

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 29, випуск 1(87) 2024

Одеса
ОНУ
2024

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. Заморів, 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; О.В. Суровцева, 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, акад. 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

Згідно з Рішенням Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 1166 від 26.10.2023 р. журнал зареєстрований як друковане медіа і внесений до Реєстру суб'єктів у сфері медіа з ідентифікатором R30-01835.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Протокол № 12 від 14 травня 2024 р.

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

© Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, 2024

ЗМІСТ

Т. В. Кокшарова, А. Ю. Ковальов, Т. В. Мандзій, Є. М. Фадєєв КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 5-СУЛЬФОСАЛІЦИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ	5
Ю. С. Прокопенко, О. О. Нефьодов, Н. Ф. Федько ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАБРУДНЕНЬ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ.....	21
В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, А. В. Бабенко, П. Г. Дога ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ ZnO ТА SiO МЕТОДОМ ІЧ СПЕКТРОСКОПІЇ.....	33
О. Е. Марцинко, О. А. Фінік, І. Й. Сейфулліна, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкіна, А. М. Морозов СИНТЕЗ ТА БУДОВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ ГЛЮКОНАТОГЕРМАНАТІВ(IV) З НІТРОГЕНВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ.....	44
О. Ю. Марійчак, О. Ю. Поповська, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо СИНТЕЗ НАТРІЮ ГЕТЕРОПОЛІДЕКАВОЛЬФРАМОСВРОПІАТУ(III) ІЗ ПЛАСТИНЧАСТОЮ МІКРОМОРФОЛОГІЄЮ ПОВЕРХНІ	53
О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, П. К. Коломоєць, Є. О. Шевченко, Т. М. Щербакова, Д. В. Снігур НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 2: КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ(IV)	63
Р. Ю. Іванова, М. В. Шестакова, О. Б. Ляшенко, Є. В. Савчук, О. М. Рахлицька, К. А. Філіпцова СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ СЕМИЧЛЕННИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ АМІНОІНДОЛУ	70
О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Ф. Тимчук ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ АЛКІЛСУЛЬФАТІВ НАТРІЮ В ПРИСУТНОСТІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПИРТІВ	78
К. Д. Сазонов, Ю. В. Ішков РОЗРОБКА ЕФЕКТИВНОГО МЕТОДУ СИНТЕЗУ НОВИХ ПОХІДНИХ ІНДЕНОКСАЛІНКАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ЕСТЕРАМИ α -, β -АМІНОКИСЛОТ	91
Р. Є. Хома, Т. С. Беньковська, А. А. Ошмаріна, А. М. Карич, А. Р. Кононченко, С. В. Водзінський, С. Е. Самбурський ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЦИТРАТІВ НАТРІЮ, МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ ТА ПОЛІЕТИЛЕНПОЛАМОНІЮ.....	99
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	115

CONTENT

T. V. Koksharova, A. Yu. Kovalyov, T. V. Mandzii, Ye. M. Fadieiev COORDINATION COMPOUNDS OF 3d-METALS 5-SULFOSALICYLATES.....	5
Yu. S. Prokopenko, O. O. Nefodov, N. F. Fedko APPLICATION OF MODERN METHODS OF ANALYSIS FOR DETERMINATION OF POLLUTION AND IDENTIFICATION OF PLANT RAW MATERIALS.....	21
V. F. Zinchenko, I. R. Magunov, A. V. Babenko, P. H. Doha RESEARCH OF THE INTERACTION BETWEEN ZnO AND SiO BY THE METHOD OF IR SPECTROSCOPY.....	33
O. E. Martsynko, O. A. Finik, I. I. Seifullina, V. V. Dyakonenko, S. V. Shishkina, A. M. Morozov SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SUPRAMOLECULAR GLUCONATOGERMANATES(IV) WITH NITROGEN-CONTAINING ORGANIC CATIONS	44
O. Yu. Mariichak, O. Yu. Popovska, G. M. Rozantsev, S. V. Radio SYNTHESIS OF SODIUM HETEROPOLY DECATUNGSTOEUROPATE(III) WITH PLATE-LIKE SURFACE MICROMORPHOLOGY.....	53
O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, P. K. Kolomoiets, Ye. O. Shevchenko, T. M. Shcherbakova, D. V. Snigur LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 2: PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Ge(IV)	63
R. Yu. Ivanova, M. V. Shestakova, O. B. Lyashenko, E. V. Savchuk, O. M. Rakhliiska, K. A. Filiptsova SYNTHESIS AND STUDY OF NEW SEVEN-MEMBERED RING STRUCTURES BASED ON AMINOINDOLE.....	70
E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, A. F. Tymchuk SURFACE PROPERTIES AND MICELLIZATION OF SODIUM ALKYL SULPHATES IN THE PRESENCE OF LOW-MOLECULAR ALCOHOLS	78
K. D. Sazonov, Yu. V. Ishkov DEVELOPMENT OF AN EFFECTIVE METHOD FOR SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF INDENOQUINOXALINE CARBOXYLIC ACIDS WITH ESTERS α , β -AMINO ACIDS.....	91
R. E. Khoma, T. S. Bienkovska, A. A. Oshmarina, A. M. Karych, A. R. Kononchenko, S. V. Vodzinskii, S. E. Samburskyi SODIUM, MONOETHANOLAMMONIUM AND POLYETHYLENE POLYAMMONIUM CITRATES AQUEOUS SOLUTIONS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES.....	99
INFORMATION FOR AUTHORS.....	115

УДК 54–386

T. V. Koksharova¹, A. Yu. Kovalyov¹, T. V. Mandzii², Ye. M. Fadiiev¹¹Odesa I. I. Mechnikov National University, Odesa, 65082 Ukraine²Berezhany Agrotechnical Institute, 47500 Berezhany Ternopil region, Ukraine

COORDINATION COMPOUNDS OF 3d-METALS 5-SULFOSALICYLATES

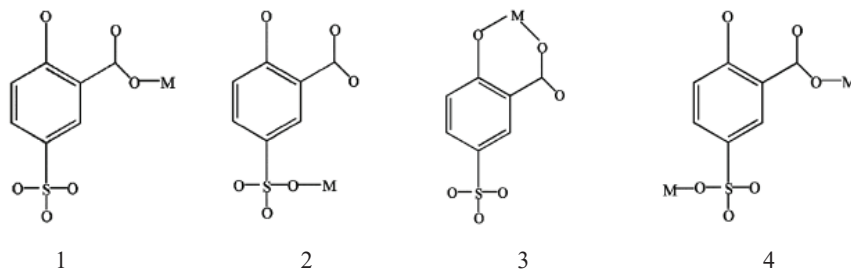
The review is devoted to the characteristic of 3d-metal coordination compounds with 5-sulfosalicylate anions and their mixed-ligand complexes. Their preparation, structure, properties and applications are considered.

Keywords: coordination compound, complex, 3d-metal, 5-sulfosalicylate

1. GENERAL CHARACTERISTICS OF 5-SULFOSALICYLIC ACID AND 5-SULFOSALICYLATES

5-Sulfosalicylic acid shows biological activities such as antiulcer, antifungal, anti-inflammatory, antitumor and antimicrobial [1]. Furthermore, its metal complexes with Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and VO(II) exhibit antimicrobial activity stronger than that of the free ligand [2–4].

5-Sulfosalicylic acid molecule H_3SSal has three functional groups, SO_3H , $COOH$, and OH . 6 forms of 5-sulfosalicylic acid may exist: (1) neutral, (2) singly deprotonated at the sulfo group $-SO_3H$, (3) singly deprotonated at the carboxy group $-CO_2H$, (4) doubly deprotonated at the sulfo $-SO_3H$ and carboxy $-CO_2H$ groups, (5) rarely doubly deprotonated at the $-SO_3H$ and the $-OH$ groups, and (6) triply (completely) deprotonated [5]. Thence it possesses versatile coordination modes (fig. 1). Simultaneously it can participate in additional bonding interactions (hydrogen bonding or other molecular contacts) at peripheral sites. It has the ability to construct a novel metal-organic supramolecular network through specific and directional hydrogen bonds as well as π – π stacking due to the presence of aryl rings (fig. 1) [4]. It can form coordination polymers with diverse architectures, such as linear or zigzag chains, ladders, helices, honeycombs, square grids, brick walls, and interwoven diamondoids leading to different functional properties [6].



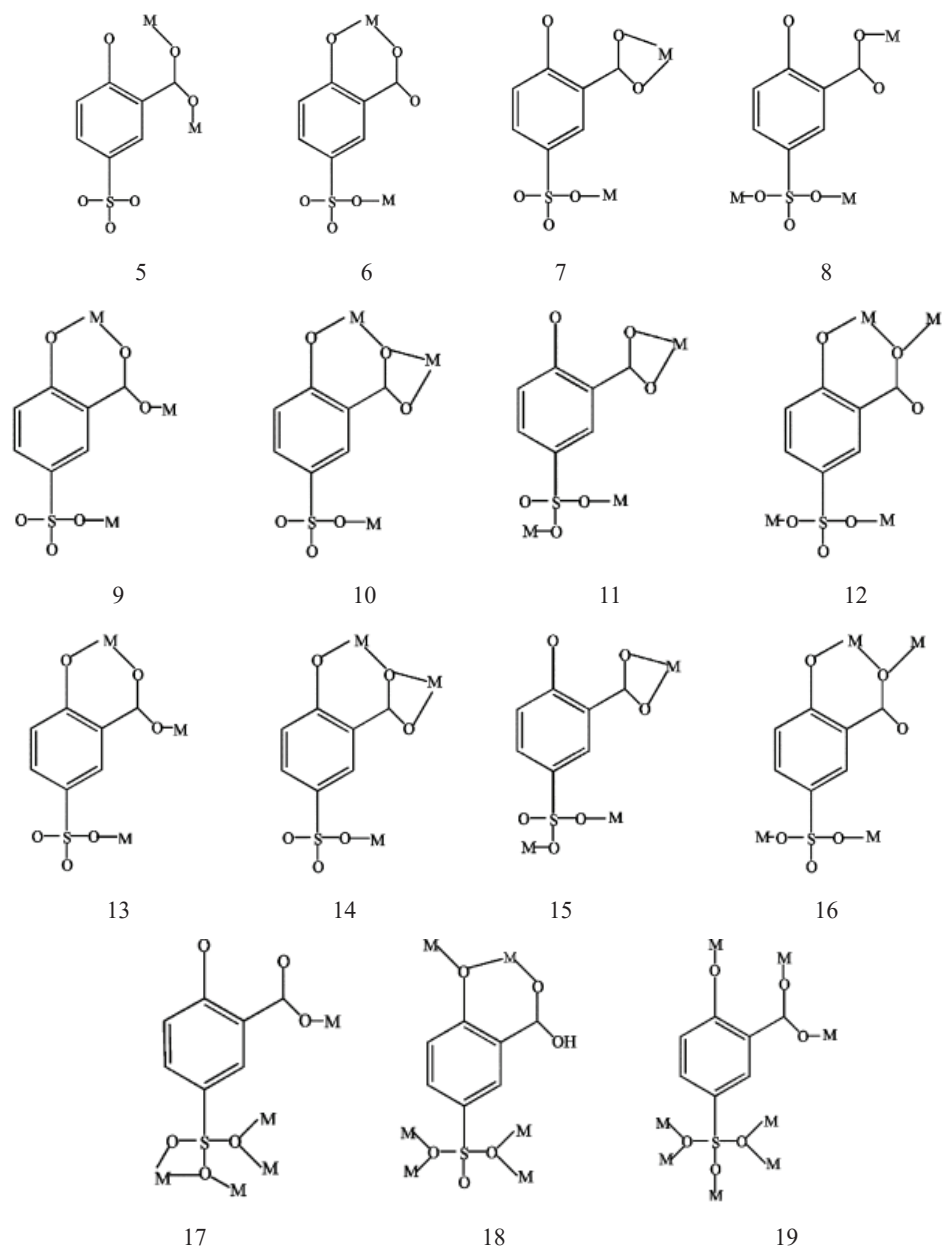


Fig. 1. Coordination modes of 5-sulfosalicylates.

The 5-sulfosalicylate can provide different superexchange pathways transmitting magnetic interactions between paramagnetic metal centers owing to the diversity of their bonding modes [7].

2. PREPARATION OF 5-SULFOSALICYLATE SALTS AND COMPLEXES

Simple metal 5-sulfosalicylate salts can be prepared by the action of 5-sulfosalicylic acid on metal oxides [8, 9], hydroxides [10] or carbonates [11–13] in water.

Hydrated Fe(III)(Ssal) was synthesized by adding of Na_2HSsal to $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ with subsequent action of NaOH and isopropanol [10].

The most often studied ligands in complexes with 5-sulfosalicylates were nitrogen-containing molecules, primarily bipyridines.

The reaction of copper diacetate, sulfosalicylic acid and 2,2'-bipyridine in methanol yields a trinuclear complex, $[\text{Cu}_3(\text{SSal})_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]4\text{H}_2\text{O}$, which incorporates the sulfosalicylate entity as a completely deprotonated trianionic group. Two of the three Cu atoms are chelated by the heterocyclic ligand [14]. However, a similar synthesis carried out with the sodium salt of the acid instead of the acid itself and copper nitrate in water yields the mononuclear salt-like compound $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Ssal})(\text{Bipy})](\text{H}_2\text{Ssal})$, containing two mono-deprotonated sulfosalicylate groups. One of them is covalently bonded to the bis-chelated Cu atom, whereas the other exists in the outer coordination sphere [15].

The reaction of zinc diacetate and sulfosalicylic acid in water and 2,2'-bipyridine in methanol yields the polymeric compound $[\text{Zn}(\text{HSsal})(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [16].

The combination of synthesis strategies, solvents, reaction temperature, starting materials, and molar ratios can largely influence the formation of final products and enables to obtain complexes with various topologies. It has not possible to synthesize 2,2'-bipyridine copper-5-sulfosalicylate complexes using copper(II) chloride or copper(II) sulfate as a reactant. The starting material used in the syntheses can be copper acetate or copper nitrate. The higher the pH of the solution is, the easier the deprotonation of the ligand H_3Ssal is [6].

The supramolecular 4,4'-bipyridine and 4,4'-dipyridyl- N , N' -dioxide Mn complexes with 5-sulfosalicylate dianion have been synthesized by adding to an aqueous solution of Na_2HSsal and Mn chloride a methanolic solution of ligand [17].

The 5-sulfosalicylate three functional groups provide a huge potential ability for in situ ligand synthesis. Except the sulfosalicylate of partly or fully deprotonated, the 5-sulfosalicylate can be decarboxylated. Decarboxylation is any chemical reaction in which a carboxyl group is split off from a compound as carbon dioxide. In generally, chemical decarboxylation reactions often require hydrothermal synthetic method, extensive heating in high boiling solvents or presence of a catalyst. From the decarboxylation of 5-sulfosalicylic acid under the hydrothermal conditions 4-hydroxybenzenesulfonate arises and its Mn and Co complexes with 4,4'-bipyridine have been synthesized [18].

The hydrothermal procedure for the synthesis of 5-sulfosalicylate Cu and Cr complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline was carried out in water [4].

The reaction of cobalt nitrate and 5-sulfosalicylic acid mixture in water and 1,10-phenanthroline in water – methanol mixture yields the cobalt(II) complex $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HSsal})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Its reaction with copper acetate led to a novel complex $[\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}_2(\text{Ssal})_2(\text{phen})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [19].

The pH value of the solutions containing titanium tetrachloride, 5-sulfosalicylic acid and 1,10-phenanthroline have important effect on the formation of titanium coordination

complexes. Moreover, solvent has played an important role in synthesis design for the formation of high quality crystals [20].

$[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HSSal})$ (H_2L = Schiff base ligand 2-ethoxy-6-[(1-hydroxy-methyl-propylimino)-methyl]-phenol) has been obtained by adding to a methanolic solution of Et_3N and H_2L methanolic solution of copper perchlorate and then a mixture of methanol–water solution of disodium sulfosalicylate [21].

A mixed-valence complex with di-2-pyridylamine (dpa) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Ssal})_2(\text{dpa})_2] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpa})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been obtained under hydrothermal conditions from copper acetate, 5-sulfosalicylic acid, di-2-pyridylamine and NaOH in water [22]. Hydrothermal reactions of mixed ligands 5-sulfosalicylic acid and macrocyclic oxamide complex (CuL , H_2L = 2,3-dioxo-5,6,14,15-dibenzo-1,4,8,12-tetraazacyclopentadeca-7,13-diene) with $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ afford complexes, including Mn^{II} and Mn^{III} [7].

Metal-organic framework (MOF) has been synthesized under hydrothermal conditions from zinc acetate, 5-sulfosalicylic acid and 1,10-(1,4-butanediyl)bis(imidazole) [23].

By adding of benzohydrazide to metal 5-sulfosalicylate salts in water Cu, Ni, Co, Zn benzohydrazide – 5-sulfosalicylate complexes have been synthesized. After dissolving under boiling in water/ethanol (1:1) mixture Ni complex added ethanol molecules, and Co complex contained water [5, 24]. Co, Ni and Zn complexes with phenylacethydrazide were prepared similarly; this ligand was dissolved in methanol [25].

By reaction of thiosemicarbazide with an aqueous solution of preliminarily prepared 3d-metal 5-sulfosalicylates were synthesized Cu, Ni and Co thiosemicarbazide – 5-sulfosalicylates complexes [26, 27]. We obtained two isomeric Ni(II) complexes. Prolonged reaction of nickel(II) 5-sulfosalicylate with an equimolar amount of thiosemicarbazide afforded green complex, whereas pink complex was rapidly formed in the reaction of nickel(II) 5-sulfosalicylate with 2 equiv of thiosemicarbazide [27].

3. STRUCTURES OF 5-SULFOSALICYLATES COMPOUNDS

Complexes structure determinations reveal 5-sulfosalicylates can form structurally diverse complexes with different coordination polyhedrons.

In simple metal 5-sulfosalicylate salts $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{Ssal})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ anions do not coordinate to metals, but act as counter-anions. The crystal structure is composed of alternating layers of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations and H_2Ssal^- anions. The $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations, water molecules and H_2Ssal^- anions are connected through a complex pattern of H-bonding interactions [8, 9, 11–13].

In $\text{Na}[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ssal})\text{Cu}(\text{II})] \cdot 2 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ the 5-sulfosalicylate anion, (Ssal^{3-}), coordinates rather unusually in the syn–syn coordination mode since it binds bidentately the Cu(II) ion through the carboxylic and the phenolic oxygens [3].

A mixed-valence $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ anion-cation complex bis[1-5-sulfosalicylato(3-)]bis[(di-2-pyridylamine)-copper(II)] bis[bis(di-2-pyridylamine)copper(I)] dihydrat $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Ssal})_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ consists of anionic Cu^{II} moieties, cationic Cu^{I} species and uncoordinated water molecules. The anionic dimeric unit consists of one fully deprotonated 5-sulfosalicylate anion, a di-2-pyridylamine group and a Cu^{II} atom. Each Cu^{II} atom is 5-coordinate within a square-pyramidal geometry. The basal plane of the square-pyramidal geometry of the Cu^{II} center is occupied by two N atoms of a dpa

ligand and two O atoms of the fully deprotonated Ssal^{3-} ligand, while the apical position is taken by the phenoxo O atom of a second Ssal^{3-} ligand. Only one carboxylate O atom from the Ssal^{3-} ligand is directly bonded to the Cu^{II} atom, and the coordination mode of the carboxylate moiety is obviously anti monodentate. In the cationic monomer, the Cu^{I} atom adopts tetrahedral geometry. The cations and anions are connected by $\text{O-H}\cdots\text{O}$ and $\text{N-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds [22].

Two 5-sulfosalicylic acid and 1,10-phenanthroline substituted titanium-oxo-clusters, $[\text{Ti}_6\text{O}_8(\text{Hssal})_2(\text{Phen})_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{OH}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (TOC-1) and $[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{Hssal})_4(\text{Phen})_4]\cdot 18\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{NH}_3$ (TOC-2) have been synthesized [20]. The structure of TOC-1 is a hexanuclear cluster containing a $\{\text{Ti}_6(\mu_2\text{-O})_8\}$ core, where all titanium ions can be described in a distorted octahedral geometry with both 1,10-phenanthroline and 5-sulfosalicylate serving as chelating ligands, while TOC-2 consists of a tetranuclear $\{\text{Ti}_4(\mu_2\text{-O})_4\}$ skeletons forming an approximate plane quadrilateral where both 5-sulfosalicylate and 1,10-phenanthroline ligands chelate to the titanium atom and oxygen atom bridges two titanium atoms [20].

The Cu atom in the compound $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Ssal})(\text{Bipy})](\text{H}_2\text{Ssal})$ [15] is chelated by the two N-heterocycles and is covalently bonded to the sulfonate O atom of the sulfosalicylate ion in a trigonal-bipyramidal geometry. The uncoordinated sulfosalicylate anion interacts with adjacent anions, forming a linear hydrogen-bonded chain; the mononuclear cations are appended to the chain by hydrogen bonds. The uncoordinated anion uses its carboxylic acid H atom to form a hydrogen bond to the sulfonate O atom of another uncoordinated anion, resulting in a relatively strong hydrogen-bonded chain. The mononuclear cations are appended to the chain, also through a carboxylic acid/sulfonate hydrogen bond that is marginally weaker.

Two structurally diverse complexes, $[\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Ssal})_2(2,2'\text{-bipy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]6\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\{[\text{Cu}(\text{Ssal})(2,2'\text{-bipy})][\text{Cu}_2(\text{Ssal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (2) have been characterized by single crystal X-ray analyses. The structure of complex 1 is a tetranuclear species where both the carboxyl and phenoxo chelate to the copper atom and the carboxyl also bridges two copper atoms, while complex 2 features a charge transfer species with two cationic and anionic chains, in which both the carboxyl and sulfonyl are coordinated to copper atoms. In (1) the geometry of the Cu1 atom is completed by two nitrogen donors from one 2,2'-bipy, one carboxyl oxygen atom, and two phenoxo oxygen atoms from two Ssal^{3-} ligands. The coordination environment of the Cu2 atom consists of two nitrogen atoms of one 2,2'-bipy, one carboxylate oxygen atom of one Ssal^{3-} ligand, one oxygen atom from one water molecule, and one oxygen atom from the acetate ligand. The Ssal^{3-} ligand is fully deprotonated and uses the carboxyl and phenoxo groups to coordinate three metal atoms while the sulfonyl group is noncoordinating. The carboxylate of Ssal^{3-} acts as a bridging linker with anti-screw mode. The phenoxo oxygen atom bridges two copper atoms. The tetramers are stacked by face-to-face π - π interactions between 2,2'-bipyridine ligands and between 2,2'-bipyridine and 5-sulfosalicylate.

In the complex 2 cation, the coordination geometry around Cu1 is completed by two nitrogen atoms from one 2,2'-bipy and three oxygen atoms from one carboxyl, one phenoxo, and one sulfonyl of two Ssal^{3-} ligands. The carboxylate of the Ssal^{3-} in the cation bridges Cu1 and Cu2. The Ssal^{3-} ligand links three copper atoms and extends the

cation into one-dimensional chain. In the anionic unit of complex 2, the square pyramidal geometry for Cu3 is similar to the environment of Cu1, but the Ssal³⁻ coordination mode is different from that of the cation. The Ssal³⁻ ligand only links two copper atoms and extends the anion into a one-dimensional chain [6].

The structure of metal-organic framework (MOF) [Zn(HSsal)(biim-4)]₃·0.5H₂O (biim-4 = 1,10-(1,4-butanediyl)bis(imidazole)) contains one Zn(II) atom, one HSsal²⁻ anion, one biim-4 ligand, and half a lattice water molecule. The Zn1 atom is four-coordinated by two oxygen atoms from one carboxylate group and one sulfonate group and two nitrogen atoms from one biim-4 ligand in a distorted tetrahedral geometry. The carboxylate group and sulfonate group of HSsal²⁻ anions are deprotonated. The Zn(II) atoms are bridged by HSsal²⁻ anions to form an infinite 1D chain. The chains are further connected by biim-4 ligands in zigzag conformations to yield a 3D framework [23].

In [Mn^{II}₂Mn^{III}(Ssal)₂(CuL)₂(OH)(H₂O)₃]_n (H₂L = 2,3-dioxo-5,6,14,15-dibenzo-1,4,8,12-tetraazacyclo-pentadeca-7,13-dien, CuL is macrocyclic oxamide complex) the Mn1 has a distorted octahedral geometry with two oxygen atoms from one oxamido ligand, one oxygen atom from a water molecule, one carboxylate oxygen atom, one phenolato oxygen atom and one sulfonate oxygen atom from three different Ssal³⁻ anions. The central three manganese ions are bridged by carboxylate group and hydroxyl oxygen atoms, which form [Mn₃O₄] clusters. The [Mn₃(Ssal)₂(CuL)₂(OH)(H₂O)₃] units are bridged by Ssal³⁻ creating a 1D ladderlike chain of clusters. In the 1D ladderlike structure, the Ssal³⁻ act as a tridentate connector to bridge the manganese(II) atoms.

Complex [Cu₂(HSsal)₂(CuL)₄]_n·2H₂O is a metallamacrocycle assembled by a pair of bridging ligands oxamide and HSsal²⁻. These ligands successfully link two trinuclear copper motifs by bridging copper atoms in adjacent trinuclear units [7].

In the compound [Zn(HSsal)(Bipy)(H₂O)₂]_n, the Zn atom adopts an octahedral geometry defined by two N-atom donors from one 2,2'-bipyridine ligand, two O atoms from one sulfonyl and one carboxyl group of two HSsal²⁻ ligands and two O atoms from two water molecules that are cis to each other. The 5-sulfonatosalicylate dianion uses the carboxyl and the sulfonyl groups to bridge two Zn atoms, producing a chain structure. Moreover, the water molecules and uncoordinated carboxyl O atoms are engaged in hydrogen bonding only within each chain, while water molecules and sulfonyl O atoms form hydrogen bonds between chains, generating a two-dimensional hydrogen-bonding network [16].

In Cu₄(OH)₂(Ssal)₂(phen)₄·7H₂O Cu1 is located in a plane consisting of two nitrogen atoms from a chelating phen molecule and two hydroxides, and the axial position is occupied by the phenolato oxygen atom. For Cu2, the plane is composed of two nitrogen atoms from the phen molecule, one carboxylate oxygen and one phenolato oxygen atom, and the corresponding axial position is taken by one hydroxide ion. Each Cu₄(OH)₂(Ssal)₂(phen)₄ molecule is linked to four neighboring tetrameric units to form a 2D supramolecular layer of rhombic windows through hydrogen bonding between μ₃-hydroxo groups and the uncoordinated sulfonate oxygen atoms. Interestingly, the water heptamers and sulfonate anions are interconnected into a 2D supramolecular layer with very large rhombic windows through hydrogen bonding [4].

