu(II) katalizatora okisleniya monooksida ugleroda*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2005, vol. 10, no 2, pp. 184–191. (in Russian)
8. Mörsel J.-Th., Heyer R. *A colometric method for the determetion of glycerides*. Die Nahrung., 1990, vol. 34, no 3, pp. 287–288.
9. Davtian A.S., Levchenko O.O., Chikhichin D.G., Yaremov P.S., Kamalov G.L. *Acetalizaciya glicerinu v prisutnosti kislotno-modifikovanih klinoptilolitu, bentonitu ta trepelu z vitchiznyanih rodovish. Rozdil v monografiyi. Novi funkcionalni rehovini i materiali himichnogo virobniictva*. VD „Akademperiodika“. 2021. Kiyiv. pp. 296–310. (in Ukrainian)

УДК 546.224–31:547.436.3:547.262–304.2

Р.Є. Хома^{1,2*}, Т.С. Беньковська^{1,2}, В.О. Гельмбольдт³,
Д.Г. Клімов⁴, М.Г. Горліченко⁵

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

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

³Одеський національний медичний університет, пер. Валіховський, 2, Одеса,
65082, Україна

⁴Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
пр. Дмитра Яворницького, 19, Дніпро, 49005, Україна

⁵Військова академія, Фонтанська дорога, 10, Одеса, 65009, Україна

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

СКЛАД ТА ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ТАУРАТУ КАЛІЮ ТА МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ. ХЕМОСОРБЕНТ ПРОЛОНГОВАНОЇ ДІЇ

Здійснено рН-, редокс та кондуктометричне дослідження хемосорбції оксиду сірки (IV) водними 0,1 моль/л розчинами таурату калію (**TauK**) і моноетаноламонію (**TauMEA**) в області температур 293 ÷ 313 К. Виявлено склад утворених при цьому сполук. Розраховано йон-молекулярний склад системи SO_2 – **TauK** – H_2O , концентраційні та термодинамічні константи утворення сульфітних та гідросульфітних асоціатів. Запропоновано склади просочуючих розчинів на основі MEA та **TauK** для отримання хемосорбентів пролонгованої дії респіраторного призначення.

Ключові слова: оксид сірки (IV), таурат калію, моноетаноламін, іон-молекулярні рівноваги, імпрегновані волокнисті хемосорбенти.

Аміни, зокрема аміноспирти (**Am**), найбільш широко протестовані в якості хемосорбентів кислих газів, наприклад оксиду сірки (IV) [1–4]. Раніше [4–12] нами було розроблено типоряд імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (**IBXC**) респіраторного призначення на основі моноетаноламіну (**MEA**); виявлено позитивний ефект введення гідрофілізуючих добавок-промоутерів до складу **IBXC** на їхні захисні властивості щодо SO_2 [4, 7, 10, 11].

В останній час велика увага дослідників приділена амінокислотам (як альтернативам аміноспиртів) для уловлення SO_2 , оскільки вони продемонстрували високу реакційну здатність щодо вказаного токсиканту, є екологічно чистими та демонструють інші сприятливі властивості, такі як низькі летючість та токсичність, а також високу здатність до біорозкладання [13–16]. Особливе місце серед амінокислот займає таурин (**Tau**, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) – єдина сульфокислота природного походження [17], яка є багатотоннажним продуктом [18].

Проведення даного дослідження стимулювала обмеженість літературних даних про характер взаємодії оксиду сірки (IV) з водними розчинами солей **Tau**, склад та відносну стійкість відповідних продуктів взаємодії. Мета даної роботи полягала у вивченні хімічних аспектів процесів хемосорбції SO_2 водними розчинами тау-

рату калію (**TauK**) та таурату моноетаноламонію (**TauMEA**) в області 298–313 К, а також в розробці хемосорбенту пролонгованої дії респіраторного призначення на основі отриманих даних.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували **Tau** (CAS No 107–35–7), моноетаноламін (**MEA**; «for synthesis»), гідроксид калію (ч.д.а.). Модельні 0,1 М водні розчини **TauK** та **TauMEA** готували шляхом взаємодії **Tau** із відповідними основами в еквімолярних кількостях. Методика приготування водних розчинів та проведення хронопотенціо- та хронокондуктометричного газометричного титрування SO_2 модельних розчинів детально описана в роботах [19, 20].

Для досліджень як волокнистий носій (ВН) використовували неткане голкопробивне полотно для фільтрації на основі віскозного волокна (СФМ-ОЦ; ТУ У 33.1–01530125–015:2007) товщиною 4 мм і поверхневою густиною 300 г/м². У порівняльних умовах досліджувалися: зразки ВН, що містять **MEA** або/і **TauK**. Методика приготування просочуючих розчинів та отримання ІВХС на їх основі, а також дослідження захисних властивостей отриманих ІВХС щодо SO_2 в динамічних умовах аналогічна [21].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1–4 подані дані хроно-рН-, хроноредокс- та хронокондуктометричного титрування водних 0,1 моль/л розчинів **TauK** та **TauMEA** газоподібним SO_2 при 298–313 К. Стрибкам на інтегральних рН-метричних кривих титрування (рис. 1) відповідають максимуми на диференційних кривих титрування (рис. 2; табл. 1), подібно [19, 20]. Перші ефекти (стрибки та максимуми, відповідно) на вказаних кривих спостерігаються при співвідношеннях $Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{TauK}} = (0,40 \div 0,44) : 1,00$ та $Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{TauMEA}} = (0,34 \div 0,49) : 1,00$, подібно N,N-діалкілмоноетаноламінам та морфоліну [22], але на відміну від **MEA**, N-метилмоно- (**MMEA**), ді- (**DEA**), N-метилді- (**MDEA**) та триетаноламіну (**TEA**; $Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{Am}} = 0,50 : 1,00$) [20, 23]. Це зумовлено утворенням сульфідів та їх Н-зв'язаних асоціатів із іншими іонами, подібно [24]. Положення других ефектів на рН-метричних кривих відповідають співвідношенням $Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{TauK}} = (0,77 \div 0,90) : 1,00$ та $Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{TauMEA}} = (0,66 \div 0,90) : 1,00$, на відміну від [20] ($Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{Am}} = 0,90 : 1,00$).

Для **TauK** та **TauMEA** (при 298–313 К та 298–308К, відповідно) величини перших максимумів на диференційних рН-метричних кривих титрування з підвищенням температури зменшуються (табл. 1), що згідно [20] зумовлено гідролітичною стійкістю утворених сполук. Величини других максимумів для **TauK** в області 298–308К практично не залежать від температури.

Положення максимумів на диференційних рН-метричних кривих титрування збігаються, подібно **MEA**, **DEA**, **MDEA** і **TEA** [20], як з положенням стрибків на інтегральних та максимумів на диференційних кривих редокс-метричного титрування (рис. 3, табл. 2), так і з положенням зламів на кондуктометричних кривих (рис. 4, табл. 3). Від'ємні значення Δk вказують на утворення в досліджуваних розчинах слабкодисоційованих частинок або/і менш рухливих іонів [25, 26], що підтверджується даними математичних розрахунків, наведених нижче.

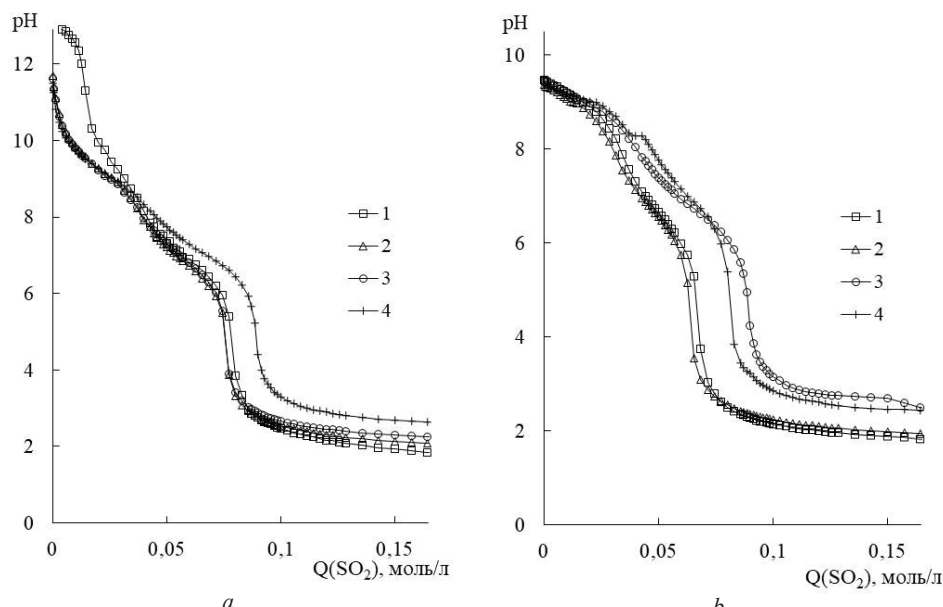


Рис. 1. Інтегральні рН-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів ТауК (а) та ТауМЕА (б) газоподібним SO_2 . Т (К): 298–1; 303–2; 308–3; 313–4.

Fig. 1. TauK (a) and TauMEA (b) aqueous 0.1 M solutions titration integral pH-metric curves by gaseous SO_2 . T (K): 298–1; 303–2; 308–3; 313–4.

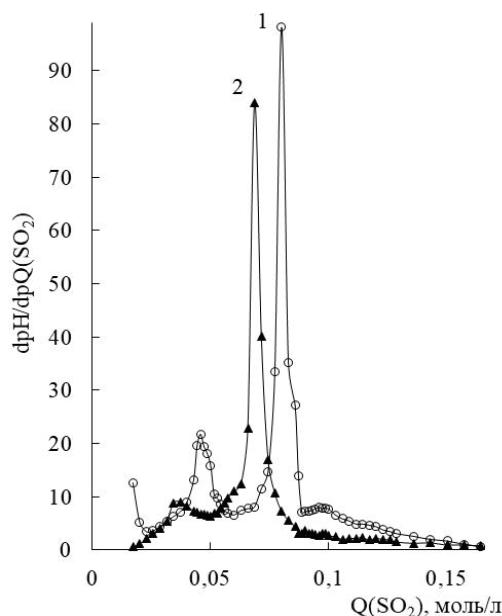


Рис. 2. Диференційні рН-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів ТауК (1) та ТауМЕА (2) газоподібним SO_2 при 298 К.

Fig. 2 TauK (1) and TauMEA (2) aqueous 0.1 M solutions titration differential pH-metric curves by gaseous SO_2 at 298 K.

Таблиця 1

Характеристики рН-метричних кривих титрування
0,1 М розчинів TauK та TauMEA газоподібним оксидом сульфуру (IV)

Table 1

TauK and TauMEA 0.1 M solutions pH-metric titration curves parametres
by gaseous sulfur dioxide

T, K	1-й максимум			2-й максимум		
	SO ₂ :TauK (TauMEA)	pH	dpH/dpQ _{SO₂}	SO ₂ :TauK (TauMEA)	pH	dpH/dpQ _{SO₂}
TauK						
298	0,40:1,00	8,15	10,87	0,80:1,00	3,85	98,1
303	0,44:1,00	7,58	12,29	0,77:1,00	3,88	99,1
308	0,40:1,00	7,98	8,54	0,77:1,00	3,90	100
313	0,44:1,00	8,06	7,02	0,90:1,00	4,40	119
TauMEA						
298	0,37:1,00	7,58	9,06	0,69:1,00	3,75	83,9
303	0,34:1,00	7,55	8,20	0,66:1,00	3,55	82,9
308	0,43:1,00	7,84	7,00	0,90:1,00	4,25	100
313	0,49:1,00	7,88	8,48	0,83:1,00	3,85	101

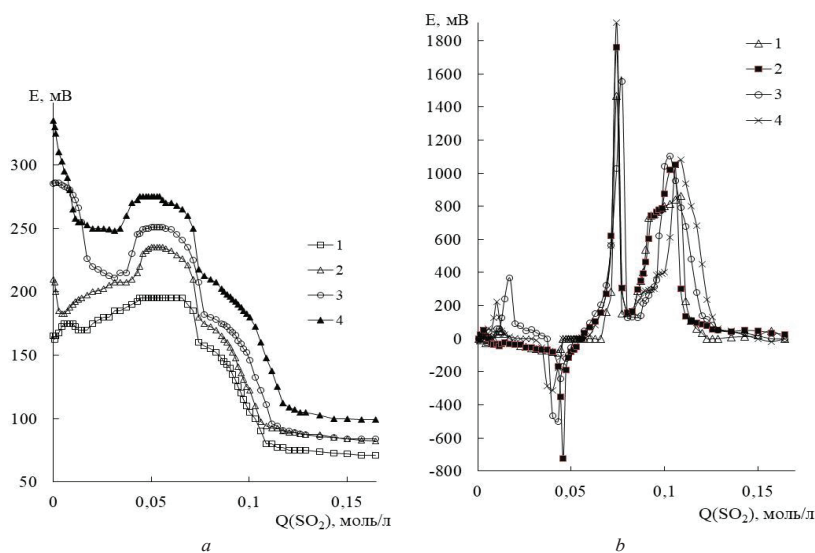


Рис. 3. Інтегральні (а) та диференційні (b) редоксметричні криві титрування водного 0,1М розчину TauK. Т (К): 298–1; 303–2; 308–3; 313–4.

Fig. 3. TauK aqueous 0.1 M solutions titration integral (a) and differential (b) redox curves by gaseous SO₂. T (K): 298–1; 303–2; 308–3; 313–4.

Таблиця 2

Характеристики редокс-метричних кривих титрування
0,1 М розчинів TauK та TauMEA газоподібним оксидом сульфуру (IV)

Table 2

TauK and TauMEA 0.1 M solutions redox titration curves parameters
by gaseous sulfur dioxide

T, K	1-й мінімум			2-й мінімум		
	SO_2 :TauK (TauMEA)	E, мВ	dE/dpQ_{SO_2} , мВ	SO_2 :TauK (TauMEA)	E, мВ	dE/dpQ_{SO_2} , мВ
TauK						
298	0,43:1,00	193	-83,4	0,80:1,00	152	160
303	0,46:1,00	230	-725	0,80:1,00	173	158
308	0,43:1,00	245	-500	0,80:1,00	180	127
313	0,40:1,00	270	-311	0,80:1,00	210	158

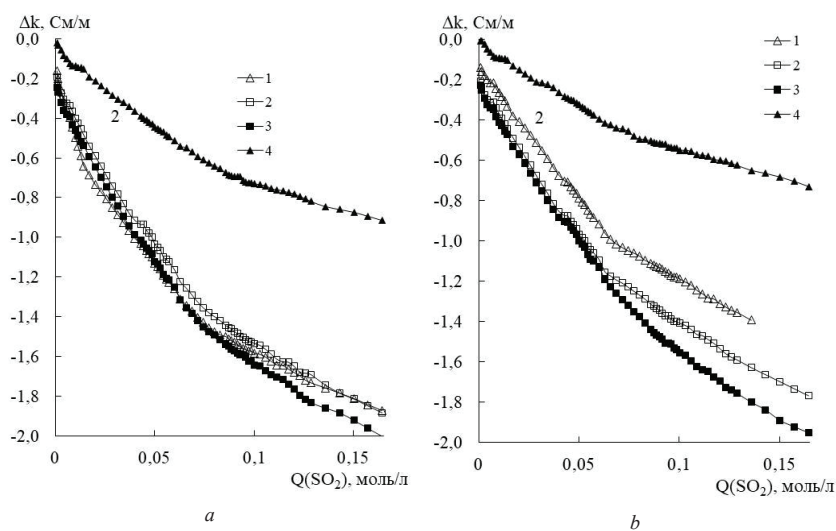


Рис. 4. Кондуктометричні криві титрування водних 0,1 М розчинів TauK (a) та TauMEA (b) газоподібним SO_2 . T (K): 298–1; 303–2; 308–3; 313–4.

Fig. 4. TauK (a) and TauMEA (b) aqueous 0.1 M solutions titration conductometric curves by gaseous SO_2 . T (K): 298–1; 303–2; 308–3; 313–4.

Таблиця 3

Характеристики зламів на кондуктометричних кривих титрування
0,1 М розчинів TauK та TauMEA газоподібним оксидом сульфуру (IV)

Table 3

TauK and TauMEA 0.1 M solutions conductometric titration curves parameters
by gaseous sulfur dioxide

T, K	SO ₂ :TauK (TauMEA)	Δk, См·м ⁻¹	SO ₂ :TauK (TauMEA)	Δk, См·м ⁻¹	SO ₂ :TauK (TauMEA)	Δk, См·м ⁻¹
TauK						
298	0,43:1,00	-1,03	0,74:1,00	-1,43	1,09:1,00	-1,63
303	0,48:1,00	-0,98	0,74:1,00	-1,36	1,06:1,00	-1,57
308	0,43:1,00	-1,02	0,77:1,00	-1,48	1,11:1,00	-1,71
313	0,43:1,00	-0,39	0,74:1,00	-0,61	1,17:1,00	-0,78
TauMEA						
298	0,34:1,00	-0,59	0,63:1,00	-0,96	0,94:1,00	-1,16
303	0,34:1,00	-0,77	0,60:1,00	-1,10	1,00:1,00	-1,41
308	0,40:1,00	-0,88	0,66:1,00	-1,23	1,02:1,00	-1,73
313	0,37:1,00	-0,24	0,63:1,00	-0,42	-	-

Фізико-хімічна модель. У водних розчинах TauK (подібно солям амінометансульфонової кислоти (AMSA) та її N-алкілованих похідних (YAMSA) [24]) значення рН > 7,0, що зумовлено гідролізом аміноетансульфонат-іонів (реакція 1) з утворенням цвіттеріонів [27]:

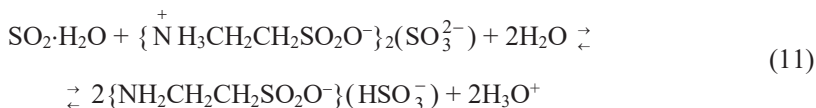
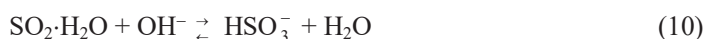
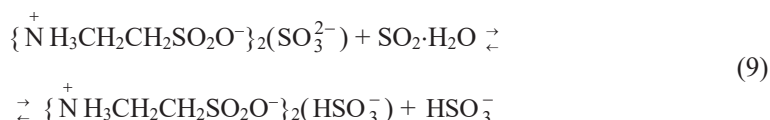
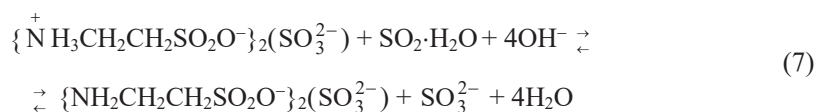
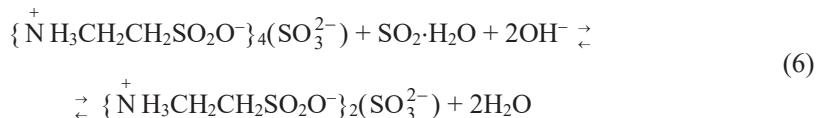
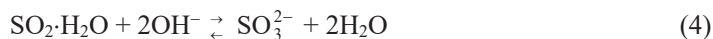


Розчинення SO₂ у водних розчинах (реакція 2) супроводжують утворенням відповідного моногідрату (реакція 3) [20]:

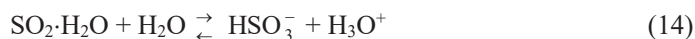
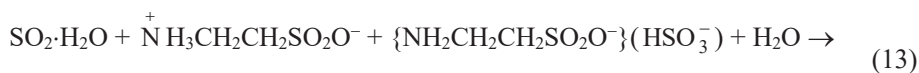


Останній при взаємодії з компонентами хемосорбційної системи утворює сульфідні сполуки (рівняння 4–7; рН ≤ 10,30), які перетворюються в гідросульфідні (рівняння 8, 9; перший скачок титрування на рН-метричній кривій). Останні два процеси завершуються в слаболужному середовищі (рН 7,45 ÷ 7,70), на відміну від водних 0,05 ÷ 0,20 моль/л розчинів MEA (рН 6,65 ÷ 6,80) [28]. В точці середини першого скачка титрування (рН 7,58 ÷ 8,15) починається реакція (10), подібно [28];

при цьому паралельно перебігають реакції (4), (6) – (9). В кислому середовищі має місце реакція (11).



Подальше додавання SO₂ призводить до переходу гідросульфітних сполук в піросульфітні (рівняння 12, 13), а процеси (1), (6) та (7) припиняються, подібно [28]. При цьому розпочинається реакція (14), так як pH < 7,0.



В точці середини другого скачка титрування (pH 3,85 ÷ 4,40) процес (11) зупиняється. Наступне пониження pH зумовлено лише процесами (12) – (14). В точці кінця другого скачка титрування Q_{SO₂}:Q_{таур} = (0,90 ÷ 0,97):1,00 завершується процес (13). Подальше зв'язування SO₂ зумовлено його гідратацією (3) та реакціями (12), (14).

Процеси утворення вище згаданих сульфїтних (I – III) та гїдросульфїтних (IV, V) асоціатів за рахунок електростатичних взаємодїй та Н-зв'язування, аналогічно [24], можна також описати рівняннями (15) – (19), відповідно.



Враховуючи закон діючих мас (рівняння 4, 12, 14–18), матеріальний баланс по SO_2 (20) та Tau (21) і умову електронейтральності (22) маємо систему математичних рівнянь.

$$Q_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] + C_{\text{I}} + C_{\text{II}} + C_{\text{III}} + C_{\text{IV}} + C_{\text{V}} \quad (20)$$

$$Q_{\text{Tau}} = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\overset{+}{\text{N}} \text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + 4C_{\text{I}} + 2C_{\text{II}} + 2C_{\text{III}} + 2C_{\text{IV}} + C_{\text{V}} \quad (21)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + 2C_{\text{I}} + 2C_{\text{II}} + 4C_{\text{III}} + C_{\text{IV}} + 2C_{\text{V}} \quad (22)$$

$$\text{де } C_{\text{I}} = [\{ \overset{+}{\text{N}} \text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^- \}_4 (\text{SO}_3^{2-})]; C_{\text{II}} = [\{ \overset{+}{\text{N}} \text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^- \}_2 (\text{SO}_3^{2-})];$$

$$C_{\text{III}} = [\{ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^- \}_2 (\text{SO}_3^{2-})]; C_{\text{IV}} = [\{ \overset{+}{\text{N}} \text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^- \}_2 (\text{HSO}_3^-)];$$

$$C_{\text{V}} = \{ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^- \} (\text{HSO}_3^-).$$

Рішення вказаної системи рівнянь із використанням даних рН-метричного газометричного титрування (рис. 1) дозволило розрахувати компонентний (іонний та молекулярний) склад системи SO_2 – TauK – H_2O при 298–313 К (наприклад, рис. 5).

Згідно отриманим даним, Tau у вказаному розчині при $Q_{\text{SO}_2}:Q_{\text{TauK}} \leq 0,28$ ($\text{pH} \geq 9,25$) існує переважно у вигляді аніонів $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ (рис. 5, крива 6).

При збільшенні кількості поглинутого SO_2 до $Q_{\text{SO}_2}:Q_{\text{TauK}} < 0,50$ ($\text{pH} \geq 7,50$) зменшується концентрація вказаних аніонів за рахунок може їх гїдролітичного перетворення в цвіттер-іони (крива 6; реакція 1) та послідовим зв'язуванням у гїдротаурат-сульфїтні I та II, таурат-сульфїтний III та гїдротаурат-гїдросульфїтний IV асоціати (реакція 5–11). Поряд з цим ступінь зв'язування газоподібного токсиканту у вигляді вказаних асоціатів (крива 5; найвища при $Q_{\text{SO}_2}:Q_{\text{TauK}} \approx 0,20$) змінюється анти-

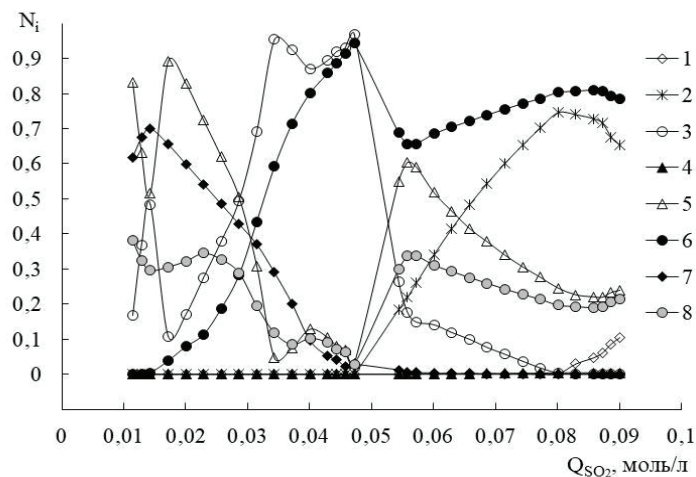


Рис. 5. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі $SO_2 - NH_2CH_2CH_2SO_3K - H_2O$ залежно від Q_{SO_2} при 298 K. N_i – мольна частка.

Fig. 5. Ratio of various forms of components N in the $SO_2 - NH_2CH_2CH_2SO_3K - H_2O$ system as a function of Q_{SO_2} at 298 K.

батно кількості Q_{SO_2} в області $0,20 \leq Q_{SO_2} : Q_{TauK} \leq 0,50$, подібно ТЕА [23]. В області існування сполуки II ($0,17 \leq Q_{SO_2} : Q_{TauK} \leq 0,35$) відносний вміст сульфат іонів (крива 3) збільшується із зростанням вказаного співвідношення; в найбільш сприятливих умовах асоціату III ($0,17 \leq Q_{SO_2} : Q_{TauK} \leq 0,35$) мольна частка іонів SO_3^{2-} коливається в межах $87,2 \div 97,0\%$.

Подальше поглинання SO_2 ($pH < 7,00$) супроводжується зменшенням вмісту $NH_3CH_2CH_2SO_2O^-$ за рахунок їх зв'язування в таурат-гідросульфатний асоціат V та пониженням ступеню зв'язування SO_2 (від 66,1 до 22,0%) у вигляді вказаного асоціату. За цих умов відбувається відносне накопичення гідросульфат-іонів (крива 2) до 74,6% при $Q_{SO_2} = 0,08$ моль/л в результаті реакцій (8) та (10), що відповідає другому мінімуму на диференційній редоксметричній кривій титрування (табл. 3). Відносний вміст $SO_2 \cdot H_2O$ (крива 1) $S_2O_5^{2-}$ к (крива 4) не перевищує 0,9%, тому існуванням таурат-піросульфатного асоціату зневажали.