In Cr(Ssal)(bipy)(H₂O)₂·2H₂O the Cr(III) center exhibits a distorted octahedral surrounding, in which the basal plane is formed by two nitrogen atoms from a

chelating 2,2'-bipy ligand and one carboxylate oxygen and one phenolic oxygen from a Ssal^{3-} ligand. The most remarkable feature of this 2D layer is that there exist a supramolecular ring consisting of four coordinated water molecules, six lattice water molecules, three Ssal^{3-} anions and three Cr^{3+} ions, formed through covalent bonds and hydrogen bonds [4].

In $\text{Cr}(\text{Ssal})(\text{phen})_2$ the Cr(III) center exhibits a distorted octahedral surrounding, in which the basal plane is formed by two nitrogen atoms from two different phen ligands and two bidentate chelating coordination oxygen atoms from one carboxylate oxygen and one phenolic oxygen. π - π -interactions between the aromatic rings of different ligands stabilize the 2D puckered supramolecular layer [4].

Complex $\{[\text{Mn}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})]_2[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ consists of a cation and an anion where both the Mn(II) atoms adopt an octahedral geometry. In the anion, the coordination geometry around Mn ion is completed by two N atoms from two 4,4'-bipy ligands in the apical positions, and four O atoms from two Hssal^{2-} ligands and two water molecules, respectively, occupying the basal plane. The Hssal^{2-} is doubly deprotonated and monodentate to Mn(II) atom by carboxyl group. In the anionic motif $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{Hssal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, hydrogen bonding $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ interactions among Hssal^{2-} and coordinated water molecules lead to a two-dimensional anionic network. Moreover, the anions and cations form hydrogen bonds among carboxylate group, sulfonate group and coordinated water molecules, and these hydrogen bonds create a three-dimensional architecture [18].

Complex $\{[\text{Mn}_2(\text{HSsal})_2(\text{dpyo})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}$ is a rare Mn dinuclear species realized with bridging dpyo [$\text{dpyo} = 4,4'\text{-dipyridyl N,N'-dioxide}$] and coordinated HSsal^{2-} ligands to form a 3D architecture through H-bonding and π - π interactions.

In complex $\{[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot (\text{HSsal})\cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4$ fragments are bridged by 4,4'-bipy, giving rise to a 1D chain. Its crystallographic independent unit comprises the metal unit $\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4$, in addition to the 5-sulfosalicylate dianion and a lattice water molecule. The manganese(II) ion presents a slightly distorted octahedral geometry with a O_6 chromophore comprising three aqua ligands, two oxygen donors from different dpyo ligands (one mono-coordinated, the other bridging) and a carboxylic oxygen of the 5-sulfosalicylate ligand. The 5-sulfonatosalicylate dianions are encapsulated among the polymeric chains between the py planes to give rise to a 3D structure through an ordered H-bonded with the sulfonate oxygen and lattice water molecule atoms and π - π interactions. [17].

In $[\text{Cu}_3(\text{Ssal})_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ the three copper atoms are joined together by two carboxylate group from 5-sulfosalicylate anions in bidentate syn-anti fashion to form an almost perfect basal plane with terminal 2,2'-bipyridine ligands. The four short bonds are to oxygens of two water molecules and two carboxylate oxygens from different 5-sulfosalicylate anions, which form an approximate square plane that is perpendicular to the basal plane of the trinuclear copper. The another carboxylate oxygen atom of each 5-sulfosalicylate anion is bonded to the axial coordination sites at slightly long distance, being in agreement with the expected distance of weakly bonded oxygen. The apical positions are occupied by one water molecule and oxygen atom from sulfonic group at a weak coordination length. In the trinuclear entity, the three copper ions are arranged in a strict linear fashion. In the complex the 5-sulfosalicylate

acid has now lost all its three protons, behaves as a bridging ligand between each of two trimer units coordinating to one trimer through the carboxylate and the phenolato oxygen and to other trimer through the sulfonic oxygen. Consequently, copper trimer units are connected together through this weak coordination of sulfonic oxygens to external Cu(II) ions to give an infinite chain along a-axis. The oxygen atoms of the carboxylates and the sulfonic groups further form hydrogen bond with lattice water molecules in the structure, to give a three-dimensional network structure [14].

In $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HSsal}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cationic motif $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ forms hydrogen bonds with carboxylate group, sulfonate group, and lattice water molecules through coordinated water molecules. The strong stacking interactions can be observed among 1,10-phenanthroline and Hssal^{2-} ligands.

Complex $\{[\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{Ssal})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ consists of $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{Ssal})_2]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ and water molecules. The Ssal^{3-} ligand is fully deprotonated in which the carboxyl group adopts monodentate mode and the phenolate oxygen donor adopts bridging mode, while the sulfonate group does not coordinate metal atom. The cationic motif of $[\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ forms hydrogen bonds with anionic motif $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{Ssal})_2]^{2-}$ through coordinated water molecules, carboxyl groups, and sulfonate groups, therefore cationic and anionic motifs create a 2-D network. Then the lattice water molecules hold 2-D sheets into 3-D hydrogen-bonding architecture [19].

$[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Ssal})$ [H_2L = 2-ethoxy-6-[(1-hydroxymethyl-propylimino)-methyl]-phenol] is tetranuclear with double open cubane core framework, and C-H $\cdots\pi$ interactions results the formation of 1D supramolecular structure [21].

Crystals of thiosemicarbazide complex $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ are composed of doubly charged $[\text{Cu}(\text{TSC})_2]^{2+}$ cations and $(\text{H}_2\text{SSal})^-$ anions monodeprotonated at the sulfate moiety of 5-sulfosalicylic acid. The coordination polyhedron of the Cu atom is completed to a prolate tetragonal bipyramid (4 + 2) by Cu–O bonds of the sulfate moieties of both anions, which form together with hydrogen bonds the $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ supermolecule.

The anion $\text{H}_2\text{SSal}^{2-}$ favors the formation of numerous hydrogen bonds, which can be combined in cyclic fragments capable of strengthening of the structure due to π – π stacking interaction.

The H_2SSal^- anion in $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ contains the sulfate and salicylate moieties bonded through the carbon atom. Hydrogen bond closes a six-membered ring so that the salicylate moiety transforms into two fused rings. Both rings are involved in formation of π – π stacking ensembles. In addition, H_2SSal^- anions are combined by a centrosymmetric pair of hydrogen bonds into planar dimers, which, like bricks, form wallslayers running through the entire crystal.

Parallel to the anionic layers in complex structure, there are layers of cationic cores of supermolecules linked with each other also through hydrogen bonds, involving the N atoms of the thiosemicarbazide ligand and the O in the sulfate moieties of neighboring supermolecules [26].

The nature of the metal is the deciding factor in the formation of coordination compounds. So, benzohydrazide – 5-sulfosalicylate compounds have compositions

$[M^{II}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ for Cu and Zn whereas $[M^{II}(\text{Bhz})_3](\text{HSSal})_3$ correspond to Ni and Co [5, 24].

IR spectroscopy data can be useful to determine the nature of binding of 5-sulfosalicylate anions. The IR spectrum of free 5-sulfosalicylic acid contains the following absorption bands (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1678; $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$ 1477, 1439; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1234, 1203, 1165, 1134; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1084, 1065, 1026; $\nu(\text{S}-\text{O})$ 663. If the $\nu(\text{C}=\text{O})$ band remains almost unaltered this is evidence of a free carboxylic acid group. Proton abstraction from the carboxy group should lead to disappearance of carbonyl absorption band and appearance of two new bands at considerably lower frequencies due to antisymmetric and symmetric vibrations of carboxylate group (COO^-) where two oxygen atoms are equivalent. The values of $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ equal to 130–160 cm^{-1} indicate that the carboxylate group remains free (outer sphere) in the coordination compound [5, 24–27]. $\Delta\nu$ 230–260 cm^{-1} indicates that the carboxylate groups in complexes are coordinated to metal ions in a monodentate mode, 160–190 cm^{-1} shows chelating-bridging coordination mode [18].

The peaks about 3500–3600 cm^{-1} may be attributed to the stretching vibrations of O-H (H_2SSal^-) of a free carboxylic acid group, and if they are absent, this indicates that both protons are deprotonated. In all cases, insignificant variations in the absorption pattern of aromatic C=C bonds are detected.

The decrease in the number of absorption bands can arise from symmetric vibrations of the sulfo group most likely due to the fact that it becomes more symmetric, which is caused by deprotonation of the SO_3H group [5, 24–27].

4. PROPERTIES AND APPLICATIONS OF 5-SULFOSALICYLATES COMPOUNDS

A large number of 5-sulfosalicylate compounds are **luminescent** [5, 6, 17, 18, 21, 23, 25, 28–30].

An intense fluorescent emission of copper(II) complexes with 5-sulfosalicylate and 2,2'-bipyridine about 470 nm was observed in the solid state at room temperature, which is red-shifted about 20 nm compared to that of H_3SSal ligand (450 nm). Peaks in complexes $\{[\text{Cu}_3(\text{SSal})_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ and $[\text{Cu}(\text{HSSal})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ are stronger than those in complexes $[\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{SSal})_2(2,2'\text{-bipy})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\{[\text{Cu}(\text{SSal})(2,2'\text{-bipy})][\text{Cu}_2(\text{SSal})(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$. Such fluorescent feature is assigned to the ligand-to-metal charge transfer with some σ -donations from the cooperation of 2,2'-bipyridine and 5-sulfosalicylate ligands. Moreover, the emissions in complexes are stronger than that of free ligand, which is probably caused by the enhancement of the conformational rigidity of coordinated ligands and reduces the irradiative decay of the intra-ligand excited states. Therefore, this study suggests that these complexes might be excellent candidates for potentially photoactive materials [6].

$[\text{Zn}(\text{HSSal})(\text{biim-4})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [biim = 1,10-(1,4-butanediyl)bis(imidazole)] shows blue shift relative to the free organic acid. This may be attributed to the coordination effects of the salicylate ligands to metal atoms, which increases the ligand conformational rigidity and reduces the nonradiative decay of the intraligand [23].

The excitation spectra of 5-sulfosalicylate – benzohydrazide complexes $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{HSSal})_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ contain broad

bands in the UV region with maxima at 220–330 nm, which correspond to $n\text{-}\pi^*$ and $\pi\text{-}\pi^*$ transitions of organic ligands. The excitation maxima (290, 335 nm) and the shape of the excitation spectrum of $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ correspond to those for crystalline sodium sulfosalicylate. This means that the organic counterion in the inner coordination sphere of the coordination compound is responsible for the emission of this compound. This is also confirmed by the fact that coordination compounds in which there are no aromatic anions are characterized by much lower emission intensity. The most intense luminescence is revealed for the Zn(II) compound, because this ion has a filled 3d-sublevel and has no allowed d-d transitions capable of absorbing the energy of excited state. Ni(II) compound is significantly inferior in emission intensity to Zn(II) compound, which is explained by the quenching of inter-ligand charge transfer due to energy transfer to excited levels of the central atom. Thus, the $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]_3(\text{HSSal})_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ can be potential luminescent materials [5].

3d-metal 5-sulfosalicylates complexes with phenylacetylhydrazide (L) $[\text{Co}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{Zn}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are luminescent. $[\text{Zn}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has the brightest luminescence with a maximum at 416 nm, which results in the blue color of the radiation. In complexes $[\text{Co}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the radiation is considerably quenched, which is related to the energy transfer from the sulfosalicylate ion to the central metal ions [25].

Many soluble complexes with sulfosalicylates are used in *quantitative analysis*.

Sulfosalicylic acid forms colored compounds with iron(III) ions, which are very stable chelate complexes. Therefore, it is used as an indicator in the complexometric titration of iron(III) [31]. It has been known as a reagent for the colorimetric determination of iron(III) [32]. Its ability of forming complexes with the metallic elements (Cu, Ni, Co, U) can be used to mask these elements in solution [33]. An investigation on the separation of the lanthanides from each other and from other trivalent metals by ion-exchange displacement methods applied to their sulfosalicylate complexes has been carried [10]. Fe(III)-sulfosalicylate (FeSSA) could be used as an efficient colorimetric chemosensor to detect oxalic acid [34].

A sulfosalicylate copper–nickel electrolyte can be used for *obtaining nanostructures* comprising alternate magnetic and nonmagnetic layers by a single-bath method. A variation of compositions allows to obtain, in one solution, multilayered structures that comprise alternating magnetic and nonmagnetic layers with a substantially different content of the nonmagnetic component in the magnetic layer and to effect on, for example, magnetotransport properties of such structures [35].

Fine-grained copper *deposits with high adhesion to the surface* can be obtained from sulfosalicylate (pH 6.6) solution in which the electrodeposition proceeds at high polarization due to low discharge rate constants of the anionic copper complexes [36].

Titanium-oxo-clusters [20] exhibit excellent *catalytic performance* in the oxidation of sulfides to sulfoxides with H_2O_2 as oxidant. In particular, TOC-1 is an efficient homogeneous catalyst and very interestingly it can be recovered by filtration upon cooling and then reused at least fourth times without losing activity, which is very rare in the oxygenation of organic sulfide.

Some sulfosalicylate complexes exhibit *anticancer activity*. Several researchers suggested that Cu(II)–salicylate complexes are able, like SOD, to disproportionate the

superoxide anion O_2^- into O_2 and H_2O_2 , reducing in this manner the concentration of superoxide anion that is responsible for the metabolic activation of some carcinogens and is a necessary component in tumor promotion. Moreover, the quick reaction of complex $Na[(H_2O)_3(Ssal)Cu(II)] \cdot 2 \times 0.5H_2O$ with adenine suggests that a possible mechanism of action of the Cu(II)–salicylato complexes resides on their capability to react with the active site of SOD re-establishing the normal copper level in SOD and thus the normal SOD levels in neoplastic cells. Alternatively, a second hypothesis may be advanced: since adeninato ligand is able to substitute easily the 5-sulfosalicylate anion producing the stable Cu(II)–adeninato complex $[Cu_2(Ade)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (Ade[–] = adeninato monoanion), authors of [3] suggest that a possible mechanism of the cytotoxic and anti-tumor action of Cu(II)–salicylato complexes should be based on their ability to form a strong Cu(II)–nitrogen bond with DNA nucleobases.

Various sulfosalicylic acid proton transfer salts and their novel proton transfer Cu(II) complexes were prepared from 5-sulfosalicylic acid and 2-aminopyridine derivatives and the inhibitory effects of these compounds on hydratases hCA I, hCA II, carbonic anhydrases CA IX (a hypoxia-inducible protein) and CA XII (another carbonic anhydrase isoenzyme which shows an increase in tumor cells) were examined in vitro. Starting compounds, simple salts and proton transfer salts have no inhibition effects on the hydratase activities of the isoenzymes. The novel compounds have remarkable inhibition effects on CA XII isoenzyme. Such compounds may, therefore, be considered as a new class of compounds for the development of isoform-selective inhibitors. With more detailed structure–activity studies, more effective compounds can be developed and these might be of potential use as drug ingredients [37].

REFERENCES

1. Khadikar P.V., Joshi S., Kashkhedikar S.G., Heda B.D. Metal complexes of 5-sulphosalicylic acid and their antimicrobial activity // Indian J. Pharm. Sci.– 1984. – Vol. 46, N6. – P. 209–211.
2. Khadikar P.V., Ali S.M., Pol B., Heda B.D. Effect of metal ions on the antimicrobial activity of 5-sulphosalicylic acid // Acta Microbiol. Hung.– 1986. – Vol. 33, N2. – P. 97–102.
3. Marzotto A., Clemente D.A., Gerola T., Valle G. Synthesis, molecular structure and reactivity of sodium 5-sulfosalicylate dihydrate and sodium[triaqua(5-sulfosalicylato)copper(II)] 2 hemihydrate // Polyhedron.– 2001. – Vol. 20, N9–10. – P. 1079–1087. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00765-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00765-3).
4. Song J.-F., Chen Y., Li Z.-G., Zhou R.-S., Xu X.-Y., Xu J.-Q., Wang T.-G. Syntheses, supramolecular structures and properties of six coordination complexes based on 5-sulfosalicylic acid and bipyridyl-like chelates // Polyhedron.– 2007. – Vol. 26, N15. – P. 4397–4410. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05.037>.
5. Koksharova T., Slyvka Yu., Savchenko O., Mandzii T., Smola S. 5-Sulfosalicylato Cu(II), Zn(II) and Ni(II) coordination compounds with benzohydrazide: Synthesis, structure and luminescent properties // J. Mol. Struct.– 2023. – Vol. 1271. – An 133980. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133980>.
6. Fan S.-R., Zhu L.-G. Structural diversity and fluorescent properties of copper(II) complexes constructed by 5-sulfosalicylate and 2,2'-bipyridine // J. Mol. Struct. – 2007. – Vol. 827. – P. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.05.019>.
7. Sun Y.-Q., Fan L.-L., Gao D.-Z., Wang Q.-L., Du M., Liao D.-Z., Zhang C.-X. Polynuclear complexes of macrocyclic oxamide with 5-sulfosalicylate: syntheses, crystal structures and magnetic properties // Dalton Trans.– 2010. – Vol. 39. – P. 9654–9661. <https://doi.org/10.1039/c0dt00082e>.
8. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. Hexaaquacopper(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate dehydrate // Acta Cryst. Sect. E.– 2003. – Vol. 59. – P. m485–m486. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013084>.
9. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. Hexaaquazinc(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate // Acta Cryst. Sect. E.– 2003. – Vol. 59. – P. m487–m488. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013096>.

10. Zonnevijlle F., Brunisholz G. Preparation and Characterization of Chromium(III) and some other Trivalent Metal-Sulfosalicylate Complexes // *Inorg. Chim. Acta.*— 1985. — Vol. 102. — P. 205–210. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)86760-2](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)86760-2).
11. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. Hexaaquamanganese(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate dihydrate // *Acta Cryst. Sect. E.*— 2003. — Vol. 59. — P. m478-m480. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013059>.
12. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. Hexaaquacobalt(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate // *Acta Cryst. Sect. E.*— 2003. — Vol. 59. — P. m481-m482. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013060>.
13. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. Hexaaquanickel(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate // *Acta Cryst. Sect. E.*— 2003. — Vol. 59. — P. m483-m484. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013072>.
14. Wang W.-G., Zhang J., Song L.-J., Ju Z.-F. Ferromagnetic linear trinuclear copper (II) complex bridged by sulfosalicylate ligand // *Inorg. Chem. Comm.*— 2004. — Vol. 7, N7. — P. 858–860. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.05.006>.
15. Gao S., Huo L.-H., Zhao H., Weng Ng S. Bis(2,2'-bipyridine)(3-carboxy-4-hydroxybenzene-sulfonato) copper(II) 3-carboxy-4-hydroxybenzene-sulfonate // *Acta Cryst. Sect. E.*— 2005. — Vol. 61. — P. m290-m292. <https://doi.org/10.1107/S1600536805000590>.
16. Fan S.-R., Zhu L.-G., Xiao H.-P. catena-Poly[[cis-diaqua(2,2'-bipyridine)zinc(II)]-μ-5-sulfonatosalicylate] // *Acta Cryst. Sect. E.*— 2005. — Vol. 61. — P. m804-m806. <https://doi.org/10.1107/S1600536805009645>.
17. Mistri S., Zangrando E., Farnetti E., Manna S. C. 3D supramolecular networks of Mn(II)-5-sulfosalicylate assembled with 4,4'-dipyridyl N,N'-dioxide and 4,4'-dipyridyl: Structure, photoluminescence and DFT calculations // *Polyhedron.*— 2015. — Vol. 89. — P. 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.021>.
18. Fan S.-R., Zhu L.-G. In situ 5-sulfosalicylate decarboxylation or dimethylformamide hydrolysis generating supramolecular assembly architectures // *Inorg. Chim. Acta.*— 2009. — Vol. 362. — P. 2962–2976. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.01.024>.
19. Fan S.-R., Zhu L.-G. Secondary Synthesis of Two Cobalt Complexes by the Use of 5-Sulfosalicylate and 1,10-Phenanthroline and Their Crystal Structures // *Chin. J. Chem.*— 2005. — Vol. 23, N10. — P. 1292–1296. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200591292>.
20. Wu R.-H., Guo M., Yu M.-X., Zhu L.-G. Two Titanium(IV)-Oxo-Clusters: Synthesis, Structures, Characterization and Recycling Catalytic Activity in Oxygenation of Sulfide // *Dalton Trans.*— 2017. — N41. <https://doi.org/10.1039/C7DT02516E>.
21. Paul A., Mistri S., Bertolasi V., Manna S. C. DNA/protein binding and molecular docking studies of two tetranuclear Cu(II) complexes with double-open-cubane core like structure // *Inorg. Chim. Acta.*— 2019. — Vol. 495. — An 119005. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119005>.
22. Fan S.-R., Cai G.-Q., Zhu L.-G., Xiao H.-P. A mixed-valence Cu^{II}/Cu^I anion-cation complex: bis[1-5-sulfosalicylate(3-)]bis[(di-2-pyridylamine)-copper(II)] bis[bis(di-2-pyridylamine)copper(I)] dehydrate // *Acta Cryst. Sect. C.*— 2005. — Vol. 61. — P. m177-m179. <https://doi.org/10.1107/S0108270105004580>.
23. Yang Y., Du P., Ma J.-F., Kan W.-Q., Liu B., Yang J. A Series of Metal-Organic Frameworks Based on Different Salicylic Derivatives and 1,10-(1,4-Butanediyl)bis(imidazole) Ligand: Syntheses, Structures, and Luminescent Properties // *Cryst. Growth Des.*— 2011. — Vol. 11, N12. — P. 5540–5553. <https://doi.org/10.1021/cg201118x>.
24. Koksharova T. V., Slyvka Y. I., Savchenko O. A., Mandzii T. V. Synthesis and structure of coordination compounds of cobalt(II) 5-sulfosalicylate with benzohydrazide // *Вісник Одеського національного університету. Хімія.*— 2023. — Т. 28, № 1(84). — С. 5–14. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277052](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277052).
25. Koksharova T. V., Sergienko V. S., Surazhskaya M. D., Mandzii T. V., Fadeev E. N. Syntheses and Characterization of Coordination Compounds of 3d-Metal 5-Sulfosalicylates with Phenylacethydrazide: Crystal Structure of [Ni(L)₃]HSSal·3H₂O (L is Phenylacethydrazide, and HSSal²⁻ is 5-Sulfosalicylic Acid Anion) // *Russ. J. Coord. Chem.*— 2018. — Vol. 44, N11. — P. 678–687. <https://doi.org/10.1134/S1070328418110040>.
26. Antsyshkina A. S., Sadikov G. G., Koksharova T. V., Sergienko V. S., Kurando S. V. Synthesis and Crystal Structure of a Copper(II) 5-Sulfosalicylate Complex with Thiosemicarbazide // *Russ. J. Inorg. Chem.*— 2012. — Vol. 57, N4. — P. 508–514. <https://doi.org/10.1134/S003602361204002X>.
27. Koksharova T. V., Kurando S. V., Stoyanova I. V. Coordination Compounds of 3d-Metals 5-sulfosalicylates with Thiosemicarbazide // *Russ. J. Gen. Chem.*— 2013. — Vol. 83, N1. — P. 54–57. <https://doi.org/10.1134/S107036321301009X>.
28. Lavrik N. L., Mulloev N. U. A Fluorescence Quenching Study of the Complexation of Salicylic Acid Mono- and Dianions with the Copper(II) Ion in Aqueous Solutions // *High Energy Chem.*— 2010. — Vol. 44, N2. — P. 139–142. <https://doi.org/10.1134/S0018143910020104>.
29. Sun Y.-Q., Fan L.-L., Gao D.-Z., Zhang G.-Y. Synthesis, Structure and Luminescence of Cd₃Cu₂ and Cd₂Ni₄ Heteronuclear Complexes with Macrocyclic Oxamide and 5-Sulfosalicylate // *Z. Anorg. Allg. Chem.*— 2010. — Vol. 636, N5. — P. 846–850. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900360>.

30. Lamshöft M., Storp J., Ivanova B., Spiteller M. Gas-phase CT-stabilized Ag(I) and Zn(II) metal-organic complexes – Experimental versus theoretical study // Polyhedron.– 2011. – Vol. 30, N15. – P. 2564–2573. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.07.003>.
31. Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische Titration. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1965.
32. Sandell E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metal. New York, Interscience Publishers, 1959. – P. 544.
33. Chouaib F., Poitrenaud C. Etude des complexes sulfosalicylate de cuivre(II), nickel(II), cobalt(II) et uranyle(II) a l'aide d'une resine échangeuse de cations // Anal. Chim. Acta.– 1979. – Vol. 108, N1. – P. 333–345. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93073-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93073-9).
34. Wu L., Li F., Yu H., Shen L., Wang M. Facile and rapid determination of oxalic acid by fading spectrophotometry based on Fe(III)-sulfosalicylate as colorimetric chemosensor // Spectrochim. Acta Part A.– 2023. – Vol. 284, N5. – P. 121784. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121784>.
35. Ovchinnikova S.N., Poddubnyi N.P., Maslii A.I. Mutual Influence of Electrode Processes during Electrodeposition of Layered Structures by a Single-Bath Method: Effect of Nickel Deposition and Hydrogen Evolution on the Mass Transfer of Copper in a Sulfosalicylate Electrolyte // Russ. J. Electrochem.– 2003. – Vol. 39, N6. – P. 679–684. <https://doi.org/10.1023/a:1024117714424>.
36. Ostanina T.N., Urtskaya A.A., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Ryabova O.V. Effect of pH on the electrodeposition kinetics of copper from acetate and sulfosalicylate complex solutions // Russ. Chem. Bull., Intern. Ed.– 2014. – Vol. 63, N7. – P. 1498–1503. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0626-3>.
37. Tunca E., Bülbül M., İlkimen H., Canlıdınç R.S., Yenikaya C. Investigation of the effects of the proton transfer salts of 2-aminopyridine derivatives with 5-sulfosalicylic acid and their Cu(II) complexes on cancer-related carbonic anhydrases: CA IX and CA XII // Chem. Pap.– 2020. – Vol. 74. – P. 2365–2374. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01078-5>.

Стаття надійшла до редакції 06.02.2023

Т. В. Кокшарова¹, А. Ю. Ковальов¹, Т. В. Мандзій², Є. М. Фадєєв¹

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 65082, Одеса, Україна

²Бережанський агротехнічний інститут, 47500, Бережани, Тернопільська область, Україна

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 5-СУЛЬФОСАЛІЦИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ

Огляд присвячений методам добування, будові, властивостям та застосуванню координаційних сполук 5-сульфосаліцилатів 3d-металів та змішанолігандних комплексів на їх основі.

5-Сульфосаліцилова кислота виявляє різні види біологічної активності: противиразкову, протигрибкову, протизапальну, протипухлинну та протимікробну. Її металокомплекси з Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) та VO(II) виявляють сильнішу антимікробну активність, ніж вільний ліганд.