Іон-молекулярний склад системи $SO_2 - TauMEA - H_2O$ складніший, ніж $SO_2 - TauK - H_2O$, що зумовлено додатковими взаємодіями [20, 28]:



Положення точки кінця другого скачка титрування на рН-метричних кривих відповідає меншому значенню стехіометричного співвідношення $Q_{SO_2}:Q_{TauMEA}$, ніж $Q_{SO_2}:Q_{TauK}$ за однієї ж температури (рис. 1). Це свідчить про те, що процес «спрацьовування» хемосорбенту у першому випадку, незважаючи на додаткові взаємодії (23) – (26), настає раніше, ніж у другому. Крім того, друга система характеризується вищими значеннями рН при однаковому вмісті поглинутого SO_2 , що додатково вказує на більшу ефективність його зв'язування [23]. Тому проводити розрахунок іон-молекулярного складу системи $SO_2 - TauMEA - H_2O$ нами вважалось недоцільним.

Іонна сила розчинів $SO_2 - TauK - H_2O$ визначається виразом (27):

$$\begin{aligned} \mu = \frac{1}{2} \cdot ([K^+] \cdot (+1)^2 + [NH_2CH_2CH_2SO_2O^-] \cdot (-1)^2 + [N^+H_3CH_2CH_2SO_2O^-] \cdot |2|^2 + \\ + [OH^-] \cdot (-1)^2 + [H_3O^+] \cdot (+1)^2 + C_I \cdot (-2)^2 + C_{II} \cdot (-2)^2 + C_{III} \cdot (-4)^2 + C_{IV} \cdot (-1)^2 + \\ + C_V \cdot (-2)^2). \end{aligned} \quad (27)$$

Внаслідок зазначеної вище багатокомпонентності іон-молекулярного складу розчинів TauK, концентраційні залежності іонної сили (наприклад, рис. 6) мають складний характер.

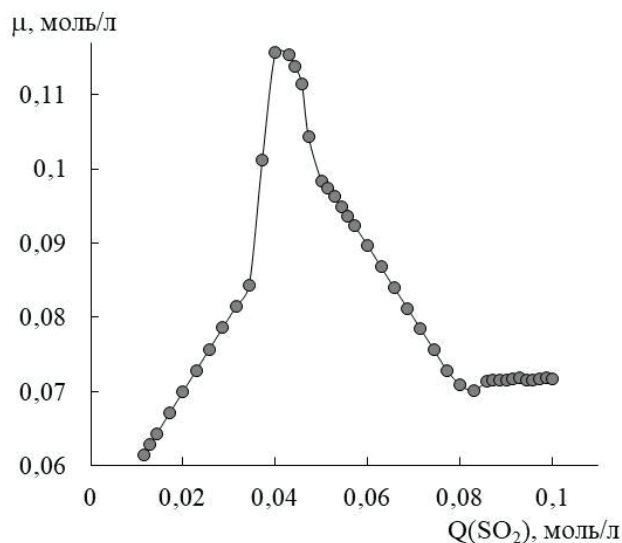


Рис. 7. Концентраційна залежність іонної сили системи $SO_2 - NH_2CH_2CH_2SO_3K - H_2O$ при 293 К. $C_{TauK} = 1,0$ М.

Fig. 7. Ionic strength concentration dependence of the $SO_2 - NH_2CH_2CH_2SO_3K - H_2O$ system at 293 K. $C_{TauK} = 1.0$ M.

Іонна сила розчинів SO₂ – TauK – H₂O при 298 К (рис. 7) змінюється симбатно з кількістю поглинутого SO₂ при співвідношенні Q_{SO₂}:Q_{TauK} = (0,11 ÷ 0,40):1,00, при якому спостерігається (згідно розрахунковим даним) утворення асоціатів I–III. Максимум на кривій $\mu = f(Q_{SO_2})$ та точка виходу на горизонтальну асимптоту відповідають положенню першого та другого максимумів (відповідно) на рН-метричній кривій титрування (рис. 2, крива 1; табл. 1). В концентраційному діапазоні Q_{SO₂}:Q_{TauK} = (0,40 ÷ 0,80):1,00 іонна сила пов'язана із загальним вмістом SO₂ антибатною залежністю. При цьому відбувається утворення сполук III–V; точка зламу на кривій $\mu = f(Q_{SO_2})$ при Q_{SO₂}:Q_{TauK} = 0,50:1,00 відповідає початку утворення таурат-гідросульфитного асоціату V.

Розраховані концентраційні константи утворення $\beta_1 - \beta_V$ іонних асоціатів. В умовах експерименту від'ємні десяткові логарифми вказаних констант утворення ($p\beta_i$) < -1,0. Залежності $p\beta_i$ від іонної сили розчинів мають лінійний характер та описуються рівнянням (28), параметри якого наведені в табл. 4.

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \quad (28)$$

Таблица 4

Значення коефіцієнтів у рівнянні (28)

Table 4

Parameters values in the equation (28)

Асоціат	Q _{SO₂} · 10 ² , моль/л	A _i	B _i , л/моль	R ²
298 К				
I	1,14 ÷ 1,43	-128,0	1777	0,9858
II	1,72 ÷ 3,43	-22,73	252,8	0,9801
III	3,72 ÷ 4,72	5,395	-76,20	0,9447
IV	5,00	-6,040	-	-
V	5,15 ÷ 5,58	15,66	62,89	0,9957
303 К				
I	1,14 ÷ 1,43	-21,76	250,2	0,9838
III	1,72 ÷ 3,43	-11,76	102,0	0,9927
	3,72 ÷ 4,72	1,294	-38,42	0,9908
IV	5,00	-5,350	-	-
V	6,58 ÷ 8,58	-5,553	-22,92	0,9956
308 К				
I	1,14 ÷ 1,43	-22,36	265,2	0,9893
III	3,72 ÷ 4,72	3,157	-55,47	0,9956
IV	5,00	-5,930	-	-

Продовження таблиці 4

V	6,58 ÷ 8,58	-11,31	64,75	0,9559
313 К				
I	1,14 ÷ 2,00	-18,65	211,0	0,9977
III	2,29 ÷ 4,00	-5,450	20,88	0,9330
IV	5,00	-6,800	-	-
V	5,15 ÷ 6,01	5,413	-90,06	0,9220
	8,58 ÷ 10,0	-26,92	367,5	0,9607

Згідно [24] для рівняння (28) величина A_i відповідає умовній термодинамічній константі утворення β_i^T . Чіткої температурної залежності концентраційних констант $\beta_I - \beta_V$ а також коефіцієнтів рівняння (28) не спостерігається. Це, очевидно, вказує на різний тип зв'язування в асоціатах однакового складу за різних температур.

Хемосорбенти пролонгованої дії

Ефективність зразків IBXC, отриманих шляхом просочування ВН водними розчинами МЕА або/і TauK (IBXC–МЕА або IBXC–TauK і IBXC–МЕА–TauK, відповідно), оцінювали за часом захисної дії ($\tau_{з.д.}$, хв.) та ступенем «спрацювання» хемосорбенту (η , %). Відомості про склад для просочування ВН та результати порівняльних випробувань зразків IBXC наведені в табл. 5.

З підвищенням вмісту МЕА або TauK в складі просочуючих розчинів зростає $\tau_{з.д.}$ відповідних зразків IBXC–МЕА або IBXC–TauK (табл. 5), що описується рівняннями виду:

$$\tau_{з.д.} = 107,2 \cdot C_{МЕА} - 40,94 \cdot C_{МЕА}^2; R^2 = 0,9941 \quad (29)$$

$$\tau_{з.д.} = 340,8 \cdot C_{TauK} + 345,8 \cdot C_{TauK}^2; R^2 = 0,9872 \quad (30)$$

Ступінь «спрацювання» IBXC–МЕА антибатно змінюється із вмістом хемосорбенту в його складі:

$$\eta = 47,93 - 19,36 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9736, \quad (31)$$

в результаті винесення парів МЕА та продуктів взаємодії з потоком газо-повітряної суміші (ГПС), що узгоджується із даними [29]. Підвищення вмісту TauK в складі IBXC сприяє ступеню їхнього «спрацювання»:

$$\eta = 41,81 + 43,00 \cdot C_{TauK}; R^2 = 0,8391. \quad (32)$$

Внесення до складу IBXC на основі 0,25 моль/л МЕА (IBXC-0,25МЕА) TauK призводить до синергічного збільшення кількості сорбованого SO_2 . При цьому підвищується ступінь «спрацювання» TauK за реакцією (19), а МЕА «спрацює» більш глибоко, ніж у випадку IBXC-0,25МЕА, аж до утворенні гідросульфідів за реакцією (25).

Таблиця 5

Склади просочуючих розчинів та характеристики ІВХС на їх основі

Table 5

Compositions of impregnating solutions and characteristics of IFCS based on them

№ з/п	Компоненти у розчині для просочування	Вміст компонентів		$\tau_{\text{з.д.}}$, хв.	η , %
		у просочуючому розчині, моль/л	у складі ІВХС, ммоль/г		
1	MEA	0,25	0,134	25	43,64*
2	MEA	0,50	0,269	44	38,40*
3	MEA	0,625	0,336	49	34,21*
4	MEA	0,83	0,448	62	32,47*
5	MEA	1,00	0,537	66	28,80*
6	TauK	0,125	0,158	55	49,46**
7	TauK	0,25	0,316	115	51,93**
8	TauK	0,50	0,632	218	53,91**
9	TauK	0,625	0,790	390	77,16**
10	TauK	1,00	1,264	680	84,08**
11	MEA	0,25	0,134	184	60,66**
	TauK	0,125	0,158		
12	MEA	0,25	0,134	215	53,16**
	TauK	0,25	0,316		
13	MEA	0,25	0,134	340	56,05**
	TauK	0,50	0,632		
14	MEA	0,25	0,134	705	99,62**
	TauK	0,625	0,790		
15	MEA	0,50	0,269	52	10,36**
	TauK	0,125	0,158		
16	MEA	0,50	0,269	155	25,69**
	TauK	0,25	0,316		
17	MEA	0,50	0,269	465	57,73
	TauK	0,50	0,632		
18	MEA	0,50	0,269	20	2,21**
	TauK	1,00	1,264		

* η – ступінь «спрацювання» MEA за реакцією (24)

** η – ступінь «спрацювання» TauK за реакцією (19)

*** η – ступінь «спрацювання» TauK за реакцією (19) та MEA за реакцією (25)

Тобто, у даному випадку зразки IBXC-0,25MEA-TauK є хемосорбентами оксиду сірки (IV) пролонгованої дії, а сам TauK служить промоутором-модифікатором щодо IBXC-0,25MEA, запобігаючи винесенню MEA із поверхні IBXC потоком ГПС за рахунок утворення іонних асоціатів (подібно [24]) та сприяючи більш глибокому «спрацюванню» $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, аналогічно [21]. Для IBXC-0,50MEA зафіксовано лише одне молярне співвідношення MEA:TauK = 1,0:1,0 у просочуючому розчині, при якому спостерігається синергічна дія хемосорбентів щодо уловлювання SO_2 .

Таким чином, здійснена оцінка йон-молекулярних взаємодій в системах SO_2 – $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ – H_2O та SO_2 – $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – H_2O при 298–313 К. Розраховано компонентний склад першої системи, розраховано константи утворення іонних асоціатів. Спостерігається синергічне посилення захисних властивостей щодо SO_2 та ступеню «спрацюванню» IBXC-0,25MEA за рахунок внесення в його склад добавки-промоутера TauK.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ren S., Hou Y., Wu W., Liu Q., Xiao Y., Chen X. Properties of Ionic Liquids Absorbing SO_2 and the Mechanism of the Absorption. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114, N6. – P. 2175–2179. <https://doi.org/10.1021/jp9108859>
2. Jin M., Hou Y., Wu W., Ren S., Tian S., Xiao L., Lei Z. Solubilities and Thermodynamic Properties of SO_2 in Ionic Liquids. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – Vol. 115, N20. – P. 6585–6591. <https://doi.org/10.1021/jp1124074>
3. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Mykhailova T.V. The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide. // Укр. хім. журн. – 2022. – Т. 87, № 1. – С. 35–48. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
4. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., 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)
5. Патент України на корисну модель UA73387, МПК B01D39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Шевцова Н.І., Короева Л.В., Гельмбольдт В.О. – № u201201951; заявл. 21.02.2012; опубл. 25.09.2012. Бюл. № 18.
6. Патент України на корисну модель UA94660, МПК B01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
7. Патент України на корисну модель UA94661, МПК B01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405986; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
8. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК C09K 21/10, B01D39/00, D06M 11/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322; заявл. 10.06.2016; опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
9. Патент України на корисну модель UA119094, МПК C09K 21/10, B01D39/00, D06M 11/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201703108; заявл. 03.04.17, опубл. 11.09.17. Бюл. № 21.
10. Патент України на корисну модель UA133559, МПК B01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201811395; заявл. 19.11.2018; опубл. 10.04.2019. Бюл. № 7.
11. Патент України на корисну модель UA144039, МПК B01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202002248; заявл. 06.04.2020; опубл. 25.08.2020. Бюл. № 16.
12. Патент України на корисну модель UA 149123, МПК B01D39/00, A61D9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. – № u202102500; заявл. 12.05.2021; опубл. 20.10.2021. Бюл. № 42.

13. Deng R., Jia L., Song Q., Su S., Tian Z. Reversible absorption of SO₂ by amino acid aqueous solutions. // J. Hazard. Mater.– 2012. – Vol. 229–230. – P. 398–403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.020>
14. Deng R., Jia L. Reversible removal of SO₂ at low temperature by l- α -alanine supported on γ -Al₂O₃ // Fuel.– 2012. – Vol. 93. – P. 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.024>
15. Kim K., Park H.S., Lim H., Kang J.H., Park J., Song H. Sulfur dioxide absorption characteristics of aqueous amino acid solutions. // J. Ind. Eng. Chem.– 2022. – Vol. 105. – P. 491–501. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.011>
16. Kim K., Lim H., Park H.S., Kang J.H., Park J., Song H. Reversible sulfur dioxide capture by amino acids containing a single amino group at low sulfur dioxide concentrations. // Env. Sci. Pollut. Res.– 2023. – Vol. 30. – P. 52013–52025. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25982-x>
17. Tully P.S. Sulfonic acids // Kirk-Othmer Encyclopedia Chem. Technol. Wiley, 2000.– 22 p. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921120620211212.a01>
18. China Taurine. URL: www.chinataurine.net/
19. Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. Комплексобразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде. // Журн. прикл. химии.– 2011. – Т. 84, № 1. – С. 18–24. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010034>
20. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов. // Журн. прикл. химии.– 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1656–1665. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
21. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В., Барбалац Д.О. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы(IV) волокнистым материалом, импрегнированным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020. – Т. 25, № 4. – С. 56–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
22. Хома Р.Е. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами морфолина и N-алкилированных производных моноэтаноламина. // Питання хімії та хімічн. технолог.– 2015. – № 5. – С. 42–46.
23. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях. // Журн. общей химии.– 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1271–1279. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
24. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhitskaya E.M. Equilibrium Processes in AlkNHCH₂SO₃H–NH₂CH₂CH₂OH–H₂O Solutions // Russ. J. Gen. Chem.– 2021. – Vol. 91, N4. – P. 583–592. <https://doi.org/10.1134/s1070363221040010>
25. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. М.: Высшая школа, 1975.– 207 с.
26. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. М.: Академия естествознания, 2009. – С. 141.
27. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Беньковська 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)
28. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2010. – Т. 15, № 12. – С. 34–44.
29. Эннан А.А.-А., Хома Р.С. Импрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53–68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)

Стаття надійшла до редакції 03.09.2023

R. E. Khoma^{1,2*}, T. S. Bienkovska^{1,2}, V. O. Gelmboldt³

D. G. Klimov⁴, M. G. Horlichenko⁵

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine, 3 Preobrazhenska St, Odesa, 65082, Ukraine

²Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine

³Odessa National Medical University, 2 Valikhovskyi Lane, Odesa, 65082, Ukraine

⁴Dnipro University of Technology, 19 Dmytra Yavornytskoho Av, Dnipro, 49005, Ukraine

⁵Odesa Military Academy, 10 Fontanska Rd, Odesa, 65009, Ukraine

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

COMPOSITION AND THE RELATIVE STABILITY OF SULFUR DIOXIDE INTERACTION PRODUCTS WITH POTASSIUM AND MONOETHANOLAMMONIUM TAURATES AQUEOUS SOLUTIONS. PROLONGED-ACTION CHEMOSORBENT

Much research attention has been paid to amino acids as an alternative to amino alcohols for capture of sulfur dioxide. Taurine (Tau) occupies a special place among amino acids. This study was stimulated by the limited literature data on the nature of the interaction of SO₂ with Tau salts aqueous solutions, the composition and relative stability of the corresponding reaction products.

Chrono-pH-, chrono-redox- and chrono-conductometric studies of SO₂ chemisorption with potassium taurate (TauK) and monoethanolammonium (TauMEA) aqueous 0.1 M solutions were carried out in the temperature range 293–313 K to study these processes.

The maxima on the differential pH-metric titration curves positions coincide with the positions of the jumps on the integral and maxima on the redox-metric titration differential curves, as well as with breaks on the conductometric curves position. Δκ negative values indicate the formation of weakly dissociated particles or less mobile ions in the solutions under study that is confirmed by the data of mathematical calculations.

Using a mathematical model that takes into account the law of mass action, material balance and electrical neutrality principle, SO₂ – TauK – H₂O solutions ion-molecular composition and ionic strength were calculated. With an increase in the chemisorption SO₂ amount, the taurate anions concentration decreases due to the hydrolytic transformation into zwitter ions NH₃CH₂CH₂SO₂O[–] and the sequential transformation of hydrotaurate-sulfite (4:1 and 2:1; I and II), taurate-sulfite (2:1; III), hydrotaurate- hydrosulfite (1:1; V) associates. The concentration and thermodynamic constants for the formation ionic associates I–V were calculated.

TauK input into impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) composition obtained by impregnating viscose fibers with monoethanolamine aqueous 0.25 M solutions (IFCS-0.25MEA) leads to a synergistic increase in quantity of adsorbed SO₂. IFCS-0.25MEA-TauK are long-acting sulfur dioxide chemisorbents, and TauK itself serves as a promoter-modifier towards IFCS-0.25MEA preventing the MEA removal from IFCS surface by the GPS flow due to the ionic associates formation and promoting deeper HOCH₂CH₂NH₂ «response».

Keywords: sulfur dioxide, potassium taurate, monoethanolamine, ion-molecular equilibrium, impregnated fibrous chemisorbents.

REFERENCES

1. Ren S., Hou Y., Wu W., Liu Q., Xiao Y., Chen X. *Properties of Ionic Liquids Absorbing SO₂ and the Mechanism of the Absorption*. J. Phys. Chem. B, 2010, vol. 114, no 6, pp. 2175–2179. <https://doi.org/10.1021/jp9108859>
2. Jin M., Hou Y., Wu W., Ren S., Tian S., Xiao L., Lei Z. *Solubilities and Thermodynamic Properties of SO₂ in Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B, 2011, vol. 115, no 20, pp. 6585–6591. <https://doi.org/10.1021/jp1124074>
3. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodinskii S.V., Mykhailova T.V. *The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide*. Ukr. Chem. J., 2022, vol. 87, no 1, pp. 35-48. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
4. Ennan A. A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Benkovska T.S., Knysh I.M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemisorbents 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)
5. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Shevtsova N.I., Koroieva L.V., Gelmboldt V.O. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 73387, publ. 25.09.2012. (in Ukrainian)
6. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94660, publ. 25.11.2014 (in Ukrainian)
7. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 94661, publ. 25.11.2014. (in Ukrainian)
8. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)
9. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 119094, publ. 11.09.2017. (in Ukrainian)
10. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no133559, publ. 10.04.2019. (in Ukrainian)
11. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 144039, publ. 25.08.2020. (in Ukrainian)
12. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Bienkovskaya T.S., Abramova N.N. *Chemisorption material obtaining method*. Patent UA, no 149123, publ. 12.05.2021. (in Ukrainian)
13. Deng R., Jia L., Song Q., Su S., Tian Z. *Reversible absorption of SO₂ by amino acid aqueous solutions*. J. Hazard. Mater., 2012, vol. 229-230, pp. 398-403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.020>
14. Deng R., Jia L. *Reversible removal of SO₂ at low temperature by l-α-alanine supported on γ-Al₂O₃*. Fuel, 2012, vol. 93, pp. 385-390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.024>
15. Kim K., Park H.S., Lim H., Kang J.H., Park J., Song H. *Sulfur dioxide absorption characteristics of aqueous amino acid solutions*. J. Ind. Eng. Chem., 2022, vol. 105, pp. 491-501. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.011>
16. Kim K., Lim H., Park H.S., Kang J.H., Park J., Song H. *Reversible sulfur dioxide capture by amino acids containing a single amino group at low sulfur dioxide concentrations*. Env. Sci. Pollut. Res., 2023, vol. 30, pp. 52013–52025. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25982-x>
17. Tully P.S. *Sulfonic acids*. Kirk-Othmer Encyclopedia Chem. Technol. Wiley, 2000, 22 p. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921120620211212.a01>. China Taurine. URL: www.chinataurine.net
18. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gelmboldt V.O. *Complexing of sulfur(IV) oxide with hexamethylenetetramine and hexamethylenediamine in aqueous solutions*. Russ. J. Appl. Chem., 2011, vol. 84, no 1, pp 17-24. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010034>
19. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667-1675. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
20. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Mikhailova T.V., Barbalat D.O. *Effect of modifying additives on chemisorption of sulfur (IV) oxide by fibrous material impregnated with polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56-73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)
21. Khoma R.E. *The composition and the relative stability of products of sulfur dioxide interaction with morpholine and N-alkylated monoethanolamines derivatives aqueous solutions*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2015, no 5, pp. 42-46. (in Russian)

22. Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. *Chemisorption of sulfur dioxide by aqueous solutions of ethanolamines under static conditions*. Russ. J. Gen. Chem., 2016, vol. 86, no 8, pp. 1811-1818. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
23. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhitskaya E.M. *Equilibrium Processes in $AlkNHCH_2SO_3H-NH_2CH_2CH_2OH-H_2O$ Solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2021, vol. 91, no 4, pp. 583-592. <https://doi.org/10.1134/s1070363221040010>
24. Khudyakova T.A., Kreshkov A.P. *Conductometric Method of Analysis*. Moscow, Vysshaya Shkola, 1975, 207 p. (in Russian)
25. Tanguy B.B. *Interactions in Electrolyte Solutions: Modeling Solvation Processes, Equilibria in Polyelectrolyte Solutions, and Mathematical Prediction of the Properties of Chemical Systems*. Moscow, Akademiya Estestvoznaniya, 2009, p. 141. (in Russian)
26. Ben'kovs'ka T.S., Khoma R.E., Ennan A.A., Chebotaryov O.M., Osadchiy L.T. *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)
27. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *Sulphur dioxide interaction with monoethanolamine aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 12, pp. 34-44. (in Russian)
28. Ennan A.A., Khoma R.E. *Impregnated fibrous chemosorbents of acid gases for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)

УДК 546.282 / 546.289:535.35

В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, А. В. Бабенко¹, О. В. Мозкова²,**О. П. Іваненко³, С. В. Кулешов³, В. В. Менчук⁴, П. Г. Дога¹**¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна; E-mail: vfzinchenko@ukr.net²Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», вул. Князів Острозьких, 8, м. Київ, 02010, Україна; E-mail: olgamoszk@ukr.net³Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, пр. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142, Україна, sergiykuleshov@gmail.com⁴Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026, Україна

ВПЛИВ B_2O_3 НА ВЗАЄМОДІЮ У СИСТЕМІ $SiO-GeO_2$

Досліджено вплив B_2O_3 на характер хімічної взаємодії при 800 °С між монооксидом Силіцію та діоксидом Германію методами РФА та ІЧ спектроскопії пропускання. Дифрактограми зразків системи $SiO-GeO_2-B_2O_3$ відповідають фазі SiO_2 гексагональної модифікації та GeO_2 різних модифікацій, а також кристалічній фазі B_2O_3 . Розширення піків та наявність виразного гало вказують на наноструктурування та склоутворення. На відміну від системи $SiO-GeO_2$, у системі з добавкою B_2O_3 утворення нанокристалічного германію не спостерігається. Характер ІЧ спектрів пропускання суттєво залежить від вмісту B_2O_3 , що вказує на відмінність процесів взаємодії, та запропоновано їх схему. Випробування методом термічного випаровування у вакуумі одного зі зразків із стехіометричним співвідношенням компонентів виявив можливість утворення достатньо тривалого покриття з показником заломлення 1.93 при довжині хвилі 1000 нм.

Ключові слова: монооксид Силіцію, діоксид Германію, взаємодія, структура.

ВСТУП

Крім загальновідомого діоксиду Силіцію, існує й інша оксидна сполука – монооксид Силіцію, SiO [1, 2]. У твердому стані SiO не є сполукою у класичному вигляді (як це має місце у газуватому стані), а як своєрідний наноккомпозит, що складається з аморфного силіцію та склоподібного діоксиду Силіцію. Цю речовину отримують гартуванням з газової фази у вигляді темно-коричневого рентгеноаморфного порошку. Монооксид Силіцію досить широко застосовують в оптиці для нанесення покриттів різного функціонального призначення [3, 4]. Головним недоліком SiO як плівкоутворюючого матеріалу є його доволі висока хімічна активність, і тому оптичні елементи, вироблені із застосуванням SiO , є не вельми стійкими у часі. Нещодавно [5, 6] запропоновано застосовувати замість SiO монооксид Германію завдяки значно вищій тривалості покриттів з нього. Так, оптичні деталі, що містять покриття з GeO , зберігаються без найменших ушкоджень протягом тривалого часу (6–7 років і більше) завдяки високій адгезії GeO до германієвих підкладок через їхню хімічну спорідненість один до одного.

Проте монооксид Германію, на відміну від SiO , є достатньо рідкісною речовиною. Оскільки і SiO , і GeO_2 є досить поширеними у продажу, раніше [7] нами здійснено спробу проведення реакції між ними з одержання GeO за схемою:



Проте, через утворення Ge та твердого розчину $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$ як проміжних продуктів, реакція (1) відбувається при вельми високій температурі (понад 1000 °C). Крім того, при термічному випаровуванні у вакуумі спостерігається викид тонкодисперсних частинок SiO з випарника через їх електризацію, до якої схильна сполука. Слід зазначити, що через високу леткість індивідуального GeO теж не вдається отримати тривке покриття з нього. Додавка B_2O_3 до GeO_2 знижує швидкість випаровування й різко покращує експлуатаційні властивості отриманих плівок [5, 8]. Це наштовхнуло на думку, що додавка B_2O_3 до зразків системи SiO--GeO_2 може зарадити проблемі. Додавання B_2O_3 , за даними [9], сприяє перебігу реакції кристалізації у системі $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$.