Молекула 5-сульфосаліцилової кислоти H₃SSal має три функціональні групи: SO₃H, COOH та OH. Можуть існувати 6 форм 5-сульфосаліцилової кислоти: (1) нейтральна, (2) одноразово депротонована по сульфогрупі -SO₃H; (3) одноразово депротонована по карбоксильній групі -CO₂H, (4) двічі депротонована по сульфо- SO₃H і карбокси -CO₂H групах, (5) рідко двічі депротонована по -SO₃H та -OH групах і (6) тричі (повністю) депротонована. Отже, вона здатна до різних способів координації.

Прості солі 5-сульфосаліцилатів металів можна добути дією 5-сульфосаліцилової кислоти на оксиди, гідроксиди або карбонати металів у воді.

Найчастіше досліджуваними лігандами у комплексах з 5-сульфосаліцилатами були азотовмісні молекули, насамперед біпіридин. Добуто також змішанолігандні комплекси з фенантроліном, шиффовими основами, ди-2-піридиламіном, похідними імідазолу, бензгідразидом, фенілацетгідразидом, тіосемікарбазидом.

5-сульфосаліцилати можуть утворювати структурно різноманітні комплекси з різними координаційними поліедами. У простих 5-сульфосаліцилатах металів аніони не координуються з металами, а діють як протіаніони. 5-сульфосаліцилат-аніон здатний бути анти-монодентатним, бидентатно-хелатним, містковим. Можливе утворення 1D, 2D, 3D структур, що включають ланцюги та у ряді випадків кільцеві структури. Велику роль у цьому відіграють водневі зв'язки за участю аніонів, ко-лігандів та зв'язаної води. Можливий прояв стекінгової взаємодії.

Описано поведінку смуг поглинання в інфрачервоних спектрах при різних способах зв'язування 5-сульфосаліцилат-аніону. Багато комплексів 5-сульфосаліцилатів є люмінесцентними.

5-Сульфосаліцилова кислота та її металеві похідні застосовуються в кількісному аналізі як індикатори, в колориметрії, для маскуванню та розділення йонів металів.

5-Сульфосаліцилати можуть застосовуватися в процесах електроосадження, каталітичних процесах.

Деякі солі і комплекси сульфосаліцилової кислоти мають протиракову активність.

Ключові слова: координаційна сполука, комплекс, 3d-метал, 5-сульфосаліцилат

REFERENCES

1. Khadikar P.V., Joshi S., Kashkhedikar S.G., Heda B.D. *Metal complexes of 5-sulphosalicylic acid and their antimicrobial activity*. Indian J. Pharm. Sci., 1984, vol. 46, no 6, pp. 209–211.
2. Khadikar P.V., Ali S. M., Pol B., Heda B.D. *Effect of metal ions on the antimicrobial activity of 5-sulphosalicylic acid*. Acta Microbiol. Hung., 1986, vol. 33, no 2, pp. 97–102.
3. Marzotto A., Clemente D.A., Gerola T., Valle G. *Synthesis, molecular structure and reactivity of sodium 5-sulfosalicylate dihydrate and sodium[triaqua(5-sulfosalicylato)copper(II)] 2 hemihydrate*. Polyhedron, 2001, vol. 20, no 9–10, pp. 1079–1087. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00765-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00765-3).
4. Song J.-F., Chen Y., Li Z.-G., Zhou R.-S., Xu X.-Y., Xu J.-Q., Wang T.-G. *Syntheses, supramolecular structures and properties of six coordination complexes based on 5-sulfosalicylic acid and bipyridyl-like chelates*. Polyhedron, 2007, vol. 26, no 15, pp. 4397–4410. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05.037>.
5. Koksharova T., Slyvka Yu., Savchenko O., Mandzii T., Smola S. *5-Sulfosalicylato Cu(II), Zn(II) and Ni(II) coordination compounds with benzohydrazide: Synthesis, structure and luminescent properties*. J. Mol. Struct., 2023, vol. 1271, pp. 133980. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133980>.
6. Fan S.-R., Zhu L.-G. *Structural diversity and fluorescent properties of copper(II) complexes constructed by 5-sulfosalicylate and 2,2'-bipyridine*. J. Mol. Struct., 2007, vol. 827, pp. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.05.019>.
7. Sun Y.-Q., Fan L.-L., Gao D.-Z., Wang Q.-L., Du M., Liao D.-Z., Zhang C.-X. *Polynuclear complexes of macrocyclic oxamide with 5-sulfosalicylate: syntheses, crystal structures and magnetic properties*. Dalton Trans., 2010, vol. 39, pp. 9654–9661. <https://doi.org/10.1039/c0dt00082e>.
8. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. *Hexaaquacopper(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate dehydrate*. Acta Cryst. Sect. E, 2003, vol. 59, pp. m485–m486. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013084>.
9. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. *Hexaaquazinc(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate*. Acta Cryst. Sect. E, 2003, vol. 59, pp. m487–m488. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013096>.
10. Zonnevillle F., Brunisholz G. *Preparation and Characterization of Chromium(III) and some other Trivalent Metal-Sulfosalicylato Complexes*. Inorg. Chim. Acta., 1985, vol. 102, pp. 205–210. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)86760-2](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)86760-2).
11. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. *Hexaaquamanganese(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate dehydrate*. Acta Cryst. Sect. E, 2003, vol. 59, pp. m478–m480. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013059>.
12. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. *Hexaaquacobalt(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate*. Acta Cryst. Sect. E., 2003, vol. 59, pp. m481–m482. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013060>.
13. Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F. *Hexaaquanickel(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate*. Acta Cryst. Sect. E, 2003, vol. 59, pp. m483–m484. <https://doi.org/10.1107/S1600536803013072>.

14. Wang W.-G., Zhang J., Song L.-J., Ju Z.-F. *Ferromagnetic linear trinuclear copper (II) complex bridged by sulfosalicylate ligand*. Inorg. Chem. Comm., 2004, vol. 7, no 7, pp. 858–860. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.05.006>.
15. Gao S., Huo L.-H., Zhao H., Weng Ng S. *Bis(2,2'-bipyridine)(3-carboxy-4-hydroxybenzene-sulfonato)copper(II) 3-carboxy-4-hydroxybenzene-sulfonate*. Acta Cryst. Sect. E, 2005, vol. 61, pp. m290–m292. <https://doi.org/10.1107/S1600536805000590>.
16. Fan S.-R., Zhu L.-G., Xiao H.-P. *catena-Poly[[cis-diaqua(2,2'-bipyridine)zinc(II)]-μ-5-sulfonatosalicylate]*. Acta Cryst. Sect. E, 2005, vol. 61, pp. m804–m806. <https://doi.org/10.1107/S1600536805009645>.
17. Mistri S., Zangrando E., Farnetti E., Manna S.C. *3D supramolecular networks of Mn(II)-5-sulfosalicylate assembled with 4,4'-dipyridyl N,N'-dioxide and 4,4'-dipyridyl: Structure, photoluminescence and DFT calculations*. Polyhedron, 2015, vol. 89, pp. 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.021>.
18. Fan S.-R., Zhu L.-G. *In situ 5-sulfosalicylate decarboxylation or dimethylformamide hydrolysis generating supramolecular assembly architectures*. Inorg. Chim. Acta, 2009, vol. 362, pp. 2962–2976. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.01.024>.
19. Fan S.-R., Zhu L.-G. *Secondary Synthesis of Two Cobalt Complexes by the Use of 5-Sulfosalicylate and 1,10-Phenanthroline and Their Crystal Structures* // Chin. J. Chem., 2005, vol. 23, no 10, pp. 1292–1296. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200591292>.
20. Wu R.-H., Guo M., Yu M.-X., Zhu L.-G. *Two Titanium(IV)-Oxo-Clusters: Synthesis, Structures, Characterization and Recycling Catalytic Activity in Oxygenation of Sulfide*. Dalton Trans., 2017, no 41, <https://doi.org/10.1039/C7DT02516E>.
21. Paul A., Mistri S., Bertolasi V., Manna S.C. *DNA/protein binding and molecular docking studies of two tetranuclear Cu(II) complexes with double-open-cubane core like structure*. Inorg. Chim. Acta, 2019, vol. 495, an 119005. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119005>.
22. Fan S.-R., Cai G.-Q., Zhu L.-G., Xiao H.-P. *A mixed-valence Cu^{II}/Cu^I anion-cation complex: bis[l-5-sulfosalicylate(3-)]bis[(di-2-pyridylamine)-copper(II)] bis[bis(di-2-pyridylamine)copper(I)] dehydrate*. Acta Cryst. Sect. C, 2005, vol. 61, pp. m177–m179. <https://doi.org/10.1107/S0108270105004580>.
23. Yang Y., Du P., Ma J.-F., Kan W.-Q., Liu B., Yang J. *A Series of Metal-Organic Frameworks Based on Different Salicylic Derivatives and 1,10-(1,4-Butanediyl)bis(imidazole) Ligand: Syntheses, Structures, and Luminescent Properties*. Cryst. Growth Des., 2011, vol. 11, no 12, pp. 5540–5553. <https://doi.org/10.1021/cg201118x>.
24. Koksharova T.V., Slyvka Y.I., Savchenko O.A., Mandzii T.V. *Synthesis and structure of coordination compounds of cobalt(II) 5-sulfosalicylate with benzohydrazide*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 1(84), pp. 5–14. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277052](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277052).
25. Koksharova T.V., Sergienko V.S., Surazhskaya M.D., Mandzii T.V., Fadeev E.N. *Syntheses and Characterization of Coordination Compounds of 3d-Metal 5-Sulfosalicylates with Phenylacetylhydrazide: Crystal Structure of [Ni(L)₃]HSSal·3H₂O (L is Phenylacetylhydrazide, and HSSal²⁻ is 5-Sulfosalicylic Acid Anion)*. Russ. J. Coord. Chem., 2018, vol. 44, no 11, pp. 678–687. <https://doi.org/10.1134/S1070328418110040>.
26. Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V., Sergienko V.S., Kurando S.V. *Synthesis and Crystal Structure of a Copper(II) 5-Sulfosalicylate Complex with Thiosemicarbazide*. Russ. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 4, pp 508–514. <https://doi.org/10.1134/S003602361204002X>.
27. Koksharova T.V., Kurando S.V., Stoyanova I.V. *Coordination Compounds of 3d-Metals 5-sulfosalicylates with Thiosemicarbazide*. Russ. J. Gen. Chem., 2013, vol. 83, no 1, pp. 54–57. <https://doi.org/10.1134/S107036321301009X>.
28. Lavrik N.L., Mulloev N.U. *A Fluorescence Quenching Study of the Complexation of Salicylic Acid Mono- and Dianions with the Copper(II) Ion in Aqueous Solutions*. High Energy Chem., 2010, vol. 44, no 2, pp. 139–142. <https://doi.org/10.1134/S0018143910020104>.
29. Sun Y.-Q., Fan L.-L., Gao D.-Z., Zhang G.-Y. *Synthesis, Structure and Luminescence of Cd₃Cu₂ and Cd₂Ni₄ Heteronuclear Complexes with Macrocyclic Oxamide and 5-Sulfosalicylic acid*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2010, vol. 636, no 5, pp. 846–850. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900360>.
30. Lamshöft M., Storp J., Ivanova B., Spittler M. *Gas-phase CT-stabilized Ag(I) and Zn(II) metal-organic complexes – Experimental versus theoretical study*. Polyhedron., 2011, vol. 30, no 15, pp. 2564–2573. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.07.003>.
31. Schwarzenbach G., Flaschka H. *Die komplexometrische Titration*. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1965 (in German).
32. Sandell E.B. *Colorimetric Determination of Traces of Metal*. New York, Interscience Publishers, 1959, pp. 544.

33. Chouaib F., Poitrenaud C. *Etude des complexes sulfosalicylate de cuivre(II), nickel(II), cobalt(II) et uranyle(II) a l'aide d'une resine échangeuse de cations*. Anal. Chim. Acta., 1979, vol. 108, no 1, pp. 333–345. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93073-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93073-9). (in French)
34. Wu L., Li F., Yu H., Shen L., Wang M. *Facile and rapid determination of oxalic acid by fading spectrophotometry based on Fe(III)-sulfosalicylate as colorimetric chemosensor*. Spectrochim. Acta Part A., 2023, vol. 284, no 5, pp. 121784. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121784>.
35. Ovchinnikova S.N., Poddubnyi N.P., Maslii A.I. *Mutual Influence of Electrode Processes during Electrodeposition of Layered Structures by a Single-Bath Method: Effect of Nickel Deposition and Hydrogen Evolution on the Mass Transfer of Copper in a Sulfosalicylate Electrolyte*. Russ. J. Electrochem., 2003, vol. 39, no 6, pp. 679–684. <https://doi.org/10.1023/a:1024117714424>.
36. Ostanina T.N., Uritskaya A.A., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Ryabova O.V. *Effect of pH on the electrodeposition kinetics of copper from acetate and sulfosalicylate complex solutions*. Russ. Chem. Bull., Intern. Ed., 2014, vol. 63, no 7, pp. 1498–1503. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0626-3>.
37. Tunca E., Bülbül M., İlkinen H., Canlıdınç R.S., Yenikaya C. *Investigation of the effects of the proton transfer salts of 2-aminopyridine derivatives with 5-sulfosalicylic acid and their Cu(II) complexes on cancer-related carbonic anhydrases: CA IX and CA XII*. Chem. Pap., 2020, vol. 74, pp. 2365–2374. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01078-5>.

УДК 615.32:615.217

Ю. С. Прокопенко, О. О. Нефьодов, Н. Ф. Федько

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
факультет хімії та фармації, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
Email: Yuliya.prok@gmail.com

ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАБРУДНЕНЬ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

У статті проаналізовано доцільність використання методів аналізу для контролю якості лікарської рослинної сировини. Визначено перспективність застосування портативного обладнання для визначення чистоти сировини та домішок важких металів. ДФУ рекомендує використовувати хроматографічні методи аналізу для ідентифікації та попередження фальсифікації лікарської рослинної сировини. У статті запропоновано розглянути перспективи використання методів високоефективної рідинної хроматографії, газової хроматографії, високоефективної тонкошарової хроматографії.

Ключові слова: лікарська рослинна сировина, хроматографічні методи, ідентифікація, контроль якості.

Вступ. Основною метою здійснення контролю якості лікарської рослинної сировини є належна безпека та ефективність фармацевтичної продукції. На сьогоднішній день норми якості для лікарської рослинної сировини регулюються Державною фармакопеею України та нормативною документацією на виробництвах. Не допускається зниження стандартів лікарської рослинної сировини через фальсифікацію або неналежне дотримання умов заготівлі та зберігання, оскільки це несе безпосередній негативний вплив на якість фітотерапевтичних засобів на її основі.

Сучасне здійснення фітохімічного аналізу може бути досить складним через різноманітність хімічного складу рослинної сировини та, відповідно, лікарських засобів рослинного походження, через невелику концентрацію активних речовин на тлі супутніх домішок, а також через потенційну взаємодію сполук при здійсненні аналізу. Кожна з груп біологічно активних речовин має свої унікальні властивості та може відігравати роль у біологічній активності рослинного матеріалу.

Метою статті є огляд наукових літературних першоджерел щодо здійснення первинного контролю якості лікарської рослинної сировини, який полягає у встановленні чистоти та ідентифікації основних груп біологічно активних сполук, для запобігання фальсифікації окремих видів сировини та дотримання стандартизації лікарської рослинної сировини, напівпродуктів та готових фітотерапевтичних засобів на всіх етапах виробництва.

Здійснено електронний аналіз публікацій основних наукометричних баз: ScienceDirect, Google Scholar, Research Gate, NCBI, Willey, Web of Science, EBSCO, Scopus, PubMed. Пошук проводився з використанням наступних термінів та їх комбінацій: «лікарська рослинна сировина», «ідентифікація», «контроль якості»,

«визначення чистоти лікарської рослинної сировини», «фітохімічний аналіз», «лікарські засоби рослинного походження».

Результати дослідження. Сучасний фітохімічний аналіз – це комплексний підхід до вивчення хімічного складу рослин, біологічно активних сполук у їх складі та, відповідно, фармакологічного потенціалу [1, 2].

Успішність контролю якості лікарської рослинної сировини в сучасних умовах передбачає інтегрований підхід, тобто поєднання різних технік та методів, які дозволяють аналізувати не лише основні класи сполук, такі як алкалоїди, флавоноїди, фенольні кислоти, амінокислоти тощо, але й визначати вміст макро- та мікроелементів у рослинних матеріалах [3–5]. При цьому перевага надається тим методам, які дозволяють проводити кількісний аналіз хімічних сполук у рослинних матеріалах, що є важливим для визначення дозування та ефективності рослинних препаратів [6]. Сучасні методи дозволяють розробляти стандартизовані протоколи для аналізу рослинних матеріалів, що є важливим для забезпечення якості, ефективності та безпеки продуктів на основі рослин, а також вивчати вплив різноманітних екологічних факторів, таких як забруднення ґрунту, кліматичні зміни, на хімічний склад та біологічну активність рослин [2, 7, 8].

З точки зору підготовки до аналізу, певні складнощі вносять структура сировини та особливості хімічного складу. Наприклад, слід враховувати особливості підготовки різних рослинних тканин (листя, стебла, коріння, квітки, квіткові бруньки, ягоди, тощо) [8]. Крім того, варіабельність хімічного складу внаслідок дії зовнішніх факторів, низька концентрація активних інгредієнтів, неоднорідність зразків перетворює фітохімічний аналіз на складний та трудомісткий процес [2, 7].

Нижче наведені основні аспекти контролю якості лікарської рослинної сировини та лікарських засобів на її основі.

Визначення забруднень. Перед початком роботи з лікарською рослинною сировиною здійснюється дослідження на наявність важких металів, пестицидів, гербіцидів, мікробіологічних забруднень та інших небажаних речовин, які можуть потрапити в продукт під час виробництва, зберігання або транспортування. В Україні також передбачено здійснення радіологічного контролю сировини [7, 9, 10].

На сьогоднішній день Державна фармакопея України (ДФУ) регламентує визначення важких металів у лікарській рослинній сировині методом атомно-емісійної спектроскопії [11]. Цей чутливий метод дозволяє досягати межі виявлення в діапазоні від ppm до ppb , в залежності від елемента, налаштування приладу або підготовки зразків. Належна підготовка є критично важливим аспектом успішності дослідження. Використовують розчинники високого ступеню чистоти або їх комбінації (концентрований розчин перекису водню, кислоти, основи, з наступним розщепленням кислотами (HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4) [12].

На відміну від методу атомно-емісійної спектроскопії, метод рентген-флуориметрії не потребує підготовки аналітичної проби, дозволяє мінімізувати утворення відходів і може застосовуватись для аналізу свіжої або висушеної лікарської рослинної сировини [13, 14]. У літературних джерелах також описані перспективи застосування методу для стандартизації ділянок вирощування рослинної сировини та здійснення контролю якості фітотерапевтичних засобів [14, 15]. Рентген-флуориметричний аналіз дозволяє визначати елементи у діапазоні від ppm до ppt ,

в залежності від налаштувань приладу, при цьому метод більш чутливий до важких елементів ($Z > 20$), що дозволяє використовувати його для виявлення забруднень зразків. Аналіз одного зразка займає до 10 хвилин [16, 17].

Нами здійснювалась апробація портативного обладнання для рентен-флуориметрії Bruker S1 TITAN800 Portable Xrf Analyzer (Bruker, США) на прикладі зразків надземних частин базилику камфорного сортів Пурпурний (*Ocimum basilicum* L.) та Генуезький (*Ocimum basilicum* Genovese L.) [16]. Кореневе середньоквадратичне відхилення (RMSE) калібрування, межа виявлення (LOD) і межа кількісного визначення (LOQ) в нг/мл наведені у таблиці 1. Коефіцієнт детермінації (R^2) кожного калібрування становив не менше 0,99.

Таблиця 1

Параметри калібрації Bruker S1 TITAN800 Portable Xrf Analyzer
на прикладі зразків Pb, Cd, Cr та Ni

Table 1

Bruker S1 TITAN800 Portable Xrf Analyzer calibration parameters
on the example of Pb, Cd, Cr and Ni samples

Елемент	RMSE	LOQ	LOD	R^2
Pb	0,8	2,0	0,6	0,99
Cd	1,0	1,4	0,4	0,99
Cr	1,2	1,1	0,3	0,99
Ni	0,9	1,0	0,3	0,99

Аналіз хімічного складу лікарської рослинної сировини. Контроль якості лікарської рослинної сировини або лікарських засобів рослинного походження здійснюють за специфічними сполуками. Визначення хімічного складу рослин є необхідним етапом пошукових досліджень, присвячених вибору речовин-маркерів, які відповідають за певний фармакологічний ефект. Також, відповідно до вимог ДФУ, здійснюється аналіз вмісту сильнодіючих біологічно активних сполук, які можуть визначати токсичні властивості [6, 11].

Хроматографічні методи. На сьогоднішній день хроматографічні методи аналізу активно застосовуються для визначення хімічного складу лікарської рослинної сировини та фітотерапевтичних засобів. В залежності від групи сполук, що аналізуються, використовують метод газової хроматографії (GC), часто у поєднанні з мас-спектрометрією (MS), рідинної хроматографії (HPLC), тонкошарової хроматографії (TLC), колонкової хроматографії (CC). Останніми роками поступово набувають популярності і використовуються для аналізу хімічного складу природних фітопрепаратів ультра високоефективна рідинна хроматографія (UPLC) та гелева хроматографія фракціонування (GFC) [18–20].

Перевагами хроматографічних методів є висока роздільна здатність, можливість аналізу летких сполук, очищення та виділення компонентів лікарської рослинної сировини та отримання фракцій рослинних сполук, а також виявлення забруднень та домішок для аналізу безпеки сировини [21, 22].

Одним з точних та чутливих методів аналізу хімічного складу рослин є метод газової хроматографії з мас-детектором. До переваг методу відносять можливість здійснення ідентифікації та кількісного визначення сполук за бібліотеками мас-спектрів, що не потребує застосування референтних речовин. Поєднання хроматографії з мас-спектрометрією дає можливість виявлення навіть міnorних сполук у зразках, отримати унікальний мас-спектр для кожної речовини, що допомагає в ідентифікації конкретних хімічних сполук, визначити концентрацію хімічних сполук у зразках, а також проаналізувати складні рослинних екстрактів або сумішей, які містять багато різних хімічних сполук [20, 23].

На прикладі зразків трави базилику камфорного сортів Пурпурний (*Ocimum basilicum* L.) та Генуезький (*Ocimum basilicum* Genovese L.) здійснено аналіз хімічного складу зразків з використанням хроматографа Agilent Technology 6890N з мас-спектрометричним детектором 5973N та бібліотекою спектрів NIST, а також за допомогою портативного хроматографа Torion T-9 Portable GC/MS (PerkinElmer, США).

На відміну від хроматографа Agilent, застосування портативного хроматографа не потребувало специфічної підготовки проби, оскільки для аналізу використовували подрібнену на порошок сировину. Ідентифікацію здійснювали за характерними піками референтних речовин евгенолу та евкаліптолу [11]. Проте, не зважаючи на швидкість та простоту аналізу, портативні газові хроматографи зазвичай мають обмежений аналітичний діапазон і меншу чутливість порівняно з лабораторними пристроями. Завдяки гнучким налаштуванням параметрів аналізу, інтеграції з різними аналітичними системами та можливостям використання різних режимів аналізу лабораторні хроматографи мають вищу чутливість і точність вимірювань для детального і досконалого аналізу. Межа виявлення (LOD) і межа кількісного визначення (LOQ) в мг/кг на прикладі сполуки евкаліптолу становили 0,010 та 0,020, відповідно. Коефіцієнт детермінації (R^2) калібрування становив не менше 0,999 [16].

На початку 90-х років минулого століття була представлена аналітична техніка, яка поєднує методику рідинної хроматографії з мас-спектрометрією з подвійним мас-аналізом (MS/MS). З того часу метод гідрофільної взаємодії HILIC привертає все більше уваги [24, 25]. На сьогоднішній день це оптимальний метод для аналізу полярних та іонізованих сполук, які занадто сильно утримуються на полярних стаціонарних фазах та/або погано розділяються стандартними хроматографічними методами [25, 26]. Нещодавно різні дослідження показали, що HILIC включає складний багатопараметричний процес, що складається з розподілу або адсорбції за допомогою водневих зв'язків або інших диполь-дипольних взаємодій, а також електростатичних взаємодій зі зв'язаними іонними групами. Різні взаємодії, які сприяють загальному утриманню HILIC, залежать від типу колонки, полярності та іонізації аналітів, а також від складу рухомої фази. Оскільки гідрофільні взаємодії є одним із основних механізмів методу, визначальними параметрами вибору є гідрофільні властивості сполук [25, 27, 28].

Для аналізу сполук рослинного походження режим HILIC передбачає використання декількох видів стаціонарних фаз. Більшість із них є матеріалами на основі кремнезему, які можуть бути без покриття та дериватизовані різними видами функціональних груп [26].

У літературі описано використання ацетонітрилу як полярного апротонного розчинника та найкращий органічний розчинник для розділення рослинних сполук методом HILIC [29]. При збільшенні концентрації ацетонітрилу вода сильніше адсорбується на поверхні полярної нерухомої фази. Як правило, чим більш гідрофільними є аналіти, тим більше рівновага розподілу зміщується в бік шару адсорбованої води на нерухомій фазі, і тим більше аналітів утримується [30–32]. Спирти, такі як метанол, етанол або ізопропанол, використовуються рідше; однак вони можуть використовуватись для аналізу сполук, розділення яких ґрунтується на сильних водневих зв'язках [30, 32].

Нами була апробована методика кількісного визначення амінокислот у зразках лікарської рослинної сировини методом HILIC MS/MS за допомогою системи BEPX (Waters, Milford, США), оснащеної хроматографічною колонкою SeQuant ZICHilic (2.1×150 мм, 3.5 μm) (Merck Millipore, Darmstadt, Німеччина). Враховуючи те, що амінокислоти відносять до сполук з високою полярністю, для їх розділення був обраний хроматографічний режим гідрофільної взаємодії, при якому рухома фаза збагачена органічним розчинником [33]. Ідентифікація амінокислот у рослинних зразках здійснювалась шляхом порівняння часу утримання референтних сполук на MRM (Multiple Reaction Monitoring) хроматограмах.

Серед валідаційних характеристик розробленої методики слід виділити чутливість (нижня межа виявлення 0,03 нг/мл), точність (73–117%), прецизійність (коєфіцієнт варіації 28%). Методика коректна по відношенню до валідаційного параметра «лінійність – калібрувальна модель» [16, 33].

Одним з найбільш поширених методів у фармацевтичному та, зокрема, фітохімічному аналізі є ВЕРХ. За допомогою даного методу здійснюють ідентифікацію та кількісне визначення сполук, валідацію аналітичних методик, тандартизацію лікарської рослинної сировини та фітотерапевтичних засобів, а також одержують референс-речовини [11, 23].

Аналіз лікарської рослинної сировини методом ВЕРХ починається з очищення та відокремлення цільової сполуки від структурно споріднених або супутніх. Таким чином, можна отримати характерний пік для кожної окремої сполуки рослинного походження. Крім того, ключовим аспектом є вибір детектора та встановлення оптимальних параметрів виявлення. Найбільш популярними є УФ-детектори, переважно завдяки їх високій чутливості та здатності сполук рослинного походження поглинати ультрафіолетове випромінювання на різних довжинах хвиль [34, 35]. Наприклад, методом ВЕРХ здійснювали визначення гідроксикоричних кислот та флавоноїдів у сухих екстрактах, одержаних з рослин родини *Betulaceae*, в результаті чого були ідентифіковані неохлорогенова кислота (1), хлорогенова кислота (2), кофейна кислота (3), рутин (4), гіперозид (5) та кверцитрин (6) та розрахований кількісний вміст сполук (рис. 1). Використовуючи отримані експериментальні дані, були розраховані LOD (0,74 нг/мл), LOQ (2,2 нг/мл) та R^2 (0,9988) [16].

Метод ВЕРХ застосовується не тільки для визначення сполук рослинного походження, але й для встановлення антиоксидантного потенціалу сировини або препаратів на рослинній основі. З цією метою нами було обрано метод ВЕРХ з АВТС катіон-радикалом та оцінки потенціалу за показником TEAC. За одержаними негативними площами піків рутину, розмаринової кислоти та хлорогенової кислоти

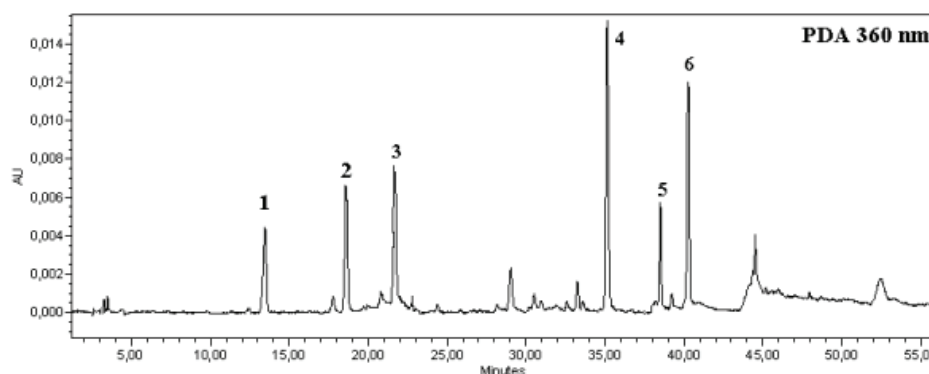


Рис. 1. Хроматограма випробовуваного розчину з сухого екстракту рослин родини *Betulaceae*

Fig. 1. Chromatogram of the test solution from the dry extract of *Betulaceae* family members

було розраховано антиоксидантний потенціал для сухого водного екстракту трави базилику камфорного сорту Пурпурний (*Ocimum basilicum* L.) [16].

Відносне стандартне відхилення (RSD) у%, межа виявлення (LOD) і межа кількісного визначення (LOQ) в мкг/мл наведені у таблиці 2. Коефіцієнт детермінації (R^2) становив не менше 0,99.

Таблиця 2

Параметри калібрації методики визначення антиоксидантних властивостей у сухому екстракті трави базилику камфорного

Table 2

Calibration parameters of the method of antioxidant properties determination in the dry extract of *Ocimum basilicum* herb

Сполука	RSD	LOQ	LOD	R^2
Рутин	0,64	0,16	0,05	0,99
Розмаринова кислота	0,69	0,30	0,10	0,99
Хлорогенова кислота	0,92	0,11	0,04	0,99

Одним з поширених методів ідентифікації біологічно активних сполук у рослинній сировині або фітотерапевтичних засобах є метод високо ефективною тонкошарової хроматографії (ВЕТШХ) [11, 36]. На сьогоднішній день методи тонкошарової хроматографії (ТШХ) та ВЕТШХ залишаються найбільш прийнятними для ідентифікації лікарської рослинної сировини, що пояснюється унікальним хроматографічним профілем кожної рослини або екстракту на її основі [37].

Методи ТШХ/ВЕТШХ традиційно використовуються ДФУ та Європейській фармакопеї для ідентифікації сировини та виявленні домішок методом візуальної оцінки, а також для напівкількісного визначення сполук при порівнянні інтенсивності плями у зоні випробовуваного розчину з плямами у зонах референтних спо-

лук [38, 39]. При цьому інструментальний метод ВЕТШХ має переваги за рахунок можливості кількісного визначення речовин, які флуоресціюють в УФ- або видимому світлі.

Після введення до ДФУ статті «Високоєфективна тонкошарова хроматографія» (2.8.25) набуває актуальності напрям наукових досліджень, присвячених оптимізації описаних раніше методик ТШХ і розробці нових методик ВЕТШХ для ідентифікації лікарської рослинної сировини або рослинних засобів. Крім того, актуальним напрямком є розробка методик кількісного визначення сполук методом ВЕТШХ [11].

ВИСНОВКИ

1. З урахуванням проблеми належного контролю якості лікарської рослинної сировини та фітотерапевтичних засобів, актуальність пошуку сучасних методів та розробки методик ідентифікації сировини не викликає сумнівів.

2. Проаналізовано перспективи застосування методів рентген-флуориметрії для здійснення вхідного контролю сировини на вміст важких елементів.

3. Перевагами застосування хроматографічних методів (ВЕТШХ, ВЕРХ, ГХ МС) є підвищення специфічності аналізу, автоматизація процесу, аналіз та систематизація результатів за допомогою програмного забезпечення, об'єктивна оцінка, можливість паралельної ідентифікації серії зразків сировини, оптимізація часових та економічних витрат.

4. Розробка та впровадження сучасних методів аналізу лікарської рослинної сировини до монографій ДФУ буде сприяти попередженню фальсифікації сировини та лікарських засобів на її основі, покращенню якості фармацевтичних розробок, «скрізної» стандартизації лікарської рослинної сировини, напівпродуктів та готових лікарських засобів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wei X.C., Cao B., Luo C.H. Recent advances of novel technologies for quality consistency assessment of natural herbal medicines and preparations // *Chin. Med.*– 2020. – N1. – P. 15–56. <https://doi.org/10.1186/s13020-020-00335-9>
2. Liu C., Zuo Z., Xu F., Wang Y. Authentication of Herbal Medicines Based on Modern Analytical Technology Combined with Chemometrics Approach: A Review // *Crit. Rev. Anal. Chem.*– 2022. – N53. – P. 1393–1418. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.2023460>
3. Balekundri A., Mannur V. Quality control of the traditional herbs and herbal products: a review // *Future J. Pharm. Sci.*– 2020. – N6. – P. 67–70. <https://doi.org/10.1186/s43094-020-00091-5>
4. Rutkowska E., Lozowicka B., Kaczynski P. Modification of multiresidue QuEChERS protocol to minimize matrix effect and improve recoveries for determination of pesticide residues in dried herbs followed by GC–MS/MS // *Food Anal. Methods.*– 2018. – N11. – P. 709–724
5. Marchetti L., Pellati F., Graziosi R., Brighenti V., Pinetti D., Bertelli D. Identification and determination of bioactive phenylpropanoid glycosides of *Aloysia polystachya* (Griseb. et Moldenke) by HPLC–MS // *J. Pharm. Biomed. Anal.*– 2019. – N166. – P. 364–370.
6. Govindarajan R., Tejas V., Pushpangadan P. High-performance liquid chromatography (HPLC) as a tool for standardization of complex herbal drugs // *J. AOAC Int.*– 2019. – N102. – P. 986–992.
7. Pei W., Huang Y., Qu Y., Cui X., Zhou L. A strategy for quality evaluation of complex herbal preparations based on multi-color scale and efficacy-oriented high-performance thin-layer chromatography characteristic fingerprint combined with chemometric method: Sanwujiào Pills as an example // *Heliyon.*– 2023. – N8. – An e22098. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22098>

8. *Muyumba N. W., Mutombo S. C., Sheridan H., Nachtergaeel A., Duez P.* Quality control of herbal drugs and preparations: The methods of analysis, their relevance and applications // *Talanta Open.*– 2021. – N4. – An 100070. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100070>
9. *Umamaheshwari D., Muthuraja R., Kumar M., Venkateswarlu B.S.* Standardization of Herbal Drugs – A Overview // *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*– 2021. – Vol. 68, N1. – P. 213–219. <https://doi.org/10.47583/ijpsrr.2021.v68i01.033>
10. *Sumbul S., Ahmad M., Asif M., Akhtar M., Saud I.* Physicochemical and phytochemical standardization of berries of *Myrtus communis* Linn. // *J. Pharm. Bioallied Sci.*– 2012. – Vol. 4, N4. – P. 322–326. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.103266>
11. Державна фармакопея України. 2-е вид. Доп. 2. – Харків: ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2018. Т. 3.– 336 с.
12. *Byers H.L., McHenry L.J., Grundl T.J.* XRF techniques to quantify heavy metals in vegetables at low detection limits // *Food Chem.*– 2018. – N1. – An 100001. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100001>
13. *Joubert E., Manley M., Botha M.* Use of NIRS for quantification of mangiferin and hesperidin contents of dried green honeybush (*Cyclopia genistoides*) plant material // *J. Agric. Food Chem.*– 2006. – N54. – P. 5279–5283.
14. *Salma I., Aslam M.* Trace elemental fingerprinting of selected herbs used in Ayurveda using XRF and ICPMS // *J. Pharm. Phytochem.*– 2019. – N8. – P. 3429–3433.
15. *Wongsa P., Phatikulrungsun P., Prathumthong S.* FT-IR characteristics, phenolic profiles and inhibitory potential against digestive enzymes of 25 herbal infusions // *Sci. Reports.*– 2022. – N12. – An 6631. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10669-z>
16. Прокопенко Ю. С. Експериментально-теоретичне обґрунтування оптимізації пошуку рослинних проти-судомних засобів // Автореф. дис. ... докт. фарм. наук. – Харків, 2019.– 40 с.
17. *Jing Z., Shuai C., Guoxiang S.* Spectral and chromatographic overall analysis: An insight into chemical equivalence assessment of traditional Chinese medicine // *J. Chromatogr. A.*– 2022. – N1610. – P. 460–556. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460556>
18. *Bijauliya R.K., Alok S., Chanchal D.K., Kumar M.* A comprehensive review on standardization of herbal drugs // *Int. J. Pharm. Sci. Res.*– 2017. – N6. – P. 3663–3677. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8\(9\).3663-77](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8(9).3663-77)
19. *Bharti S., Dinesh K.* Chromatography and hyphenated techniques in quality-based standardization of medicinal plants: Current scenario and future perspectives // *South Afr. J. Bot.*– 2023. – Vol. 157. – P. 467–483. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.04.005>
20. *Kang S., Won J., Han J., Kim J., Kim K., Jeong H., Sung S.* Chromatographic Method for Monitoring of Pesticide Residues and Risk Assessment for Herbal Decoctions Used in Traditional Korean Medicine Clinics // *Mol.*– 2023. – Vol. 28, N8. – An 3343. <https://doi.org/10.3390/molecules28083343>
21. *Steinhoff B.* Quality of herbal medicinal products: State of the art of purity assessment // *Phytomed.*– 2019. – Vol. 60. – An 153003. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2019.153003>
22. *Nazim M.D., Aslam M., Khatoon R., Asif M., Chaudhary S.S.* Physico-chemical standardization of *Hansraj (Adiantum capillus-Veneris)* // *J. Drug Delivery Ther.*– 2018. – Vol. 8, N6-s. – P. 195–203. <https://doi.org/10.22270/jddt.v8i6-s.2229>
23. *Milind G., Mohit H.* A Review on Chromatographic Techniques in Standardization of Herbal Products // *Int. J. Res. Pub. Rev.*– 2023. – Vol. 4, N6. – P. 2430–2444.
24. *Erkmen C., Gebrehiwot W., Uslu B.* Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC): Latest Applications in the Pharmaceutical Researches // *Curr. Pharm. Anal.*– 2020. – Vol. 17, N3. – P. 316–345. <https://doi.org/10.2174/1573412916666200402101501>
25. *Crha T., Odedina G.F., Pazourek J.* HILIC Separation Methods on Poly-Hydroxyl Stationary Phases for Determination of Common Saccharides with Evaporative Light-Scattering Detector and Rapid Determination of Isomaltulose in Protein-Rich Food Supplements // *Sep.*– 2024. – Vol. 11, N2. – An 45. <https://doi.org/10.3390/separations11020045>
26. *Pazourek J.* Monitoring of mutarotation of monosaccharides by hydrophilic interaction chromatography // *J. Sep. Sci.*– 2010. – Vol. 33, N6–7. –P. 974–981. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900880>
27. *Zhao H. Q., Wang L., Yu Y.* Comparison of *Lycium barbarum* fruits polysaccharide from different regions of China by acidic hydrolysate fingerprinting-based HILIC-ELSD-ESI-TOF-MS combined with chemometrics analysis // *Phytochem. Anal.*– 2023. – Vol. 34, N2. – P. 186–197. <https://doi.org/10.1002/pca.3192>

28. Chen Y., Montero L., Luo J. Application of the new at-column dilution (ACD) modulator for the two-dimensional RP×HILIC analysis of *Buddleja davidii* // *Anal. Bioanal. Chem.*– 2020. – Vol. 412. – P. 1483–1495. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02392-3>
29. Bashaer A., Ameen W., Raad R. Knowledge of The HILIC Retention Behaviors of Two Quinolone Antibiotics on Sulfobetaine-Type Zwitterionic Stationary Phases // *Int. J. Drug Delivery Technol.*– 2022. – Vol. 13, N1. – P. 371–375. <https://doi.org/10.25258/ijddt.13.1.60>
30. Abbas M. A., Rasheed A.S. Retention characteristic of ranitidine hydrochloride on new polymer-based in zwitterion chromatography-hydrophilic interaction chromatography stationary phases // *J. Chem. Soc. Pakistan.*– 2018. – Vol. 40, N1. – P. 89–94.
31. Sun W. Y., Lu Q. W., Gao H., Tong L., Li D. X., Zhou Z. Q., Jiang Z. J., Sun H., Bi S. Simultaneous determination of hydrophilic and lipophilic constituents in herbal medicines using directly-coupled reversed-phase and hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Sci. Rep.*– 2017. – N7. – P. 7061–7064. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07087-x>
32. Jingxiang P. Spectral Analysis of Chinese Medicinal Herbs Based on Delayed Luminescence // *Evidence-Based Complementary Alternative Med.*– 2016. – N2. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/8469024>
33. Prokopenko Y., Jakštas V., Žvikas V., Georgiyants V., Ivanauskas L. Hilic MS/MS determination of amino acids in herbs of *Fumaria schleicheri* L., *Ocimum basilicum* L., and leaves of *Corylus avellana* L // *Natural Prod. Resh.*– 2019. – Vol. 33. – N13. – P. 1961–1963. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1477145>
34. Pitigoi D. An Overview of High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) // *J. Formulation Sci. Bioavailability.*– 2022. – N6. – P. 117–119
35. Sima I. A., Andrasi M., Sarbu C. Chemometric assessment of chromatographic methods for herbal medicines authentication and fingerprinting // *J. Chromatogr. Sci.*– 2018. – N56. – P. 49–55. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmx080>
36. Frommenwiler D. A., Booker A., Vila R. Comprehensive HPTLC fingerprinting as a tool for a simplified analysis of purity of ginkgo products // *J. Ethnopharmacol.*– 2019. – Vol. 243, N25. – An 112084. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.112084>
37. Frommenwiler D. A., Trefzer D., Schmid M. Comprehensive HPTLC fingerprinting: A novel economic approach to evaluating the quality of *Ganoderma lucidum* fruiting body // *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.*– 2020. – N43. – P. 414–423. <https://doi.org/10.1080/10826076.2020.1725560>
38. USP Dietary Supplements Compendium.– 2019. URL: <https://www.usp.org/products/dietarysupplements-compendium>
39. Leong F., Hua X., Wang M. Quality standard of traditional Chinese medicines: comparison between European Pharmacopoeia and Chinese Pharmacopoeia and recent advances // *Chin. Med.*– 2020. – N15. – P. 76. <https://doi.org/10.1186/s13020-020-00357-3>

Стаття надійшла до редакції 29.05.2024

Yu. S. Prokopenko, O. O. Nefodov, N. F. Fedko

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Chemistry and Pharmacy,
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; email: Yuliya.prok@gmail.com

APPLICATION OF MODERN METHODS OF ANALYSIS FOR DETERMINATION OF POLLUTION AND IDENTIFICATION OF PLANT RAW MATERIALS

Quality control of herbal preparations is an important component to ensure the effectiveness and safety of their use. Phytochemical medicines are made from medicinal plant materials that may contain unwanted chemical compounds, so careful quality control must be performed to ensure their safety and efficacy.

The success of quality control of herbal materials requires an integrated approach, i.e. a combination of various techniques and methods that allow analyzing the main classes of compounds. Various methods of analysis are used to overcome these difficulties. Today, the

main chemical methods for determining the quality of medicinal products are chromatographic, in particular gas chromatography (GC), often combined with mass spectrometry (MS), liquid chromatography (HPLC), thin-layer chromatography (TLC), column chromatography (CC). Besides, HILIC is the optimal method for the analysis of polar and ionized compounds that are too strongly retained on polar stationary phases and/or poorly separated by standard chromatographic methods.

TLC/HPTLC methods are traditionally used by the SPhU and the European Pharmacopoeia for identification of herbs and detection of impurities by visual assessment, as well as for semi-quantitative determination of compounds when comparing the intensity of the spot in the zone of the tested solution with spots in the zones of reference compounds. The mentioned methods have still remained the most acceptable for the identification of herbs, which is explained by the unique chromatographic profile of each plant or extract based on it. At the same time, the instrumental method of HPLC has advantages due to the possibility of quantitative determination of substances that fluoresce in UV or visible light.

Nowadays, the direction of scientific research devoted to the optimization of the previously described analytical methods and the development of new ones for the identification of both herbs and herbal materials, as well as herbal remedies, becomes relevant. In addition, the development of methods for the quantitative determination of herbal compounds is a relevant scientific and practical direction.

Key words: quality control, phytochemical analysis, herbal material

REFERENCES

1. Wei X.C., Cao B., Luo C.H. *Recent advances of novel technologies for quality consistency assessment of natural herbal medicines and preparations*. Chinese Medicine, 2020, no 1, pp. 15–56. <https://doi.org/10.1186/s13020-020-00335-9>
2. Liu C., Zuo Z., Xu F., Wang Y. *Authentication of Herbal Medicines Based on Modern Analytical Technology Combined with Chemometrics Approach: A Review*. Crit. Rev. Anal. Chem. 2022, no 53, pp. 1393–1418. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.2023460>
3. Balekundri A., Mannur V. *Quality control of the traditional herbs and herbal products: a review*. Future J. Pharm. Sci.– 2020. – N6. – P. 67–70. <https://doi.org/10.1186/s43094-020-00091-5>
4. Rutkowska E., Lozowicka B., Kaczynski P. *Modification of multiresidue QuEChERS protocol to minimize matrix effect and improve recoveries for determination of pesticide residues in dried herbs followed by GC–MS/MS*. Food Anal. Methods, 2018, no 11, pp. 709–724.
5. Marchetti L., Pellati F., Graziosi R., Brighenti V., Pinetti D., Bertelli D. *Identification and determination of bioactive phenylpropanoid glycosides of Aloysia polystachya (Griseb. et Moldenke) by HPLC–MS*. J. Pharm. Biomed. Anal., 2019, no 166, pp. 364–370.
6. Govindarajan R., Tejas V., Pushpangadan P. *High-performance liquid chromatography (HPLC) as a tool for standardization of complex herbal drugs*. The J. AOAC Int., 2019, no 102, pp. 986–992.
7. Pei W., Huang Y., Qu Y., Cui X., Zhou L. *A strategy for quality evaluation of complex herbal preparations based on multi-color scale and efficacy-oriented high-performance thin-layer chromatography characteristic fingerprint combined with chemometric method: Sanwujiao Pills as an example*. Heliyon, 2023, no 8, an e22098. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22098>
8. Muyumba N. W., Mutombo S.C., Sheridan H., Nachtergaeel A., Duez P. *Quality control of herbal drugs and preparations: The methods of analysis, their relevance and applications*. Talanta Open, 2021, no 4, an 100070. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100070>
9. Umamaheshwari D., Muthuraja R., Kumar M., Venkateswarlu B.S. *Standardization of Herbal Drugs – An Overview*. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res., 2021, vol. 68, no 1, pp. 213–219. <https://doi.org/10.47583/ijpsrr.2021.v68i01.033>
10. Sumbul S., Ahmad M., Asif M., Akhtar M., Saud I. *Physicochemical and phytochemical standardization of berries of Myrtus communis Linn*. J. Pharm. Bioallied Sci., 2012, vol. 4, no 4, pp. 322–326. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.103266>

11. Derzhavna farmakopeia Ukrainy 2.0. v 3 t. – Kharkiv: DP «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv», 2015, vol. 3, 336 p. (in Ukrainian)
12. Byers H.L., McHenry L.J., Grundl T.J. *XRF techniques to quantify heavy metals in vegetables at low detection limits*. Food Chem., 2018, no 1, an 100001. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100001>
13. Joubert E., Manley M., Botha M. *Use of NIRS for quantification of mangiferin and hesperidin contents of dried green honeybush (Cyclopia genistoides) plant material*. J. Agric. Food Chem., 2006, no 54, pp. 5279–5283.
14. Salma I., Aslam M. *Trace elemental fingerprinting of selected herbs used in Ayurveda using XRF and ICPMS*. J. Pharm. Phytochem., 2019, no 8, pp. 3429–3433.
15. Wongs P., Phatikulrungsun P., Prathumthong S. *FT-IR characteristics, phenolic profiles and inhibitory potential against digestive enzymes of 25 herbal infusions*. Scientific Reports, 2022, no 12, an 6631. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10669-z>
16. Prokopenko Yu.S. *Eksperimentalno-teoretychne obgruntuvannia optymizatsii poshuku roslynnykh protysudomnykh zasobiv [Experimental and theoretical substantiation of optimization of the search for herbal anticonvulsants]*. Summary. Thesis ...Doct. of pharm. sci., Kharkiv, 2019, 40 p. (in Ukrainian)
17. Jing Z., Shuai C., Guoxiang S. *Spectral and chromatographic overall analysis: An insight into chemical equivalence assessment of traditional Chinese medicine*. J. Chromatogr. A, 2022, no 1610, pp. 460–556. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460556>
18. Bijauliya R.K., Alok S., Chanchal D.K., Kumar M. *A comprehensive review on standardization of herbal drugs*. Int. J. Pharm. Sci. Res., 2017, no 6, pp. 3663–3677. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8\(9\).3663-77](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8(9).3663-77)
19. Bharti S., Dinesh K. *Chromatography and hyphenated techniques in quality-based standardization of medicinal plants: Current scenario and future perspectives*. South Afr. J. Bot., 2023, no 157, pp. 467–483. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.04.005>
20. Kang S., Won J., Han J., Kim J., Kim K., Jeong H., Sung S. *Chromatographic Method for Monitoring of Pesticide Residues and Risk Assessment for Herbal Decoctions Used in Traditional Korean Medicine Clinics*. Mol., 2023, vol. 28, no 8, an 3343. <https://doi.org/10.3390/molecules28083343>
21. Steinhoff B. *Quality of herbal medicinal products: State of the art of purity assessment*. Phytomed., 2019, vol. 60, an 153003. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2019.153003>
22. Nazim M. D., Aslam M., Khatoon R., Asif M., Chaudhary S.S. *Physico-chemical standardization of Hansraj (Adiantum capillus-Veneris)*. J. Drug Delivery Ther., 2018, no 8, pp.195–203. <https://doi.org/10.22270/jddt.v8i6-s.2229>
23. Milind G., Mohit H. *A Review on Chromatographic Techniques in Standardization of Herbal Products*. Int. J. Res. Pub. Rev., 2023, vol. 4, no 6, pp. 2430–2444.
24. Erkmen C., Gebrehiwot W., Uslu B. *Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC): Latest Applications in the Pharmaceutical Researches*. Curr. Pharm. Anal., 2020, no 16, pp. 316–345. <https://doi.org/10.2174/1573412916666200402101501>
25. Crha T., Odedina G.F., Pazourek J. *HILIC Separation Methods on Poly-Hydroxyl Stationary Phases for Determination of Common Saccharides with Evaporative Light-Scattering Detector and Rapid Determination of Isomaltulose in Protein-Rich Food Supplements*. Sep., 2024, vol. 11, no 2, an 45. <https://doi.org/10.3390/separations11020045>
26. Pazourek J. *Monitoring of mutarotation of monosaccharides by hydrophilic interaction chromatography*. J. Sep. Sci., 2010, vol. 33, no 6–7, pp. 974–981. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900880>
27. Zhao H.Q., Wang L., Yu Y. *Comparison of Lycium barbarum fruits polysaccharide from different regions of China by acidic hydrolysate fingerprinting-based HILIC-ELSD-ESI-TOF-MS combined with chemometrics analysis*. Phytochem. Anal., 2023, vol. 34, no 2, pp. 186–197. <https://doi.org/10.1002/pca.3192>
28. Chen Y., Montero L., Luo J. *Application of the new at-column dilution (ACD) modulator for the two-dimensional RP×HILIC analysis of Buddleja davidii*. Anal. Bioanal. Chem., 2020, vol. 412, pp. 1483–1495. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02392-3>
29. Bashaer A., Ameen W., Raad R. *Knowledge of The HILIC Retention Behaviors of Two Quinolone Antibiotics on Sulfobetaine-Type Zwitterionic Stationary Phases*. Int. J. Drug Delivery Technol., 2022, vol. 13, no 1, pp. 371–375. <https://doi.org/10.25258/ijddt.13.1.60>
30. Abbas M. A., Rasheed A.S. *Retention characteristic of ranitidine hydrochloride on new polymer-based in zwitterion chromatography-hydrophilic interaction chromatography stationary phases*. J. Chem. Soc. Pakistan., 2018, vol. 40, no 1, pp. 89–94.