Отже, метою роботи є з'ясування впливу різних факторів, головним чином, вмісту добавки B_2O_3 на характер взаємодії і системі та властивості одержуваних (при можливості) покриттів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як вихідні речовини нами застосовано наступні: монооксид Силіцію кваліфікації х.ч., виробництва заводу РЕАХІМ (м. Донецьк), діоксид Германію кваліфікації ос.ч., виробництва заводу «Красний хімік» (РФ); як джерело B_2O_3 застосовували боратну кислоту, H_3BO_3 , лікарський препарат наявний у широкому продажу. Термообробку зразків системи $\text{SiO--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ у молярному співвідношенні (1:1:0.5) і (1:1:1) проводили при 800 °C у реакторі з кварцового скла, який заповнювали очищеним аргонем і вміщували у трубчасту горизонтальну піч РНТС80–450 (виробництва Nabertherm, Німеччина) в середовищі додатково очищеного аргону (система очищення – виробництва Valco Instruments Co Inc., США). Нагрівання шихти проводили у розробленому режимі з кінцевою точкою 800 °C; про закінчення процесу розкладання кислоти судили за відсутністю конденсату у холодній частині реактору.

Для ідентифікації фазового складу системи $\text{SiO--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ застосовували метод рентгенівського фазового аналізу (РФА). РФА продуктів взаємодії виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) методом порошку. Зйомку рентгенограм здійснювали з фокусуванням за схемою Брегга-Брентано в інтервалі кутів 10–80° з кроком 0.5° та експозицією 1 с. Сила струму анода рентгенівської трубки становить 20 мА, напруга – 30 кВ, розміри щілин Солера – 002/12/025 мм. Похибка приладу становила 0.01%. Для ідентифікації фазового складу продуктів синтезу обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерного забезпечення «Match! Crystal Impact ver. 3.3» [10] із базами даних «SCDD PDF-2» та «COD (Crystalllography Open Database)».

Зважаючи на здатність B_2O_3 до склування, додаткову ідентифікацію зразків проводили методом ІЧ спектроскопії пропускання. Спектри зразків, запресованих у матрицю CsI (виробництво Інституту монокристалів НАН України, м. Харків) за стандартною методикою з можливим співвідношенням зразок-матриця як 1:20 знімали за допомогою спектрометра із фур'є-перетворенням Frontier (виробництва фірми Perkin-Elmer (США)). Діапазон вимірювань хвильових чисел лежав у межах 200–4000 cm^{-1} . Про наявність наночасток у матриці судили за проявом періодичної осциляції на певних ділянках ІЧ спектрів пропускання.

Зразки матеріалів після дослідження випробували методом термічного випаровування у вакуумі на установці ВУ-1А. Використовували випарники у формі човника, виготовлені з молібденової фольги. Оптичні властивості покриттів вимірювали на приладі Vertex.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми зразків системи $SiO-GeO_2-B_2O_3$ представлено на рис. 1. На них чітко помітні піки, що майже цілком збігаються між собою та відповідають фазам SiO_2 гексагональної сингонії (кварц), а також GeO_2 різних модифікацій [11]. В області поблизу $20-28^\circ$ з'являється у випадку зразка 1:1:0.5 і посилюється для зразка складу 1:1:1 пік, що нібито відноситься до B_2O_3 . Усі піки на дифрактограмах є суттєво розширені, особливо для другого зі згадуваних зразків. Крім того, на них в області малих значень кутів Брегга, 2θ ($15-30^\circ$) помітно наявність гало, що відображає рентгеноаморфну компоненту. Її природу не вдалося розкрити, хоча можна висунути передбачення про утворення стекло на основі компонентів системи, зокрема, SiO_2 , B_2O_3 , тощо. Причиною ж розширення піків можна вважати утворення наноструктур як на основі SiO_2 , так і GeO_2 . Дуже приблизний результат за методом Рітвельда щодо співвідношення фаз є таким: GeO_2 (тетрагон.) – 14%, GeO_2 (гексагон.) – 4%, SiO_2 – 82% (це стосується першого зі зразків). Одержано наступні кристалографічні параметри фаз: GeO_2 , тетрагональний (ID – 2101851, просторова група $P42/mnm$, кристалографічні параметри: $a = 4.40656(5) \text{ \AA}$, $c = 2.86186(3) \text{ \AA}$); GeO_2 , гексагональний (ID – 2300365, просторова група $P3121$, кристалографічні

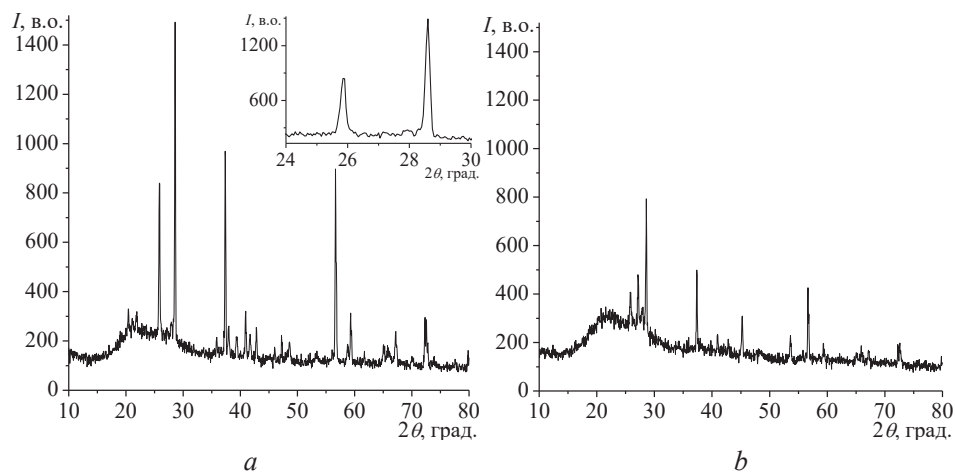


Рис. 1. Ділянки дифрактограм системи $SiO-GeO_2-B_2O_3$:

a – співвідношення 1:1:0.5 (у вставці – розтягнута ділянка дифрактограми у діапазоні малих кутів Брегга); б – співвідношення 1:1:1.

Fig. 1. Patterns of diffractograms of the $SiO-GeO_2-B_2O_3$ system:

a – ratio 1:1:0.5 (in the inset – a stretched section of the diffractogram in the range of small Bragg angles); b – 1:1:1 ratio

параметри: $a = 4.9890(3) \text{ \AA}$, $c = 5.6527(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$) та SiO_2 , тетрагональний (ID – 9001578, просторова група $P41212$, кристалографічні параметри: $a = 4.9717 \text{ \AA}$, $c = 6.9223 \text{ \AA}$) [12]. Похибка розрахунків не перевищувала 2.5%. Наявність гало від аморфної компоненти сильно спотворює дані, і тому строго встановити вміст фаз не видається можливим. Цьому також заважає співпадіння положень і інтенсивності піків на дифрактограмах SiO_2 та GeO_2 різних модифікацій. Таким чином, дані рентгенівського фазового аналізу свідчать на користь перебігу певних реакцій у системі $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Проте, на відміну від системи SiO-GeO_2 (без добавки B_2O_3), у даному випадку зазначений метод не підтверджує утворення нанодисперсного германію. Отже, у системі $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ взаємодія відбувається у одну стадію з утворенням GeO як леткого продукту. Проте, не можна виключати можливості взаємодії GeO з SiO_2 з утворенням доволі міцної сполуки типу GeSiO_3 , що утруднюватиме процес термічного випаровування у вакуумі та одержання тонкоплівкових покриттів.

Вивчено вплив добавки B_2O_3 на взаємодію між SiO та GeO_2 методами ІЧ спектроскопії пропускання після термообробки при 800°C . Положення смуг поглинання у ІЧ спектрах представлено на рис. 2 та табл. 1. Серед характерних смуг, викликаних валентними коливаннями зв'язків Si-O , слід вказати таку з $\tilde{\nu} = 1080\div 1090 \text{ см}^{-1}$, яку виявлено у SiO та системах SiO-GeO_2 (механічна суміш (шихта) та прожарений зразок). Значно більшу кількість смуг як результату валентних та деформаційних коливань зв'язків Ge-O представлено у ІЧ спектрах як системи SiO-GeO_2 , що не містять B_2O_3 , так і борвмісних. У той же час близькі за розташуванням смуги при $880\text{--}885 \text{ см}^{-1}$, скоріш за усе, відповідають валентним коливанням зв'язків B-O (системи, що містять B_2O_3). Цікаво відзначити, що смуга

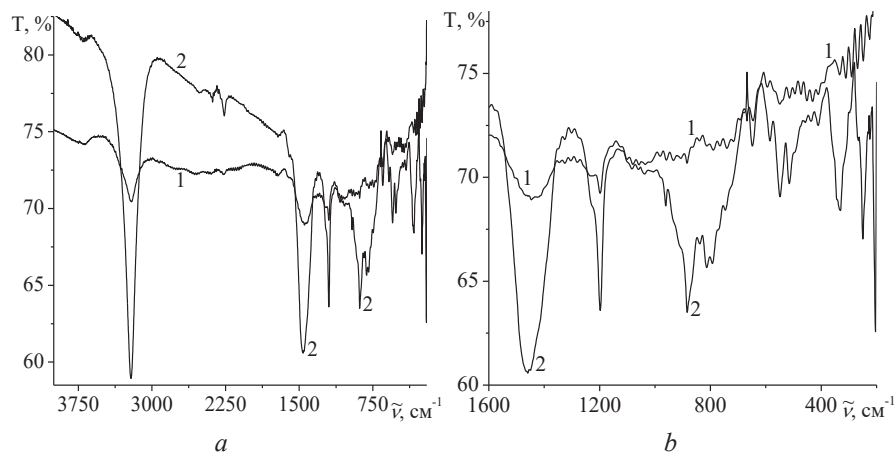
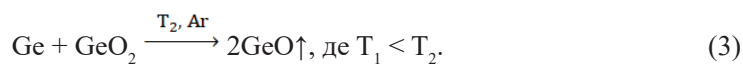
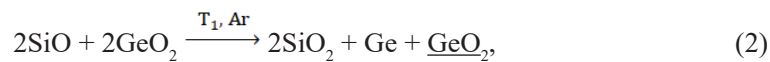


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання системи $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ у діапазонах 4000–200 (а) та 1600–200 (б) см^{-1} : 1 – співвідношення 1:1:0.5; 2 – співвідношення 1:1:1

Fig. 2. IR transmission spectra of the $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system in the ranges of 4000–200 (a) and 1600–200 (b) см^{-1} : 1 – ratio 1:1:0.5; 2 – ratio 1:1:1

з максимумом при $960-965\text{ см}^{-1}$ є наявною у GeO_2 та шихті, а також в одній із систем з B_2O_3 . Характерні для GeO_2 смуги коливань (деформаційних, скоріш за усе) зв'язків $Ge-O$ у діапазоні $590-520\text{ см}^{-1}$ виявлено (цілком або частково) у всіх системах. Натомість смуги, що відповідають однозначно валентним (біля 1200 см^{-1}) та деформаційним ($640-650\text{ см}^{-1}$) коливанням зв'язків $B-O$ наявні лише у системах, що містять B_2O_3 . Взагалі, за своїм виглядом, ІЧ спектри пропускання систем $1:1:0.5$ та $1:1:1$ суттєво різняться між собою, а разом – від систем, що не містять B_2O_3 взагалі. Це є вказівкою на відмінність процесів, що відбуваються при високотемпературній обробці систем. Так, у системі, що містить лише GeO_2 та SiO (без B_2O_3), як було встановлено раніше [7], взаємодія відбувається у 2 стадії:



В кінцевому результаті утворюється газуватий GeO та твердий розчин SiO_2-GeO_2 .

Таблиця 1

Положення смуг поглинання у ІЧ діапазоні спектру зразків системи $SiO-GeO_2-B_2O_3$

Table 1

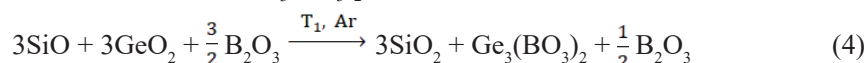
Position of absorption bands in the IR range of the spectrum of samples of the $SiO-GeO_2-B_2O_3$ system

Зразок, молярне співвідношення	$\tilde{\nu}, \text{см}^{-1}$
SiO	3462 сер. 2931 д.сл. 2854 д.сл. 2553 сл. 1083 д.сл. 1048 пл. 1019 пл. 798 сер. 663 сл. 631 д.сл. 563 сл. 460 с. 283 сл. 223 сл.
GeO_2	961 сл. 875 с. 668 сл. 586 сер. 552 сер. 517 сер. 333 сер. 251 сер.
$SiO-GeO_2-B_2O_3$ (1:1:0.5), 800°C , Ar	3690 сл. 3207 сер. 2273 д.сл. 1447 сер. 1198 сл. 1035 сл. 881 д.сл. 739 сл. 645 сл. 550 сл. 432 д.сл. 269 сл.
$SiO-GeO_2-B_2O_3$ (1:1:1), 800°C , Ar	3702 сл. 3214 с. 2264 сл. 1601 д.с. 1459 с. 1198 сер. 964 д.сл. 884 сер. 813 сл. 649 сл. 585 сл. 549 сл. 515 сл. 412 д.сл. 330 сер. 249 сер. 204 сер.

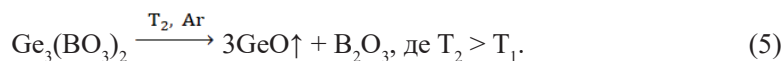
Примітка: д.с. – дуже сильна, с. – сильна, сер. – середньої інтенсивності, сл. – слабка, д.сл. – дуже слабка, пл. – плече.

Що стосується впливу B_2O_3 на перебіг процесів взаємодії між SiO та GeO_2 , можна передбачити щось на кшталт каталізу за участі B_2O_3 .

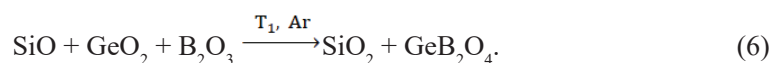
Так, у системі $SiO-GeO_2-B_2O_3$ (зі співвідношенням $1:1:0.5$) можна очікувати утворення проміжної сполуки $Ge_3(BO_3)_2$ за схемою:



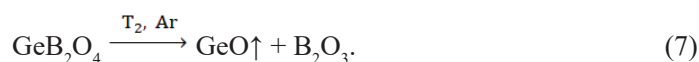
й далі:



Судячи зі значно вищої інтенсивності смуг в ІЧ діапазоні спектру для системи $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ (співвідношення 1:1:1), можна було очікувати на утворення іншої, крім орто- форми, боратної сполуки за схемою:



З підвищенням температури остання має розкладатися за схемою:



Залишки B_2O_3 та SiO_2 в обох системах можуть утворювати боросилікатне скло або суміш стекол з різним вмістом компонентів [13]. Очевидно, через більшу міцність метаборату Германію (II) порівняно з ортоборатом, температура термообробки у другому випадку на стадії 2 має бути дещо вищою для перебігу процесу розкладання.

Слід зазначити, що реакції між монооксидом Силіцію та діоксидом Германію мають неабияку перспективу практичного застосування. Так, реакція за рівнянням (3), яка, до речі, є цілком можливою за термодинамічними критеріями, має можливість бути застосованою завдяки утворенню леткої сполуки – GeO , що утворює вельми тривке покриття.

Цікавим також виявилися закономірності зміни ступеня стабілізації валентних станів у сполуках різного складу, що є важливим для обґрунтування потреби

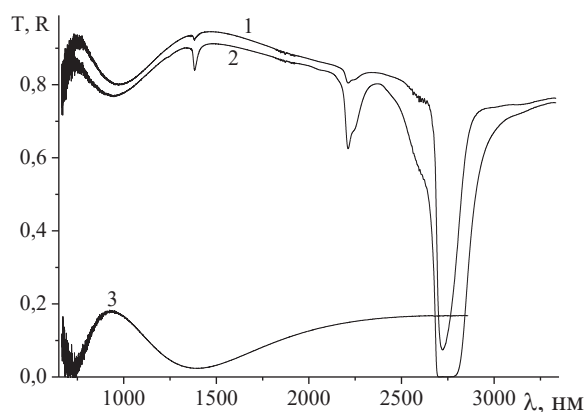


Рис. 3. Спектри пропускання (1, 2) та відбиття (3) тонких плівок, системи $\text{SiO--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ зі співвідношенням 1:1:1 на підкладках: 1 – з кварцу; 2, 3 – зі скла К-8

Fig. 3. Transmission (1, 2) and reflection (3) spectra of thin films of the $\text{SiO--GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ system with a ratio of 1:1:1 on substrates: 1 – from quartz; 2, 3 – from K-8 glass

у складнооксидних плівкоутворюючих матеріалах. Є сподівання на те, що подальші експериментальні дослідження підтвердять проведене прогнозування перспективності цього класу сполук.

Зразки системи $SiO-GeO_2-B_2O_3$ випробувано методом термічного випаровування (резистивний варіант) у вакуумі. Покриття наносили на плоско-паралельні підкладки з кварцу та клиноподібні зі скла К-8. Сила струму через випарники становила 120–130 А (у випадку зразка 1:1:1) та 140 А (у випадку зразка 1:1:0.5). Тривалість нанесення покриття з першого зразка становить 20 хв., з другого ≈ 25 хв. Молибденовий випарник перегорів в усіх випадках за оптичної товщини 750 мкм. За даними з кривої відбиття від клиноподібної пластини, значення показника заломлення покриття становить 1.93 при довжині хвилі 1000 нм. Шар у покритті є неоднорідним за показником заломлення й знижується за товщиною 10%. Покриття на склі К-8 є не вельми тривким, і витримало тест на стирання до 2000 обертів; натомість, покриття, нанесене на кварцову підкладку, витримало більш ніж 30000 обертів. Через наявність подряпини у покритті на склі К-8, його прозорість є дещо нижчою, ніж у покриття з кварцу (Рис. 3).

Через незначну товщину покриття, інтерференційні спектри на обох підкладках не є виразними; дещо краще це проявляється на кривій відбиття. Що стосується покриттів, нанесених зі зразків складу 1:1:0.5, усі покриття виявилися вельми нетривкими й «затріщали» через низьку адгезію до підкладок.

ВИСНОВКИ:

Методами РФА та ІЧ спектроскопії пропускання встановлено якісний склад системи $SiO-GeO_2-B_2O_3$ після термічної обробки, який вказує на перебіг реакції окиснення-відновлення без утворення Германію як проміжного продукту. Випробування синтезованих матеріалів шляхом термічного випаровування у вакуумі свідчать про необхідність подальшої оптимізації складу та умов синтезу, причому за основу слід брати зразок зі стехіометричним співвідношенням компонентів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 2 т. Т. 1. Москва: Химия, 1973. – 656 с.
2. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. – Москва: Металлургия. – 1978, 472 с.
3. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. Справочник технолога-оптика.; Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Политехника. – 2004, 679 с.
4. Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колпаков А.А., Новицкий Л.А. Технологические лазеры: Справочник: В 2 т. Т. 2. Под общ. ред. Г.А. Абильситова. – М.: Машиностроение. – 1991, 544 с.
5. Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Магунов І.Р., Мозгова О.В. Монооксид германію – перспективний матеріал інтерференційної оптики інфрачервоного діапазону спектру. // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 6. – С. 29–33.
6. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозгова О.В., Горштейн Б.А., Соболь В.П., Садковська Л.В. Порівняльна характеристика покриттів з SiO та GeO на лейкосапфірі. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 2 (78). – С. 14–21 [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233815](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233815)
7. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Магунов И.Р., Стоянова И.В., Садковская Л.В., Пшеничный Р.Н. Исследование взаимодействия в системе $SiO-GeO_2$ спектроскопическими методами. // Укр. хим. журнал. – 2016. – Т. 82, № 11. – С. 52–58.

8. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozgova O.V., Nechyporenko G.V., Stoianova I.V. Interaction studying in system $\text{GeO-B}_2\text{O}_3$ by spectroscopic methods. // Physics and chemistry of solid state.– 2018. – Vol. 19, N2. – P. 163–170. [https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.163–170](https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.163-170)
9. Mao D., Lu G. The effect of B_2O_3 addition on the crystallization of amorphous $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide. // J. Solid State Chem.– 2007. – Vol. 180, N2. – P. 484–488. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.009>
10. Putz H. Match! Phase identification from power diffraction. Version 3: manual. Bonn: Crystal impact, 2020. 143 p.
11. McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettlinger L. Standard X-Ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship. // Powder Diffraction.– 1986. – Vol. 1, N2. – P. 64–77. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011593>
12. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net>
13. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. № . 5. Двойные системы. Ч. 1. Отв. ред. Ф. Я. Галахов. – Ленинград: Наука, 1985. 284 с.

Стаття надійшла до редакції 09.09.2023

V.F. Zinchenko¹, I.R. Magunov¹, A.V. Babenko¹, O.V. Mozkova²,
O.P. Ivanenko³, S.V. Kuleshov³, V.V. Menchuk⁴, P.H. Doha¹

¹O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Liustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine; E-mail: vfzinchenko@ukr.net

²State Enterprise for Special Instrument Making «Arsenal», 8 Kniaziv Ostrozkykh St, Kyiv, 02010, Ukraine; E-mail: olgamozk@ukr.net

³V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Akademika Palladin Av, 03142, Kyiv, Ukraine, E-mail: sergiykuleshov@gmail.com

⁴Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St, Odesa, 65026, Ukraine

INFLUENCE OF B_2O_3 ON THE INTERACTION IN THE SiO-GeO_2 SYSTEM

The influence of the B_2O_3 additive on the nature of the interaction in the SiO-GeO_2 system was investigated by X-ray diffraction and IR transmission spectroscopy. The nature of the diffractograms of the $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system with a composition of 1:1:0.5 and 1:1:1 corresponds to the presence of SiO_2 phases of hexagonal modification (quartz) and GeO_2 of various modifications, as well as, possibly, a crystalline B_2O_3 phase. The exact value of the content of the reaction products and initial components could not be determined due to the significant content of the X-ray amorphous component of unknown composition. The broadening of the diffraction peaks and the presence of a distinct halo testify to the benefit of the processes of nanostructuring and glass formation. However, the absence of elemental germanium in the $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system, in contrast to the SiO-GeO_2 system, was clearly established. The nature of the IR transmission spectra of samples with different content of B_2O_3 additive differ significantly from each other. Thus, the IR transmission spectra of the sample with a composition of 1:1:0.5 contain weak absorption bands due to the oscillations of the B–O bonds; instead, they reveal periodic oscillations characteristic of nanostructured systems. In the spectra of the sample with a composition of 1:1:1, the absorption bands due to the oscillations of the B–O bonds are very distinct, but there are no oscillations. Therefore, the addition of B_2O_3 probably accelerates the formation of Germanium monoxide, which in turn reacts with the B_2O_3 additive and possibly with SiO_2 as one of the reaction products.

Testing of samples of the $\text{SiO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system by the method of thermal evaporation in a vacuum revealed the advantages of the sample with a composition of 1:1:1 in the ability to form a strong and durable coating. It was possible to determine the refractive index for it, which is 1.93 at a wavelength of 1000 nm. Instead, the coating obtained from the 1:1:0.5 composition sample turned out to be unstable. A conclusion was made about the need for

further optimization of the composition and synthesis conditions to obtain materials with the required parameters.

Keywords: Silicon monoxide, Germanium dioxide, interaction, structure

REFERENCES

1. Nekrasov B. V. *Osnovy obshchei khimii*. v 2 t. Vol. 1. Moscow, Khimiya, 1973, 656 p. (in Russian).
2. Samsonov H. V., Borisova A. L., Zhidkova T. H. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov. Spravochnik*. Pod red. H. V. Samsonova. Moscow, Metallurhiya, 1978, 472 p. (in Russian).
3. Okatov M. A., Antonov E. A., Baihozhin A. *Spravochnik tekhnoloha-optika.*; Pod red. M. A. Okatova. 2-e izd., pererab. i dop. – Saint Petersburg, Politehnika, 2004, 679 p. (in Russian).
4. Abilsiitov H. A., Hontar V. H., Kolpakov A. A., Novitskiy L. A. *Tekhnologicheskie lazery: Spravochnik*: v 2 t. Vol. 2. Pod obshch. red. H. A. Abilsiitova. Moscow, Mashinostroenie, 1991, 544 p. (in Russian)
5. Zinchenko V. F., Sobol V. P., Mahunov I. R., Mozghova O. V. *Monooksyd germaniiu – perspektivnyi material interferentsiinoi optiky infrachervonoho diapazonu spektru*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2018, no 6, pp. 29–33. (in Ukrainian).
6. Zinchenko V. F., Mahunov I. R., Mozkova O. V., Horshtein B. A., Sobol V. P., Sadkovska L. V. *Porivnialna kharakterystyka pokryttiv z SiO ta GeO na leikosapfiri*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2021, Vol. 26, no 2 (78). pp. 14–21 [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233815](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233815) (in Ukrainian).
7. Zinchenko V. F., Nechyporenko A. V., Mahunov Y. R., Stoianova Y. V., Sadkovskaia L. V., Pshenichnyi R. N. *Issledovanie vzaimodeistviia v sisteme $SiO-GeO_2$ spektroskopicheskimi metodami*. Ukr. khim. zhurnal, 2016, Vol. 82, no 11, pp. 52–58. (in Russian).
8. Zinchenko V. F., Magunov I. R., Mozgova O. V., Nechyporenko G. V., Stoianova I. V. *Interaction studying in system $GeO-B_2O_3$ by spectroscopic methods*. Physics and chemistry of solid state, 2018, Vol. 19, no 2. pp. 163–170. <https://doi.org/10.15330/pess.19.2.163-170>
9. Mao D., Lu G. *The effect of B_2O_3 addition on the crystallization of amorphous TiO_2-ZrO_2 mixed oxide*. J. Solid State Chem, 2007, Vol. 180, no 2, pp. 484–488. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.009>
10. Putz H. *Match! Phase identification from power diffraction. Version 3: manual*. Bonn, Crystal impact, 2020, 143 p.
11. McMurdie H. F., Morris M. C., Evans E. H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettlinger L. *Standard X-Ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship*. Powder Diffraction, 1986, Vol. 1, no 2, pp. 64–77. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011593>
12. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net>
13. *Diahrammy sostoiianiia tuhoplavkikh oksidov. Spravochnik*. no 5. Dvoinye sistemy. Ch. 1. Otv. red. F. Ia. Galakhov L., Nauka, 1985, 284 p. (in Russian).

УДК: 543.4:535.6

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

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; Email: 270892denis@gmail.com

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 1: ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНИХ ІНІЦІАТОРІВ У ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначені константи іонізації (pK_a) бензойної, 4-хлорбензойної, *o*-нітробензойної, 2,4-дигідроксibenзойної, *o*-, *m*-, *p*-толуїлових та саліцилової кислот у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейоногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100 при різних концентраціях останнього в системі. Показано, що на характер та ступінь зміни кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Запропоновано критерії вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

Ключові слова: міцелярна екстракція, ініціатори, ароматичні карбонові кислоти, потенціометричне титрування, константи іонізації.

В рамках концепції зеленої аналітичної хімії [1, 2] розвиток рідинної екстракції направлено на пошук нових екологічно привабливих екстрагентів й на мініатюризацію процесу шляхом розробки різних підходів, зокрема рідинно-рідинної мікроекстракції та її модифікації, твердофазної екстракції тощо [3–12]. Особливе місце посідають екстракційні системи без «класичного» органічного розчинника, які відносяться до багатокомпонентних, а розшаровування на дві рідкі (псевдорідкі) фази спостерігається за певних концентраційних умов та, як правило, додаткового фізико-хімічного ініціювання: температурного, мікрохвильового, ультразвукового, реакційного або їх комбінації. До останніх можна віднести й супрамолекулярні системи на основі водних розчинів нейоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР), які застосовують у міцелярно-екстракційному концентруванні. Зазвичай, під міцелярною екстракцією розуміють екстракцію з водного розчину нейоногенних ПАР в невелику кількість міцелярно-збагаченої фази, яка не змішується з водою та утворюється при нагріванні системи вище температури помутніння [13]. Застосування міцелярної екстракції дозволяє значно спростити пробопідготовку та зменшити або повністю виключити застосування токсичних розчинників. Переваги міцелярної екстракції під час підготовки проб в порівнянні з класичною рідинною екстракцією полягають не тільки в мініатюризації процесу та економії розчинників, але й в підвищенні ефективності концентрування аналітів. До того ж міцелярна екстракція органічно поєднується з багатьма інструментальними методами аналізу: спектрофотометрією, атомно-абсорбційною спектроскопією, хроматографією та іншими.

На нашу думку, основним недоліком міцелярної екстракції є нагрівання аналізованих розчинів, зазвичай до 60–90 °С, що значно обмежує її придатність для

концентрування термічно нестійких аналітів. Для подолання цього недоліку запропоновані різні шляхи зменшення температури помутніння дією ультразвукового [14] чи мікрохвильового опромінення [15], висолюванням [16] або їх поєднанням. Необхідно констатувати, що вказані підходи лише частково дозволяють вирішити цю проблему, а саме сприяють незначному зниженню температури помутніння та зменшенню тривалості нагрівання. Проблема фізико-хімічної (ультразвукової та мікрохвильової) інтенсифікації міцелярної екстракції присвячено чималу кількість робіт, в тому числі й оглядових, а приклади використання хімічного ініціювання міцелярної екстракції є поодинокими. Наприклад, описано ініціювання міцелярної екстракції в системах на основі аніонних ПАВ дією хлоридної кислоти [17], фенол-індуковану міцелярну екстракцію [18] та бензоат (саліцилат) індуковану міцелярну екстракцію [19, 20]. До переваг підходів із використанням бензоатів та саліцилатів для ініціювання міцелярної екстракції слід віднести зниження температури помутніння до кімнатної, швидкість утворення компактною міцелярної фази та простоту виконання. Проте вказані системи характеризуються вузькими інтервалами рН роботи, які можуть бути пов'язані із силовими показниками (pK_a) відповідних карбонових кислот.

Таким чином, метою даної роботи є пошук нових ініціаторів міцелярної екстракції для розширення робочих інтервалів рН використання, вивчення їх кислотно-основних властивостей та обґрунтування можливості їх аналітичного використання.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані ароматичні карбонові кислоти (бензойна, 4-хлорбензойна, *o*-нітробензойна, 2,4-дигідроксибензойна, *o*-, *m*-, *p*-толуїлова, саліцилова) попередньо перекристалізовували. Потенціометрична установка складалася з рН-метру рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЭСК-106-03. Для проведення потенціометричного титрування до сухого стакану вносили 20 мл 0,01 або 0,001 М розчину досліджуваної сполуки у воді або водному розчині Тритону Х-100 заданої концентрації, занурювали електроди та титрували 0,1 або 0,01 М розчином калій гідроксиду порціями по 0,1 мл, а ближче до точки еквівалентності – по 0,05 мл. У випадку важкорозчинних кислот для титрування використовували 0,01 або 0,001 М розчини їх натрієвих солей, а в якості титранту використовували 0,1 або 0,01 М розчин хлоридної кислоти. Концентрацію Тритону Х-100 варіювали в інтервалі 0–10 об.% та підтримували сталою під час титрування. Після додання кожної порції титранту очікували встановлення рівноваги та реєстрували показання приладу. Величини pK_a розраховували згідно рекомендацій викладених в роботі [21].

Визначення температури помутніння водних розчинів Тритону Х-100 в присутності органічних та неорганічних речовин при варіюванні їх вмісту проводили як описано у роботі [22]. Температуру розчинів вимірювали за допомогою термометру зануреного безпосередньо в пробірку з досліджуваним розчином та у водяну баню. Нагрівання проводили зі швидкістю ~ 1 °С, а температуру помутніння фіксували по появі опалесценції розчинів.

Величини діелектричної проникності водно-органічних розчинів обчислювали за рівнянням Зільберштейна, як описано у наших попередніх роботах [23–25], а ве-

личини діелектричної проникності води та водних розчинів Тритону Х-100 взяті з робіт [26, 27].

Усі використовувані в роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче за «ч.д.а.». Одержані результати піддавали обробці методами математичної статистики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Інтенсифікація утворення міцелярної фази за кімнатної температури

Одним із шляхів модернізації та модифікації міцелярної екстракції є пошук підходів до інтенсифікації процесу аналітичного концентрування. Авторами [22] вивчено вплив природи аліфатичної та ароматичної моно-, дикарбонової, сульфог-, аміно- та оксикислот, спиртів, ряду S- та N-вмісних субстратів та їх сольових форм на температуру помутніння розчинів неіонної ПАВ Тритону Х-100. Показано, що домінуючий вплив на величину температури помутніння має індекс молекулярного зв'язування (структура), константа міжфазного розподілу (гідрофобність), а також значення часткового заряду атома водню кислотної групи індукуючих добавок.

В свою чергу, нами вивчено дію ряду речовин неорганічної та органічної природи на температуру помутніння ($t_{\text{пом}}$) розчинів Тритону Х-100 (рис. 1).

Аналіз даних наведених на рис. 1а вказує на те, що введення в системи на основі Тритону Х-100 неорганічних солей, які широко застосовуються для інтенсифікації рідинно-рідинної екстракції (висолювання) у випадку міцелярної екстракції не має суттєвого впливу на величини температури помутніння. З іншого боку, при введенні в хімічну систему сульфатів натрію або літію спостерігається помітне зниження

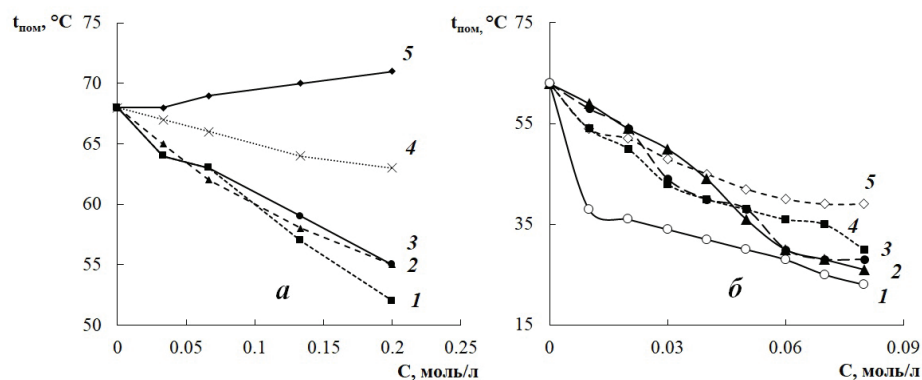


Рис. 1. Вплив на температуру помутніння 1 об.% водних розчинів Тритону Х-100: а) неорганічних електролітів (1 – натрій сульфат, 2 – літій сульфат, 3 – аммоній сульфат, 4 – натрій хлорид, 5 – калій йодид); б) органічних речовин (1 – натрій саліцилат, 2 – бензойна кислота, 3 – бурштинова кислота, 4 – саліцилова кислота, 5 – аскорбінова кислота).

Fig. 1. Influence on the cloud point temperature of 1 vol.% aqueous solutions of Triton X-100: а) inorganic electrolytes (1 – sodium sulfate, 2 – lithium sulfate, 3 – ammonium sulfate, 4 – sodium chloride, 5 – potassium iodide); б) organic substances (1 – sodium salicylate, 2 – benzoic acid, 3 – succinic acid, 4 – salicylic acid, 5 – ascorbic acid).

температури помутніння, проте воно не призводить до істотного покращення характеристик міцелярної екстракції, а для ініціювання утворення міцелярної фази не вдається уникнути нагрівання. З аналізу рис. 1б випливає, що введення в досліджувані системи органічних речовин, зокрема, карбонових кислот і їх солей сприяє зниженню температури помутніння розчину Тритону X-100, а найбільш істотний вплив мають бензойна кислота й саліцилова кислоти та їхні солі.

Утворення міцелярної фази відбувається при підвищенні температури за рахунок руйнування водневих зв'язків між молекулами води та атомами кисню молекул нейоногенних ПАВ і як наслідок їх дегідратації та різкого зменшення розчинності [11–13]. В даному випадку аналогічний ефект досягається введенням значної кількості ароматичної карбонової кислоти, яка утворюється в результаті реакції між сіллю відповідної кислоти та сильною мінеральною кислотою, а утворений буферний розчин додатково сприяє підтримці необхідного рН утворення аналітичної форми.

Представляє інтерес пошук інших ініціаторів міцелярної екстракції та дослідження їх кислотно-основних властивостей в організованих середовищах. Уваги заслуговують подібні до бензойної кислоти сполуки, зокрема 4-хлорбензойна, *o*-нітробензойна, 2,4-дигідроксибензойна, *o*-, *m*-, *p*-толуїлові кислоти, тощо.

Кислотно-основні властивості ініціаторів утворення міцелярної фази

Вивчено залежності кислотно-основних властивостей ініціаторів міцелярної екстракції – ароматичних карбонових кислот, а саме бензойної, 4-хлорбензойної, *o*-нітробензойної, 2,4-дигідроксибензойної, *o*-, *m*-, *p*-толуїлових та саліцилової кислот від вмісту Тритону X-100 у системі. Оскільки для міцелярної екстракції застосовують розчини Тритону X-100 в яких концентрація нейоногенної ПАВ перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, кислотно-основні властивості ароматичних карбонових кислот досліджували при вмісті нейоногенної ПАВ 0–10 об.%. Типові криві потенціометричного титрування та залежності величин pK_a від вмісту Тритону X-100 в хімічній системі наведено на рис. 2.

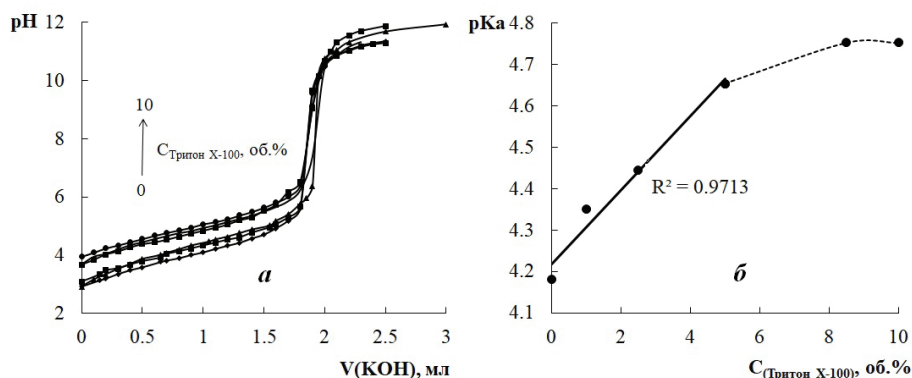


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування 0,01М розчину бензойної кислоти 0,01М розчином КОН (а) та зміна величин pK_a в залежності від концентрації Тритону X-100 (б).

Fig. 2. Potentiometric titration curves of a 0.01M solution of benzoic acid with a 0.01M solution of KOH (a) and the change in pK_a values depending on the concentration of Triton X-100 (b).

Збільшення вмісту нейоногенної ПАР призводить до послаблення кислотних властивостей бензойної кислоти. Величина pK_a лінійно збільшується до вмісту нейоногенної ПАР 5 об.%, а при подальшому збільшенні вмісту Тритону X-100 крива виходить на плато, а величина pK_a сягає $4,75 \pm 0,05$. Подібна поведінка характерна й для інших досліджених ініціаторів міцелярної екстракції. Відповідні константи іонізації досліджуваних сполук в організованих розчинах узагальнено в таблиці.

З наведених в таблиці даних видно, що визначенні нами величини pK_a ініціаторів міцелярної екстракції закономірно збільшуються зі збільшенням вмісту (об.%) Тритону X-100. Додатково зазначимо, що одержані нами величини pK_a узгоджуються з літературними даними, зокрема для бензойної та толуїлових кислот [28, 29].

Таблиця

Константи іонізації ароматичних карбонових кислот у водних та міцелярних розчинах Тритону X-100 ($n=5$; $P=0,95$)

Table

Ionization constants of aromatic carboxylic acids in aqueous and Triton X-100 micellar solutions ($n=5$; $P=0.95$)

$C_{TX-100}, \%$	Бензойна кислота	<i>o</i> -Толуїлова кислота	<i>m</i> -Толуїлова кислота	<i>p</i> -Толуїлова кислота
0	$4,15 \pm 0,04$	$3,61 \pm 0,06$	$4,14 \pm 0,05$	$4,28 \pm 0,03$
2,5	$4,42 \pm 0,05$	$4,53 \pm 0,03$	$5,05 \pm 0,05$	$5,19 \pm 0,05$
5,0	$4,64 \pm 0,03$	$4,75 \pm 0,05$	$5,15 \pm 0,03$	$5,31 \pm 0,04$
7,5	$4,71 \pm 0,05$	$4,85 \pm 0,03$	$5,30 \pm 0,04$	$5,48 \pm 0,06$
10,0	$4,75 \pm 0,04$	$4,85 \pm 0,04$	$5,35 \pm 0,05$	$5,51 \pm 0,03$
$C_{TX-100}, \%$	2,4-дигідроксибензойна кислота	<i>n</i> -Хлорбензойна кислота	<i>o</i> -Нітробензойна кислота	Саліцилова кислота
0	$4,19 \pm 0,06$	$3,95 \pm 0,03$	$2,08 \pm 0,04$	$2,94 \pm 0,04$
2,5	$4,26 \pm 0,05$	$4,15 \pm 0,03$	$2,42 \pm 0,03$	$3,29 \pm 0,04$
5,0	$4,44 \pm 0,04$	$4,35 \pm 0,05$	$2,69 \pm 0,05$	$3,42 \pm 0,05$
7,5	$4,56 \pm 0,03$	$4,48 \pm 0,04$	$2,91 \pm 0,05$	$3,59 \pm 0,03$
10,0	$4,65 \pm 0,03$	$4,53 \pm 0,05$	$3,15 \pm 0,04$	$3,67 \pm 0,04$

Для вивчення впливу природи та фізико-хімічних особливостей середовища на протолітичні властивості ініціаторів міцелярної екстракції, нами побудовані графічні залежності pK_a від оберненої величини діелектричної проникності, згідно рекомендацій [30]. В цілому, хід залежностей для досліджених сполук є подібним, тому на рис. 3 наведено результати на прикладі бензойної кислоти.

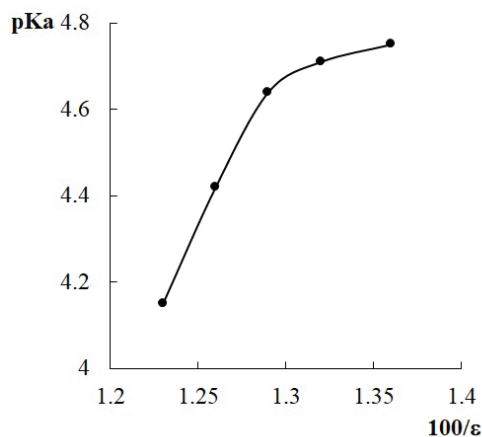


Рис. 3. Залежність pK_a бензойної кислоти від оберненої величини діелектричної проникності у водних та міцелярних розчинах Тритону X-100.

Fig. 3. Dependence of pK_a of benzoic acid on the inverse dielectric permittivity in aqueous and Triton X-100 micellar solutions.

Залежності величини pK_a ароматичних карбонових кислот від оберненої діелектричної проникності в цілому подібні й мають дві практично лінійні ділянки, що найбільш виразно проявляється у випадку бензойної кислоти. Такий вид залежності є свідченням того, що зміна співвідношення компонентів організованого середовища і, як наслідок, у цілому діелектричної проникності міцелярного розчину призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик відносно досліджуваних ароматичних карбонових кислот. Варто відзначити, що подальше збільшення вмісту Тритону X-100 мало впливає на величини досліджених ініціаторів, а відповідні залежності силових показників кислот від концентрації Тритону X-100 (рис. 2б) та оберненої діелектричної проникності середовища (рис. 3) виходять на плато.

Вибір ініціатору міцелярної екстракції

Цілеспрямований вибір ініціатору для міцелярної екстракції є достатньо складною задачею, проте дещо спростити її дозволяють дані щодо їх кислотно-основних властивостей у організованих середовищах. На нашу думку потрібно брати до уваги оптимальне рН утворення аналітичної форми, яке має потрапляти в інтервал рН буферної дії системи «ароматична карбонова кислота – її сіль», який складає приблизно $pK_a \pm 1$. Варто зазначити, що для аналітичних форм, які утворюються в достатньо кислому середовищі (рН утворення яких ≤ 2) природа ініціатору втрачає виняткову роль, а до уваги потрібно брати доступність та зручність у роботі (солі бензойної та саліцилової кислот).

Таким чином, в даній роботі методом потенціометричного титрування визначено константи іонізації ініціаторів міцелярної екстракції (бензойна, 4-хлорбензойна, 3-нітробензойна, 2,4-дигідроксibenзойна, *o*-, *m*-, *p*-толуїлова та саліцилова кислоти) в міцелярних розчинах Тритону X-100 при різних концентраціях нейоногенної

ПАР у системі. Показано, що на характер та ступінь зміни кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Запропоновано критерії вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Galuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J.* The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices // *Trends Anal. Chem.*— 2013. — Vol. 50. — P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
2. *Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F.A., Guardia M.* Green extraction techniques in green analytical chemistry // *Trends Anal. Chem.*— 2019. — Vol. 116. — P. 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
3. *Camel V.* Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochim Acta Part B.*— 2003. — Vol. 58. — P. 1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
4. *Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V.* Liquid-phase microextraction // *Appl. Spectrosc. Rev.*— 2020. — Vol. 55. — P. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
5. *Campillo N., Vicas P., Šandrovč J., Andruch V.* Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques // *Appl. Spectrosc. Rev.*— 2017. — Vol. 52. — P. 267–415. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1224240>
6. *Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y.* Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements // *Microchem. J.*— 2020. — Vol. 157. — P. 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
7. *Samaddar P., Sen K.* Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation // *J. Ind. Eng. Chem.*— 2014. — Vol. 20. — P. 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
8. *Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M.* Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review // *Talanta.*— 2013. — Vol. 110. — P. 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>
9. *de Almeida B., Arruda M., Ferreira S.* Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review // *Appl. Spectrosc. Rev.*— 2005. — Vol. 40. — P. 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
10. *Ojeda C., Rojas F.* Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications // *Microchim. Acta.*— 2012. — Vol. 177. — P. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
11. *Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S.* Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point // *J. Water. Chem. Technol.*— 2008. — Vol. 30. — P. 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
12. *Mortada W.I.* Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review // *Microchem. J.*— 2020. — Vol. 157. — P. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
13. *Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W.* Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure // *Trends Anal. Chem.*— 2023. — Vol. 164. — P. 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
14. *Altunay N., Gürkan R., Orhan U.* A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry // *Food Addit. Contam. Part A.*— 2015. — Vol. 32. — P. 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
15. *Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A.* Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products // *J. Anal. Atom. Spectrom.*— 2008. — Vol. 23. — P. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
16. *Sato N., Mori M., Itabashi H.* Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a saltingout effect and its application to visual determination // *Talanta.*— 2013. — Vol. 117. — P. 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
17. *Xia Q., Yang Y., Liu M.* Vortex assisted acid-induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples // *Spectrosc. Lett.*— 2014. — Vol. 47. — P. 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
18. *Дорошук В.А., Гонта Н.А., Куличенко С.А.* Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100 // *Укр. хім. журн.*— 2008. — Т. 74. — С. 41–46.

19. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // *Microchem. J.*— 2018. — Vol. 142. — P. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
20. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination // *Chemical Papers.*— 2021. — Vol. 75. — P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
21. Альберт А., Серженіт Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964.— 178 с.
22. Куличенко С.А., Федорчук О.И., Дорошук В.А. Влияние природы, структуры и гидрофобности иницирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100 // *Доповіди НАН України.*— 2008.— № 8.— 131–138.
23. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S. The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media // *Вісник ОНУ. Хімія.*— 2012. — Т. 17, № 3. — С. 29–36.
24. Чеботарёв А.Н., Рахлицкая Е.М., Чумаков Н.В., Снігур Д.В. Электронодонорные свойства азотсодержащих органических оснований в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах // *Вісник ОНУ. Хімія.*— 2018. — Т. 23, № 3. — С. 80–85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865)
25. Чеботарёв О.М., Рахлицька О.М., Снігур Д.В., Щербакова Т.М., Бевзюк К.В., Снігур К.В. Іонізація деяких нітрогеновмісних органічних основ у водно-етанольних і водно-ацетонових розчинах // *Вісник ОНУ. Хімія.*— 2020. — Т. 25, № 2. — С. 97–102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386)
26. Hansen C.M. Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. — P. 521.
27. Asami K. Dielectric properties of water in Triton X-100 (nonionic detergent)–water mixtures // *J. Phys.: Condens. Matter.*— 2007. — Vol. 19.— 376102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/376102>
28. Gerakis A.M., Koupparis M.A., Efsthathiou C.E. Micellar acid – base potentiometric titrations of weak acidic and/or insoluble drugs // *J. Pharm. Biomed. Anal.*— 1993. — Vol. 11. — P. 33–41. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(93\)80146-R](https://doi.org/10.1016/0731-7085(93)80146-R).
29. Strong L.E., Copeland T.G., Darragh M., Waes C.V. Ionization of aqueous toluic acids: Conductance and thermodynamics // *J. Solution Chem.*— 1980.—Vol. 9. — P. 109–128 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00644483>
30. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004.— 326 с.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2023

O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, D. V. Snigur

Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; E-mail: 270892denis@gmail.com

LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 1: PROTOLYTIC PROPERTIES OF ACIDIC EXTRACTION INITIATORS IN ORGANIZED MEDIA

Cloud point extraction is a powerful tool for the analytical preconcentration of trace amounts of analytes. The standard cloud point extraction procedure requires prolonged heating of the solution, which is not always appropriate in the case of thermally unstable analytes or analytical forms and significantly limits the capabilities of the method. One of the ways to modify cloud point extraction is to find approaches to intensifying the process of analytical concentration. The main disadvantage of cloud point extraction is the need for thermal, ultrasonic, infrared or any other initiation of the formation of the surfactant rich phase. The difficulty lies in the fact that such influence on the system is not always appropriate and possible, and can also negatively affect the formation of the target analytical form. The purpose of this work is to search for new initiators of cloud point extraction and justify the possibility of their analytical use. In the current paper, the ionization constants (pK_a) of some cloud point extraction initiators such as aromatic carboxylic acids (benzoic, 4-chlorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 2,4-dihydroxybenzoic, *o*-, *m*-, *p*-toluic and salicylic acids) in water and Triton X-100 micellar solutions at various concentrations of surfactant in the

studied systems have been determined by the potentiometric titration method. It was found that the values of pK_a of aromatic carboxylic acids (benzoic, 4-chlorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 2,4-dihydroxybenzoic, *o*-, *m*-, *p*-toluic and salicylic acids) in water and Triton X-100 micellar solutions naturally increase with increasing concentration of surfactant in the system. It is shown that the nature and the physico-chemical properties of the environment influence the nature and degree of change in the acid-base properties of the studied aromatic carboxylic acids (benzoic, 4-chlorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 2,4-dihydroxybenzoic, *o*-, *m*-, *p*-toluic and salicylic acids). Criteria for the selection of cloud point extraction initiators are proposed, which allow analytical concentration to be carried out at room temperature.

Keywords: cloud point extraction, initiators, aromatic carboxylic acids, potentiometric titration, ionization constants.