31. Sun W. Y., Lu Q. W., Gao H., Tong L., Li D. X., Zhou Z. Q., Jiang Z. J., Sun H., Bi S. *Simultaneous determination of hydrophilic and lipophilic constituents in herbal medicines using directly-coupled reversed-phase and hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Sci. Rep., 2017, no 7, pp. 7061–7064. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07087-x>
32. Jingxiang P. *Spectral Analysis of Chinese Medicinal Herbs Based on Delayed Luminescence*. Evidence-Based Complementary Alternative Med., 2016, no 2, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/8469024>
33. Prokopenko Y., Jakštas V., Žvikas V., Georgiyants V., Ivanauskas L. *Hilic MS/MS determination of amino acids in herbs of *Fumaria schleicheri* L., *Ocimum basilicum* L., and leaves of *Corylus avellana* L.* Natural Prod. Res., 2019, vol. 33, no 13, pp. 1961–1963. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1477145>
34. Pitigoi D. *An Overview of High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)*. J. Formulation Sci. Bioavailability, 2022, no 6, pp. 117–119.
35. Sima I. A., Andrași M., Sarbu C. *Chemometric assessment of chromatographic methods for herbal medicines authentication and fingerprinting*. Journal of Chromatography Science, 2018, no 56, pp. 49–55. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmx080>
36. Frommenwiler D. A., Booker A., Vila R. *Comprehensive HPTLC fingerprinting as a tool for a simplified analysis of purity of ginkgo products*. J. Ethnopharmacol., 2019, vol. 243, no 25, an 112084. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.112084>
37. Frommenwiler D. A., Trefzer D., Schmid M. *Comprehensive HPTLC fingerprinting: A novel economic approach to evaluating the quality of *Ganoderma lucidum* fruiting body*. J. Liquid Chromatogr. Related Technol., 2020, no 43, pp. 414–423. <https://doi.org/10.1080/10826076.2020.1725560>
38. USP Dietary Supplements Compendium, 2019, URL: <https://www.usp.org/products/dietarysupplements-compendium>
39. Leong F., Hua X., Wang M. *Quality standard of traditional Chinese medicines: comparison between European Pharmacopoeia and Chinese Pharmacopoeia and recent advances*. Chin. Med, 2020, no 15, p. 76. <https://doi.org/10.1186/s13020-020-00357-3>

УДК 546.282 / 546.289:535.35

В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, А. В. Бабенко^{1,2}, П. Г. Дога¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна, тел. (094)-863–70–34,²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026, Україна,
vfzinchenko@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ ZnO ТА SiO МЕТОДОМ ІЧ СПЕКТРОСКОПІЇ

Досліджено взаємодію оксиду Цинку з монооксидом Силіцію в інертному середовищі (очищений аргон) та на повітрі методом ІЧ спектроскопії пропускання при температурі 1273 К. Термодинамічні розрахунки підтверджують можливість взаємодії ZnO із SiO при тій же температурі з утворенням ортосилікату Цинку за умов інертного середовища (аргон) та метасилікату Цинку за умов повітря. В результаті взаємодії спектри пропускання компонентів зазнають суттєвих змін: з'являється смуга валентних коливань Si–O у діапазоні 900–1100 см⁻¹, а смуга валентних коливань Zn–O у діапазоні 350–500 см⁻¹ деформується, особливо, після прожарювання на повітрі. Це пояснюється різницею у структурі продуктів реакцій у аргоні та на повітрі. Одним з можливих продуктів реакцій в аргоні є наночастки елементного кремнію у матриці ортосилікату Цинку, Zn₂SiO₄, що непрямым чином підтверджується наявністю осциляцій на значних ділянках ІЧ спектру зразка. Прожарювання на повітрі призводить до їх зникнення під дією кисню. При цьому інтегральна інтенсивність смуг, що відповідає валентним коливанням зв'язків Si–O, суттєво зростає у співвідношенні до 22:14. Обговорюється можливість практичного застосування одержаних наноструктур.

Ключові слова: оксид Цинку, монооксид Силіцію, твердофазна взаємодія, ІЧ спектроскопія пропускання.

ВСТУП

Монооксид Силіцію [1], або Силіцій (II) оксид – сполука з емпіричною формулою SiO – існує у газуватому (молекулярному) вигляді, а також у твердому стані після гартування. Широко поширений у Всесвіті, утворюється шляхом взаємодії SiO₂ з вуглецем або елементним Силіцієм за схемами:



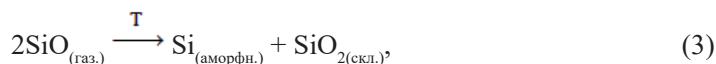
У газуватому стані існує у вигляді молекул (SiO)_n, де n = 1, 2, 3. При конденсації на холодній поверхні утворюється смолоподібна (аморфна) речовина темно-коричневого (майже чорного) кольору. Структуру твердого SiO досі не з'ясовано. За одними даними, твердий монооксид Силіцію складається з доменів (ділянок) Si та SiO₂. За іншими даними він має алмазоподібну структуру силіцію, у якій части-

ну позицій атомів Si заміщено на атоми Оксигену. При повільному нагріванні від 400 до 900 °С аморфний монооксид Силіцію диспропорціонує на нано- й мікрокристали елементного силіцію, вкриті оболонкою з SiO₂. Цей спосіб застосовують для одержання квантових точок для подальшого застосування у світловипромінюючих діодах (Light Emitting Diodes, LED), а також у літєвих хімічних та гібридних джерелах струму.

Слід навести деякі фізичні властивості монооксиду Силіцію у конденсованому стані. Його густина становить 2.13 г/см³, T_{пл.} = 1702 °С, T_{кип.} = 1880 °С, практично нерозчинний у воді чи у інших розчинниках. Здатний до електризації при терті, через що технологія нанесення покриття з SiO спряжена із необхідністю застосування випарників особливої форми через можливе розприскування матеріалу.

Монооксид Силіцію застосовується у напівпровідниковій техніці, електроніці та інфрачервоній оптиці [2–7]. Отже, важливими є оптичні властивості сполуки, хоча відповідні дані є вельми суперечливими [8–11]. Так, для ширини області прозорості наводяться величини 0.5 (0.8) ÷ 7.5 (8.0) мкм, для показника заломлення – значення 1.9; 1.98; 2.15. Це пов'язано зі значним впливом стехіометрії сполуки за Оксигеном на її фізико-хімічні параметри.

Тому показник заломлення покриттів з SiO (1.49–1.9) суттєво залежить від парціального тиску кисню у вакуумній камері, а також швидкості випаровування й конденсації на підкладці [8–10]. У літературі є досить суперечливі відомості про властивості монооксиду Силіцію. Так, автори [12] повідомляють (швидше за все, помилково) про те, що SiO – це безбарвна речовина кубічної структури з температурою плавлення понад 1700 °С. У той же час у книзі [11] стверджується, що монооксид Силіцію має коричнево-чорне забарвлення й розкладається при 400–700 °С, тобто задовго до температури плавлення. Це пов'язане з тим, що SiO є термодинамічно стабільною сполукою тільки в газуватому стані, у той час як у конденсованому стані він є нестійким. При досить повільному охолодженні, ймовірно, монооксид Силіцію зазнає диспропорціонування за схемою [12]:



де: аморфн., скл. – аморфна й склоподібні компоненти.

На наявність Si (аморфн.) у речовині вказує темно-коричневе забарвлення продукту, а також рентгеноаморфний характер конденсату. Автор [13] також повідомляє про те, що SiO є порошком коричневого кольору, який сублимується при 1200 °С, а на повітрі за звичайних умов повільно окиснюється. Очевидно, мова йде про речовину, отриману при конденсації пари SiO з різною швидкістю (що пройшла швидке загартування й повільне охолодження, відповідно). Область прозорості в ІЧ діапазоні покриття із цього матеріалу обмежена валентними коливаннями зв'язків Si–O в області близько 8 мкм [14]. Це не завжди задовольняє вимогам, що висуваються до покриттів, особливо при конструюванні оптики ІЧ технологічних CO₂-лазерів з робочою довжиною хвилі 10.6 мкм. Саме тому пошук аналогічних, але більш «довгохвильових» сполук і композитів на їхній основі є важливою проблемою неорганічної хімії й оптичного матеріалознавства.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як вихідні речовини нами застосовано наступні: оксид Цинку (ZnO) одержували прожарюванням при 1250 °С водного гідроксокарбонату Цинку ($2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) кваліфікації ос.ч., виробництво заводу «Красний хімік», ТУ 6–09–01–375–79; монооксид Силіцію (SiO) кваліфікації х.ч., виробництво заводу РЕАХІМ (м. Донецьк). Термообробку зразків системи ZnO–SiO у молярному співвідношенні (1:1) проводили при 1273 К у реакторі з кварцового скла, який заповнювали очищеним аргоном і вміщували у трубчасту горизонтальну піч RHTC80–450, виробництво Nabertherm, Німеччина в середовищі додатково очищеного аргону (система очищення, виробництво Valco Instruments Co Inc., США) та на повітрі. Нагрівання шихти проводили у розробленому режимі з кінцевою точкою 1273 К з наступним витримуванням за цієї температури протягом 4-х год. Обидва зразки мали темний колір (другий з них – прожарений на повітрі – дещо світліший), очевидно завдяки наявності монооксиду Силіцію.

Зважаючи на здатність реагентів та продуктів реакцій до склування, ідентифікацію зразків проводили методом ІЧ спектроскопії пропускання. Спектри зразків, запресованих у матрицю CsI, кваліфікації ос.ч., виробництво Інституту монокристалів НАН України (м. Харків) за стандартною методикою зі співвідношенням зразок-матриця як 1:20 знімали за допомогою спектрометра із фур'є-перетворенням Frontier, виробництво фірми Perkin-Elmer (США). Діапазон вимірювань лежав у межах хвильових чисел 200–4000 cm^{-1} . Про наявність наночасток у матриці судили за наявністю періодичної осциляції на певних ділянках ІЧ спектрів пропускання [15, 16]. Виміряно також загальні площі під смугами поглинання (інтегральну інтенсивність смуг). Вимірювання проведено за програмою ORIGIN8.1.

Розрахунок термодинамічних функцій речовин (простих – Si, Ge, та сполук) проводили при $T = 1273 \text{ K}$ у першому наближенні за рівняннями:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + C_{p,T}^\circ (T = 298 \text{ K}); \quad (4)$$

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + C_{p,T}^\circ \ln \frac{T}{298}. \quad (5)$$

Значення зміни функцій при реакціях за їхньою участю, тобто $\Delta_r H_T^\circ$ та $\Delta_r S_T^\circ$ розраховували як алгебраїчну суму функцій для окремих речовин. Зміну $\Delta_r G_T^\circ$ знаходили за відомим рівнянням:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - \Delta_r S_T^\circ \cdot T/1000. \quad (6)$$

Відповідні значення функцій, теплоємностей та термодинамічні параметри наведено у довідниках [11, 12, 17]. Результати розрахунків наведені у табл. 1.

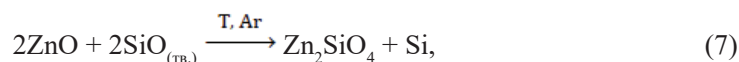
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Можливі реакції монооксиду Силіцію із оксидом Цинку є цікавими у плані утворення нанокompatитів, що складаються із наночасток Si, які можуть бути ви-

користані у літєвих джерелах струму, електронних пристроях типу варисторів, тощо [18].

Розглянемо з точки зору термодинаміки можливість реакції між ZnO та Si O.

Рівняння окисно-відновних реакцій за участю монооксиду Силіцію ($T = 1273 \text{ K}$) мають вигляд:



Виходячи з даних табл. 1, обидві реакції є можливими ($\Delta_r G_T^\circ < 0$). Те ж стосується і рівняння реакції:



Натомість, реакція, що описується схемою:



виявилася термодинамічно неможливою за високих температур, хоча за стандартних умов вона має відбуватися.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики реакцій

Table 1

Thermodynamic characteristics of reactions

Рівняння реакції	298 K			1273 K		
	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж/моль·К	$\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж/моль·К	$\Delta_r H_T^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_T^\circ$, Дж/моль·К	$\Delta_r G_T^\circ$, кДж/моль·К
(7)	-67.52	8.57	-70.08	-53.11	25.66	-85.77
(8)	-1446.72	-284.83	-1361.84	-1494.14	-348.32	-1050.73
(9)	-32.50	2.70	-33.31	-38.89	-4.72	-32.88
(10)	-1.20	4.40	-2.51	-38.36	-40.25	12.89

З позначених раніше термодинамічних позицій [19] оцінено ступінь стабілізації валентного стану Si(IV) у бінарному оксиді, SiO_2 та складному оксиді, ортосилікаті Цинку Zn_2SiO_4 .

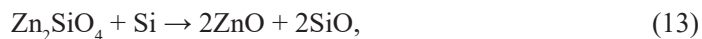
Рівняння реакцій дестабілізації Si(IV) записуються наступним чином:



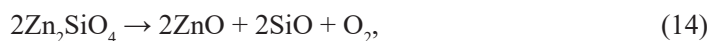
$$\Delta_r H_{298}^\circ = +35.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +17.5 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_f H_{298}^\circ = +828.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +414.0 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_f H_{298}^\circ = +65.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +32.5 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_f H_{298}^\circ = +1006.0 \text{ кДж/моль} / 2 = +503.0 \text{ кДж/моль}.$$

Отже, стабільність валентного стану Si(IV), наскільки можна судити з величини $\Delta_f H_{298}^\circ$, у складному оксиді є очікувано вищою, ніж у SiO₂ (414.0 та 503.0 кДж/моль, відповідно).

Вище нами передбачено можливість взаємодії ZnO у системах із монооксидом Силіцію (SiO). Попередньо знято ІЧ спектри пропускання вихідних компонентів – ZnO та SiO, а також – для порівняння – аморфного SiO₂ (рис. 1, 2).

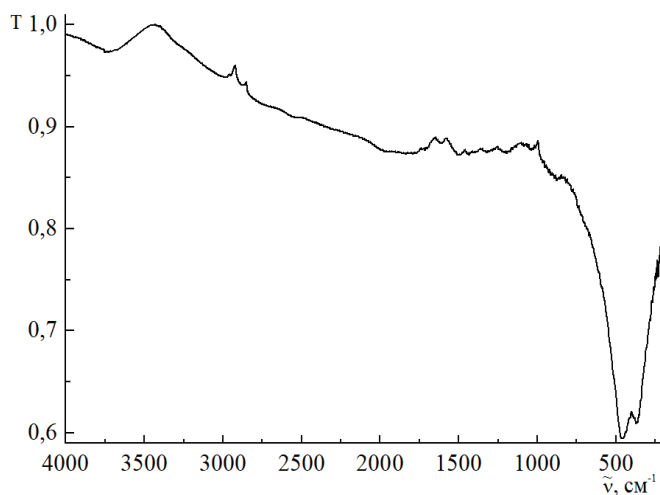


Рис. 1. ІЧ спектр пропускання Zn O.

Fig. 1. IR transmission spectrum of Zn O.

У спектрі пропускання ZnO (рис. 1) найбільш виразною є смуга поглинання, що складається з двох смуг з мінімумами при 367 та 467 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням зв'язків Zn–O. Наявність двох піків корелює із гексагональною структурою ZnO. У випадку SiO (рис. 2, крива 2) має місце наявність 3-х характеристичних смуг поглинання у діапазоні 450–1100 см⁻¹ (табл. 2), з яких остання відповідає валентним, а друга, можливо, – деформаційним коливанням у силікатних тетрадрах.

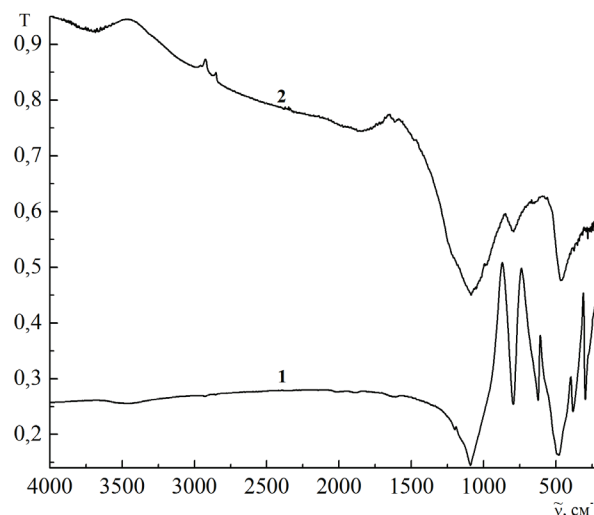


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання аморфного SiO_2 (1) та розтертого порошку SiO (2).

Fig. 2. IR transmission spectra of amorphous SiO_2 (1) and ground SiO powder (2).

ІЧ спектр пропускання аморфного SiO_2 (рис. 2, крива 1), на перший погляд, різко відрізняється від спектру SiO ; проте положення смуг поглинання на обох кривих є практично однаковим, за винятком смуги при 623 cm^{-1} . Це є підтвердженням думки про будову SiO як такої, що складається з аморфних складових SiO_2 та Si .

Таблиця 2

Положення смуг поглинання у ІЧ діапазоні спектру зразків систем ZnO-SiO

Table 2

Positions of absorption bands in the IR range of the spectrum of samples of ZnO-SiO systems

Зразок, співвідношення та умови синтезу	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$
ZnO , 1273 К, повітря	1505 сл. 467 д.с. 367 д.с.
SiO_2	3469 сл. 1200 сл. 1091 д.с. 795 д.с. 623 д.с. 479 д.с. 382 с. 296 с.
SiO	3702 сл. 1836 сл. 1615 сл. 1086 д.с. 985 сл. 794 сер. 467 с. 279 сл. 203 сл.
ZnO-SiO (1:1), 1273 К, Ar	1109 сер. 979 сер. 891 сер. 867 сер. 574 сл. 459 д.с. 375 сер.
ZnO-SiO (1:1), 1273 К, повітря	1105 сер. 979 с. 929 с. 892 с. 868 с. 611 сл. 575 сер. 469 с. 398 сер. 376 сл. 258 сл.

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

ІЧ спектр спеку ZnO–SiO, прожареного у середовищі Ar, наведено на рис. 3. Як випливає з рисунку, відбулися якісні й кількісні зміни порівняно з ІЧ спектрами пропускання вихідних речовин. По-перше, змінюється вигляд смуги поглинання зв'язків Zn–O, а саме, замість роздвоєної смуги виникає єдина смуга, проте з великою кількістю піків. Звичайно, її інтегральна інтенсивність суттєво зменшується. Натомість виникає доволі виразна смуга поглинання у діапазоні 867–1100 cm^{-1} (табл. 2). Її виникнення пов'язано з валентними коливаннями зв'язків Si–O у силікатних аніонах за рахунок можливої взаємодії за схемою (7).

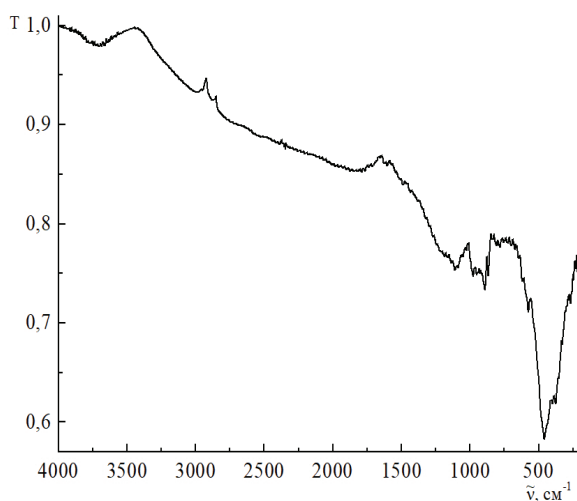


Рис. 3. ІЧ спектр пропускання системи ZnO–SiO (1273 K, Ar)

Fig. 3. IR transmission spectrum of the ZnO–SiO system (1273 K, Ar)

Очевидно, утворюваний за зазначеною реакцією силіцій перебуває у вигляді ультрамікродисперсних (нанодисперсних) часток. Непрямим підтвердженням цього може слугувати наявність осциляцій на ІЧ спектрі зразка, особливо у діапазоні 200–2500 cm^{-1} [12, 13].

Однозначним критерієм вірності схеми взаємодії (7) може виступати вміст силіційвмісних сполук й, отже, інтенсивність відповідних піків при обробці суміші ZnO з SiO в окиснювальній атмосфері, тобто на повітрі. У цьому випадку безальтернативною є схема взаємодії (8).

Оскільки кількість зв'язків Si–O за схемою (8) зростає порівняно з (7), має суттєво зростати інтенсивність коливань зв'язків Si–O у силікатах Цинку. Дійсно, як випливає з ІЧ спектру (рис. 4, табл. 3), вона зростає майже у 3 рази.

Крім того, на спектрі (рис. 4) майже не проявляється характерна для наноструктурування осциляція на певних ділянках спектральної кривої. Натомість, вигляд смуги поглинання за рахунок валентних коливань зв'язків Zn–O суттєво змінюється (очевидно, через заміну йонів SiO_4^{4-} на SiO_3^{2-} у структурі).

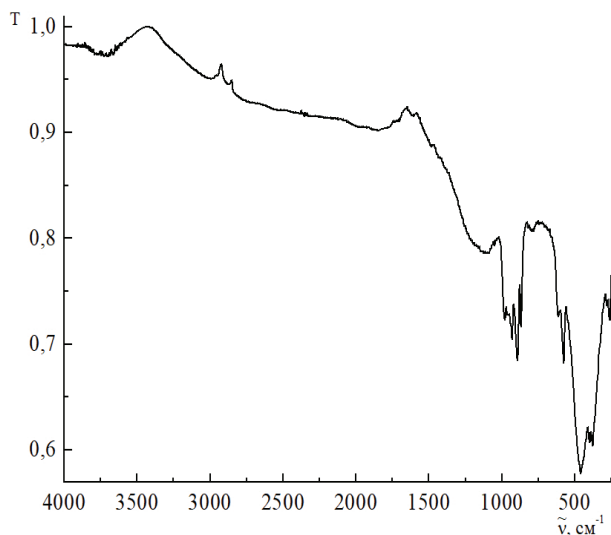


Рис. 4. ІЧ спектр пропускання системи ZnO–SiO (1273 К, повітря)

Fig. 4. IR transmission spectrum of the ZnO–SiO system (1273 K, air)

Співвідношення інтегральних інтенсивностей (табл. 3) смуг поглинання валентних коливань зв'язків Zn–O закономірно зменшуються при додаванні SiO до Zn O. Дещо несподіваним видається певне зростання інтегральної інтенсивності смуги поглинання валентних коливань зв'язків Zn–O для зразка ZnO–SiO, прожареного на повітрі, порівняно з такою для зразка, прожареного в аргоні. Можливим поясненням може бути зміна структури утворюваної при прожарюванні сполуки – від гексагональної для Zn_2SiO_4 (аргон) до ромбічної – для ZnSiO_3 (повітря).

Таблиця 3

Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг поглинання зразків системи ZnO–SiO

Table 3

The ratio of integral intensities of the absorption bands of samples of the ZnO–SiO system

Зразок	$S_{\text{Zn-O}},$ у. од.	$S_{\text{Si-O}},$ у. од.		
		S_1	S_2	S_{Σ}
ZnO	59.2	—	—	—
ZnO–SiO (1273 K, Ar)	43.7	9.3	4.9	14.2
ZnO–SiO (1273 K, повітря)	53.0	9.8	12.2	22.0

Примітка: S_1 – інтегральна інтенсивність широкої смуги; S_2 – інтегральна інтенсивність вузької смуги.

Аналогічні зміни інтегральної інтенсивності смуг поглинання відбуваються і для системи зв'язків Si–O при зміні середовища прожарювання (табл. 3). Спостерігається значне зростання інтегральної інтенсивності вузької смуги поглинання при відносній стабільності такої для широкої смуги. Їхнє сумарне співвідношення становить величину близько 1.55, що корелює зі зміною кількості зв'язків Si–O при переході від аргону до повітря як середовищ прожарювання. Проте стабільність інтегральної інтенсивності широкої смуги є дещо незрозумілою.

ВИСНОВКИ:

Термодинамічними розрахунками встановлено принципову можливість взаємодії монооксиду Силіцію з оксидом Цинку за окисно-відновним механізмом.

У системі ZnO–SiO₂ за даними ІЧ спектроскопії пропускання, взаємодія в інертному середовищі (Ar) відбувається з утворенням наноструктури, що складається з наночасток силіцію у матриці ортосилікату Цинку. Натомість прожарювання в окиснювальному середовищі (повітря) призводить до майже цілковитого зникнення наноструктури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Silicon Chemistry. From the Atom to Extended Systems. Jutzi P., Schubert U. Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.– 507 p.
2. Kasi V., Rana M. M., Gopalakrishnan S., Rivera U. H., Yoon J., Cakmak M., Rahimi R. Robust packaging of printed flexible electronics with functional SiO_x coatings via cold atmospheric plasma assisted deposition // Appl. Surf. Sci.– 2024. – Vol. 644. – An 158671. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158671>
3. Miyazaki H., Goto T. SiO_x films prepared using RF magnetron sputtering with a SiO target // J. Non-Cryst. Solids.– 2006. – Vol. 352, N4. – P. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.12.008>
4. Kaito C., Kamitsuiji K., Tanaka S., Kido O., Kurumada M., Sato T., Kimura Y., Suzuki H., Saito Y. Direct observation of thermal alteration of mixed film of Ge and SiO // Thin Solid Films.– 2005. – Vol. 483, N1–2. – P. 396–399. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.039>
5. Rinnert H., Vergnat M., Marchal G., Burneau A. Strong visible photoluminescence in amorphous SiO₂ and SiO_x: H thin films prepared by thermal evaporation of SiO powder // J. Lumin.– 1998. – Vol. 80, N1–4. – P. 445–448. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00145-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00145-8)
6. De Castro A. J., López F., Meléndez J., Fernández M. Optical properties of ion-assisted deposited SiO thin films // Thin Solid Films.– 1994. – Vol. 241, N1–2. – P. 202–205. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90426-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90426-X)
7. Xu G., Zou Y., Lai Q., Tu C., Xiong L., Jin C., Sun F., Li Y., Zhou L., Yue Z. In situ preparation of double-layered Si/SiO_x nano-film as high performance anode material for lithium ion batteries // Solid State Sci.– 2023. – Vol. 143. – An. 107281. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107281>
8. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И. Справочник технолога-оптика: Справочник. Под общ. ред. С. М. Кузнецова и М. А. Окатова. Л.: Машиностроение.– 1983, 414 с.
9. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. Справочник технолога-оптика.; Под ред. М. А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. СПб: Политехника.– 2004, 679 с.
10. Абиляситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колпаков А.А., Новицкий Л.А. Технологические лазеры: Справочник: В 2 т. Т. 2. Под общ. ред. Г. А. Абиляситова. М.: Машиностроение.– 1991, 544 с.
11. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. – 1978, 472 с.
12. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия.– 1983, 392 с.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия.– 1967, 400 с.
14. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск.: Наука.– 1981, 142 с.

15. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Садковська Л.В. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO-GeO_2 та $\text{Ge-GeO}_2(\text{SnO}_2)$ // Укр. хім. журн.– 2013. – Т. 79, № 10. – С. 91–95.
16. Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Чигринов В.Е. Особливості ІЧ – спектроскопії нанокомпозитів на основі CeO_2 і GeO // Фіз. і хім. тверд. тіла.– 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1006–1010.
17. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. 2 Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim,– 2002, 928 p.
18. Gromov O.G., Tikhomirova E.L., Savel'ev Y.A. Dependence of properties of high voltage Zinc oxide varistor from Antimony and Nickel oxides // Russ. J. Appl. Chem.– 2019. – Vol. 92. – P. 1232–1238. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090076>
19. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Садковська Л.В. Електронегативність як фактор стабілізації валентних станів у складних оксидах р- та d-елементів // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022. – Т. 27, № 2 (82). – С. 35–41. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264883](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264883)

Стаття надійшла до редакції 28.11.2023

V.F. Zinchenko¹, I.R. Magunov¹, A.V. Babenko^{1,2}, P.H. Doha¹

¹O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorska Rd, Odesa, 65080, Ukraine,

²Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St, Odesa, 65026, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net

RESEARCH OF THE INTERACTION BETWEEN ZnO AND SiO BY THE METHOD OF IR SPECTROSCOPY

The interaction of Zinc oxide with Silicon monoxide in an inert medium (purified argon) and in air was studied by the method of IR transmission spectroscopy at a temperature of 1273 K. Thermodynamic calculations confirm the possibility of interaction of ZnO with SiO at the same temperature with the formation of Zinc orthosilicate under the conditions of an inert environment (argon) and Zinc metasilicate under air conditions. As a result of the interaction, the transmission spectra of the components undergo significant changes: a band of Si–O valence vibrations appears in the range of 900–1100 cm^{-1} , and the band of Zn–O valence vibrations in the range of 350–500 cm^{-1} is deformed, especially after calcination at in the air This is explained by the difference in the structure of reaction products in argon and in air. One of the possible products of reactions in argon is nanoparticles of elemental silicon in the Zinc orthosilicate matrix, Zn_2SiO_4 , which is indirectly confirmed by the presence of oscillations in significant areas of the IR spectrum of the sample. Calcination in air leads to their disappearance under the influence of oxygen. At the same time, the integral intensity of the bands, that corresponds to the valence vibrations of the Si–O bonds, increases significantly up to the ratio of 22:14. The possibility of practical application of the obtained nanostructures is discussed. The increase in the integral intensities of the absorption bands in the IR transmission spectra corresponding to the valence vibrations of the Zn–O bonds compared to those for the bonds in the ZnO–SiO (argon) system is most likely due to a change in their structure (from hexagonal when calcined in argon to rhombic when calcined in air). Possible ways of practical application of the ZnO–SiO system in microwave electronics and infrared optics are discussed.

Keywords: Zinc oxide, Silicon monoxide, solid phase interaction, IR transmission spectroscopy.

REFERENCES

1. *Silicon Chemistry. From the Atom to Extended Systems*. Eds.: Jutzi P., Schubert U. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 507 p.
2. Kasi V., Rana M.M., Gopalakrishnan S., Rivera U.H., Yoon J., Cakmak M., Rahimi R. *Robust packaging of printed flexible electronics with functional SiO_x coatings via cold atmospheric plasma assisted deposition*. Appl. Surf. Sci., 2024, vol. 644, an 158671. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158671>
3. Miyazaki H., Goto T. *SiO_x films prepared using RF magnetron sputtering with a SiO target*. J. Non-Cryst. Solids, 2006, vol. 352, no 4, pp. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.12.008>
4. Kaito C., Kamitsuji K., Tanaka S., Kido O., Kurumada M., Sato T., Kimura Y., Suzuki H., Saito Y. *Direct observation of thermal alteration of mixed film of Ge and Si O*. Thin Solid Films, 2005, vol. 483, no 1–2, pp. 396–399. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.039>
5. Rinnert H., Vergnat M., Marchal G., Burneau A. *Strong visible photoluminescence in amorphous SiO_x and SiO_x: H thin films prepared by thermal evaporation of SiO powder*. J. Lumin., 1998, vol. 80, no 1–4, pp. 445–448. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00145-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00145-8)
6. De Castro A.J., López F., Meléndez J., Fernández M. *Optical properties of ion-assisted deposited SiO thin films*. Thin Solid Films, 1994, vol. 241, no 1–2, pp. 202–205. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90426-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90426-X)
7. Xu G., Zou Y., Lai Q., Xiong L., Jin C., Sun F., Li Y., Zhou L., Yue Z. *In situ preparation of double-layered Si/SiO_x nano-film as high performance anode material for lithium ion batteries*. Solid State Sci., 2023, vol. 143, pp. 107281. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107281>
8. Bubis Y. Ia., Veidenbakh V.A., Dukhopel I.I. *Spravochnik tekhnoloha-optika: Spravochnik*. [Handbook of optical technologist: Handbook.] Pod obshch. red. S.M. Kuznetsova i M.A. Okatova. L. Mashinostroenie, 1983, 414 p. (in Russian).
9. Okatov M.A., Antonov E.A., Baihozhin A. i dr. *Spravochnik tekhnoloha-optika*. [Optical Technologist's Handbook.] Pod red. M.A. Okatova. 2-e izd., pererab. i dop. SPb. Politehnika, 2004, 679 p. (in Russian).
10. Abilsiitov H.A., Hontar V.H., Kolpakov A.A., Novitskiy L.A. *Tekhnolohicheskie lazery: Spravochnik*. [Technological Lasers: Handbook] v 2 t. vol. 2. Pod obshch. red. H.A. Abilsiitova. M. Mashinostroenie, 1991, 544 p. (in Russian).
11. Samsonov H.V., Borisova A.L., Zhidkova T.H. *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov. Spravochnik*. [Physicochemical properties of oxides. Handbook] Pod red. H.V. Samsonova. M. Metallurhiya, 1978, 472 p. (in Russian).
12. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasilkova I.V., Chechev V.P. *Svoistva neorhanicheskikh soedinenii. Spravochnik*. [Properties of inorganic compounds. Reference book.] L. Khimiia, 1983, 392 p. (in Russian).
13. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchei khimii*. [Fundamentals of general chemistry.] v 2 t. vol. 1. M. Khimiya, 1973, 656 p. (in Russian).
14. Yurchenko E.N., Kustova H.N., Batsanov S. S. *Kolebatelnye spektry neorhanicheskikh soedinenii*. [Vibrational spectra of inorganic compounds] Novosibirsk. Nauka, 1981, 142 p. (in Russian).
15. Zinchenko V.F., Chyhrynov V.E., Mozkova O.V., Mahunov I.R., Sadkovska L. V. *Vplyv vzaiemodii na optychni vlastyvoli kompozytiv system GeO–GeO₂ ta Ge–GeO₂(SnO₂)*. [Effect of interaction on the optical properties of GeO–GeO₂ and Ge–GeO₂(SnO₂) system composites]. Ukr. khim. zhurn, 2013, vol. 79, no 10, pp. 91–95. (in Ukrainian).
16. Zinchenko V.F., Antonovych V.P., Chyhrynov V.E. *Osoblyvosti ICh – spektroskopii nanokompozytiv na osnovi CeO₂ i Ge O*. [Features of IR spectroscopy of nanocomposites based on CeO₂ and GeO]. Fiz. khim. tverd. tila, 2012, vol. 13, no 4, pp. 1006–1010. (in Ukrainian).
17. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. 2nd Edition. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p.
18. Gromov O.G., Tikhomirova E.L., Savel'ev Y.A. *Dependence of properties of high voltage Zinc oxide varistor from Antimony and Nickel oxides*. Russ. J. Appl. Chem, 2019, vol. 92, pp. 1232–1238. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090076>
19. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Sadkovska L. V. *Elektronehatyvnist yak faktor stabilizatsii valentnykh staniv u skladnykh oksydakh p- ta d-elementiv* [Electronegativity as a factor of stabilization of valence states in complex oxides of p- and d-elements]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 2 (82), pp. 35–41. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264883](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264883) (in Ukrainian).

UDC541.49:548.735

**O. E. Martsynko¹, O. A. Finik², I. I. Seifullina¹, V. V. Dyakonenko³,
S. V. Shishkina^{3,4}, A. M. Morozov¹**

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", ave. Udilny, 1, Odesa, 65044, Ukraine

³SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, Nauki Ave 60, Kharkov, 61001, Ukraine

⁴Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Academician Kukhar str., 5, Kyiv-94, 02660, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SUPRAMOLECULAR GLUCONATOGERMANATES(IV) WITH NITROGEN-CONTAINING ORGANIC CATIONS

Optimal methods of synthesis of germanium(IV) complexes with gluconic acid ($H_6\text{Gluc}$) and exo-ligands niacin (Nic), niamide (Nad) and isoniazid (Ind) in aqueous solution were developed. The structure and stereochemistry of the presented complexes were stated by elemental analyses, thermal analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray analysis. It was shown the formation of supramolecular salts of the composition $(\text{NicH})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{NadH})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $(\text{IndH})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2]$ (**3**). It was established that complex **2** consists of two protonated niamide molecules and a complex anion in which two germanium atoms are coordinated by two bridging ligands of deprotonated gluconic acid $H_5\text{Gluc}^-$. The trigonal-bipyramidal polyhedron of Ge(IV) is additionally formed by the coordination of the hydroxyl group. In the crystalline phase, the complex exists as a trihydrate.

Key words: germanium, gluconic acid, coordination compounds, niacin, niamide, isoniazid, IR spectroscopy, X-ray analysis.

Gluconic (pentahydroxyhexanoic, $H_6\text{Gluc}$) acid occurs naturally in plants, fruits, wine, honey, rice and other natural sources. Its physiologically active D-form, formed at microbial oxidation of glucose, is a non-toxic organic compound that readily decomposes in soil (98% within 2 days) [1].

The interaction of this acid with alkaline earth and 3d-metals is actively studied, as its salts and coordination compounds exhibit pharmacological properties. Thus, calcium gluconate normalizes the disturbed balance of potassium and sodium in the myocardium in coronary insufficiency and exhibits an antiarrhythmic effect in heart ischemia [2], and also has a positive effect on the activity of enzymes of the brush border of the intestines of animals [3]. The copper(II) complex $[\text{Cu}(\text{DPQ})(\text{H}_4\text{Gluc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DPQ – pyrazino-[2,3-f][1,10]-phenanthroline) is able to bind to DNA by intercalation and exhibits better antitumor activity against liver cancer cells than cisplatin *in vitro* [4].

A number of complex compounds of gluconic acid with f-elements have been obtained and investigated by potentiometry, mass-spectrometry, UV–Vis spectrophotometry, Raman and ^1H and ^{13}C NMR [5, 6]. It has been proved that the ligand is coordinated to Pr(III) and Nd(III) by deprotonated carboxyl and two hydroxyl groups at C2 and C3. At the same time, neodymium forms compounds with bi- $[\text{Nd}_2(\text{H}_4\text{Gluc})_4]^{2-}$, $[\text{Nd}_2(\text{H}_4\text{Gluc})_3(\text{H}_3\text{Gluc})]^{3-}$,

$[\text{Nd}_2(\text{H}_4\text{Gluc})_2(\text{H}_3\text{Gluc})_2]^{4+}$ and mononuclear $[\text{Nd}(\text{H}_4\text{Gluc})_2(\text{H}_3\text{Gluc})]^{4+}$, $[\text{Nd}(\text{H}_4\text{Gluc})(\text{H}_3\text{Gluc})]^{4+}$ anions [6].

The existence of 2 to 10 forms of aluminum(III) complexes with D-gluconic acid in solution has been demonstrated, and the compound $[\text{Al}(\text{H}_4\text{Gluc})(\text{H}_3\text{Gluc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with tridentate coordination of ligand molecules has been characterized in the solid state [7]. Potentiometric and voltammetric measurements in the $\text{Sn}^{2+} - \text{H}_6\text{Gluc}$ system have been determined the existence of complexes of the composition $[\text{SnH}_5\text{Gluc}]^+ [\text{Sn}(\text{H}_5\text{Gluc})_2]$ and $[\text{Sn}(\text{OH})(\text{H}_5\text{Gluc})]$ with the highest formation constant for the first [8].

Based on the above data, it can be concluded that the advantages of gluconic acid are not only high biological activity, low toxicity, but also its features as a polydentate chelating ligand. The presence of many donor centers in the molecule and their spatial organization selective for each metal ion, contribute to the formation of complexes of various forms and structures, in particular, mono- and binuclear complexes.

However, at present, the number of investigated metalochelates with gluconic acid is not large. There is no information about essential germanium, whose biocoordination compounds with polyhydropolycarboxylic acids (tartaric, malic, xylaric, citric) the authors have been engaged in for many years [9–11].

The presented work is a logical continuation of these studies, its goal is to develop methods and obtain coordination compounds of germanium(IV) with gluconic acid and exo-ligands, to determine their composition, structure and properties.

Materials and methods

The starting reagents for the synthesis – germanium(IV) oxide (GeO_2 , CAS1310–53–8, 99.99%), gluconic acid (50% aqueous solution, CAS527–07–1), niacin (nicotinic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, CAS59–67–6, 99%), niamide (nicotinamide, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, CAS98–92–0, 99.5%), isoniazid ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$, CAS54–85–3, 99%) (all were purchased from Sigma Aldrich).

Synthesis. A portion of GeO_2 (6.2 mmol, 0.65 g) was dissolved in 200 ml of distilled water (90 °C), then 2.05 ml (6.2 mmol) of a 50% aqueous solution of gluconic acid was added, stirred and slowly evaporated at 80 °C to volume 20 ml. After cooling to 25 °C (pH = 2.5–3), an equimolar amount of Nic (Nad, Ind) was added and stirred till the reagent was completely dissolved. Precipitates of complex compounds were formed a day after the addition of 10 ml of ethanol, they were separated on a glass Schott filter and dried in air at 20–25 °C. Yield: 62–70%.

Single crystals of compound **2** for X-ray analysis were grown by the method of slow diffusion of ethanol vapors into an aqueous solution of the complex.

Elemental analysis was performed in the C, N, H-analyzer Elemental Analyzer CE-440. Germanium content was determined inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with an Optima 8000 PerkinElmer.

Calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}_{23}$ (**1**) (%): C – 33.28, H – 4.16, Ge – 16.78, N – 3.24. Found (%): C – 33.65, H – 4.24, Ge – 16.60, N – 3.16.

Calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Ge}_2\text{N}_4\text{O}_{21}$ (**2**) (%): C – 33.34, H – 4.40, Ge – 16.81, N – 6.48. Found (%): C – 33.23, H – 4.34, Ge – 16.75, N – 6.33.

Calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Ge}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$ (**3**) (%): C – 34.31, H – 4.05, Ge – 17.30, N – 10.01. Found (%): C – 34.21, H – 4.00, Ge – 16.99, N – 9.92.

Thermoanalytical curves (DTA, DTG, TG) were obtained on the Q-1500 D derivatograph of the Paulik-Paulik-Erdey system. Sample heating rate – 10 degrees/min, sample loading –

150 mg, standard – calcined aluminum oxide, platinum crucible, static air atmosphere, temperature range 20–1000 °C.

The IR spectra in the range of 4000–400 cm^{-1} were recorded as potassium bromide pellets on a Frontier spectrometer (PerkinElmer). IR spectra were interpreted based on literature data on the characteristic absorption bands of organic molecules and complex compounds of germanium(IV) [9–12].

IR spectrum **1** (ν , cm^{-1}): 3409 $\nu(\text{OH})$, 1689 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1589 $\nu(\text{C-N})$, 1440 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1260 $\delta(\text{C-OH})$, 1135 $\delta(\text{C-O})$, 1080 $\nu(\text{C-O})$, 822 $\delta(\text{Ge-OH})$, 669 $\nu(\text{Ge-O})$.

IR spectrum **2** (ν , cm^{-1}): 3443 $\nu(\text{OH})$, 1687 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1641 $\delta(\text{NH}_2)$, 1604 $\nu(\text{C-N})$, 1459 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1263 $\delta(\text{C-OH})$, 1132 $\delta(\text{C-O})$, 1075 $\nu(\text{C-O})$, 819 $\delta(\text{Ge-OH})$, 680 $\nu(\text{Ge-O})$.

IR spectrum **3** (ν , cm^{-1}): 1693 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1640 $\delta(\text{NH}_2)$, 1579 $\nu(\text{C-N})$, 1438 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1262 $\delta(\text{C-OH})$, 1130 $\delta(\text{C-O})$, 1078 $\nu(\text{C-O})$, 820 $\delta(\text{Ge-OH})$, 672 $\nu(\text{Ge-O})$.

X-ray structural analysis. Crystals of compound **2** ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ge}_2\text{O}_{16} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}^{+1}$, $3\text{H}_2\text{O}$) are monoclinic, at 294 K, $a = 8.1501(18)$, $b = 20.098(5)$, $c = 11.021(2)$ Å, $\beta = 94.19(2)^\circ$, $V = 1800.4(7)$ Å³, $M_r = 863.76$, $Z = 2$, space group $P2_1$, $d_{\text{calc}} = 1.593$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.757$ mm⁻¹, $F(000) = 884$. The unit cell parameters and intensity of 15440 reflections (7792 independent, $R_{\text{int}} = 0.0942$) were measured on an Xcalibur-3 diffractometer (graphite monochromated MoK α radiation, CCD detector, ω -scanning, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$).

The structure was deciphered by the direct method using the SHELXTL complex of programs [13]. Full-matrix least-squares refinement against F^2 in anisotropic approximation was used for the non-hydrogen atoms to $wR_2 = 0.191$ to 7792 reflection ($R_1 = 0.074$ to 6025 reflection with $F > 4 \sigma(F)$, $S = 1.061$). Positions of the hydrogen atoms were located from electron density difference maps and refined by the “riding” model with $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ of the carrier atom ($n = 1.5$ for hydroxyl groups and water molecules and $n = 1.2$ for other hydrogen atoms). Atomic coordinates as well as complete tables of bond lengths and valence angles have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Bank (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) and are available under reference number CCDC 2324990.

RESULTS AND DISCUSSION

According to the results of the elemental analysis, the molar ratio of the elements in the compounds is Ge : N = 1:1 (**1**), 1:2 (**2**), 1:3 (**3**), so they have the same molar ratio of Ge : gluconate : Nic (Nad, Ind) = 1:1:1.

Thermal decomposition of compounds **1** and **2** (fig. 1a) begins with an endothermic effect in the temperature range of 80–150 °C at which three molecules of water of crystallization are eliminated into the gas phase ($\Delta m = 6.50\%$, $\Delta m = 6.24\%$ (**1**), ($\Delta m = 6.50\%$, $\Delta m = 6.25\%$ (**2**)), the presence of which is confirmed by IR spectroscopy data (bands $\nu(\text{H O})$ at 3409 and 3443 cm^{-1} , for **1** and **2**, respectively). Compound **3** (fig. 1b) is not a crystal hydrate, as evidenced by the absence of effects on thermogravigram of the complex up to 220 °C.

Subsequently, the thermal decomposition of the complexes occurs in the same way: an endo-effect is observed in the range of 200–300 °C, accompanied by the removal of Nic, Nad, Ind molecules, which turns into a number of exo-effects corresponding to the

oxidative thermal destruction of the organic part of the molecules of the complexes. The final product at 1000°C is GeO ($\Delta m = 78.00\%$, $\Delta m = 75.83\%$ (**1**), $\Delta m = 77.00\%$, $\Delta m = 75.77\%$ (**2**), $\Delta m = 75.00\%$, $\Delta m = 75.08\%$ (**3**)).

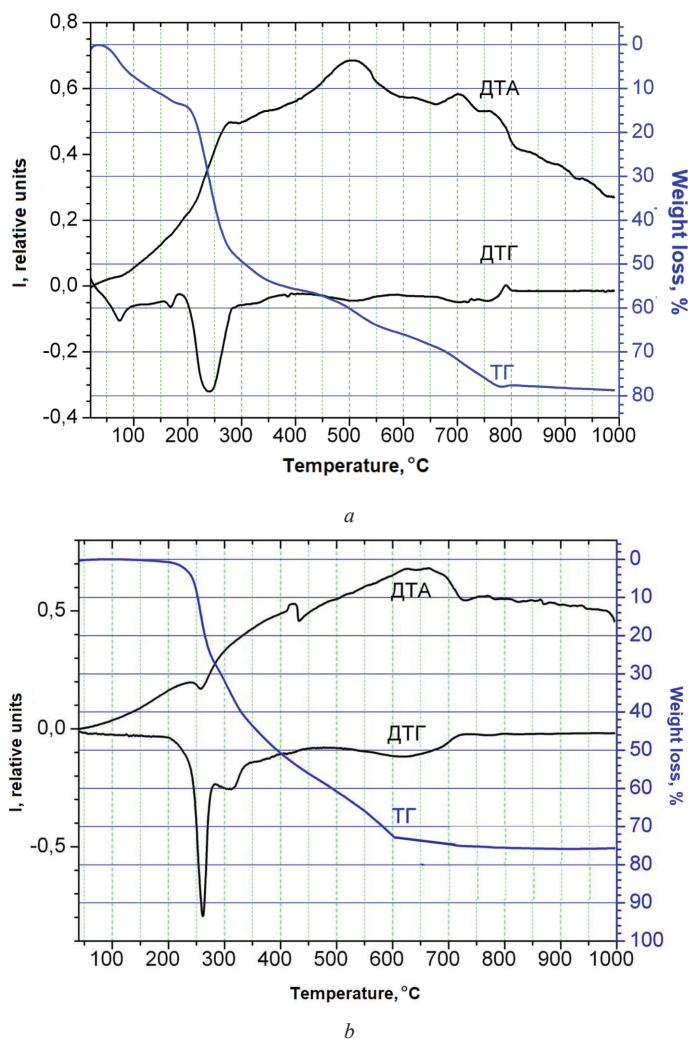


Fig. 1. Thermogravigrams of complexes **1** (a) and **3** (b)

IR spectra of compounds **1-3** are similar in the area of the bands corresponding to bond vibrations in the germanium coordination polyhedron. The presence of $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ and $\nu_s(\text{COO}^-)$ bands, typical for carboxylate ions, indicates the deprotonation of the COOH group of gluconic acid and its binding to Ge, which is confirmed by the appearance of the $\nu(\text{Ge-O})$ band. The presence of bands $\delta(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-O})$ of

alcoholate type and preservation $\delta(\text{C}-\text{OH})$ indicate the non-equivalence of hydroxyl groups in the complexes – free and coordinated to germanium. In the compounds the hydrolyzed form of Ge is realized, which correlates with the presence of deformation vibrations $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$. A comparative analysis of the IR spectra of complexes **1-3** and the original nitrogen-containing molecules Nic, Nad, Ind showed that the formation of supramolecular salts occurs due to the protonation of the nitrogen atom of the pyridine ring. There is an increase in the frequencies of its vibrations $\nu(\text{CN})$ by 19-24 cm^{-1} (1570, 1580, 1555 cm^{-1} for Nic, Nad, Ind and 1589, 1604, 1579 cm^{-1} for **1**, **2**, **3**, respectively), at the same time, there are no changes in the region of the band of deformation oscillations $\delta(\text{NH}_2)$ at 1640 cm^{-1} for complexes **2** and **3**.

According to X-ray structural analysis, the complex $(\text{NadH})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) is a supramolecular salt with a complex anion $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2]^{2-}$ and two protonated molecules of nicotinamide NadH^+ as cations (fig. 2). In the crystal, the complex exists in the form of a trihydrate.

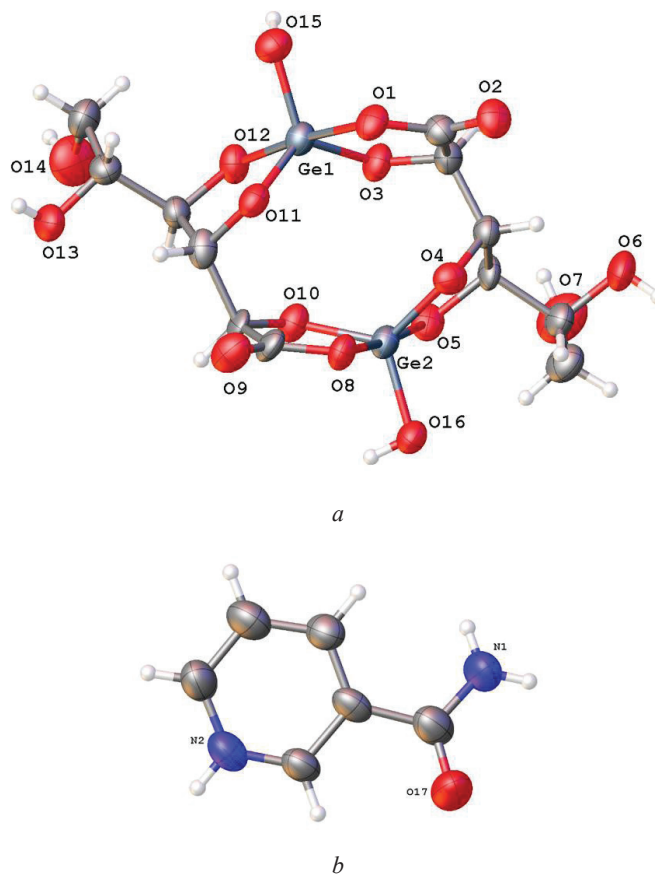


Fig. 2. Molecular structure of the anion $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2]^{2-}$ (a) and the cation NadH^+ (b) in structure **2**

In the complex anion each of the two partially deprotonated gluconic acid molecules is coordinated to two Ge atoms. The coordination polyhedrons of Ge1 and Ge2 atoms are distorted trigonal bipyramid, which formed in the equatorial position by atoms O3, O11, O15 (atom Ge1) or atoms O4, O10, O16 (atom Ge2). In the axial position in the coordination polyhedron of Ge1 there are atoms O1 and O12, and atoms O5 and O8 of Ge2. Thus, each Ge atom connects with two deprotonated hydroxyl groups of one ligand and deprotonated hydroxyl and carboxyl groups of the second ligand, as well as a hydroxo-group (fig. 2). Bond lengths Ge–O vary within 1.813(8)÷1.851(8) Å and 1.911(7)÷2.003(7) Å for the equatorial and axial positions respectively (tab. 1).

It should be noted that the described dimeric the gluconatogermanate anion is similar to the complex tartrate and xylaratogermanate anions were characterized earlier [12].

Table 1

Selected bond lengths (Å) in structure 2

Connection	Length, Å	Connection	Length, Å
Ge1—O1	2.003(7)	Ge2—O4	1.848(7)
Ge1—O3	1.836(8)	Ge2—O5	1.911(7)
Ge1—O11	1.822(8)	Ge2—O8	1.977(7)
Ge1—O12	1.912(7)	Ge2—O10	1.851(8)
Ge1—O15	1.813(8)	Ge2—O16	1.833(8)

In the crystalline phase, anions, cations, and water molecules are connected by numerous hydrogen bonds (tab. 2) and form a three-dimensional network.