REFERENCES

1. Gałuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J. *The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices*. Trends Anal. Chem., 2013, vol. 50, pp. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
2. Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F.A., Guardia M. *Green extraction techniques in green analytical chemistry*. Trends Anal. Chem., 2019, vol. 116, pp. 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
3. Camel V. *Solid phase extraction of trace elements*. Spectrochim Acta Part B., 2003, vol. 58, pp. 1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
4. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. *Liquid-phase microextraction*. Appl. Spectrosc. Rev., 2020, vol. 55, pp. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
5. Campillo N., Vicas P., Šandrejovč J., Andruch V. *Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques*. Appl. Spectrosc. Rev., 2017, vol. 52, pp. 267–415. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1224240>
6. Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y. *Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements*. Microchem. J., 2020, vol. 157, an. 105115. <https://doi.org/10.1016/j.micro.c.2020.105115>
7. Samaddar P., Sen K. *Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation*. J. Ind. Eng. Chem., 2014, vol. 20, pp. 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
8. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. *Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review*. Talanta, 2013, vol. 110, pp. 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talan.ta.2013.02.037>
9. de Almeida B., Arruda M., Ferreira S. *Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review*. Appl. Spectrosc. Rev., 2005, vol. 40, pp. 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
10. Ojeda C., Rojas F. *Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications*. Microchim. Acta., 2012, vol. 177, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
11. Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S. *Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point*. J. Water. Chem. Technol., 2008, vol. 30, pp. 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
12. Mortada W.I. *Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review*. Microchem. J., 2020, vol. 157, an. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.micro.c.2020.105055>
13. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. *Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure*. Trends Anal. Chem., 2023, vol. 164, an. 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
14. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. *A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry*. Food Addit. Contam. Part A, 2015, vol. 32, pp. 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
15. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. *Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products*. J. Anal. Atom. Spectrom., 2008, vol. 23, pp. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>

16. Sato N., Mori M., Itabashi H. *Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a saltingout effect and its application to visual determination*. Talanta, 2013, vol. 117, pp. 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
17. Xia Q., Yang Y., Liu M. *Vortex assisted acid-induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples*. Spectrosc. Lett., 2014, vol. 47, pp. 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
18. Doroshuk V.A., Gonta N.A., Kulychenko S.A. *Fenol-ynducyrovannaja mycelljarnaja ekstrakcyja alyfatycheskyh karbonovyh kislot fazamy neyonnogo PAV Triton X-100* [Phenol-induced micellar extraction of aliphatic carboxylic acids with nonionic surfactant phases Triton X-100]. Ukr. Chem. J., 2008, vol. 74, pp. 41–46. (in Russian)
19. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyy V., Barbalat D., Bevziuk K. *Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI)*. Microchem. J., 2018, vol. 142, pp. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
20. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. *A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination*. Chemical Papers, 2021, vol. 75, pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
21. Albert A., Sargent E. *Ionization constants of acids and bases*. New York, 1962, 178 p.
22. Kulychenko S.A., Fedorchuk O. Y., Doroshuk V.A. *Vlyjanye pryrody, struktury i ydrofobnosti inicirujushhih dobavok na temperaturu pomutneniya vodnyh rastvorov neyonnogo PAV Triton X-100* [Influence of the nature, structure and hydrophobicity of initiating additives on the cloud point of aqueous solutions of nonionic surfactant Triton X-100]. Dopovidi NAN Ukrainy, 2008, no 8, pp. 131–138. (in Russian)
23. Chebotarev A.N., Snigur D. V., Bevziuk K. V., Kachan S. V., Chernyi O. S. *The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2012, vol. 17, no 3, pp. 29–36.
24. Chebotarev A.N., Rakhliiskaya E. M., Chumak N. V., Snigur D. V. *Jelektronodonornye svoystva azotsoderzhashhih organicheskikh osnovanij v vodno-jetanol'nyh i vodno-acetonovyh rastvorah* [Electron-donating properties of nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone solutions]. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 3, pp. 80–85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865) (in Russian)
25. Chebotarev A.N., Rakhliiskaya E. M., Snigur D. V., Shcherbakova T. M., Bevziuk K. V., Snihur K. V. *Ionizacija dejaknyh nitrogenovmisnyh organichnyh osnov u vodno-etanol'nyh i vodno-acetonovyh rozchynah*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2020, vol. 25, no 2, pp. 97–102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386) (in Ukrainian)
26. Hansen C.M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.
27. Asami K. *Dielectric properties of water in Triton X-100 (nonionic detergent)–water mixtures*. J. Phys.: Condens. Matter., 2007, vol. 19, 376102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/376102>
28. Gerakis A.M., Koupparis M.A., Efsthathiou C.E. *Micellar acid – base potentiometric titrations of weak acidic and/or insoluble drugs*. J. Pharm. Biomed. Anal., 1993, vol. 11, pp. 33–41. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(93\)80146-R](https://doi.org/10.1016/0731-7085(93)80146-R).
29. Strong L.E., Copeland T.G., Darragh M., Waes C.V. *Ionization of aqueous toluic acids: Conductance and thermodynamics*. J. Solution Chem., 1980, vol. 9, pp. 109–128 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00644483>
30. Mchedlov-Petrosjan N.O. *Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. Har'kov, 2004, 326 p. (in Russian)

УДК 547.567.5+34.39.49

Н.Є. Стадницька¹, Ю.М. Семенчук¹, В.І. Лубенець¹, А.П. Авдєєнко²,
С.О. Коновалова², Г.О. Санталова²

¹Національний університет «Львівська політехніка», кафедра технології біологічно-активних сполук, фармації та біотехнології, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна; E-mail: vira.i.lubenets@lpnu.ua

²Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії і охорони праці, Краматорськ-Тернопіль

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ N-ГЕТЕРИЛТІО- І N-ЕТИЛКСАНТОГЕНАТО-1,4-БЕНЗОХІНОНІМІНІВ

Синтезовано нові N-гетерилтіо- і N-етилксантогенато-1,4-бензохіноніміни. В результаті дослідження антиоксидантної активності даних сполук методом поглинання 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразил-радикалу (ДФПГ) встановлено, що 2,6-диметил-4-{{[(етоксиметантіол)сульфаніл]іміно}циклогекса-2,5-дієнон виявляє високу антиоксидантну дію.

Ключові слова: антиоксиданти, прооксиданти, ДФПГ, N-гетерилтіо- і N-етилксантогенато-1,4-бензохіноніміни

ВСТУП

В результаті аеробних процесів в живих клітинах неперервно утворюються активні форми Оксигену (АФО) або їх ще називають реактивні форми Оксигену (англ. Reactive oxygen species, ROS), такі як супероксидний аніон-радикал ($O_2^{\bullet-}$), гідроксид-радикал ($HO^{\bullet}$), гіпохлорит-аніон (ClO^-), гідрогенпероксид (H_2O_2). АФО важливі при передачі клітинних сигналів, вони ініціюють процеси перекисного окиснення ліпідів (ПОЛ) та окисної модифікації білка (ОМБ) [1]. Рівень ПОЛ за нормальних фізіологічних умов невисокий завдяки рівновазі про- та антиоксидантів, які є важливими складовими гомеостазу організму [2]. Кількість вільних радикалів збільшується внаслідок радіації, УФ-опромінення, інфекційних захворювань, паління, алкоголізму, постійних стресів, неякісного харчування, тощо. Їх накопичення є однією з основних причин виникнення таких захворювань, як злоякісні новоутворення, хронічний перебіг запальних процесів, СНІД, цукровий діабет, хвороби серцево-судинної та нервової систем [3–5]. Для захисту від негативної дії АФО організм використовує ферментативну та неферментативну антиоксидантні системи [6–9]. Антиоксидантні функції виконують вітаміни А (ретинол), С (аскорбінова кислота), Е (α -токоферол), глутатіон, органічні сполуки фенольної природи [10–14]. У зв'язку з цим актуальним є пошук органічних сполук з високою антиоксидантною активністю, та розробка на їх основі нових лікарських засобів.

N-Заміщені 1,4-хіноніміни володіють широким спектром біологічної активності [15]. Нещодавно була виявлена сечогінна властивість N-арилсульфоніл-2-ароїламіно-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм [16]. Відома стабілізуюча властивість N-заміщених п-хінонмоно- і діімінів, що пов'язана з їх

антиоксидантною активністю. Запропоновано стабілізацію жирів, олив, ненасичених сполук *N*-феніл-1,4-бензохіноніміном [17,18]. В якості антиоксиданта і стабілізатора (антидеграданта) використовується також суміш *N*-феніл-1,4-бензохіноніміну з 4-гідроксифеніламіном [19].

Доведено, що антиоксидантна активність *p*-хінондіімінів не поступається такою *p*-фенілендіамінів, наприклад, в бензинах активність *N,N'*-дифеніл-1,4-бензохінондііміну близька до активності відомого антиоксиданту – *N,N'*-дифеніл-1,4-фенілендіаміну [20]. Антиоксидантну активність в бензинах має також *N,N'*-дифеніл-1,4-бензохінондіімін-*N,N'*-діоксид [20].

Метою цієї роботи є синтез і дослідження антиоксидантної активності *N*-гетерилтіо- і *N*-етилксантогенато-1,4-бензохінонімінів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

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

Синтез похідних 1,4-бензохінонімінів в результаті взаємодії *N*-хлор-1,4-бензохінонімінів 1a–c з тіолами 2a–e.

а. Розчин 0,01 моль хіноніміну **1a**, **b** в 3 мл етанолу додавали до розчину 0,01 моль тіолу **2a** і 0,01 моль NaOH в 5 мл спирту і інтенсивно перемішували 30 хв. Помаранчеві кристали, що утворилися, відфільтровували, промивали водою і перекристалізовували з ізопропилового спирту.

б. Розчин 0,01 моль хіноніміну **1a–c** в 3 мл ацетону додавали до 0,01 моль тіолу **2b**, **c**, **e**, або калію етилксантогената **2d** в 5 мл ацетону і інтенсивно перемішували 30 хв. Помаранчеві кристали, що утворилися, відфільтровували і перекристалізовували з ізопропилового спирту.

4-(Бензо[*d*]оксазол-2-ілтіоіміно)-2,5-диметилциклогекса-2,5-дієнон (3a).

Вихід 30%, т.пл. 150–153°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,06 с (3H, 5-Me), 2,15 с (3H, 2-Me), 6,52 с (1H, H⁶), 7,12 с (1H, H³), 7,35–7,38 м (2H, H^{5',6'}), 7,58–7,61 м (1H, H^{4'}), 7,74–7,77 м (1H, H^{7'}). Знайдено, %: N9,79, 9,94; S11,07, 11,42. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Обчислено, %: N9,85; S11,28.

4-(Бензо[*d*]оксазол-2-ілтіоіміно)-2,6-диметилциклогекса-2,5-дієнон (3b).

Вихід 40%, т.пл. 155–156°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,05 д (3H, 6-Me, J 0,6 Гц), 2,13 д (3H, 2-Me, J 1,5 Гц), 7,12 к (1H, H³), 7,16 к (1H, H⁵), 7,35–7,38 м (2H, H^{5',6'}), 7,58–7,61 м (1H, H^{4'}), 7,74–7,77 м (1H, H^{7'}). Знайдено, %: N9,73, 9,91; S11,12, 11,41. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Обчислено, %: N9,85; S11,28.

4-(Бензо[*d*]тіазол-2-ілтіоіміно)-2,5-диметилциклогекса-2,5-дієнон (3c).

Вихід 42%, т.пл. 192–195°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,08 с (3H, 5-Me), 2,32 с (3H, 2-Me), 6,41 с (1H, H⁶), 7,05 с (1H, H³), 7,35 т (1H, H⁵), 7,46 т (1H, H^{6'}), 7,87 д (1H, H^{4'}, J 8,1 Гц), 7,92 д (1H, H^{7'}, J 7,8 Гц). Знайдено, %: N9,21, 9,37; S21,19, 21,40. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_2$. Обчислено, %: N9,33; S21,35.

4-(Бензо[*d*]тіазол-2-ілтіоіміно)-2,6-диметилциклогекса-2,5-дієнон (3d).

Вихід 40%, т.пл. 148–152°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,06 д (3H, 6-Me, J 1,5 Гц), 2,11 д (3H, 2-Me, J 1,2 Гц), 7,02 к (1H, H^3), 7,10 к (1H, H^5), 7,35 т (1H, H^5), 7,46 т (1H, H^6), 7,87 д (1H, $\text{H}^{4'}$, J 7,5 Гц), 7,92 д (1H, $\text{H}^{7'}$, J 7,8 Гц). Знайдено, %: N9,18, 9,49; S21,22, 21,52, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_2$. Обчислено, %: N9,33; S21,35.

4-(1H-Бензо[*d*]імідазол-2-ілтіоіміно)-2,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-2,5-дієнон (3e). Вихід 51%, т.пл. 232–235°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 1,30 с [9H, 6-C(CH_3)₃], 1,34 с [9H, 2-C(CH_3)₃], 6,94 д (1H, H^3 , J 2,7 Гц), 7,10 д (1H, H^5 , J 2,7 Гц), 7,21–7,29 м (2H, $\text{H}^{5',6'}$), 7,63 розш. с (2H, $\text{H}^{4',7'}$), 10,34 розш. с (1H, NH). Знайдено, %: N11,39, 11,55; S8,57, 8,70, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$. Обчислено, %: N11,43; S8,72.

4-(1H-Бензо[*d*]імідазол-2-ілтіоіміно)-2,6-диметилциклогекса-2,5-дієнон (3f). Вихід 90%, т.пл. 175–179°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,04 д (3H, 6-Me, J 1,5 Гц), 2,12 д (3H, 2-Me, J 1,5 Гц), 6,96 к (1H, H^3), 7,16 к (1H, H^5), 7,24–7,30 м (2H, $\text{H}^{5',6'}$), 7,61 ш. с (2H, $\text{H}^{4',7'}$), 10,31 ш. с (1H, NH). Знайдено, %: N14,68, 14,81; S11,23, 11,37, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$. Обчислено, %: N14,83; S11,32.

2,5-Диметил-4-{{(етоксиметантіол)сульфаніл}іміно}циклогекса-2,5-дієнон (3g). Вихід 41%, т.пл. 130–132°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 1,53 т (3H, CH_3CH_2), 2,03 с (3H, 5-Me), 2,22 с (3H, 2-Me), 4,79–4,86 к (2H, CH_3CH_2), 6,42 с (1H, H^6), 6,98 с (1H, H^3). Знайдено, %: N5,33, 5,56; S24,91, 25,18, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$. Обчислено, %: N5,49; S25,11.

2,6-Диметил-4-{{(етоксиметантіол)сульфаніл}іміно}циклогекса-2,5-дієнон (3h). Вихід 58%, т.пл. 134–136°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 1,54 т (3H, CH_3CH_2), 2,06 с (6H, 2,6-Me₂), 4,83–4,91 к (2H, CH_3CH_2), 7,04 розш. с (2H, $\text{H}^{3,5}$). Знайдено, %: N5,36, 5,50; S25,14, 25,22, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$. Обчислено, %: N5,49; S25,11.

2,6-Диметил-4-[(4H-1,2,4-тріазол-5-ілтіоіміно)]циклогекса-2,5-дієнон (3i). Вихід 78%, т.пл. 187–190°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,18 с (6H, 2,6-Me₂), 6,93 с (2H, $\text{H}^{3,5}$), 8,58 с (1H, H^3), 10,12 розш. с (1H, NH). Знайдено, %: N23,82, 24,07; S13,48, 13,65, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$. Обчислено, %: N23,91; S13,69.

Дослідження антиоксидантної активності сполук 3a–i. В пробірках для постановки досліду змішували 1,8 мл розчину DPPH в метанолі з концентрацією 4,0 мг/100 мл та 0,2 мл досліджуваного зразка. Після перемішування проби витримували протягом 20 хвилин в темряві. Для контролю змішували 0,2 мл метанолу та 1,8 мл робочого розчину DPPH в метанолі. Вимірювали коефіцієнт абсорбції на спектрофотометрі (ULAB105 UV) при довжині хвилі 517 нм. Дослід проводили в трьох повторях.

Радикал-поглинаючу активність обчислювали за формулою:

$$\text{РПА}(\%) = 100(A_0 - A)/A_0,$$

де A_0 – оптична густина розчину DPPH в метанолі з концентрацією 4,0 мг/100 мл;
 A – оптична густина розчину досліджуваного зразка.

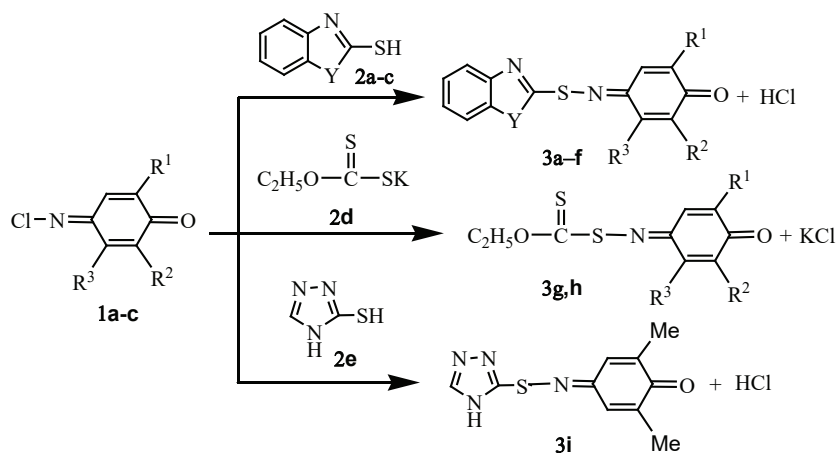
Результати антиоксидантної активності досліджуваних сполук на 20 хвилині взаємодії їх з розчином стабільного радикалу наведені в таблиці.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

N-Гетерилтіо-1,4-бензохіноніміни **3a–f, i** синтезовані з N-хлор-1,4-бензохінонімінів за їх реакцією з відповідними гетероциклічними меркаптанами в ацетоні (рис.1). Реакція хінонімінів **1c, f** з меркаптобензоксазолом **2a** перебігає важко, тому її проводили з натрієвою сіллю меркаптобензоксазолу в етиловому спирті.

В результаті реакції хінонімінів **1a, b** з етилксантогенатом калію **2d** в ацетоні отримані хіноніміни **3g, h** (рис.1).

Хіноніміни **3a–i** представляють собою яскраво-оранжеві кристалічні сполуки, склад і будову яких встановлено даними ЯМР ^1H та елементного аналізу.

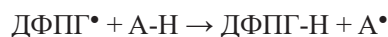


1, $R^1 = R^3 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ (**a**), $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$ (**b**), $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$, $R^3 = \text{H}$ (**c**); **2**, $\text{Y} = \text{O}$ (**a**), S (**b**), NH (**c**); **3**, $\text{Y} = \text{O}$, $R^1 = R^3 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ (**a**); $\text{Y} = \text{O}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$ (**b**); $\text{Y} = \text{S}$, $R^1 = R^3 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ (**c**); $\text{Y} = \text{S}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$ (**d**); $\text{Y} = \text{NH}$, $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$, $R^3 = \text{H}$ (**e**), $\text{Y} = \text{NH}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$ (**f**); $R^1 = R^3 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ (**g**); $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$ (**h**).

Рис.1. Схема одержання N-гетерилтіо- і N-етилксантогенато-1,4-бензохінонімінів

Fig.1. Scheme of obtaining N-heterylthio- and N-ethylksantogenato-1,4-benzoquinoneimines

Для оцінки антиоксидантної активності (АОА) застосовували *in vitro* метод, заснований на реакції 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразила (ДФПГ), розчиненого в етанолі, із зразком досліджуваної сполуки (А-Н) по схемі:



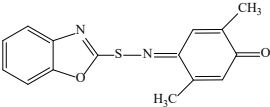
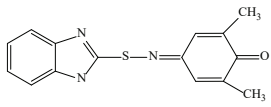
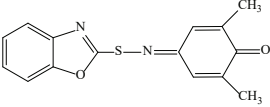
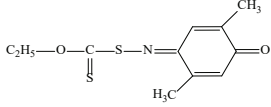
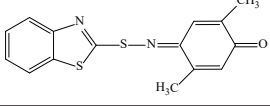
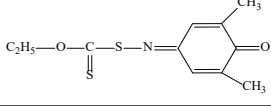
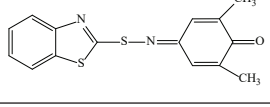
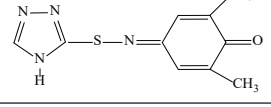
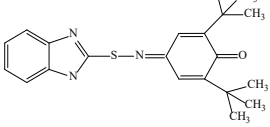
В результаті відновлення ДФПГ $^\bullet$ антиоксидантом спостерігається поступове знебарвлення розчину ДФПГ в етанолі, яке визначається зміною оптичної густини при 517 нм на спектрофотометрі. Радикал-поглинальну активність (РПА) сполуки визначається як відношення різниці значення оптичних густин розчину ДФПГ та розчину, що містить досліджувану субстанцію та ДФПГ до оптичної густини розчину ДФПГ (таблиця).

Таблиця.

Антиоксидантна активність N-гетерилтіо- (3a–f, i) і N-етилксантогенато- (3g, h) 1,4-бензохінонімінів

Table.

Antioxidant activity of N-heterylthio- (3a–f, i) – and N-ethylxanthogenato- (3g, h) 1,4-benzoquinoneimines

№ сполуки	Структурна формула	РПА, %	№ сполуки	Структурна формула	РПА, %
3a		2	3f		69
3b		-56	3g		58
3c		69	3h		91
3d		39	3i		79
3e		-48			

Дослідження показали, що сполуки **3a, c, d, f–i** при визначенні оптичної густини на 20 хв взаємодії з вільним радикалом проявляють антиоксидантні властивості, в той час як сполуки **3b, e** прооксидантні властивості. Серед N-гетерилтіо-1,4-бензохінонімінів (**3a–f, i**) найвищий показник антиоксидантної активності виявлено у 2,6-диметил-4-[(4H-1,2,4-тріазол-5-ілтіо)іміно]циклогекса-2,5-дієноні (**3i**).

Аналізуючи одержані результати зв'язку структури N-гетерилтіо-1,4-бензохінонімінів встановлено, що (бензо[*d*]оксазол-2-ілтіольний фрагмент в порівнянні з бензо[*d*]тіазол-2-іл-, бензо[*d*]імідазол-2-іл- і 4H-1,2,4-тріазол-5-ілтіольними похідними не проявляє антиоксидантної активності (РПА = 2%). Зміна положення метильних груп в 1,4-бензохіноніміновому фрагменті у сполуках **3a** і **3b** бензо[*d*]оксазол-2-ілтіольних похідних приводить до прооксидантної активності.

Високі показники антиоксидантної активності виявлено у N-етилксантогенато-1,4-бензохінонімінів (**3g, h**). Для цих сполук зміна положення метильних груп в 1,4-бензохіноніміновому фрагменті з 2,5-диметил- у сполуці (**3g**) на 2,6 у 2,6-диметил-4-[(етоксиметантіол)сульфаніл]іміно}циклогекса-2,5-дієнон (**3h**) значно впливає на підвищення антиоксидантної активності.

ВИСНОВКИ

Синтезовано раніше не описані N-гетерилтіо- і N-етилксантогенато-1,4-бензохіноніміни, склад і будову яких встановлено за результатами елементного аналізу і вивченням спектрів ПМР.

В результаті дослідження серед N-гетерилтіо- і N-етилксантогенато-1,4-бензохінонімінів виявлено ряд речовин з вираженою антиоксидантною активністю, зокрема 4-(бензо[d]тіазол-2-ілтіоїміно)-2,5-диметилциклогекса-2,5-дієнон (**3c**), 4-(1H-бензо[d]імідазол-2-ілтіоїміно)-2,6-диметилциклогекса-2,5-дієнон (**3f**) та 2,6-диметил-4-[(4H-1,2,4-тріазол-5-ілсульфаніл)іміно]циклогекса-2,5-дієнон (**3i**). Встановлено що 2,6-диметил-4-{[(етоксиметантіол)сульфаніл]іміно}циклогекса-2,5-дієнон (**3h**) на 20 хвилині взаємодії із стабільним вільним радикалом ДФПГ нейтралізує його на 91%. На нашу думку, варто провести детальніше вивчення антиоксидантної активності досліджуваних N-гетерилтіо- і N-етилксантогенато-1,4-бензохінонімінів з метою використання їх як антиоксидантних засобів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Krumova K., Cosa G. Overview of Reactive Oxygen Species // Singlet oxygen: applications in biosciences and nanosciences. – 2016. – Vol. 1. – P. 1–21. <https://doi.org/10.1039/9781782622208-00001>
2. Гиріна О., Глуценко А. Перебіг вільнорадикальних процесів і підбір антиоксидантної терапії при ішемічній хворобі серця // Ліки України. – 2003. – № 4. – С. 13–19.
3. Дейнега В.Г., Кривенко В.В. Вплив оксидативного стресу на серцево-судинні показники у хворих з поєднаним перебігом хронічного обструктивного захворювання легень і гіпертонічної хвороби // Патологія. – 2013. – № 1. – С. 20–23. <https://doi.org/10.14739/2310-1237.2013.1.14547>
4. Чуклін С.М., Бігальський І.Ю., Переяслов А.А. Маркери оксидативного стресу як показники тяжкості гострого панкреатиту // Український журнал хірургії. – 2011. – № 6(15). – С. 159–163.
5. Черська М.С., Кухарчук Х.М., Гайова О.А. Оксидативний стрес у пацієнтів із високим серцево-судинним ризиком // Endokrynologia. – 2021. – Vol. 26, N3. – P. 287–295. <https://doi.org/10.31793/1680-1466.2021.26-3.287>
6. Резніков О.Г., Полумбрик О.М., Бальон Я.Г., Полумбрик М.О. Про- та антиоксидантна системи і патологічні процеси в організмі людини // Вісн. НАН України. – 2014. – № 10. – С. 17–29. <https://doi.org/10.15407/vsn2014.10>
7. Liubas N., Iskra R., Kotyk B., Monka N., Lubenets V. Prooxidant-antioxidant profile in tissues of rats under the action of thiosulfonate esters // Ukrainian Biochem. J. – 2022. – Vol. 94, N6. – P. 18–29. <https://doi.org/10.15407/ubj94.06.018>
8. Liubas N., Iskra R., Lubenets V. Antioxidant defense system of rat liver under the influence of thiosulfonate esters // Біологічні студії. – 2023. – Т. 17, № 2. – С. 43–56.
9. Liubas N., Iskra R., Stadnytska N., Monka N., Havryliak V., Lubenets V. Antioxidant activity of thiosulfonate compounds in experiments in vitro and in vivo // Biointerf. Res. Appl. Chem. – 2022. – Vol. 12, N3. – P. 3106–3116. <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.31063116>
10. Bryda O., Stadnytska N. Antioxidant activity of a multicomponent remedy based on extracts of purifying Pelargonium root, Oregano, and Ivy // J. Biochem. Techn. – 2021. – Vol. 12, N3. – P. 53–58. DOI: 10.51847/Jxo7cRM3sl
11. Stadnytska N., Fito I., Novikov V., Jasicka-misiak I., Wieczorek P. Effect of extraction solvent on total phenolic content, total flavonoid content and antioxidant activity of Cetraria islandica // Int. J. Pharm. Tech. Res. – 2020. – Vol. 13, N03. – P. 198–205. <http://dx.doi.org/10.20902/IJPTR.2019.130310>
12. Павлюк І.В., Стадницька Н.Є., Новіков В.П. Дослідження кінетики екстрагування флавоноїдів зі шроту шишок хмелю // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 5/11(77). – С. 36–41. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50965>

13. Pavlyuk I., Stadnytska N., Jasicka-Misiak I., Gorka B., Wieczorek P.P., Novikov V. A study of the chemical composition and biological activity of extracts from wild carrot (*Daucus carota* L.) seeds waste // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.– 2015.– № 6(2). – P. 603–611.
14. Павлюк І.В., Стадницька Н.С., Ясічка-Місяк І., Вечорек П., Загорій Г.В., Брезвин О.М., Рудик Г.В., Новіков В.П. Дослідження біологічної активності вторинного екстракту зі шроту трави материнки звичайної (*Origanum vulgare*) // Український біофармацевтичний журнал.– 2015.– № 1(36). – С. 21–24.
15. Авдєєнко А.П., Коновалова С.О. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. Монографія, Краматорськ, 2018.– 516 с.
16. Sokolova K.V., Podpletnia O.A., Konovalova S.O., Avdeenko A.P., Komarovska-Porokhnyavets O.Z., Lubenets V.I., Kovalenko S.I. N-Arylsulfonyl-2-arylamino-1,4-quinone imines and their hydrogenated analogues: prediction of toxicity and prospects for use as diuretics // Medicni perspektivi.– 2023. – Vol. 28, N2. – P. 20–28. <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2023.2.283152>
17. Gol'denberg V.I., Denisov E. T., Verba L. G. Effect of acids on the inhibiting activity and intermediate products of transformation of aromatic amines // Rus. Chem. Bull.– 1988. – Vol. 37, N10. – P. 1998–2000. <https://doi.org/10.1007/BF00953392>
18. Гольденберг В.И. Способ стабилизации жиров, масел, ненасыщенных соединений и содержащих их продуктов // Пат. 2109803 РФ, МПК C11B5/00, заявл. 27.09.1996, опубл. 27.04.1998.
19. Taimr L., Prusiková M., Hanuš V., Pospíšil J. Antioxidants and Stabilizers, 107. Reaction of N-phenyl-1,4-benzoquinoneimine with the 1-cyano-1-methylethyl-radical // Die Angewandte Makromolekulare Chemie.– 1988. – Vol. 156, N1. – P. 91–104. <https://doi.org/10.1002/apmc.1988.051560109>
20. Pedersen C. J. Mechanism of antioxidant action in gasoline // Ind. Eng. Chem.– 1956. – Vol. 48, N10. – P. 1881–1884. <https://doi.org/10.1021/ie50562a036>

Стаття надійшла до редакції 14.09.2023

N. Ye. Stadnytska¹, Yu. M. Semenchuk¹, V. I. Lubenets¹, A. P. Avdeenko²,
S. A. Konovalova², A. A. Santalova²

¹Lviv Polytechnic National University, Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology, 12 Stepan Bandera St, Lviv, 79013, Ukraine; E-mail: vira.i.lubenets@lpnu.ua

²Donbass State Engineering Academy, 72 Akademichna St, Kramatorsk-13, 84313; 56 Ruska St, Ternopil, 46006, Ukraine; E-mail: apavdeenko@gmail.com

SYNTHESIS AND STUDY OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF N-HETERYLTHIO- AND N-ETHYLXANTHOGENATO-1,4-BENZOQUINONEIMINES

N-Substituted 1,4-quinoneimines have a wide spectrum of biological activity. The stabilizing property of N-substituted p-quinonemono- and diimines is known, which is related to their antioxidant activity. Derivatives of N-substituted 1,4-benzoquinoneimines are used as antioxidants and stabilizers. For example, stabilization of fats, oils, unsaturated compounds with N-phenyl-1,4-benzoquinonimine was proposed. The aim of this work was the synthesis and study of the antioxidant activity of N-heterylthio- and N-ethylxanthogenato-1,4-benzoquinoneimines. N-Heterylthio-1,4-benzoquinonimines were synthesized by the reaction of N-chloro-1,4-benzoquino-4-nimines with the corresponding heterocyclic mercaptans in acetone. The reaction of quinonimines with mercaptobenzoxazole was difficult, so it was carried out with the sodium salt of mercaptobenzoxazole in ethyl alcohol. The reaction products were bright orange crystals. The composition and structure of the synthesized compounds was established based on the results of elemental analysis and the study of PMR spectra. An *in vitro* method based on the reaction of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) dissolved in ethanol was used to assess antioxidant activity (AOA). As a result of the reduction of DPPH• with an antioxidant, a gradual discoloration of the DPPH solution in ethanol was observed, which was determined by the change in optical density at 517 nm on a spectrophotometer. The

radical-absorbing activity (RAP) of the compound was defined as the ratio of the difference in the value of the optical densities of the DPPH solution and the solution containing the test substance and DPPH to the optical density of the DPPH solution. High levels of antioxidant activity were found for 4-(benzo[d]thiazol-2-ylthioimino)-2,5-dimethylcyclohexa-2,5-dienone, 4-(1H-benzo[d]imidazol-2-ylthioimino)-2, 6-dimethylcyclohexa-2,5-dienone, and 2,6-dimethyl-4-[(4H-1,2,4-triazol-5-ylsulfanyl)imino]cyclohexa-2,5-dienone. It was established that 2,6-dimethyl-4-[[ethoxymethanethioyl]sulfanyl]imino} cyclohexa-2,5-dienone neutralizes free radical by 91% after 20 minutes of interaction with the stable free radical DPPH.