Table 2

Geometric characteristics of hydrogen bonds in structure 2 (symmetry operations (i) -x+1, y+1/2, -z+1; (ii) -x+2, y+1/2, -z; (iii) x-1, y, z; (iv) x, y, z-1)

$D-H\cdots A$	$H\cdots A, \text{\AA}$	$D\cdots A, \text{\AA}$	$D-H\cdots A, \text{deg}$
O13—H13 $\cdots$ O16 ⁱ	1.98	2.800(12)	177
O14—H14 $\cdots$ O19 ⁱⁱ	2.14	2.870(15)	148
O16—H16 $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	2.20	2.807(11)	128
O19—H19A $\cdots$ O17	2.04	2.867(18)	140
O19—H19B $\cdots$ O20	2.05	2.789(15)	143
O20—H20B $\cdots$ O6	2.14	2.861(16)	142
O21—H21A $\cdots$ O18	2.02	2.805(14)	152
N2—H2A $\cdots$ O12	1.89	2.741(12)	172
N3—H3B $\cdots$ O9 ^{iv}	2.02	2.863(13)	167
N4—H4A $\cdots$ O5	1.87	2.713(12)	168

Thus, based on the results of a set of research methods, including X-ray diffraction, it can be concluded that complexes **1-3** are supramolecular salts of the stable complex acid $H_2[Ge_2(OH)_2(\mu-H_2Gluc)_2]$ existing in solution. This opens up the prospects of obtaining on its basis coordination compounds with cations of various biometals, researching their pharmacological action and determining directions of medical application.

REFERENCES

1. Anastasiadis S., Morgunov I. Gluconic Acid Production // Recent patents on biotechnology. – 2007. – Vol. 1, N2. – P. 167-180. <https://doi.org/10.2174/187220807780809472>
2. Дзяк Г.В., Ханюков А.А. Застосування комбінованого препарату глюконової кислоти разом із амідароном на відновлення синусового ритму при фібриляції передсердь // Укр. кард. журнал. – 2013. – № 6. – С. 77-81.
3. Watanabe D.H.M., Doelman J., Steele M.A., Guan L.L., Seymour D.J., Metcalf J.A., Penner G.B. Effect of feeding calcium gluconate embedded in a hydrogenated fat matrix on feed intake, gastrointestinal fermentation and morphology, intestinal brush border enzyme activity and blood metabolites in growing lambs // J. Anim. Sci. – 2022. – Vol. 100, N 8. – P. 205-216. <https://doi.org/10.1093/jas/skac205>
4. Cai D.-H., Liang B.-F., Chen B.-H., Liu Q.-Y., Pan Zh.-Y., Le X.-Y., He L. A novel water-soluble Cu(II) gluconate complex inhibits cancer cell growth by triggering apoptosis and ferroptosis related mechanisms // J. Inorg. Biochem. – 2023. – Vol. 246. – P. 112299. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2023.112299>
5. Giroux S., Rubini P., Henry B., Sabrina A. Complexes of praseodymium(III) with D-gluconic acid // Polyhedron. – 2000. – Vol. 19. – P. 1567-1574. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00422-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00422-8)
6. Böszörményi É., Kása Z., Varga G., Kele Z., Kutus B., Peintler G., Palinko I., Sipos P. Formation of Mono- and Binuclear Complexes of Nd^{3+} with D- Gluconate Ions in Hyperalkaline Solutions – Composition, Equilibria and Structure // J. Mol. Liquids. – 2021. – Vol. 346. – P. 117047. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117047>
7. Károly A., Kiss T., Bertani R., Venzo A., Di Marco V. Complexes of Al(III) with D-gluconic acid // Polyhedron. – 2008. – Vol. 27. – P. 118-124. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.08.035>
8. Bretti C., Cigala R.M., Stefano C., Lando G., Sammartano S. Acid-Base and Thermodynamic Properties of d-Gluconic Acid and Its Interaction with Sn^{2+} and Zn^{2+} // J. Chem. Eng. Data. – 2016. – Vol. 61, N 6. – P. 2040-2051. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00993>
9. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface analysis // J. Mol. Struct. – 2021. – Vol. 1237. – P. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
10. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions. Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». – New York: Nova Science Publishers Inc., 2022. – P. 93-126.
11. Gudzenko E.V., Varbanets L.D., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. The influence of coordinative tartrate and malatogermanate compounds on the activity of α -l-rhamnosidase preparations from penicillium tardum, eupenicillium erubescens and cryptococcus albidus // Ukr. Biochem. J. – 2020. – Vol. 92, N4. – P. 85-95. <https://doi.org/10.15407/ubj92.04.085>
12. 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>
13. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX // Acta Crystallogr., Sect. A. – 2008. – A64. – P. 112-122. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108767307043930>

Стаття надійшла до редакції 12.02.2024

О. Е. Марцинко¹, О. А. Фінік², І. Й. Сейфулліна¹, В. В. Дьяконенко³,
С. В. Шишкіна^{3,4}, А. М. Морозов¹

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

²Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний провулок, 1, Одеса, 65044, Україна

³ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна

⁴Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, 5, Київ, 02660, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ ГЛЮКОНАТОГЕРМАНАТІВ(IV) З НІТРОГЕНВІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ

Розроблено оптимальні методики синтезу комплексів германію(IV) з глюконою кислотою ($H_6\text{Gluc}$) та екзо-лігандами ніотиновою кислотою (Nis), нікотинамідом (Nad) та ізоніазидом (Ind) у водному розчині. Показано, що утворюються супрамолекулярні солі складу $(\text{NisH})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{NadH})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $(\text{IndH})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{Gluc})_2]$ (**3**).

Термічний розклад сполук **1** і **2** розпочинається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур 80-150 °С, при якому відбувається елімінація в газову фазу трьох молекул кристалізаційної води. Сполука **3** не є кристалогідратом, про що свідчить відсутність ефектів на термогравіграмі комплексу до 220 °С. В подальшому терморозклад комплексів відбувається однотипно: спостерігається ендоефект в інтервалі 200-300 °С, що супроводжується видаленням молекул Nis , Nad , Ind , який переходить в ряд екзоєфектів з окисною термодеструкцією органічної частини молекул комплексів. ІЧ-спектри сполук **1-3** аналогічні в області смуг, що відповідають коливанням зв'язків в координаційному полієдрі Германію. Наявність смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ та $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, типових для карбоксилатних іонів, вказує на депротонування COOH -групи глюконової кислоти та її зв'язування з Германієм, що підтверджується появою смуги $\nu(\text{Ge-O})$. Присутність смуг $\delta(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типу та збереження $\delta(\text{C-OH})$ свідчать про нерівноцінність гідроксильних груп в комплексах – вільних та зв'язаних з Германієм. У сполуках реалізується гідролізована форма Германію, що корелює з наявністю деформаційних коливань $\delta(\text{Ge-OH})$. Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів комплексів **1-3** та вихідних екзо-лігандів показав, що утворення супрамолекулярних солей відбувається за рахунок протонування атому нітрогену піридинового кільця.

В результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що комплекс **2** складається з двох протонованих молекул нікотинамиду та комплексного аніону, в якому два атоми Германію координовані двома містковими лігандами депротонованої глюконової кислоти $\text{H}_2\text{Gluc}^{4-}$ і гідроксо-групою. В кристалічній фазі комплекс існує у вигляді тригідрату.

Ключові слова: германій, глюконова кислота, координаційні сполуки, нікотинанова кислота, нікотинамід, ізоніазид, ІЧ спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз.

REFERENCES

1. Anastasiadis S., Morgunov I. *Gluconic Acid Production*. Recent patents on biotechnology. 2007, vol. 1, no 2, pp. 167–180. <https://doi.org/10.2174/187220807780809472>
2. Dziak H.V., Khaniukov A.A. *Zastosuvannya kombinovanoho preparatu hliukonovoi kysloty razom iz amiodaronom na vidnovlennia synusovoho rytmu pry fibryliatsii peredserd*. Ukr. kard. zhurnal. 2013, no 6, pp. 77–81. (in Ukrainian)
3. Watanabe D.H.M., Doelman J., Steele M.A., Guan L.L., Seymour D.J., Metcalf J.A., Penner G.B. *Effect of feeding calcium gluconate embedded in a hydrogenated fat matrix on feed intake, gastrointestinal fermentation*

- and morphology, intestinal brush border enzyme activity and blood metabolites in growing lambs. *J. Anim. Sci.* 2022, vol. 100, no 8, no. 205–216. <https://doi.org/10.1093/jas/skac205>
4. Cai D.-H., Liang B.-F., Chen B.-H., Liu Q.-Y., Pan Zh.-Y., Le X.-Y., He L. *A novel water-soluble Cu(II) gluconate complex inhibits cancer cell growth by triggering apoptosis and ferroptosis related mechanisms.* *J. Inorg. Biochem.* 2023, vol. 246, pp. 112299. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2023.112299>
 5. Giroux S., Rubini P., Henry B., Sabrina A. *Complexes of praseodymium(III) with D-gluconic acid.* *Polyhedron.* 2000, vol. 19, pp. 1567–1574. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00422-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00422-8)
 6. Böszörményi É., Kása Z., Varga G., Kele Z., Kutus B., Peintler G., Palinko I., Sipos P. *Formation of Mono- and Binuclear Complexes of Nd³⁺ with D-Gluconate Ions in Hyperalkaline Solutions – Composition, Equilibria and Structure.* *J. Mol. Liquids.* 2021, vol. 346, pp. 117047. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117047>
 7. Károly A., Kiss T., Bertani R. Venzo A., Di Marco V. *Complexes of Al(III) with D-gluconic acid.* *Polyhedron.* 2008, vol. 27, pp. 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.08.035>
 8. Brett C., Cigala R.M., Stefano C., Lando G., Sammartano S. *Acid–Base and Thermodynamic Properties of d-Gluconic Acid and Its Interaction with Sn²⁺ and Zn²⁺.* *J. Chem. Eng. Data.* 2016, vol. 61, no 6, pp. 2040–2051. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00993>
 9. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. *Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface analysis.* *J. Mol. Struct.* 2021, vol. 1237, pp. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
 10. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. *Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions.* Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». New York: Nova Science Publishers Inc., 2022, pp. 93–126.
 11. Gudzenko E.V., Varbanets L.D., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. *The influence of coordinative tartrate and malatogermanate compounds on the activity of α -l-rhamnosidase preparations from penicillium tardum, eupenicillium erubescens and cryptococcus albidus.* *Ukr. Biochem. J.* 2020, vol. 92, no 4, pp. 85–95. <https://doi.org/10.15407/ubj92.04.085>
 12. 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>
 13. Sheldrick G.M. *A Short History of SHELX.* *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2008, A64, pp. 112–122. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108767307043930>

УДК 546(786+661):546.05:543.427.34

О.Ю. Марійчак¹, О.Ю. Поповська², Г.М. Розанцев^{1,2}, С.В. Радіо^{1,2,*}¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» науково-дослідної частини
* radio@donnu.edu.ua²Донецький національний університет імені Василя Стуса, факультет хімії, біології і біотехнологій, кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії
вул. 600-річчя, 21–215А, Вінниця, 21027, Україна

СИНТЕЗ НАТРІЮ ГЕТЕРОПОЛІДЕКАВОЛЬФРАМО-ЄВРОПІАТУ(III) ІЗ ПЛАСТИНЧАСТОЮ МІКРОМОРФОЛОГІЄЮ ПОВЕРХНІ

Встановлено умови утворення Eu(III)-вмісного гетерополіоксовольфрамату у підкисленому до кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ розчині системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що під час висолювання додаванням органічного розчинника (пропан-2-ону) відбувається кристалізація середньої солі $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ із пластинчастою мікроморфологією поверхні. Методами ІЧ- та КР-спектроскопії встановлено набір коливань, характерний для гетерополівольфрамат-аніону зі структурою Пікока–Уїклі, $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що розмір зерен порошку $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ знаходиться у межах до 500 нм. Однофазність солі підтверджено за рівномірним контрастом поверхні зразка під час сканування в режимі зворотнорозсіяних електронів та за рівномірним розподілом Eu, Na, W, O під час сканування поверхні в характеристичному рентгенівському випромінюванні.

Ключові слова: поліоксометалат, гетерополіаніон, гетерополівольфрамат, Європій(III), мікроморфологія поверхні, ІЧ-спектроскопія, КР-спектроскопія, синтез.

ВСТУП

Цікавість до вивчення Eu(III)-поліоксовольфраматів викликана в першу чергу люмінесцентними властивостями таких сполук, які обумовлені енергетичними переходами електронів внутрішнього f-підрівня, захищеного від зовнішнього впливу електронами $5s^25p^6$ [1]. Так, у [2] було отримано нову фотолюмінесцентну шарувату наноконструктивну плівку іонного комплексу, утвореного поліоксовольфрамоевропіат(III)-аніоном $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ і катіоном гексадецилтриметиламонію C_{16}TA^+ . Сіль отримано шляхом супрамолекулярного самозбирання з $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ та Na_2WO_4 у підкисленому ацетатною кислотою водному розчині за методикою, запропонованою Пікоком та Уїклі [3]. У [4] отримано й досліджено $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Eu-POM) і розроблено новий спосіб виявлення H_2O_2 (на рівні ppm) на основі флуоресценції шляхом виготовлення стабілізованих тонких і прозорих люмінесцентних плівок, які складаються з Eu-POM та екологічно чистого хітозану (CS). Підготовлені плівки Eu-POM/CS виглядають червоними під дією ультрафіолетового випромінювання ($\lambda = 365$ нм). Плівки Eu-POM/CS досліджено методом флуоресцентної спектроскопії й встановлено, що інтенсивність їх флуоресценції є набагато вищою за флуоресценцію твердої солі Eu-POM.

У [5] синтезовано кристалічну сіль $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ за методикою, запропонованою Пікоком й Уіклі [3], з використанням $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH (рН 7–7,5) та $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в розчині за 80–90 °С. Одержану сіль було використано для отримання кристалічних солей за реакцією обміну в розчині з рН 6,5 та іонами Eu^{3+} , Sm^{3+} та Tb^{3+} в катіонній підґратці – $\text{Eu}_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (S1), $\text{Sm}_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (S2) та $\text{Tb}_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (S3). Виділені солі охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, елементного аналізу, термогравіметричного аналізу, що дозволило підтвердити присутність аніону $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ у їх складі та їхню ізоструктурність. Також досліджено фотофізичні властивості, такі як спектри флуоресценції та тривалість флуоресценції. Окрім характеристичної емісії Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$) для S1 та S2, сполука S3 також виявляє характеристичну емісію Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,4}$), що автори зв'язують із різними механізмами передачі енергії, тобто S2 підкоряється резонансному механізму від Sm^{3+} до Eu^{3+} , а S3 – механізму крос-релаксації від Tb^{3+} до Eu^{3+} . Отже, робота [5] підтверджує, що кристалічна структура та склад визначають люмінесцентні механізми і, в кінцевому рахунку, впливають на люмінесцентні характеристики, що має велике значення під час розробки та створення матеріалів і пристроїв із корисними оптичними характеристиками на основі неорганічних Ln(III)-вмісних поліоксовольфраматів.

У [6] зусилля були спрямовані на розробку активних люмінесцентних датчиків та перемикачів на основі $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ та агарози. Було отримано високопрозорі гнучкі тонкі плівки, які демонструють сильне червоне випромінювання Eu(III), а люмінесценція таких тонких плівок виявляється чутливою до кислот і основних газів – люмінесценція таких тонких плівок пригнічується газом HCl і відновлюється газом NH_3 . Це може не тільки привести до перспективного використання таких нанокомпозитних плівок у люмінесцентних зондах, але й забезпечить простий спосіб реалізації люмінесцентного перемикача за допомогою двокомпонентної гібридної плівкової системи.

У [7] було синтезовано тонкі одношарові плівки на основі $\text{Na}_9[(\text{Eu}_m\text{Tb}_n\text{Ce}_{1-m-n})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, які здатні до люмінесцентного випромінювання. Для отриманих плівок характерна кольорова люмінесценція в широкому діапазоні (синє, зелене, червоне та біле випромінювання), що досягається шляхом регулювання мольного співвідношення Ce^{3+} : Tb^{3+} : Eu^{3+} в аніоні $[(\text{Eu}_m\text{Tb}_n\text{Ce}_{1-m-n})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ зі статистично розподіленими лантаноїдами в позиції гетероатома. Автори у [7] зазначають, що одержані ними тонкі плівки є плоскими, однорідними, з низькою шорсткістю поверхні та потенційно придатними для створення оптичних функціональних матеріалів на основі поліоксометалатів і використання в повнокольорових дисплеях.

У результаті проведеного аналізу наукової літератури встановлено, що Eu(III)-вмісні гетерополівольфрамати є перспективними для застосування в якості люмінесцентних матеріалів. Це може бути використано для розробки нових комбінованих матеріалів для OLED, а поєднання в одній матриці декількох іонів лантаноїдів може забезпечити широкий кольоровий діапазон екранів моніторів. Все це висуває високі вимоги до методик синтезу вихідних матриць, що робить дану роботу актуальною. Тому з метою розробки експресної методики синтезу Eu(III)-вмісної гетерополісполуки $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ було проведено дослід-

дження взаємодії у водному розчині системи $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ за $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ та запропоновано спосіб отримання однофазного зразка $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ із пластинчастою мікроморфологією поверхні, який виконується за простою процедурою за короткий час.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

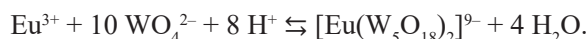
Вихідні речовини. Розчин Na_2WO_4 приготовлено розчиненням $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) у дистильованій воді. Точну концентрацію ($C_w = 0.5230$ моль/л) встановлено гравіметрично (гравіметрична форма WO_3 , $\delta = 0.8\%$). Розчин нітратної кислоти HNO_3 ($C = 0.8701$ моль/л) приготовлено з концентрованої HNO_3 (х.ч.). Точну концентрацію встановлено титруванням наважки натрію тетраборату ($\delta = 0.8\%$). Для стандартизації використано наважки натрію тетраборату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ч.), вміст води в якому визначено гравіметрично після ізотермічного прожарювання за 773 К. Методики стандартизації розчинів було змістовно висвітлено в [8]. Розчин європію(III) нітрату ($C_{\text{Eu}} = 0.1325$ моль/л) приготовлено розчиненням наважки Eu_2O_3 (ос.ч.) у нітратній кислоті з наступним двократним випарюванням до мокрого залишку й розчиненням у дистильованій воді. Концентрацію Eu^{3+} визначено за описаною в [9] методикою прямим комплексонометричним титруванням в ацетатному буферному розчині ($\text{pH} = 5-6$; індикатор ксиленоловий оранжевий) ($\delta < 1.0\%$).

Коливальна спектроскопія. Інфрачервоний спектр повітряно-сухого зразку солі записано на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням FTIR Spectrum BXII (Perkin–Elmer), область сканування $400-4000 \text{ см}^{-1}$. Для реєстрації ІЧ-спектру використано тонкий диск із перетертої наважки солі 0.0030 г з кристалічним KBr (ос.ч.). Фур'є-КР-спектр записано за кімнатної температури для повітряно-сухого зразка на спектрометрі Bruker FRA-106 (роздільна здатність 2 см^{-1} , кількість сканувань 152, $I = 1.8 \text{ А}$, область сканування $80-3600 \text{ см}^{-1}$).

Атомно-абсорбційна спектроскопія. Вміст Натрію(I) ($\delta = 2\%$) визначено на атомно-абсорбційному спектрометрі «Сатурн-3М» (аналітична лінія $\lambda(\text{Na}) = 589.6 \text{ нм}$, високочастотна безелектродна лампа ВСБ-2, сила струму $I = 70 \text{ мА}$, полум'я ацетилен-повітря).

Мікроскопічний аналіз. Експеримент із скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) проведено на мікроскопі JSM-6490LV (JEOL). Для сканування повітряно-сухий зразок нанесено на графітовий скотч. Фазовий аналіз виконано у режимі зворотно розсіяних електронів (BEI), а дослідження мікроморфології поверхні – в режимі вторинних електронів (SEI). Рентгеноспектральний мікроаналіз виконано на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments), катод – лантану гексаборид (LaB_6), прискорююча напруга $10-20 \text{ кВ}$.

Методика синтезу та хімічного аналізу солі. Для синтезу солі стехіометричну кількість $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ додано за інтенсивного перемішування до 0.1 М розчину Na_2WO_4 , підкисленого до кислотності $Z = \nu(\text{HNO}_3)/\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.80$ ($\nu(\text{HNO}_3)$ та $\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4)$ – вихідні кількості нітратної кислоти та натрію вольфраму відповідно). Таке значення Z згідно з [10–11] відповідає утворенню в розчині гетерополідекавольфрамосвропіату(III)-аніону, $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$:



Синтез $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ проведено таким способом. До 63.64 мл дистильованої води додано 19.44 мл розчину натрію вольфрамату ($C = 0.5144$ моль/л) та по краплях за інтенсивного перемішування додано 9.37 мл розчину HNO_3 ($C = 0.8535$ моль/л). Після цього дуже повільно по краплях додано 7.55 мл розчину $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 0.1325$ моль/л) за ретельного перемішування. Після отримання кінцевого розчину до нього додано 100 мл пропан-2-ону (ч.д.а.), щільно закрито та розчин із утвореним осадом залишено зберігатися протягом 3 діб за 279 К. Після цього пластинчастий осад білого кольору було відокремлено від маточного розчину шляхом фільтрування через одинарний фільтр «синя стрічка», промито холодною сумішшю дистильована вода: пропан-2-он (об. %: 50:50), висушено на повітрі до постійної маси. Після цього одержаний пластинчастий осад охарактеризовано методами хімічного аналізу, ІЧ- і КР-спектроскопії, СЕМ.

Хімічний аналіз одержаних пластинчастих кристалів білого кольору проведено за методикою, аналогічною до описаної в [8, 10–11]. Результати хімічного аналізу: розраховано (мас. %) для безбарвних пластинчастих кристалів $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$: Na_2O 8.2; Eu_2O_3 5.2; WO_3 68.1; H_2O 18.5; знайдено (мас. %): Na_2O 8.0; Eu_2O_3 5.0; WO_3 67.8; H_2O 18.4; вихід 91%.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Синтез, ІЧ- та КР-спектроскопічний аналіз $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Із водного розчину системи $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ за $Z = 0.80$ з додаванням пропан-2-ону (50 об. %) отримано безбарвні пластинчасті кристали $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$, склад яких встановлено за результатами хімічного аналізу, а віднесення аніону до структурного типу Пікока–Уіклі зроблено за даними ІЧ- і КР-спектроскопії.

Так, характер коливань у каркасі Вольфрам–Оксиген в ІЧ- і КР-спектрах повітряно-сухого зразка виділеної солі (рис. 1–2) свідчить про наявність у її складі гетерополіаніона 10-го ряду зі структурою Пікока–Уіклі, $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

Такий набір коливань в ІЧ-спектрі виділеної солі $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) є характерним для сайт-групи гетерополіаніона $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) і є ідентичним до ІЧ-спектрів солей, кристалічна будова яких надійно встановлена методом рентгеноструктурного аналізу [10–11].

Ідентифікацію КР-спектра $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) здійснено порівнянням із результатами, описаними в [12–13]. Інтенсивні піки в області 930–980 cm^{-1} віднесено до коливань зв'язків між атомами Вольфраму та термінальними атомами Оксигену $\nu(\text{W}=\text{O})$, тоді як пік за 893 cm^{-1} віднесено до коливань $\nu(\text{Ln}-\text{O}-\text{W}, \text{O}-\text{Ln}-\text{O}, \text{O}-\text{W}-\text{O})$ у центральному поліедри гетерополіаніону $\{\text{EuO}_8\}$ та зв'язаними з ним атомами Вольфраму двох лакунарних фрагментів $\text{Ln}-\text{O}-\{\text{W}_5\text{O}_{17}\}$. Піки з максимумами за 841 cm^{-1} та 551 cm^{-1} віднесено до коливань $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$. Піки, які спостерігаються за нижчих енергій – в області від 137 до 492 cm^{-1} , – ідентифіковано як деформаційні коливання $\delta(\text{W}=\text{O}/\text{O}-\text{W}-\text{O}/\text{Ln}-\text{O}-\text{W})$.

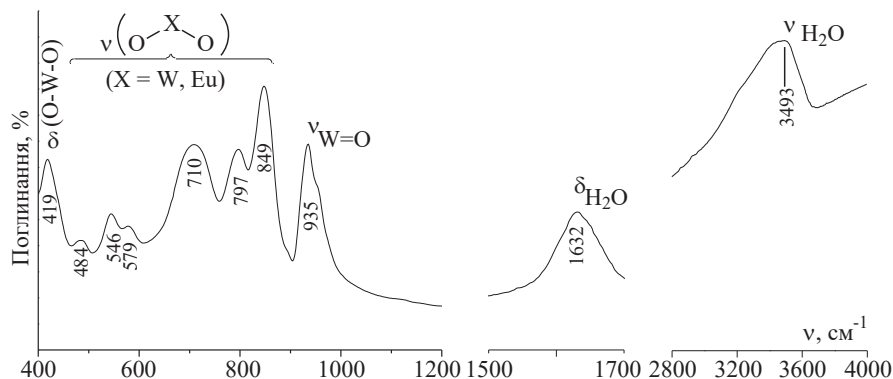


Рис. 1. ІЧ-спектр $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (у KBr)

Fig. 1. FT-IR spectrum for $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (in KBr)

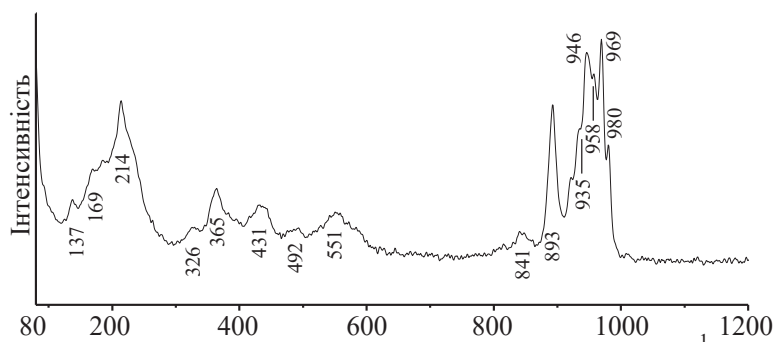


Рис. 2. КР-спектр $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2. Raman spectrum for $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$

Мікроморфологія поверхні $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Синтезовану сіль $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Результати аналізу показали, що зображення поверхні одержаної солі в режимі вторинних електронів (SEI) має нечіткі розмиті границі (рис. 3). Розмір зерен зразка після перетирання пластинчастого зразку становить до 500 нм. Рівномірний контраст поверхні в режимі зворотнорозсіяних електронів (BEC) свідчить про однофазність одержаного зразка (рис. 4).