Key words: antioxidants, pro-oxidants, DPPH, N-heterylthio- and N-ethylxanthogenato-1,4-benzoquinoneimines

REFERENCES

1. Krumova K., Cosa G. *Overview of Reactive Oxygen Species*. Singlet oxygen: applications in biosciences and nanosciences, 2016, vol. 1, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1039/9781782622208-00001>
2. Girina O., Glushchenko A. *Perebig vil' noradikal' nih procesiv i pidbir antioksidantnoi terapii pri ishemichnij hvorobi sercyu*. Medicine of Ukraine, 2003, no 4, pp. 13–19. (in Ukrainian)
3. Deineha V.H., Kryvenko V.V. *Influence of oxidative stress on cardiovascular parameters in patients with combined flow of chronic obstructive pulmonary disease and arterial hypertension*. Pathologia, 2013, no 1, pp. 20–23. <https://doi.org/10.14739/2310-1237.2013.1.14547> (in Ukrainian)
4. Chuklin S.M., Bihalskyi I. Iu., Pereiaslov A.A. *Markery oksydatsiinoho stresu yak pokaznyky tiazhkosti hostroho pankreatytu*. Ukrainian Journal of Surgery, 2011, no 6(15), pp. 159–163. (in Ukrainian)
5. Cherska M. S., Kukharchuk Kh.M., Haiova O.A. *Oksydatyvnyi stres u patsientiv iz vysokym sertsevo-sudynnym ryzykom*. Endokrynologia, 2021, vol. 26, no 3, pp. 287–295. <https://doi.org/10.31793/1680-1466.2021.26-3.287> (in Ukrainian)
6. Reznikov O.H., Polumbryk O.M., Balon Ya.H., Polumbryk M.O. *Pro- ta antyoksydantna systemy i patolohichni protsesy v orhanizmi liudyny*. Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2014, no 10, pp. 17–29. <https://doi.org/10.15407/vsn2014.10> (in Ukrainian)
7. Liubas N., Iskra R., Kotyk B., Monka N., Lubenets V. *Prooxidant-antioxidant profile in tissues of rats under the action of thiosulfonate esters*. Ukrainian Biochem. J., 2022, vol. 94, no 6, pp. 18–29. <https://doi.org/10.15407/ubj94.06.018>
8. Liubas N., Iskra R., Lubenets V. *Antioxidant defense system of rat liver under the influence of thiosulfonate esters*. Studia Biologica, 2023, vol. 17, no 2, pp. 43–56. (in Ukrainian)
9. Liubas N., Iskra R., Stadnytska N., Monka N., Havryliak V., Lubenets V. *Antioxidant activity of thiosulfonate compounds in experiments in vitro and in vivo*. Biointerf. Res. Appl. Chem., 2022, vol. 12, no 3, pp. 3106–3116. <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.31063116>
10. Bryda O., Stadnytska N. *Antioxidant activity of a multicomponent remedy based on extracts of purifying Pelargonium root, Oregano, and Ivy*. J. Biochem. Technol., 2021, vol. 12, no 3, pp. 53–58. <https://doi.org/10.51847/Jxo7cRM3sl>
11. Stadnytska N., Fito I., Novikov V., Jasicka-misiak I., Wiecezorek P. *Effect of extraction solvent on total phenolic content, total flavonoid content and antioxidant activity of Cetraria islandica*. Int. J. PharmTech Res., 2020, vol. 13, no 03, pp. 198–205. <http://dx.doi.org/10.20902/IJPTR.2019.130310>
12. Pavliuk I.V., Stadnytska N. Ie., Novikov V.P. *Doslidzhennia kinetyky ekstrahuvannia flavonoidiv zi shrotu shyshok khmeliu*. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2015, no 5/11(77), pp. 36–41. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50965>
13. Pavlyuk I., Stadnytska N., Jasicka-Misiak I., Gorka B., Wiecezorek P.P., Novikov V. *A study of the chemical composition and biological activity of extracts from wild carrot (Daucus carota L.) seeds waste*. Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci., 2015, no 6(2), pp. 603–611.
14. Pavliuk I.V., Stadnytska N. Ie., Yasitska-Misiak I., Vechorek P., Zahorii H.V., Brezvyv O.M., Rudyk H.V., Novikov V.P. *Doslidzhennia biolohichnoi aktyvnosti vtorynnoho ekstraktu zi shrotu travy materynky zvychainoi (Origanum vulgare)*. Ukrainian Biopharm. J., 2015, no 1(36), pp. 21–24. (in Ukrainian)
15. Avdeenko A.P., Konovalova S.A. *Hinoniminy ot protivorakovykh preparatov v molekulyarnykh komp'yuterov: monografija*. [Quinone imines: from anticancer drugs to molecular computers: mono-graph]. Kramatorsk, 2018, 516 p.

16. Sokolova K.V., Podpletnia O.A., Konovalova S.O., Avdeenko A.P., Komarovska-Porokhnyavets O.Z., Lubenets V.I., Kovalenko S.I. *N-Arylsulfonyl-2-arylamino-1,4-quinone imines and their hydrogenated analogues: prediction of toxicity and prospects for use as diuretics*. Medicni perspektivi, 2023, vol 28, no 2, pp. 20–28. <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2023.2.283152>
17. Gol'denberg V.I., Denisov E. T., Verba L. G. *Effect of acids on the inhibiting activity and intermediate products of transformation of aromatic amines*. Rus. Chem. Bull., 1988, vol. 37, no 10, pp. 1998–2000. doi: 10.1007/BF00953392
18. Gol'denberg V.I. *Sposob stabilizacii zhirov, masel, nenasyshchennyh soedinenij i sodержashchih ih produktov* [Method for stabilizing fats, oils, unsaturated compounds and products containing them]. Patent RF, no. 2109803, 1998.
19. Taimr L., Prusiková M., Hanuš V., Pospíšil J. *Antioxidants and Stabilizers, 107. Reaction of N-phenyl-1,4-benzoquinoneimine with the 1-cyano-1-methylethyl-radical*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1988, vol. 156, no 1, pp. 91–104. <https://doi.org/10.1002/apmc.1988.051560109>
20. Pedersen C.J. *Mechanism of antioxidant action in gasoline*. Ind. Eng. Chem., 1956, vol. 48, no. 10, pp. 1881–1884. <https://doi.org/10.1021/ie50562a036>

УДК 541.122

В. А. Шевчук¹, В. Г. Кудін², Л. О. Романова¹, В. С. Судавцова¹¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Прицака, 3, м. Київ, 03142, Україна²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033, Україна

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Eu-Ge ТА Al-Eu-Ge

Методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розплавів систем Eu-Ge та Al-Eu-Ge при 1200-1400K. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування розплавів Eu-Ge ($\Delta H_{\min}$) дорівнює $-49,1 \pm 4,4$ і припадає на сплав з $x_{\text{Ge}} = 0,45$, а $\Delta H_{\text{Eu}}^{\infty} = -145,7 \pm 22,3$; $\Delta H_{\text{Ge}}^{\infty} = -166,8 \pm 19,8$ кДж/моль при $T = 1400$ K. Крива ентальпії змішування вивчених розплавів майже симетрична, що корелює з поведінкою сплавів цієї і подібних систем в твердому стані. Одержані дані дозволяють розглянути весь ряд систем Ge-Ln (лантаноїд) і обґрунтувати, чим обумовлені термодинамічні властивості розплавів системи Eu-Ge, зокрема, та Ge-Ln, взагалі. Використовуючи визначені термохімічні властивості розплавів і відому діаграму стану, за моделлю ідеального асоційованого розчину (IAP) оптимізовані і розраховані енергії Гіббса, ентальпії і ентропії утворення асоціатів в розплавах, розплавів і сполук системи Eu-Ge. Розраховані активності компонентів в розплавах цієї системи проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Використовуючи одержані термохімічні дані за моделлю IAP також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпій та ентропій утворення розплавів і інтерметалідів, а із них координати кривої ліквідусу діаграми стану системи Eu-Ge. Розраховані нами і відомі експериментальні дані не повністю узгоджуються між собою.

Співставлення $\Delta H_{\min}$ розплавів з ентальпіями утворення, $T_{\text{пл}}$ сполук Ln_5Ge_3 та різницями мольних об'ємів і електронегативностей компонентів ($\Delta\chi$) систем в залежності від порядкового номеру Ln показало, що вони в основному корелюють між собою. Причому

$\Delta H_{\min}$ розплавів і $\Delta_f H$ сполук Ln_5Ge_3 систем Ge-Ln не дуже відрізняються між собою. Крім того, всі залежності, за винятком $\Delta\chi$, є симбатними і монотонними. Монотонність порушується для сполук та розплавів подвійних систем Ge-Eu (Yb).

Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів променевих перерізів з $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15$ і $0.3/0.7$ системи Al-Eu-Ge при 1400 K екзотермічні. Причому, при додаванні у розплав $\text{Ge}_x\text{Eu}_{1-x}$ алюмінію, тепловий ефект розчинення в першому перерізі зменшується, а потім зростає, а в другому зростає. Це обумовлено розривом сильних зв'язків Eu-Ge і утворенням зв'язків з меншою енергією між Al і Eu. За "геометричними" і моделлю Релліха-Кістера-Муджіану розраховані термодинамічні властивості розплавів системи Al-Eu-Ge із аналогічних даних для граничних подвійних систем. Показано, що термохімічні властивості розплавів системи Al-Eu-Ge, що розраховані за моделлю Релліха-Кістера-Муджіану з потрібним внеском $L = -220$ кДж/моль найкраще узгоджуються з експериментальними даними. Тому таку ж модель було застосовано для розрахунків і інших термодинамічних властивостей розплавів системи Al-Eu-Ge.

Ключові слова: метод калориметрії, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості, Al, Eu, Ge, модель ідеального асоційованого розчину, координати кривої ліквідусу діаграми стану

ВСТУП

Для розробки високоефективних матеріалів необхідно мати точну інформацію про фізико-хімічні властивості розплавів і фаз, серед яких термодинамічні є найважливішими. Із цих даних можна уточнювати діаграми стану систем, перевіряти справедливість різних моделей, визначати напрямки перебігу технологічних процесів, в яких вони беруть участь тощо. Алюміній та його сплави широко використовують у електротехніці, машино-, авіабудуванні та в інших галузях народного господарства, оскільки вони мають малу густину, високу електро- та теплопровідність, стійкі до окиснення. Тому актуально знати термодинамічні властивості як подвійних, так і потрійних алюмінієвих сплавів, щоб розробляти методи їх одержання.

Мета роботи – вперше визначити ентальпії змішування розплавів систем Eu–Ge і Al–Eu–Ge методом калориметрії при 1200–1440 К; на основі отриманих даних за моделлю ІАР розрахувати термодинамічні властивості всіх фаз, уточнити діаграму стану системи Eu–Ge; співставити термодинамічні характеристики утворення розплавів і сполук Ln_5Ge_3 систем Ge–Ln (Ln–лантаноїд); оцінити термодинамічні властивості розплавів системи Al–Eu–Ge за відомими моделями із аналогічних даних для граничних подвійних систем.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Техніка виконання дослідів та методика обробки експериментальних результатів на даному ізопериметричному калориметрі описана в [1]. Для проведення дослідів використано такі матеріали: Al(99,9999%), Ge(99,9999%), Eu(99,9%), Mo(99,96%). Калориметр калібрували зразками Eu або Ge на початку дослідів, а всередині і кінці дослідів з цією метою використовували зразки, виготовлені із молібдену. При дослідженнях потрійних розплавів, калориметр калібрували зразками із молібдену. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом усього дослідів плавно зростає приблизно вдвічі через збільшення маси розплаву в тиглі. Досліди проводили в молібденових або корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію, які впродовж дослідів не взаємодіяли з досліджуваними розплавами. Для розрахунку парціальних ентальпій змішування Al, Eu або Ge у вивчених розплавах, використовували рівняння

$$\overline{\Delta H}_i = \pm K/n_i \int_0^{t_\infty} (T - T_0) dt - \Delta H_{298}^T. \quad (1)$$

де ΔH_{298}^T – ентальпія нагрівання 1 моль зразка від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з [2]; K – коефіцієнт теплообміну калориметра; n_i – кількість зразка, моль; t_∞ – час зміни температури калориметричної ванни за рахунок повного розчинення зразків в ній; $T - T_0 = \Delta T$ – різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t – час зміни температури калориметричної ванни від 0 до t_∞ після додавання в неї кожного зразка.

За парціальними ентальпіями змішування Al, Eu або Ge обчислювали аналогічні параметри для іншого компонента шляхом інтегрування рівняння Гіббса–

Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + (\overline{\Delta H}_i^{n+1} - \Delta H^n)(x_i^{n+1} - x_i^n)/(1 - x_i^n) \quad (2)$$

яке виконується у випадку незначної зміни (0.01-0.02 мольної частки) концентрації компоненту i від x_i^n до x_i^{n+1} при додаванні $(n+1)$ -го зразка.

Експериментальні дані для розплавів системи Eu-Ge узгоджені між собою за допомогою програми, що використовує принципи моделі ІАР. Основні формули і особливості моделі описано як в літературі, так і в наших роботах [3–6]. Для розрахунків за моделлю ІАР нами спеціально створено програму, в яку вводили усі наявні експериментальні термохімічні дані всіх фаз, а також перелік сполук у твердих сплавах (згідно з діаграмою стану) та певної кількості вибраних асоціатів у розплавах. Для цих сполук і асоціатів у рідких сплавах задавали початкові значення ентальпій та ентропій їх утворення з чистих компонентів, які в ході оптимізації при роботі програми були змінними параметрами. Якщо набір асоціатів задано правильно, а власні і всі літературні дані несуперечливі, то при певному значенні цих параметрів досягається задовільне узгодження з усіма експериментальними даними. Принципи роботи нашої програми детально описані в додатку монографії [6].

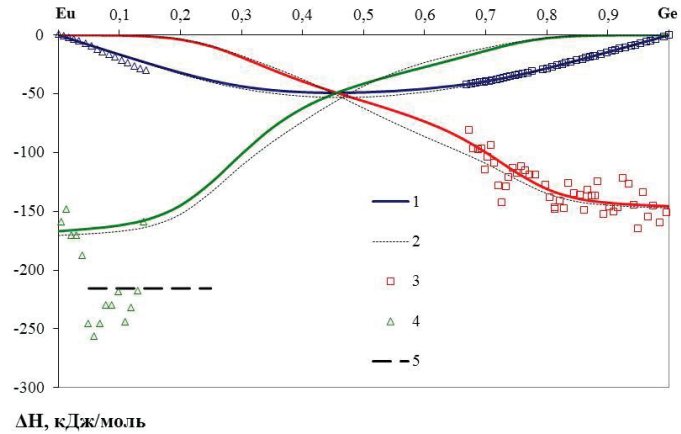
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Методом калориметрії вперше визначено ентальпії змішування розплавів системи Eu-Ge при 1200 і 1370-1440 К у всьому інтервалі складів (рис. 1), а також перерізів з $x_{\text{Eu}}, x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15, 0.3/0.7$ системи Al-Eu-Ge при 1400 К. Використовуючи визначені ентальпії змішування розплавів $\text{Eu}_x\text{Ge}_{1-x}$ за моделлю ІАР розраховані термодинамічні властивості розплавів і сполук, а також уточнена діаграма стану системи Eu-Ge. На рис. 1 наведено парціальні і інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Eu-Ge, отримані нами при 1200, 1370-1440 К та розраховані за моделлю ІАР активності компонентів і мольні частки асоціатів в них.

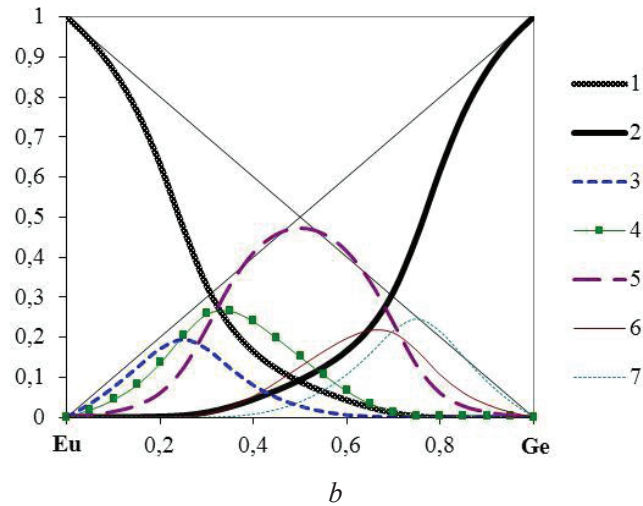
Видно, що мінімальна ентальпія змішування цих розплавів $-49,1 \pm 4,4$ кДж/моль припадає на $x_{\text{Ge}} = 0,45$ при 1400 ± 3 К, що корелює з поведінкою їх в твердому стані. Згідно з діаграмою стану цієї системи [7], її компоненти утворюють 5 проміжних фаз. Розраховані активності компонентів в розплавах цієї системи проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, а вміст асоціатів в них є великим, особливо EuGe (рис. 1б). Це не дивно, тому що ймовірність зіткнень двох різнойменних атомів найбільша.

Встановлено, що вивчені розплави характеризуються $DG_{\min} = -28,8$ кДж/моль, а $DS_{\min} = -15,0$ Дж/(моль×К) при $x_{\text{Ge}} = 0,45$. Одержані дані корелюють з термохімічними властивостями вказаних розплавів

Параметрами розробленої нами моделі ІАР є ентальпії та ентропії утворення ($\Delta_f H$, $\Delta_f S$) асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Eu-Ge. Вони наведені на рис. 2 і в табл. 1.



a



b

Рис. 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Eu–Ge (a); активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Eu–Ge при 1400 K, розраховані за моделлю ІАР (b).
 1a – розраховані за моделлю ІАР при 1400 K; 2a – розраховані за моделлю ІАР при 1200 K; 3a – експериментальні значення при 1370-1440 K; 4a – експериментальні значення при 1200 K; 5a – Eu,Ge(liq) → Eu₃Ge(sol). 1b – a_{Eu}; 2b – a_{Ge}; 3b – x_{Eu₃Ge}; 4b – x_{Eu₂Ge}; 5b – EuGe; 6b – x_{EuGe₂}; 7b – x_{EuGe₃}.

Fig. 1. Integral and partial enthalpies of mixing of melts of the Eu–Ge system (a); the activities of components and mole fractions of associates in melts of the Eu–Ge system at 1400 K calculated by us using the IAS model (b)

1a – calculated according to the IAS model at 1400 K; 2a – calculated according to the IAS model at 1200 K; 3a – experimental values at 1370-1440 K; 4a – experimental values at 1200 K; 5a – Eu,Ge(liq) → Eu₃Ge(sol). 1b – a_{Eu}; 2b – a_{Ge}; 3b – x_{Eu₃Ge}; 4b – x_{Eu₂Ge}; 5b – EuGe; 6b – x_{EuGe₂}; 7b – x_{EuGe₃}.

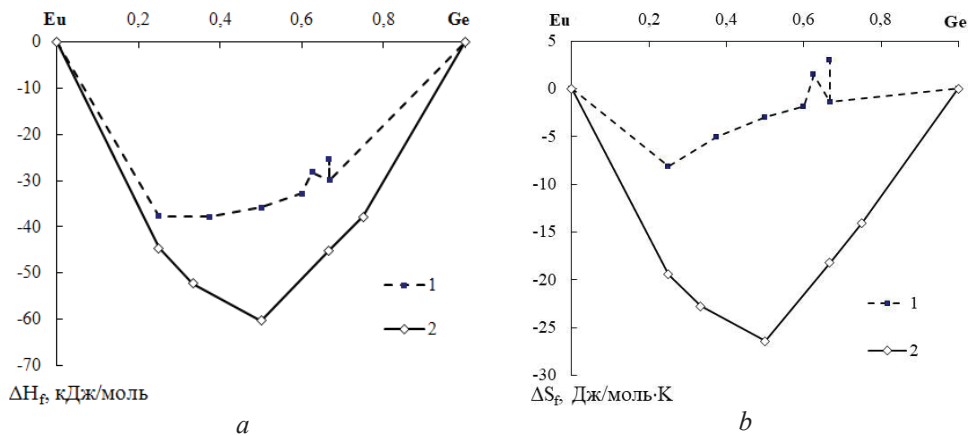


Рис. 2. Стандартні ентальпії (а) та ентропії (б) утворення асоціатів у розплавах і інтерметалідів системи Eu–Ge, розраховані за моделлю ІАР. 1 – для сполук; 2 – для асоціатів.

Fig. 2. Standard enthalpies (a) and entropies (b) of the formation of associates in melts and intermetallics of the Eu–Ge system, calculated according to the IAS model. 1 – for compounds; 2 – for associates.

Таблиця 1

Стандартні ентальпії і ентропії утворення інтерметалідів і асоціатів в розплавах системи Eu–Ge, розраховані нами за моделлю ІАР

Table 1

Standard enthalpies and entropies of the formation of intermetallics and associates in melts of the Eu–Ge system, calculated by us using the IAS model

	$\Delta_f H$, кДж/моль		$\Delta_f S$, Дж/(моль×К)	
	асоц.	інтерм.	асоц.	інтерм.
Eu ₃ Ge	–44,6	–37,8	–19,4	–8,1
Eu ₂ Ge	–52,3		–22,7	
Eu ₅ Ge ₃		–37,8		–5,0
EuGe	–60,4	–35,8	–26,4	–3,0
Eu ₂ Ge ₃		–32,8		–1,8
Eu ₃ Ge ₅		–28,2		1,5
EuGe ₂	–45,1	–30,0 (високотемп. мод.)	–18,2	3,0 (високотемп. мод.)
		–25,3 (низькотемп. мод.)		–1,4 (низькотемп. мод.)
EuGe ₃	–37,9		–14,1	

Хоча модель ІАР застосовують тільки до рідкої фази, ми вводим в програму дані по ентальпіям і ентропіям утворення інтерметалідів (при їх наявності), щоб розрахувати криву ліквідусу діаграми стану системи. Коли параметри утворення інтерметалідів не відомі, то вони в програмі підбираються так, щоб досягти самоузгодженого опису ентальпій змішування розплавів, активностей компонентів та мольних часток асоціатів в розплавах, положення кривої ліквідусу на діаграмі стану

З наведених в табл. 1 параметрів можна розрахувати значення стандартних енергій утворення Гіббса асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Eu–Ge, а також константи рівноваг утворення/розкладу асоціатів у розплавах. Згідно наших розрахунків, з найбільшим виділенням теплоти утворюються фази Eu_3Ge і Eu_5Ge_3 . Це може свідчити про те, що фази Eu_3Ge і Eu_5Ge_3 є найбільш тугоплавкими і такими, що плавляться конгруентно. Крім того, ентальпії утворення деяких асоціатів в розплавах і вивчених розплавів незначно відрізняються між собою.

Що стосується ентропій утворення асоціатів у розплавах і сполук (рис. 2, б), то вони дуже відрізняються між собою. Всі вони, в основному, є від'ємними, як і слід було очікувати. Найбільше за абсолютним значенням $\Delta_f S$ характерне для фази Eu_3Ge ($-8,1$ Дж/(моль·К)), а для сполук Eu_3Ge_5 і EuGe_2 , ентропії утворення є невеликими додатніми величинами. Тому вважаємо, що розраховані нами за моделлю ІАР значення ентальпій та ентропій утворення фаз є такими, що коректно опису-

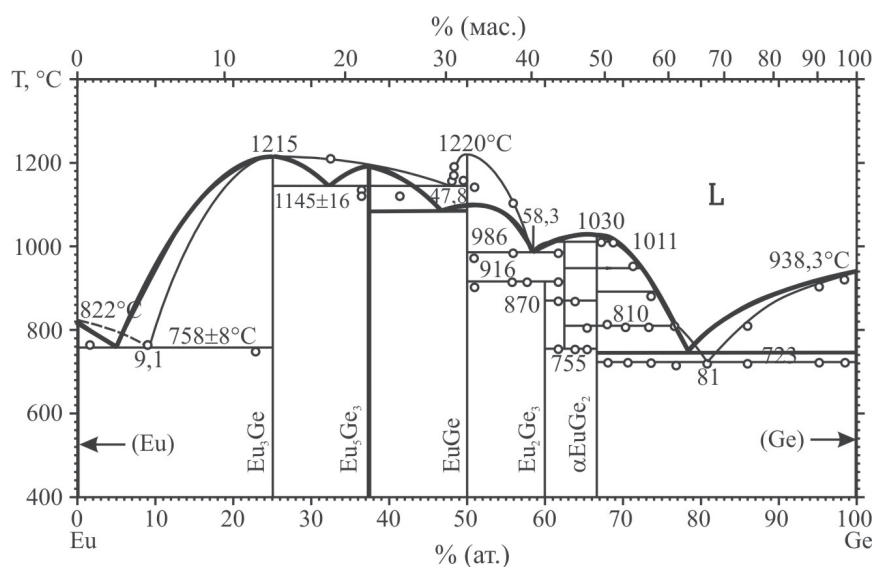


Рис. 3. Діаграма стану системи Eu–Ge; жирні лінії – розраховані нами крива ліквідусу і солідусу; символи і тонкі лінії – результати [7].

Fig. 3. Phase diagram of the Eu–Ge system; bold lines – liquidus and solidus curves calculated by us; symbols and thin lines – results [7].

ють природу розплавів і сполук системи Eu–Ge, хоча вони безумовно потребують експериментального підтвердження.

За моделлю ІАР також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпій і ентропій утворення розплавів і температурні залежності для інтерметалідів, а із них – координати кривої ліквідусу діаграми стану системи Eu–Ge. Крива ліквідусу системи Eu–Ge, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної вище термодинамічної моделі, разом з експериментальними даними [7] приведена на рис. 3.

Ясно, що розрахована нами крива ліквідусу і побудована [7] діаграма стану системи Eu–Ge не повністю узгоджуються між собою. Так розрахована нами $T_{пл}$ проміжної фази $EuGe(1100^{\circ}C)$ значно нижча, ніж встановлена авторами [7] ($1220^{\circ}C$). Але головна різниця між розрахованою і експериментальною кривою ліквідусу діаграми стану системи та, що в останній роботі не знайдено, що Eu і Ge утворюють сполуку Eu_5Ge_3 . Правда, виявилось, що розрахована нами $T_{пл}$ цієї сполуки співпадає з T ліквідусу сплаву, визначеною в роботі [7]. Але найкращим підтвердженням достовірності розрахованої нами кривої ліквідусу є те, що авторами [8] вперше синтезовано сполуку Eu_5Ge_3 і встановлено її структуру. Це свідчить про конгруентний характер її плавлення. Крім того, багато лантаноїдів з германієм утворюють сполуки Ln_5Ge_3 , які теж плавляться конгруентно [9]. Тому вважаємо, що більш точними є дані, які розраховані нами із термодинамічних властивостей фаз за моделлю ІАР. Але діаграма стану системи Eu–Ge, безумовно, потребує подальшого дослідження. На даний час непрямым підтвердженням розрахованої нами кривої ліквідусу є ще і те, що і в системі Ge–Yb, представленої в [10], ці ж автори роботи [7] знайшли область розшарування, яка не була підтверджена в роботі [11]. Так у [10] встановлено, що германій та ітербій утворюють дві проміжні фази, а в інтервалі складів $0,07 < x_{Ge} < 0,55$ є область незмішуваності. Але Пані та Палензона в [11] встановили, що германій та ітербій утворюють 5 германідів ітербію, які плавляться з розкладом, і одну сполуку, що плавиться конгруентно, а саме, Yb_5Ge_4 ($T_{пл} = 1640^{\circ}$). Області ж розшарування в цій роботі не виявлено. Все це свідчить, що діаграми стану подвійних систем Eu(Yb)–Ge є складними для експериментальних досліджень, тому що містять хімічно активні і легколеткі рідкісноземельні метали. Крім того, на момент дослідження цих діаграм стану не було можливості використати локальний рентгенівський спектральний аналіз (ЛРСА), фізико-хімічні методи аналізу і т.п. У зв'язку з цим, наш розрахунок кривої ліквідусу діаграми стану системи Eu–Ge за моделлю ІАР і прогнозовані лінії солідусу є актуальними на даний час. Вважаємо, що побудована в [7] діаграма стану системи Eu–Ge, безумовно, має попередній характер і вимагає додаткового дослідження.

Нонваріантні рівноваги в сплавах системи Eu–Ge, згідно наших розрахунків та експериментальних даних [7] приведено в табл. 2.

На даний час визначено термохімічні властивості розплавів подвійних систем Ge–Ln (Ln – лантаноїд), в основному, методом калориметрії, критичний аналіз яких зроблено в [12]. Щоб показати, як значення ΔH_{min} розплавів, перших парціальних мольних ентальпій лантаноїдів в германії (ΔH_{Ln}) корелюють з ентальпіями утворення [13], $T_{пл}$ сполук Ln_5Ge_3 (за довідниковими даними [9])

та різницями мольних об'ємів і електронегативностей компонентів цих систем, ми співставили їх в залежності від порядкового номеру Ln (рис. 4). Видно, що $\Delta H_{\min}$ розплавів, $\Delta_f H$ сполук Ln_3Ge_3 систем Ge–Ln не дуже відрізняються між собою. Крім того, всі залежності, за винятком $\Delta\chi$, є симбатними. Ці залежності є також монотонними і мають відхилення від монотонності лише для сполук та розплавів подвійних систем Ge–Eu (Yb). Це пов'язано з тим, що Eu і Yb можуть проявляти валентність (II), тому що вони мають наполовину і повністю заповнені 4f-орбіталі і розміри їх атомів значно більші, ніж інших Ln. Провівши лінії тренду через наведені дані для $\Delta H_{\min}$ розплавів і $\Delta_f H$ сполук Ln_3Ge_3 систем Ge–Ln, крім подвійних систем Ge – Eu(Yb), показали, що вони майже паралельні (рис. 4). Поясненням цього може бути те, що значення $\Delta H_{\min}$ розплавів і ΔH_{Ln} , а також $\Delta_f H$, $T_{\text{пл}}$ сполук обумовлені розмірним фактором. Все це також свідчить про сильну взаємодію між різнойменними атомами в розплавах систем Ge–Ln, тому що при їх утворенні можливий перехід валентних електронів лантаноїдів на 4p-орбіталі Ge.

Таблиця 2

Нонваріантні рівноваги в сплавах системи Eu–Ge

Table 2

Nonvariant equilibria in the alloys of Eu–Ge system

Реакція	$x_{\text{Ge}}(\text{liq}^*),$ % (ат.)	$x_{\text{Ge}}(\text{sol}_1^*),$ % (ат.)	$x_{\text{Ge}}(\text{sol}_2),$ % (ат.)	T, °C	Тип реакції	Джерело
$\text{Liq} = \text{Eu} + \text{Eu}_3\text{Ge}$	9,1 5,0	0 0	25 25	758±8 761	Евтект.	[7] наші дані
$\text{Liq} = \text{Eu}_3\text{Ge}$	25 25	25 25	-	1215 1215	Конгр.	[7] наші дані
$\text{Liq} = \text{Eu}_3\text{Ge} + \text{Eu}_5\text{Ge}_3$	- 32,2	- 25	- 37,5	- 1145	Евтект.	[7] наші дані
$\text{Liq} = \text{Eu}_5\text{Ge}_3$	37,5	37,5		1191	Конгр.	наші дані
$\text{Liq} = \text{Eu}_5\text{Ge}_3 + \text{EuGe}$	46,6	37,5	50	1087	Евтект.	наші дані
$\text{Liq} = \text{Eu}_3\text{Ge} + \text{EuGe}$	47,8	25 -	50 -	1145±16 -	Евтект.	[7] наші дані
$\text{Liq} = \text{EuGe}$	50 50	50 50	-	1220 1100	Конгр.	[7] наші дані
$\text{Liq} = \text{EuGe} + \text{Eu}_3\text{Ge}_5$	58,3 58,8	50 50	62,5 62,5	986±4 995	Евтект.	[7] наші дані
$\text{Liq} + \text{EuGe}_2 = \text{Eu}_3\text{Ge}_5$	60,5 63,0	62,5 62,5	66,7 66,7	1011±6 1014	Перитект.	[7] наші дані
$\text{Liq} = \beta\text{-EuGe}_2$	66,7 66,7	66,7 66,7	-	1030 1029	Конгр.	[7] наші дані
$\text{Liq} + \beta\text{-EuGe}_2 = \alpha\text{-EuGe}_2$	77 76,5	66,7 66,7	66,7 66,7	810 810	Алотр.	[7] наші дані
$\text{Liq} = \alpha\text{-EuGe}_2 + \text{Ge}$	80,9 78,3	66,7 66,7	100 100	723 751	Евтект.	[7] наші дані

*liq-рідка фаза; sol-тверда фаза.

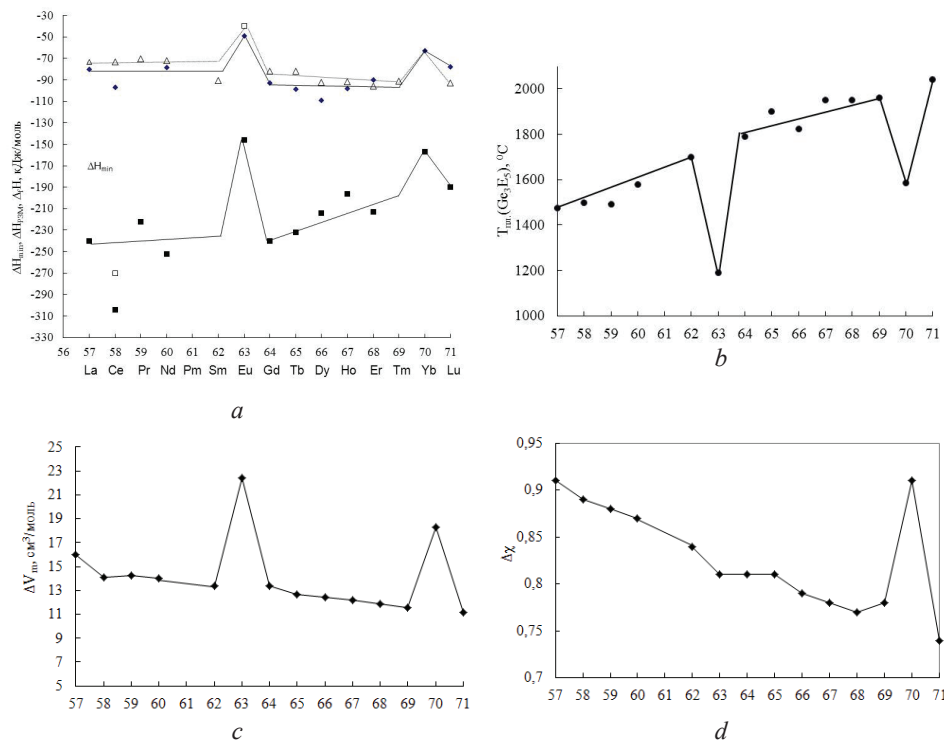


Рис. 4. Залежності $\Delta H_{\min}$ розплавів ($\blacklozenge$) і $\Delta \bar{H}_{\text{Ln}}$ ($\blacksquare$), $\Delta_f H$ ($\blacktriangle, \triangle$) і $T_{\text{пл.}}$ ($\bullet$) сполук Ln_5Ge_3 ; $\Delta - \Delta_f H$ сполук (a, b), ΔV_m (c), $\Delta\chi$ (d) систем Ge–Ln від порядкового номера Ln (символи – експериментальні дані [9, 12, 13]).

Fig. 4. Dependences on $\Delta H_{\min}$ of melts ($\blacklozenge$) and $\Delta \bar{H}_{\text{Ln}}$ ($\blacksquare$) $\Delta_f H$ ($\blacktriangle, \triangle$) and $T_{\text{пл.}}$ ($\bullet$) of Ln_5Ge_3 compounds (a, b), ΔV_m (c), $\Delta\chi$ (d) of Ge–Ln systems from the serial number of Ln (symbols – experimental data [9, 12, 13]).

Так з рис. 4 можна прогнозувати і уточнювати $\Delta_f H$ сполук Ln_5Ge_3 і $\Delta H_{\min}$ розплавів систем Ge–Ln, які дотепер мало або зовсім не досліджені, а також таких, що відхиляються від встановленої залежності. Хоча в подальшому сподіваємось, що ці дані будуть одержані експериментально.

Таким чином, в даній роботі одержано повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз, а також положення кривої ліквідусу на діаграмі стану системи Eu–Ge. Ці дані можна успішно використати для виведення закономірностей в термодинамічних властивостях різних фаз систем Ln–Ge, а також для прогнозування цих параметрів не досліджених потрібних систем Ge–Eu–M за різними моделями. Визначені інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів перерізів з $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15$ і $0.3/0.7$ системи Al–Eu–Ge при 1400 К приведено на рис. 5.

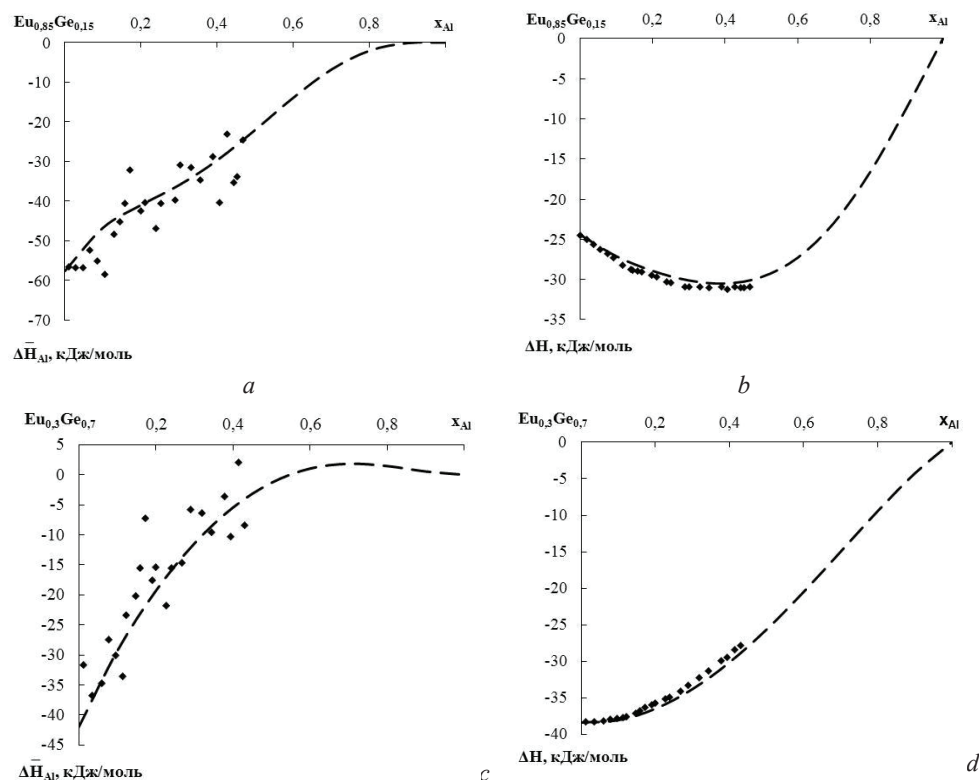


Рис. 5. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування променевих перерізів з $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15$ і $0.3/0.7$ системи Al–Eu–Ge при 1400 К.

Fig. 5. Integral and partial enthalpies of mixing of melts of radial sections with $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15$ and $0.3/0.7$ of the Al–Eu–Ge system at 1400 K.

Видно, що парціальні та інтегральні ентальпії змішування вивчених розплавів екзотермічні. Причому, при додаванні у розплави $\text{Ge}_x\text{Eu}_{1-x}$ алюмінію, тепловий ефект розчинення в першому перерізі спочатку зменшується, а потім зростає, а в другому зразу зростає. Це обумовлено розривом сильних зв'язків Eu–Ge і утворенням зв'язків з меншою енергією між Al і Eu.

Так як термодинамічні властивості розплавів потрійної системи Al–Eu–Ge до цього часу не були досліджені, ми оцінили їх ще за “геометричними” і “аналітичною” моделлю Редліха–Кістера–Муджіану із аналогічних даних для трьох обмежуючих подвійних систем. Для розплавів системи Eu–Ge вони були отримані в даній роботі а для Al–Ge і Al–Eu взяті із літератури. Їх $\Delta H_{\text{min}} = -3,5$ і -22 кДж/моль при $x_{\text{Al}} = 0.5$ і 0.67 . В сплавах обмежуючих подвійних систем Al(Ge)–Eu утворюється по декілька інтерметалічних сполук, в тому числі з конгруентним типом плавлення, що підтверджує екзотермічні значення їх ентальпій змішуван-

ня. Показано, що розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану термохімічні властивості розплавів системи Al-Eu-Ge з $L = -220$ кДж/моль найкраще узгоджуються з експериментальними даними. Їх наведено на рис. 6, разом з аналітичними даними без параметру потрібної взаємодії, $L = 0$ кДж/моль.

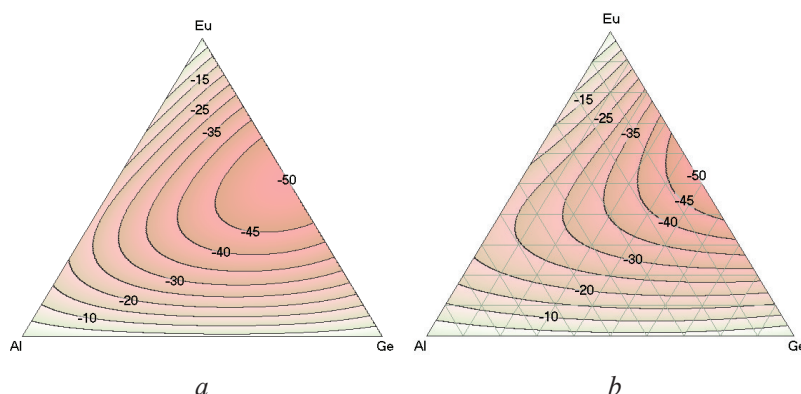


Рис. 6. Ізоентальпії змішування розплавів системи Al-Eu-Ge при 1200 K, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану при 1400 K з параметром потрібної взаємодії з $L = -220$ (a) і $L = 0$ (b) в кДж/моль.

Fig. 6. Isoenthalpies of mixing of melts of the Al-Eu-Ge system at 1200 K calculated according to the Redlich-Kister-Mujianu model at 1400 K with the triple interaction parameter with $L = -220$ (a) and $L = 0$ (b) in kJ/mol.

Ентальпії змішування розплавів системи Al-Eu-Ge вказують на значні екзотермічні ефекти сплавоутворення в області поблизу підсистеми Eu-Ge, що корелює з відповідними величинами для ентальпій змішування розплавів подвійних граничних підсистем даної системи. Врахування потрібної взаємодії дозволило одержати добре співпадання з експериментальними результатами, які визначені при не дуже високій температурі (1400 K). Показано, що мінімум ΔH даних для потрібних розплавів припадає на область концентрацій сплавів, що знаходяться поблизу сполуки Eu-Ge. Це свідчить, що розплави підсистеми Eu-Ge вносять найбільший внесок в енергію міжатомної взаємодії розплавів системи Al-Eu-Ge. Алюміній зменшує цей параметр, що викликано утворенням слабких зв'язків з германієм і більш сильних з європієм. Але прогнозовані ентальпії змішування розплавів системи Al-Eu-Ge потребують додаткового експериментального підтвердження.

ВИСНОВКИ

1. З вперше визначених при 1200–1440 K термохімічних властивостей розплавів системи Eu-Ge встановлено, що мінімальна ентальпія змішування цих розплавів $-49,1 \pm 4,4$ припадає на розплав з $x_{\text{Ge}} = 0,45$, а $\Delta H_{\text{Eu}} = -145,7 \pm 22,3$; $\Delta H_{\text{Ge}}^{\infty} = -166,8 \pm 19,8$ кДж/моль при $T = 1400$ K

2. Із власних термохімічних властивостей розплавів і відомої з літератури діаграми стану системи Eu–Ge за моделлю ІАР розраховані всі їхні термодинамічні властивості в широкому інтервалі температур. Показано, що максимальна мольна частка асоціату EuGe досягає значення 0,48, а Eu_3Ge , Eu_2Ge , EuGe_2 і EuGe_3 – 0,2; 0,26; 0,24 і 0,26 відповідно. Активності компонентів в розплавах системи Eu–Ge проявляють дуже великі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів, що викликає сильною взаємодією між Eu і Ge.

3. Встановлено, що вивчені розплави характеризуються $\Delta G_{\min} = -28,8$ кДж/моль, а $\Delta S_{\min} = -15,0$ Дж/(моль·К) при $x_{\text{Ge}} = 0,45$. Одержані дані корелюють з термохімічними властивостями вказаних розплавів.

4. Крива ліквідусу діаграми стану системи Eu–Ge, розрахована і оптимізована з використанням розробленої термодинамічної моделі, лише частково узгоджується з експериментально вивченою. Показано, що згідно з розрахованою кривою ліквідусу діаграми стану вивченої системи, її компоненти утворюють додатково сполуку Eu_3Ge_3 , яка одержана і описана в літературі. Це є підтвердженням достовірності результатів розрахунку за моделлю ІАР. Тому відома діаграма стану системи Eu–Ge має попередній характер і потребує додаткового дослідження.

5. $\Delta H_{\min}$ розплавів систем Ln – Ge співставлено з ентальпіями утворення, $T_{\text{пл}}$ сполук Ln_3Ge_3 та різницями мольних об’ємів і електронегативностей компонентів цих систем в залежності від порядкового номеру Ln. Встановлено, що всі залежності, за виключенням $\Delta\chi$, є симбатними, тобто вони обумовлені розмірним фактором.

6. Встановлено, що парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів променевих перерізів з $x_{\text{Eu}}x_{\text{Ge}} = 0,85/0,15$ і $0,3/0,7$ системи Al–Eu–Ge при 1400 К екзотермічні. Це обумовлено розривом сильних зв’язків Eu–Ge і утворенням зв’язків з меншою енергією між Al і Eu або Ge. Показано, що розраховані за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану термохімічні властивості розплавів системи Al–Eu–Ge з $L = -220$ кДж/моль найкраще узгоджуються з експериментальними даними.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Судавацова В. С., Шевченко М.О., Іванов М.І., Кудін В.Г., Подопрігора Н.В. Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Nd–Ni. // Порошкова металургія. – 2019. – № 9/10 – С. 107-118.
2. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. // Dinsdale A.T. Calphad. – 1991. – Vol. 15, N 4. – P. 319-427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
3. Шевченко М.А., Кудін В.Г., Судавацова В.С. Корректность термодинамических свойств двойных сплавов, рассчитанных по модели идеальных ассоциированных растворов. // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 21: Труды ИПМ им. И.Н. Францевича НАНУ. – Київ, 2012. – С. 67-77.
4. Шевченко М.О., Кудін В.Г., Березуцький В.В., Іванов М.І., Судавацова В.С. Оцінки координат кривої ліквідусу діаграм стану подвійних систем. Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. // Труды ИПМ им. И.Н. Францевича НАНУ. – Киев 2014. – № 16. – С. 43-51.
5. Shevchenko M.O., Berezutski V.V., Ivanov M.I., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys of the binary Al–Sm, Sm–Sn and ternary Al–Sm–Sn systems. // J. Phase Equil. Diff. – 2015. – Vol. 36, N 1. – P. 39-52. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0353-3>.
6. Судавацова В.С., Шевченко М.О., Іванов М.І., Кудін В.Г. Термодинамічні властивості сплавів подвійних і потрійних систем, утворених алюмінієм, перехідними та рідкісноземельними металами. Київ: Наук. думка, 2021. – 200 с.

7. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И., Мелешевич К.А. Диаграмма состояния системы европий–германий. Диаграммы состояния тугоплавких систем. – Киев: ИПМАН УССР, 1980. – С. 163-171.
8. Pottgen R., Aradt S. The Cristal Structures of Eu_5Ge_3 and EuIrGe_2 . Z. anor. allg. Chem. 1996. – Vol. 622. – P. 779-784.
9. Massalski T.B. (Ed.) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio. – 1990. – 3589 p.
10. Єременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.І. Фазова діаграма системи ітербій–германий. Доповіді Академії Наук Української РСР. Серія А. – 1983. – № 3. – С. 83-90.
11. Pani M., Palenzona A. The phase diagram of the Yb–Ge system. J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 360. – P. 151-161.
12. Николаенко И.В. Энтальпии образования жидких сплавов германия с редкоземельными металлами. Автореферат дис. ...канд. хим. наук. Киев. 1981. 21 с.
13. Meschel S.V., Kleppa O.J. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table // J. Alloys Comp. – 2001. – Vol. 321, N 1. – P. 183-200. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)00966-5](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)00966-5).

Стаття надійшла до редакції 15.09.2023

V. A. Shevchuk¹, V. G. Kudin², L. O. Romanova¹, V. S. Sudavtsova¹

¹Frantsevich Institute of Problems for Materials Science of the NAS of Ukraine,

3 Omeliana Pritsaka St, Kyiv, 03142, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska St, Kyiv, 01033, Ukraine

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MELTS OF THE Eu-Ge AND Al-Eu-Ge SYSTEMS

The thermochemical properties of the melts of the Eu–Ge and Al–Eu–Ge systems at 1200–1400 K were determined for the first time by the method of calorimetry. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of the melts of the Eu–Ge system is -49.1 ± 4.4

for an alloy with $x_{\text{Ge}} = 0.45$, $\Delta \bar{H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -145.7 \pm 22.3$; $\Delta \bar{H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -166.8 \pm 19.8$ kJ/mole at $T = 1400$ K. The curve of enthalpy of mixing of the studied melts is almost symmetrical, which correlates with the behavior of alloys of this and similar systems in the solid state. The obtained data make it possible to consider the entire spectrum of Ge–Ln systems (lanthanides) and to explain what determines the thermodynamic properties of melts of the Eu–Ge system, in particular, and Ge–Ln, in general. Using the defined thermochemical properties of melts and the known phase diagram of the Eu–Ge system, the Gibbs energy, enthalpy, and entropy of formation of melts, associates in melts, and compounds of the Eu–Ge system were optimized and calculated according to the ideal associated solution (IAS) model. The calculated activities of the components in the melts of this system show large negative deviations from ideal solutions. Using the obtained thermochemical data, the temperature-concentration dependences of Gibbs energies, enthalpies and entropies of the formation of melts and intermetallics, and the coordinates of the liquidus curve of the state diagram of the Eu–Ge system were also calculated according to the IAS model. The calculated liquidus curve and the one known from experimental data do not fully agree with each other.

Comparison of $\Delta H_{\text{min}}^{\infty}$ of melts with enthalpies of formation, temperatures of melting Ln_3Ge_3 compounds, and differences in molar volumes and electronegativities of components of Ge–Ln systems depending on the serial number of Ln showed that they are correlated with each other, and $\Delta H_{\text{min}}^{\infty}$ of melts and Ln_3Ge_3 compounds differ little from each other. In addition, all dependences, with the exception of $\Delta \chi$, are symbiotic and monotonic, with the exception of compounds and melts of binary Ge–Eu(Yb) systems.

It was established that the integral and partial enthalpies of mixing of melts of radial sections with $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15$ and $0.3/0.7$ of the Al–Eu–Ge system at 1400 K are exothermic. When

aluminum is added to Ge-Eu_{1-x} melts, the thermal effect of its dissolution in the first section initially decreases, and then it increases, and in the second – it increases. This is due to the breaking of strong Eu–Ge bonds and the formation of lower energy bonds between Al and Eu. The thermodynamic properties of melts of the Al–Eu–Ge system were calculated using the “geometric” models and the Redlich-Kister-Mujianu model based on similar data for limiting binary systems. It is shown that those calculated according to the Redlich-Kister-Mujianu model with the ternary contribution $L = -220$ kJ/mole are in the best agreement with the experimental data. Therefore, the same model was used to calculate other thermodynamic properties of melts of the Al–Eu–Ge system.

Keywords: method of calorimetry, melts, intermetallics, thermodynamic properties, Al, Eu, Ge, ideal associated solution model, coordinates of the liquidus curve of the phase diagram.

REFERENCES

1. Sudavtsova V. S., Shevchenko M.O., Ivanov M.I., Kudin V.G., Podoprygora N.V. *Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Nd–Ni system*. Powder metallurgy, 2019, no 9/10, pp. 107-118. (in Ukrainian).
2. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. Calphad. 1991, vol. 15, no 4, pp. 319-427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
3. Shevchenko M.A., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. *Correctness of thermodynamic properties of binary alloys calculated according to the model of ideal associated solutions. Modern problems of physical material science*. No 21: Proceedings of the IPM named after Frantsevich National Academy of Sciences. Kyiv, 2012, pp. 67-77. (in Russian).
4. Shevchenko M.O., Kudin V.G., Berezutskyi V.V., Ivanov M.I., Sudavtsova V.S. *Estimates of the coordinates of the liquidus curve of state diagrams of binary systems. Mathematical models and computational experiments in material science*. Proceedings of the IPM named after I.N. Frantsevich National Academy of Sciences. Kyiv, 2014, no 16, pp. 43-51. (in Russian).
5. Shevchenko M.O., Berezutski V.V., Ivanov M.I., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. *Thermodynamic properties of alloys of the binary Al–Sm, Sm–Sn and ternary Al–Sm–Sn systems*. J. Phase Equil. Diff. 2015, vol. 36, no 1, pp. 39-52. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0353-3>.
6. Sudavtsova V.S., Shevchenko M.O., Ivanov M.I., Kudin V.G. *Thermodynamic properties of alloys of binary and ternary systems formed by aluminum, transition and rare earth metals*. Kyiv, Nauk. Dumka, 2021, 200 p. (in Ukrainian).
7. Eremenko V.N., Obushenko I.M., Buyanov Yu.I., Meleshevich K.A. *Diagram of the state of the European–Germanic system*. Diagrams of the state of refractory systems. Kyiv: IPMAN of the Ukrainian SSR, 1980, pp. 163-171. (in Russian).
8. Pottgen R., Aradt S. *The Crystal Structures of Eu_3Ge_3 and EuIrGe_2* . Z. anor. allg. Chem. 1996, vol. 622, pp. 779-784.
9. Massalski T.B. (Ed.) *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio. 1990, 3589 p.
10. Eremenko V.N., Meleshevich K.A., Buyanov Yu.I. *Phase diagram of the ytterbium–germanium system*. Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Series A. 1983, no 3, pp. 83-90. (in Ukrainian).
11. Pani M., Palenzona A. *The phase diagram of the Yb–Ge system*. J. Alloys Compd. 2003, vol. 360, pp. 151-161.
12. Nikolaenko I.V. *Enthalpies of the formation of liquid alloys of germanium with by rare earth metals*. Abstract of the dissertation. ... cand. chem. of science. Kyiv, 1981, 21 p. (in Ukrainian).
13. Meschel S.V., Kleppa O.J. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table. J. Alloys Comp. 2001, vol. 321, no 1, pp. 183-200. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)00966-5](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)00966-5).

УДК 615.2:615:3

Л. В. Еберле*, А. А. Цісак, Ю. І. Смокіна

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фармакології та технології ліків,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
*E-mail: lidaeberle@gmail.com

ОПТИМІЗАЦІЯ ЕКСТРАКЦІЇ ТА АНАЛІЗ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК У ПЛОДАХ *FICUS CARICA* L. МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Досліджено оптимальні умови та методи екстракції стиглих плодів *Ficus carica* L., які забезпечують максимальне вилучення фенольних сполук з рослинної сировини. Встановлено, що найбільший вихід цільового продукту відзначався при екстрагуванні продукту в апараті Сокслета 70% водно-етанольною сумішшю при співвідношенні розчинника до рослинного матеріалу як 1:8 та подрібненні до розміру 5 мм. Методом високоефективної рідинної хроматографії встановлено, що дослідний зразок екстракту з плодів *Ficus carica* L. містить фенольні сполуки в сумарній кількості 1420,28 мкг/мл, де на долю не ідентифікованих сполук приходилось 478,19 мкг/мл. Серед досліджуваних груп фенольних сполук були виявлені фенольні кислоти, флавоноли, флавоноподібні, флаванолі, катехіни та в найбільшій кількості катехіноподібні сполуки, які становили 599,29 мкг/мл.

Ключові слова: фенольні сполуки, екстракція, оптимальні умови, методи екстракції, плоди *Ficus carica* L., високоефективна рідинна хроматографія.

Одним із важливих завдань сучасної фармакології і фармації є пошук та розробка безпечних та ефективних лікарських засобів. Незважаючи на сучасну тенденцію розвитку органічної хімії та появу на ринку України нових синтетичних речовин, актуальним залишається пошук та поглиблене вивчення рослинної сировини, яка б проявляла низьку токсичність та мала високі показники біологічної активності.

Перспективним представником, згідно літературних джерел, для подальшого дослідження є стиглі плоди *Ficus carica* L. родини *Moraceae*. Відомо, що плоди *Ficus carica* L. містять цілий комплекс біологічно активних речовин, а саме: фенольні сполуки, фітонутрієнти, вітаміни групи В, С, РР, глікозиди, сапоніни, дубильні речовини, пектин, каротин, вітамінів. Збагачені білками, жирами, глюкозою та фруктозою, кальцієм, калієм, залізом, магнієм, міддю, фосфором [1, 2, 3].

Сполуки фенольної природи, які синтезуються та накопичуються в плодах *Ficus carica* L., забезпечують їх антиоксидантною, протизапальною, жовчогінною та спазмолітичною дією [3, 4, 5].

Мета роботи – дослідження методом ВЕРХ якісного складу та кількісного вмісту біологічно активних сполук фенольної природи в стиглих плодах *Ficus carica* L.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження були стиглі плоди *Ficus carica* L. вирощені в Одеській області (Україна) в 2023 році.

Плоди *Ficus carica* L. екстрагували за різних умов та методів екстракції. В якості розчинника було обрано різні концентрації водно-етанольної суміші (30%, 50% та 70%) при співвідношенні розчинника до рослинної сировини 1:8 та подрібненні рослинного матеріалу до розмірів 5 мм.

Серії екстракцій проводили в апараті Сокслета та методом мацерації до повного вилучення цільового продукту. Основним критерієм оцінювання оптимальних умов та методу екстракції був кількісний вміст фенольних сполук, який визначали спектрофотометрично за методом Фоліна-Чокальтеу [6, 7, 8], розрахунки здійснювали за калібрувальним графіком, побудованим за галловою кислотою.

Ідентифікацію накопичених поліфенольних сполук здійснювали методом вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) на системі Shimadzu (Японія) із модулем автоматичної подачі проб Auto sampler SIL-20A/20AC, модулем рухомої фази LC-20 AD, колонним модулем CTO-20A/20AC, дегазатором DGU-20A3/DGU-20A5 та діодним ультрафіолетовим детектором SPD-20A/SPD-20AV. Хроматографічне розділення виконували на зворотно-фазовій колонці Microsorb-MV C18 (150×4,6 мм, зерно сорбенту – 5 мкм). У роботі використовували реактиви, розчинники і чисті речовини фірм Fluka, Merck, Lab-Scan.

Як рухому фазу використовували систему компонентів «метанол-0,9%-й розчин ортофосфорної кислоти» за їх початкового співвідношення 1:9. Вибір цієї системи здійснювали згідно з методичними рекомендаціями, які дають змогу отримати бездоганні піки стандартних речовин, що відрізняються за часом виходу та є показовими для більш точного розрахунку сумарного вмісту окремих представників фенольних сполук. У ході відпрацювання умов хроматографування було розроблено оптимальний режим градієнтного елюювання. Схема зміни градієнта по метанолу:

- перші 13 хв: підвищення концентрації з 10 до 40%;
- з 13 по 20 хв: підвищення концентрації з 40 до 53%;
- з 20 по 26 хв: підвищення концентрації з 53 до 55%;
- з 26 по 40 хв: постійна концентрація 55%;
- з 40 по 41 хв: зниження концентрації до 10%;
- з 41 по 56 хв: постійна концентрація 10%.

Усі зміни концентрацій лінійні.

Швидкість подачі елюента – 0,5 мл/хв. Температура колонки +40 °С.

Об'єм проб для аналізу – 5 мкл.

Ідентифікацію речовин у досліджуваних екстрактах здійснювали шляхом порівняння часу утримання та спектральних характеристик досліджуваних речовин з аналогічними характеристиками стандартів відповідно зі способом ідентифікації поліфенолів. Для точної ідентифікації або визначення приналежності досліджуваних речовин до конкретних груп поліфенолів використовували такі стандарти: хлорогенова і кафова кислоти, катехін, флаванолі, кверцетин, рутин і міріцетин, флаванони нарингенин, нарингін і гесперидин, флавони лутеолін і апигенін, ізо-

флавоної, даїдзєїн, геністеїн і геністин, антоціанін ціанідин (Sigma-Aldrich, Німеччина).

Екстракти перед аналізом фільтрували з використанням фільтрів Supelco Iso-Disc Filters PTFE25–4 (25 mm×0,45µm).

Статистичну обробку даних робили з використанням програми STATISTICA 8. При порівняльному аналізі результатів досліджень використовували параметричний критерій Ст'юдента. Для всіх видів аналізу статистично достовірними вважали відмінності $p < 0,05$ (95%) [9].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Першим етапом дослідження було встановлення оптимальної концентрації розчинника та методу екстракції, які б забезпечували максимальне вилучення фенольних сполук. Дослідження вмісту фенолів визначали спектрофотометрично при довжині хвилі 645 нм за методом Фоліна-Чокальтео в перерахунку на галову кислоту.

За результатами дослідження показано, що серед обраних розчинників найбільший вихід цільового продукту відзначався при екстрагуванні 70% водно-етанольною сумішшю в апараті Сокслета та становив $0,49 \pm 0,04\%$ на 1 г сухої сировини. Екстракція плодів *Ficus carica L.* в апараті Сокслета пришвидшувала вихід фенольних сполук в фазу розчинника у порівнянні з екстракцією методом мацерації. Повне вилучення фенолів з свіжих плодів в Сокслета відзначалось вже на 6 годину екстракції тоді, як мацерація впродовж 14 діб забезпечила вихід досліджуваних активних речовин в обсязі $0,31 \pm 0,02\%$ на 1 г сухої сировини, що на 36,7% менше, ніж в першому випадку екстракції.

Сумарний вміст фенольних сполук в екстракті з плодів *Ficus carica L.* за різних умов та методів екстрагування представлений в таблиці 1.

Таблиця 1.

Сумарний вміст фенольних сполук в екстракті з плодів *Ficus carica L.*
за різних умов та методів екстрагування (% у 1 г сухої сировини)

Table 1.

The total content of phenolic compounds in the extract from the fruits of *Ficus carica L.*
for different conditions and methods of extraction (% per 1 g of dry raw material)

Методи екстракції	Концентрація розчинника, %		
	30	50	70
Мацерація	$0,22 \pm 0,02^*$	$0,29 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,02^*$
Апарат Сокслета	$0,36 \pm 0,03^*$	$0,42 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,04^*$

Примітка: * – $p < 0,05$

Для подальшого дослідження фенольних груп методом вискоєфективної рідинної хроматографії та ідентифікації їх окремих представників було обрано екстракт *Ficus carica L.*, який пройшов екстракцію в апараті Сокслета та містив найбільшу кількість біологічно активних сполук фенольної природи.

За результатами ВЕРХ при довжині хвилі 225 нм встановлено, що екстракт *Ficus carica* L. містить такі групи фенольних сполук, як: фенольні кислоти (101,4 мкг/мл), катехіни (98,08 мкг/мл), катехіноподібні речовини (599,29 мкг/мл), флаваноли (1,07 мкг/мл), флавонолоподібні (43,10 мкг/мл), флаваноїди (99,15 мкг/мл) (рис. 1., табл. 2).

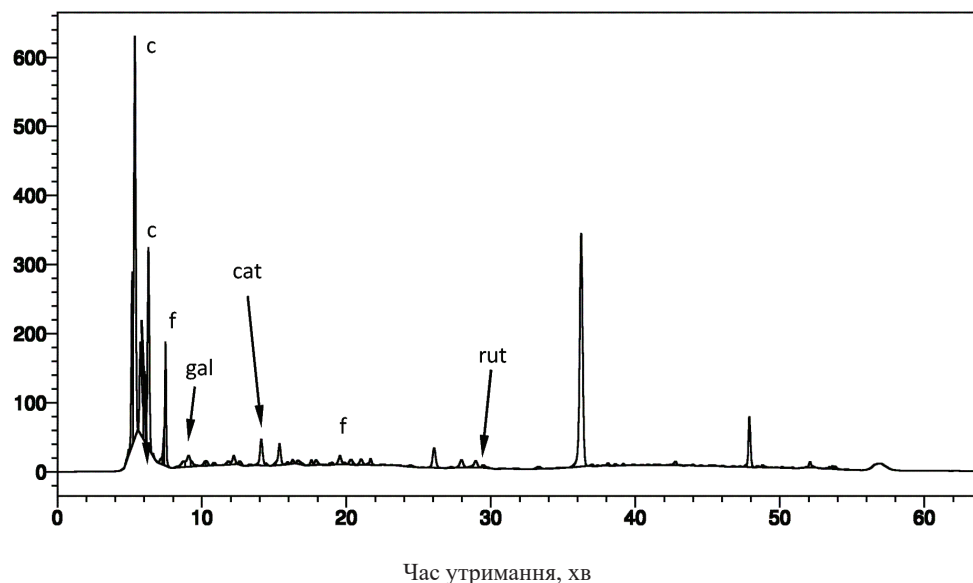


Рис. 1. Хроматограма екстракту *Ficus carica* L. за довжини хвилі 255 нм.

Примітка: f – фенольні кислоти, (+)cat – катехін, c – катехіноподібні, gal – галова кислота, rut – рутин.

Fig. 1. Chromatogram of *Ficus carica* L. extract at a wavelength of 255 nm.

Note: f – phenolic acids, (+)cat – catechin, c – catechin-like, gal – gallic acid, rut – rutin.

Слід відмітити, що серед фенольних кислот було ідентифіковано галову кислоту в сумарній кількості 3,26 мкг/мл. Серед флавонолів було виявлено рутин в кількості 1 мкг/мл та в незначній кількості глікозид миріцитину 0,07 мкг/мл. Проте, такі речовини, як: хлорогенова кислота, каваова кислота, ферулова кислота, корична кислота, кверцетин, глікозиди лютеоліну, лютеолін, глікозиди апігеніну, апігенін в екстракті не було ідентифіковано (табл. 2).

Згідно результатів дослідження показано, що сумарний вміст фенольних сполук в екстракті *Ficus carica* L. за методом ВЕРХ становить 1420,28 мкг/мл. На долю не ідентифікованих сполук приходить 478,19 мкг/мл.

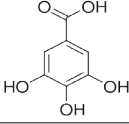
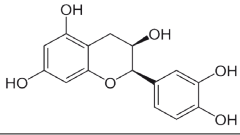
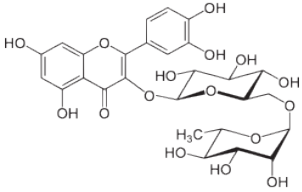
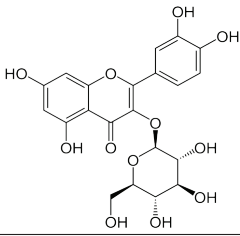
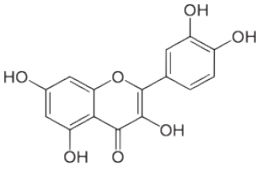
Таким чином, дослідний зразок свіжих плодів *Ficus carica* L. є перспективним джерелом біологічно активних сполук фенольної природи та може бути потенційною складовою нових фітопрепаратів комплексної дії.

Таблиця 2

Кількісний вміст поліфенольних сполук в екстракті *Ficus carica L.*

Table 2

Quantitative content of polyphenolic compounds in the extract of *Ficus carica L.*

Група фенолів	Вміст, мкг/мл	Окремі речовини	Вміст, мкг/мл	Структурна формула
Фенольні кислоти	101,4	Хлорогенова кислота	-	Не ідентифіковано
		Кавова кислота	-	Не ідентифіковано
		Галова кислота	3,26	
		Ферулова кислота	-	Не ідентифіковано
		Корична кислота	-	Не ідентифіковано
Катехіни	98,08	(+)катехін	66,10	
Катехіноподібні*	599,29	-	-	-
Флавоноли	1,07	Рутин	1,00	
		Кверцетин	-	Не ідентифіковано
		Глікозиди мирицитину	0,07	
Флавонолоподібні	43,10	-	-	-
Ізофлавоони	-	-	-	Не ідентифіковано
Флавоони	0	Глікозиди лютеоліну	-	Не ідентифіковано
		Лютеолін	-	Не ідентифіковано
		Глікозиди апігеніну	-	Не ідентифіковано
		Апігенін	-	Не ідентифіковано
Флавоноїди	99,15	-	-	
Неідентифіковані сполуки			478,19	
Сума фенольних сполук			1420,28	

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що максимальне вилучення фенольних сполук з плодів *Ficus carica* L. відзначалось при екстракції 70% водно-етанольною сумішшю у співвідношенні розчинника до рослинного матеріалу 1:8 та подрібненні розміром до 5 мм.

2. Показано, що серед методів екстракції найбільший вихід фенольних сполук з рослинної сировини до фази розчинника відзначався при екстрагуванні в апараті Сокслета (0,49% на 1 г сухої сировини) впродовж 6 годин.

3. Методом високоефективної рідинної хроматографії досліджено, що сумарний вміст фенольних сполук в екстракті *Ficus carica* L. становить 1420,28 мкг/мл.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mopuri R., Islam S. Antidiabetic and anti-obesity activity of *Ficus carica*: In vitro experimental studies // *Diabetes metabolism.*— 2016. — N42. — P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.diabet.2016.07.020>
2. Mahmoudi S., Khali M., Benkhaled A., Benamirouche K., Baiti I. Phenolic and flavonoid contents, antioxidant and antimicrobial activities of leaf extracts from ten Algerian *Ficus carica* L. varieties // *Asian Pacific J. Tropical Biomed.*— 2016. — Vol. 6, N3. — P. 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2015.12.010>
3. Pérez C., Canal J.R., Torres M.D. Experimental diabetes treated with *ficus carica* extract: effect on oxidative stress parameters // *Acta Diabetol.*— 2013. — N40. — P. 3–8. <https://doi.org/10.1007/s005920300001>
4. Purnamasari R., Winarni D., Permanasari A., Agustina E., Hayaza S. Anticancer Activity of Methanol Extract of *Ficus carica* Leaves and Fruits Against Proliferation, Apoptosis, and Necrosis in Huh7it Cells // *Sage J.*— 2019. — P. 38–49. <https://doi.org/10.1177/1176935119842576>
5. Wang T., Jiao J., Gai Q., Wang P. Enhanced and green extraction polyphenols and furanocoumarins from Fig (*Ficus carica* L.) leaves using deep eutectic solvents // *J. Pharm. Biomed. Anal.*— 2017. — Vol. 145. — P. 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.07.002>
6. Komaki A., Hoseini F., Shahidi S., Baharlouei N. Study of the effect of extract of *Thymus vulgaris* on anxiety in male rats // *J. Traditional Complementary Med.*— 2016. — Vol. 6, N3. — P. 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2015.01.001>
7. Kravchenko I.A., Kobernik A.A., Eberle L.V. Optimization of extraction methods for total polyphenolic compounds obtained from rhizomes of *Zingiber officinale* // *Trends in Phytochem. Res.*— 2018. — N2 (1). — P. 37–42.
8. Magalhães L.M., Santos F., Segundo M.A., Reis S., Lima J.L.F.C. Rapid microplate high-throughput methodology for assessment of Folin-Ciocalteu reducing capacity // *J. Talanta.*— 2010. — Vol. 83, N2. — P. 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.09.042>
9. Еберле Л.В., Цісак А. О., Радаєва І. М., Казанцева А. С. Аналіз фенольних сполук у екстракті плодів чорного горіха (*Juglans nigra* L.) за допомогою високоефективної рідинної хроматографії // *Фармацевтичний журнал.*— 2023.— № 2. — С. 49–57. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.2.23.06>

Стаття надійшла до редакції 24.09.2023

L. V. Eberle, A. A. Tsisak, Yu. I. Smokina

Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine,
E-mail: lidaeberle@gmail.com

EXTRACTION OPTIMIZATION AND PHENOLIC COMPOUNDS ANALYSIS IN *FICUS CARICA L.* FRUITS BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD

One of the important tasks of modern pharmacology and pharmacy is the search and development of safe and effective medicines. On the pharmaceutical market of Ukraine, there is a trend of development of organic chemistry and the emergence of new synthetic medicines. However, the search and in-depth study of plant raw materials remains relevant, as medicinal products based on it show low toxicity and have high indicators of biological activity.

According to literature sources, ripe fruits of *Ficus carica L.* of the Moraceae family are a promising object for further research. It is known that the fruits of *Ficus carica L.* contain a whole complex of biologically active substances that provide them with antioxidant, anti-inflammatory, choleric and antispasmodic effects.

The aim of the work was to study the qualitative composition and quantitative content of biologically active compounds of phenolic nature in ripe fruits of *Ficus carica L.* by the method of high-performance liquid chromatography.

The fruits of *Ficus carica L.* were extracted under different conditions and methods of extraction. Various concentrations of the water-ethanol mixture (30%, 50% and 70%) were chosen as the solvent, with a ratio of solvent to plant material of 1:8 and grinding of the plant material to a size of 5 mm.

A series of extractions was carried out in a Soxhlet apparatus and by the maceration method until the target product was completely extracted. The main criterion for evaluating the optimal conditions and extraction method was the quantitative content of phenolic compounds, which was determined spectrophotometrically according to the Folin-Chocalteu method in terms of gallic acid.

It was established that the optimal conditions that ensure the maximum extraction of polyphenolic compounds from plant raw materials are the use of 70% alcohol as an extractant when using both extraction methods. It has also been proven that higher rates of target product yield are observed when extracted in a Soxhlet apparatus.

Using the method of high-performance liquid chromatography at a wavelength of 225 nm, it was established that the extract of *Ficus carica L.* contains such groups of phenolic compounds as: phenolic acids (101.4 µg/ml), catechins (98.08 µg/ml), catechin-like substances (599.29 µg/ml), flavanols (1.07 µg/ml), flavanol-like (43.10 µg/ml), flavonoids (99.15 µg/ml). The total content of polyphenolic compounds in the studied sample of the extract from the fruits of *Ficus carica L.* is 1420.28 µg/ml, where the share of unidentified compounds is 478.19 µg/ml.

Key words: phenolic compounds, extraction, optimal conditions, extraction methods, fruits of *Ficus carica L.*, high performance liquid chromatography.

REFERENCES

1. Mopuri R., Islam S. *Antidiabetic and anti-obesity activity of Ficus carica: In vitro experimental studies.* Diabetes metabolism, 2016, no 42, P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.diabet.2016.07.020>
2. Mahmoudi S, Khali M., Benkhaled A., Benamirouche K., Baiti I. *Phenolic and flavonoid contents, antioxidant and antimicrobial activities of leaf extracts from ten Algerian Ficus carica L. varieties.* Asian Pacific J. Tropical Biomed., 2016, vol. 6, no 3, pp. 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2015.12.010>

3. Pérez C., Canal J.R., Torres M.D. *Experimental diabetes treated with ficus carica extract: effect on oxidative stress parameters*. Acta Diabetol., 2013, no 40, pp. 3–8. <https://doi.org/10.1007/s005920300001>
4. Purnamasari R., Winarni D., Permanasari A., Agustina E., Hayaza S. *Anticancer Activity of Methanol Extract of Ficus carica Leaves and Fruits Against Proliferation, Apoptosis, and Necrosis in Huh7it Cells*. Sage J., 2019, pp. 38–49. <https://doi.org/10.1177/1176935119842576>
5. Wang T., Jiao J., Gai Q., Wang P. *Enhanced and green extraction polyphenols and furanocoumarins from Fig (Ficus carica L.) leaves using deep eutectic solvents*. J. Pharm. Biomed. Anal., 2017, vol. 145, pp. 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.07.002>
6. Komaki A., Hoseini F., Shahidi S., Baharlouei N. *Study of the effect of extract of Thymus vulgaris on anxiety in male rats*. J. Traditional Complementary Med., 2016, vol. 6, no 3, pp. 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2015.01.001>
7. Kravchenko I.A., Kobernik A.A., Eberle L.V. *Optimization of extraction methods for total polyphenolic compounds obtained from rhizomes of Zingiber officinale*. Trends in Phytochem. Res., 2018, no 2, pp. 37–42.
8. Magalhães L.M., Santos F., Segundo M.A., Reis S., Lima J.L.F.C. *Rapid microplate high-throughput methodology for assessment of Folin-Ciocalteu reducing capacity*. J. Talanta., 2010, vol. 83, no 2, pp. 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.09.042>
9. Eberle L.V., Tsisak A.O., Radaeva I.M., Kazantseva A.S. *Analiz fenolnykh spoluk u ekstrakti plodiv chornoho horikha (Juglans nigra L.) za dopomohoiu vysokoefektyvnoi ridynnoi khromatohrafiu*. Farmatsevtichnyi zhurnal, 2023, no 2. pp. 49–57. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.2.23.06> (in Ukrainian)

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, англійська.

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

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (іншою мовою).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі 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 підрисуючих підписів.

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



a



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКУ. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, 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. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфоуксусной кислотой 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., Svishnikov 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 англomовний блок інформації про статтю, який завантажується на англomовний 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 25.10.2023 р. Формат 70х108/16.

Ум. друк. арк. 9,54. Тираж 50 прим. Зам. № 2745.

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