На мікрофотографіях порошка солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні, та спостерігається рівномірний розподіл Eu, Na, W та O без сегрегацій і лікваций, що додатково підтверджує однофазність продукту синтезу (рис. 5). Незначна нерівномірність

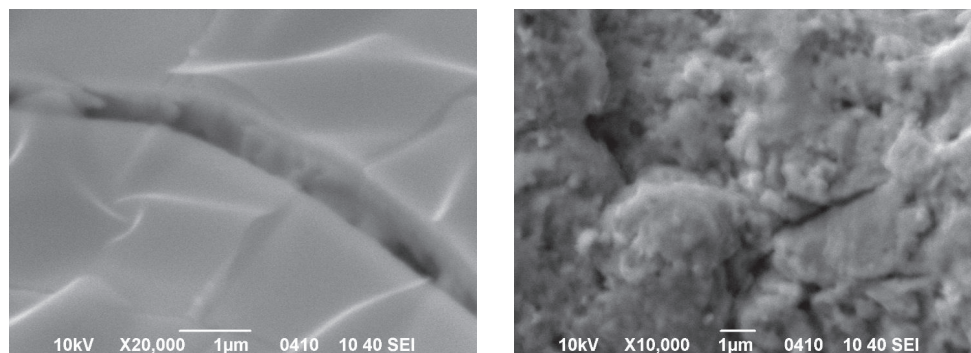


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні порошка солі $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ у режимі вторинних електронів: *ліворуч* – пластинчастий повітряно-сухий зразок ($\times 20\,000$); *праворуч* – зразок після перетирання ($\times 10\,000$)

Fig. 3. SEM image for $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ air-dry salt in the secondary electron mode: on the left – plate air-dry sample ($\times 20\,000$); on the right – a sample after grinding ($\times 10\,000$)

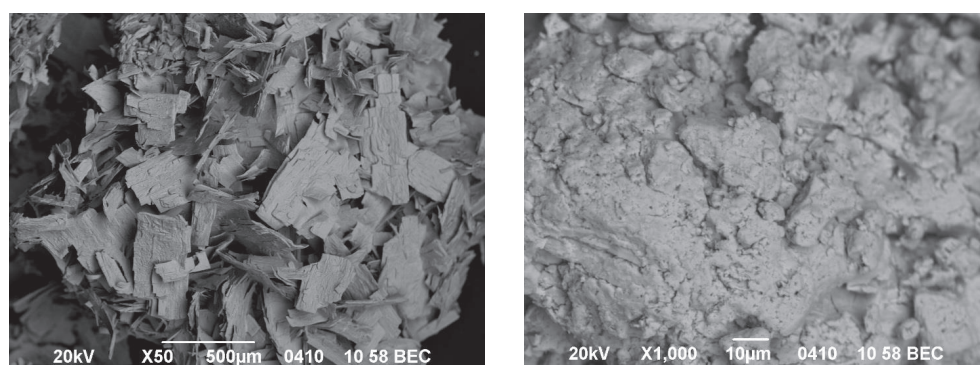


Рис. 4. СЕМ-зображення поверхні порошка солі $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ у режимі зворотно розсіяних електронів: *ліворуч* – пластинчастий повітряно-сухий зразок ($\times 50$); *праворуч* – зразок після перетирання ($\times 1\,000$)

Fig. 4. SEM image for $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ air-dry salt sample in the mode of backscattered electrons: on the left – plate air-dry sample ($\times 50$); on the right – a sample after grinding ($\times 1\,000$)

у контрасті, яка спостерігається на зображенні, пов'язана з неоднорідністю рельєфу поверхні.

Рентгеноспектральний мікроаналіз, проведений у різних областях поверхні порошка з різною площею підтвердив результати класичного хімічного аналізу та склав для $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ мольне відношення елементів Eu: Na: W = 1.0:8.8:10.1 (розраховане Eu: Na: W = 1.0:9.0:10.0).

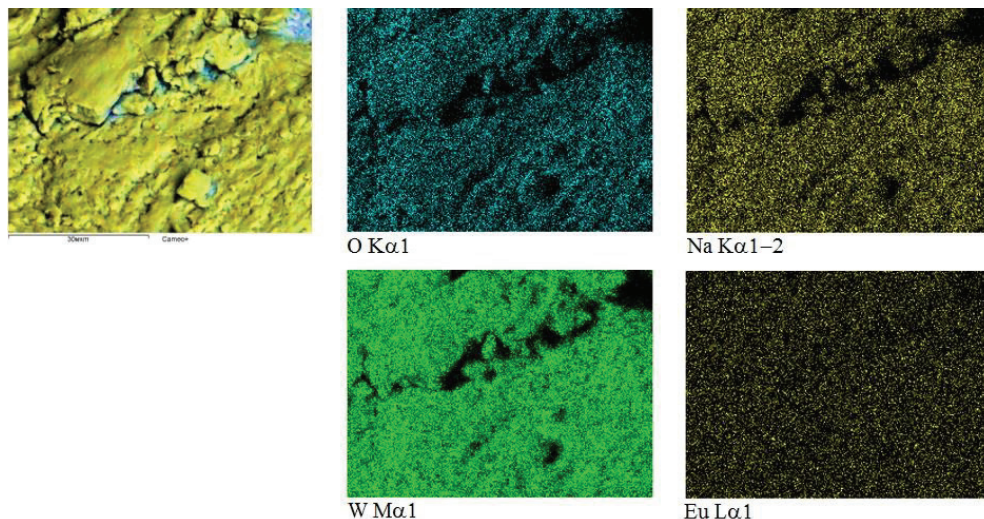


Рис. 5. СЕМ-зображення поверхні порошка $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні

Fig. 5. Image of the $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation

ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови синтезу кристалічного натрію гетерополідекавольфрамосвропіату(III) $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ із пластинчастою мікроморфологією поверхні. Для раціонального синтезу необхідно використовувати підкислений нітратною кислотою до $Z = 0,80$ водний розчин $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ з відношенням $\nu(\text{Eu}) : \nu(\text{W}) = 1 : 10$ та висолювання дією пропан-2-оном.

2. Методами ІЧ- та КР-спектроскопії встановлено набір коливань, характерний для гетерополідекавольфрамосвропіат(III)-аніону зі структурою Пікока–Уіклі, $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

3. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що розмір зерен порошку $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ знаходиться у межах до 500 нм. Однофазність солі підтверджено рівномірним контрастом поверхні в режимі зворотнорозсіяних електронів та за рівномірним розподілом Eu, Na, W, O під час сканування поверхні зразка солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні.

ПОДЯКА

Робота виконана у відповідності до програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України (проект № 0122U000762).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Sugeta M., Yamase T.* Crystal Structure and Luminescence Site of $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*— 1993. — Vol. 66, N2. — P. 444–449. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.444>
2. *Zhang T.R., Lu R., Zhang H.Y., Xue P. Ch., Feng W., Liu X.L., Zhao B., Zhao Y.Y., Lia T.J., Yao J.N.* Highly ordered photoluminescent self-assembled films based on polyoxotungstoeuropate complex $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ // *J. Mater. Chem.*— 2003. — Vol. 13, N3. — P. 580–584. <https://doi.org/10.1039/B210965D>
3. *Peacock R.D., Weakley T.J.R.* Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.*— 1971. — P. 1836–1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
4. *Lu J., Kang Q., Xiao J., Wang T., Fang M., Yu L.* Luminescent, stabilized and environmentally friendly $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -T Chitosan films for sensitive detection of hydrogen peroxide // *Carbohydrate Polymers.*— 2018. — Vol. 200. — P. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.038>
5. *Liu S.-M., Zhang Zh., Li X.-H., Jia H.-J., Liu S.-X.* Synthesis and photophysical properties of crystalline $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -based polyoxometalates with lanthanide ions as counter cations // *J. Alloys Compounds.*— 2018. — Vol. 761. — P. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.144>
6. *Wang Z., Zhang R., Ma Y., Peng A., Fua H., Yao J.* Chemically responsive luminescent switching in transparent flexible self-supporting $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ agarose nanocomposite thin films // *J. Mater. Chem.*— 2010. — Vol. 20, N2. — P. 271–277. <https://doi.org/10.1039/B917739F>
7. *Zhang H., Li X., Zhang L., Zhou Y., Ren X., Liu M.* Color-tunable and white-light emitting thin films based on pure inorganic polyoxometalates $\text{Na}_9\text{Eu}_m\text{Tb}_n\text{Ce}_{1-m-n}\text{W}_{10}\text{O}_{36}$ // *J. Alloys Compounds.*— 2018. — Vol. 749. — P. 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.277>
8. *Mariichak O. Yu., Ivantsova E. S., Rozantsev G. M., Radio S. V.* Thulium-containing heteropoly tungstate with Peacock–Weakley anion: Synthesis, properties, and surface micromorphology // *Вопр. химии и хим. технологии.*— 2015.— № 3. — С. 38–44. URL: <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2015/3/Mariichak.pdf>
9. *Schwarzenbach G., Flaschka H. A.* Complexometric Titrations. Methuen and Co., Ltd., London, 1969.— 490 p.
10. *Mariichak O. Yu., Ignatyeva V.V., Baumer V.N., Rozantsev G.M., Radio S.V.* Heteropoly decatungstolanthanidates(III) with Peacock–Weakley type anion: Synthesis and crystal structure of isostructural salts $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Gd, Er) // *J. Chem. Crystallogr.*— 2020. — Vol. 50, N3. — P. 255–266. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>
11. *Mariichak O. Y., Kaabel S., Karpichev Y.A., Rozantsev G. M., Radio S. V., Pichon C., Bolvin H., Sutter J.-P.* Crystal Structure and Magnetic Properties of Peacock–Weakley Type Polyoxometalates $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ (Ln = Tm, Yb): Rare Example of Tm(III) SMM // *Magnetochemistry.*— 2020. — Vol. 6, N4. — P. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>
12. *Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y.* Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln(III)}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln: La–Yb): the contribution of 4th electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates // *J. Alloys Compounds.*— 1996. — Vol. 234, N2. — P. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)
13. *Subintoro P.J., Carter K.P.* Structural and vibrational properties of lanthanide Lindqvist polyoxometalate complexes // *Dalton Trans.*— 2024. — Vol. 53, N22. — P. 9526–9539. <https://doi.org/10.1039/D4DT00786G>

Стаття надійшла до редакції 04.05.2024

O. Yu. Mariichak¹, O. Yu. Popovska², G. M. Rozantsev^{1,2}, S. V. Radio^{1,2}

¹Vasyl' Stus Donetsk National University, Research Laboratory «Chemistry of Polyoxometalates and Complex Oxide Systems» of the Department for Research

²Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Biology, and Biotechnology, Department of Inorganic, Organic and Analytical Chemistry vul. 600–richchia, 21–215A, Vinnytsia, 21027, Ukraine

SYNTHESIS OF SODIUM HETEROPOLY DECATUNGSTOEUROPATE(III) WITH PLATE-LIKE SURFACE MICROMORPHOLOGY

In order to develop an express procedure for the synthesis of the Eu(III)-containing heteropoly compound $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$, a study of the interaction in an aqueous solution of the $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ system acidified to an acidity of $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ was carried. A procedure for obtaining a single-phase sample of $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ is proposed, which is performed by a simple technique in a short time, which does not exceed 5 days from the addition of reactants to obtaining the target product with a yield of more than 90%. It was established that during salting out, the addition of an organic solvent (propan-2-one) results in the crystallization of $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ normal salt with plate-like surface micromorphology. The set of oscillations characteristic for the heteropoly tungstate anion with the Peacock–Weakley type of structure, $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$, was established by the methods of FT-IR spectroscopy and FT-Raman spectroscopy. By the method of FT-IR spectroscopy the absence of organic solvent molecules (propan-2-one) in the composition of the crystalline product was established. The revealed set of vibrations in the FT-IR and Raman spectra of the isolated salt (the most intense valence vibrations at 710, 797, 849, and 935 cm^{-1} in the FT-IR spectrum; intense bands in the region of 930–980 cm^{-1} in the Raman spectrum) is characteristic of the site group of the heteropoly anion $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) and is identical to the FT-IR and Raman spectra of salts, the crystal structure of which has been reliably established by single crystal X-ray diffraction analysis. By the method of scanning electron microscopy, it was shown that the grain size of $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ powder is up to 500 nm. The single phase of the salt was confirmed by the uniform surface contrast in the backscattered electron imaging (BEI) mode and by the uniform distribution of Eu, Na, W, and O during the scanning of the surface in the characteristic X-ray radiation.

Key words: polyoxometalate, heteropoly anion, heteropoly tungstate, Europium, surface micromorphology, FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy, synthesis.

REFERENCES

1. Sugeta M., Yamase T. *Crystal Structure and Luminescence Site of $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$* . Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993, vol. 66, no 2, pp. 444–449. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.444>
2. Zhang T. R., Lu R., Zhang H. Y., Xue P. Ch., Feng W., Liu X. L., Zhao B., Zhao Y. Y., Lia T. J., Yao J. N. *Highly ordered photoluminescent self-assembled films based on polyoxotungstoeuropate complex $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$* . J. Mater. Chem. 2003, vol. 13, no 3, pp. 580–584. <https://doi.org/10.1039/B210965D>
3. Peacock R. D., Weakley T. J. R. *Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions*. J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. 1971, pp. 1836–1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
4. Lu J., Kang Q., Xiao J., Wang T., Fang M., Yu L. *Luminescent, stabilized and environmentally friendly $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -T Chitosan films for sensitive detection of hydrogen peroxide*. Carbohydrate Polymers. 2018, vol. 200, pp. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.038>
5. Liu S.-M., Zhang Zh., Li X.-H., Jia H.-J., Liu S.-X. *Synthesis and photophysical properties of crystalline $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -based polyoxometalates with lanthanide ions as counter cations*. J. Alloys Compounds. 2018, vol. 761, pp. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.144>

6. Wang Z., Zhang R., Ma Y., Peng A., Fua H., Yao J. *Chemically responsive luminescent switching in transparent flexible self-supporting $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ agarose nanocomposite thin films*. J. Mater. Chem. 2010, vol. 20, no 2, pp. 271–277. <https://doi.org/10.1039/B917739F>
7. Zhang H., Li X., Zhang L., Zhou Y., Ren X., Liu M. *Color-tunable and white-light emitting thin films based on pure inorganic polyoxometalates $Na_9Eu_mTb_nCe_{1-m-n}W_{10}O_{36}$* . J. Alloys Compounds. 2018, vol. 749, pp. 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.277>
8. Mariichak O. Yu., Ivantsova E. S., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Thulium-containing heteropoly tungstate with Peacock–Weakley anion: Synthesis, properties, and surface micromorphology*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2015, no 3, pp. 38–44.
9. Schwarzenbach G., Flaschka H. A. *Complexometric Titrations*. Methuen and Co., Ltd., London, 1969, 490 p.
10. Mariichak O. Yu., Ignatyeva V. V., Baumer V. N., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Heteropoly decatungstolanthanidates(III) with Peacock–Weakley type anion: Synthesis and crystal structure of isostructural salts $Na_9[Ln(W_5O_{18})_2] \cdot 35H_2O$ ($Ln=Gd, Er$)*. J. Chem. Crystallogr. 2020, vol. 50, no 3, pp. 255–266. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>
11. Mariichak O. Y., Kaabel S., Karpichev Y. A., Rozantsev G. M., Radio S. V., Pichon C., Bolvin H., Sutter J.-P. *Crystal Structure and Magnetic Properties of Peacock–Weakley Type Polyoxometalates $Na_9[Ln(W_5O_{18})_2]$ ($Ln = Tm, Yb$): Rare Example of $Tm(III)$ SMM*. Magnetochemistry. 2020, vol. 6, no 4, pp. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>
12. Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. *Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $Na_7H_2Ln(III)(W_5O_{18})_2 \cdot nH_2O$ ($Ln: La-Yb$): the contribution of $4f^0$ electrons to bonding interaction among $Ln(III)$ and polyoxotungstates*. J. Alloys Compounds. 1996, vol. 234, no 2, pp. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)
13. Subintoro P. J., Carter K. P. *Structural and vibrational properties of lanthanide Lindqvist polyoxometalate complexes*. Dalton Trans. 2024, vol. 53, no 22, pp. 9526–9539. <https://doi.org/10.1039/D4DT00786G>

УДК: 543.4:535.6

О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, П. К. Коломоєць, Є. О. Шевченко,
Т. М. Щербакова, Д. В. Снігур

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, 270892denis@gmail.com

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 2: КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ(IV)

У даній роботі вивчено та оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) у вигляді комплексу з бромідом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію у міцелярну фазу неіоногенного ПАР тритону X-100. Показано, що введення в систему бензоату амонію при рН 1.0 та концентрації тритону X-100 0.5 об.% призводить до ініціювання утворення міцелярної фази за кімнатної температури. Розроблено методику спектрофотометричного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 4,36–472 мкг/л, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 1,31 та 4,36 мкг/л. Запропонована методика апробована при аналізі модельних розчинів та біологічно-активної добавки, а відносне стандартне відхилення не перевищує 5,1%.

Ключові слова: міцелярна екстракція, ініціатори, ароматичні карбонові кислоти, спектрофотометрія, Германій(IV).

Застосування міцелярної екстракції (СРЕ) для попереднього концентрування та подальшого визначення різноманітних аналітів в останні роки привертає особливу увагу [1, 2]. Здатність розшаровуватися на дві фази мають водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) усіх типів, проте найбільш часто застосовується СРЕ фазами неіоногенних ПАР. Відповідна хімічна система існує як псевдооднорідний міцелярний розчин при низьких температурах, але при нагріванні вище певної критичної температури («точки помутніння») стає каламутним і розшаровується на дві фази: одна з них, збагачена ПАР, – (міцелярна фаза), а інша – водна фаза [3]. 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 [4].

Для посилення ефекту розшарування в СРЕ пропонуються також інші фізичні методи, такі як ультразвукове [5] або мікрохвильове опромінення [6]. На відміну від температурного ініціювання, при якому виділення міцелярної фази починається через 15–60 хвилин, ультразвукове опромінення дозволяє скоротити час виділення міцелярної фази до 5–30 хвилин (при температурах 30–70 °C). А при мікро-

хвильовому опроміненні потужністю 300–600 Вт розшарування починається через 5–10 хвилин [3, 4].

Попередню роботу було присвячено особливостям ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури дією ароматичних карбонових кислот та їхніх солей [7–9]. Метою даної роботи є вивчення умов утворення міцелярної фази, екстракції комплексу бромиду 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (**МФДОХ**) з Германієм(IV) та встановленні аналітичних характеристик комбінованої екстракційно-спектрофотометричної методики його визначення.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 300–600 нм реєстрували за допомогою спектрофотометру Ultrospec 3100 pro (Amersham Biosciences, USA) в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність досліджуваних розчинів контролювали рН-метром рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-106–03.

Реагент МФДОХ синтезували аналогічно до інших похідних цього [10] конденсацією еквімолярних кількостей пірогаллолу А та бензоїлацетону в присутності бромідної кислоти.

Вихідний розчин МФДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки реагенту в етанолі. Стандартний 1 мг/мл розчин Ge(IV) готували розчиненням 0,1441 г оксиду (ос.ч.) у розчині луку, який нейтралізували хлоридною кислотою та розбавляли дистильованою водою до 100 мл. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. Розчин амоній бензоату із концентрацією 0,50–0,75 М готували розчиненням відповідної наважки у воді. Розчин Тритону Х-100 із концентрацією 10 об. % готували наступним чином: 25 мл Тритону Х-100 (з густиною 1,001 г/мл) вносили в мірну колбу місткістю 250 мл та розбавляли дистильованою водою. У роботі використовували реактиви кваліфікації не гірше ніж «х.ч.», необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

Для оптимізації умов міцелярної екстракції у поліпропіленових пробірках змішували розчини Ge(IV) та МФДОХ з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, варіюючи кислотність середовища інтервалі рН 1 ÷ 9, вміст нейногенної ПАР Тритону Х-100 (0–3 об. %), концентрацію ініціатору (амоній бензоату) в інтервалі концентрацій 0–0,15 моль/л. Для інтенсифікації відділення міцелярної фази використовували центрифугування, варіюючи час (2–10 хв) та швидкість (1000–2500 об./хв). Водну фазу видаляли декантацією, а в'язку міцелярну фазу розбавляли розчинником.

Для визначення Ge(IV) методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (**ICP-OES**) застосовували спектрометр Optima 2100DV (Perkin-Elmer) із кварцовим пальником. Вимірювання аналітичного сигналу проводили за наступних операційних параметрів: потужність 1300 Вт, витрати аргону (подача проби – 0,8 л/хв, допоміжний потік – 0,2 л/хв, плазмоутворюючий потік – 15 л/хв), аксіальне спостереження плазми, швидкість введення аналізованого розчину – 1,5 мл/хв, час розпилення досліджуваного розчину – 45 с, аналітична лінія Ge 209,426 нм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено спектри поглинання комплексу Ge(IV) з МФДОХ після міцелярно-екстракційного концентрування (рис. 1).

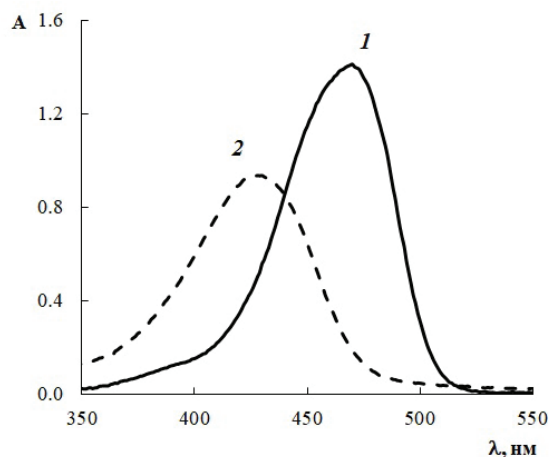


Рис. 1. Спектр поглинання комплексу Ge(IV) з МФДОХ (1) та реагенту МФДОХ (2) після міцелярної екстракції: pH 1,5, $C_{\text{Ge(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см.

Fig. 1. Absorbance spectra of Ge(IV) complex (1) and reagent (2) after cloud point extraction: pH 1.5, $C_{\text{Ge(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $l = 1$ cm.

Як видно з рис. 1 реагент МФДОХ має одну інтенсивну смугу поглинання з максимумом при 430 нм, при утворенні комплексу спостерігається bathochromic shift на 40 нм до 470 нм.

Досліджено вплив низки визначальних параметрів на утворення міцелярної фази Тритону X-100 та вилучення нею аналітичної форми (рис. 2).

Як видно з рис. 2а, оптимальне pH становить 1,5, а незначний зсув у більш кислу область порівняно із водними розчинами можна пояснити впливом ПАВ там відповідно зміно кислотно-основних властивостей МФДОХ.

Досліджено селективність запропонованого методу. Встановлено, що іони лужних та лужноземельних металів не впливають на визначення Ge (IV) за запропонованою методикою. Наступні іони не впливають на визначення Ge(IV) з МФДОХ у таких молярних співвідношеннях: 1:1200 (Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-) 1:700 (SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^- , PO_4^{3-}) 1:400 (Zn^{2+} , Al^{3+}) 1:100 (Ni^{2+} , Co^{2+}). Визначенню заважають Fe^{2+} , Fe^{3+} і Cr^{3+} , які можуть бути замасковані фторидом натрію або попередньо видалені зі зразка.

В оптимальних умовах побудовано калібрувальний графік для спектрофотометричного визначення Ge(IV) після його попереднього міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з МФДОХ, а аналітичні характеристики розробленої методики узагальнено в табл. 1.

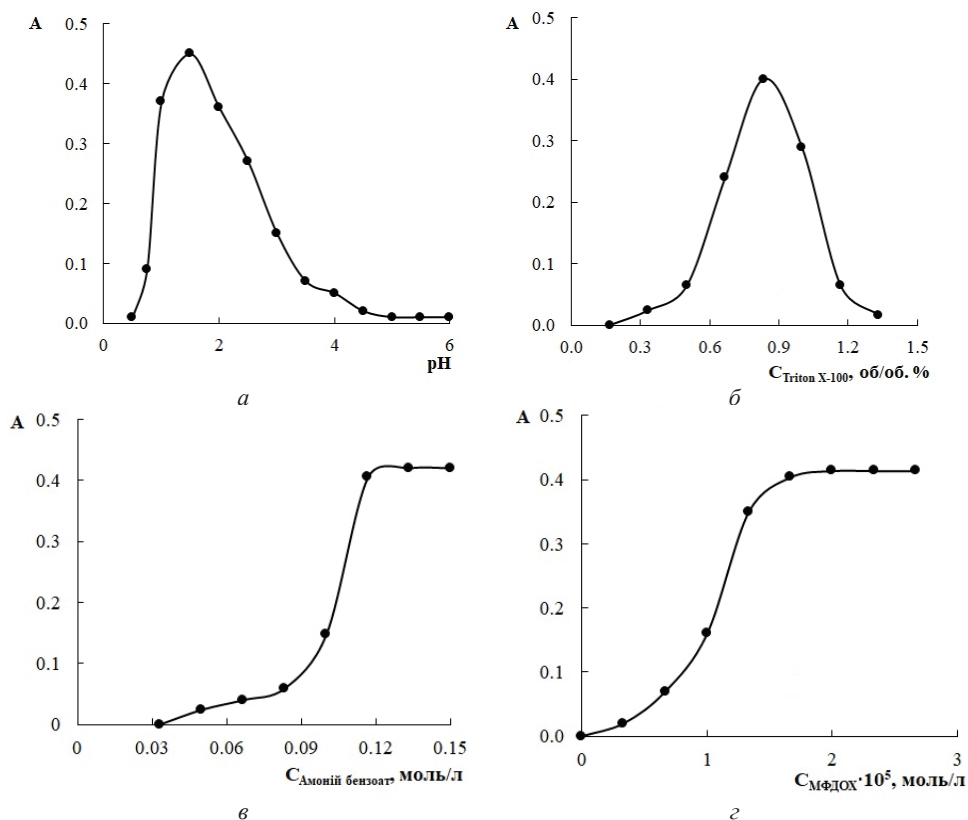


Рис. 2. Вплив різних факторів на міцелярно-екстракційне концентрування 200 мкг/л Ge(IV): а) рН; б) концентрація тритона X-100; в) концентрація бензоату амонію; г) концентрація МФДОХ; $l = 1$ см, $\lambda = 470$ нм.

Fig. 2. The influence of various factors on the cloud point extraction of 200 µg/l Ge(IV): а) pH; б) concentration of Triton X-100; в) concentration of ammonium benzoate; д) reagent concentration; $l = 1$ cm, $\lambda = 470$ nm. Таблиця 1

АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗРОБЛЕНОЇ МЕТОДИКИ

Table 1

Analytical characteristics of the developed method

Рівняння регресії	$A = 1,8581 C_{\text{Ge(IV)}} + 0,0357$
R^2	0,9985
Лінійність, мкг/л	4,36–472
Межа виявлення, LOD ($3\sigma_b/b$), мкг/л	1,31
Межа визначення, LOQ ($10\sigma_b/b$), мкг/л	4,36

Як видно з табл. 1, розроблена методика лінійна в широкому інтервалі концентрацій та характеризується низькою межею виявлення – 1,31 мкг/л. Методику апробовано при аналізі модельного розчину та біологічно-активної добавки, а результати визначення Ge(IV) узагальнено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення Ge(IV) у модельному розчині та дієтичній добавці (n = 3; P = 0,95)

Table 2

The results of the determination of Ge(IV) in the model solution and dietary supplement (n = 3; P = 0.95)

Об'єкт аналізу	Знайдено пропонованим методом	RSD, %	Знайдено ICP-OES	RSD, %
Модельний розчин*	198±10,6 мкг/л	5,1	195±12,1 мкг/л	5,9
Дієтична добавка**	19,8±0,98 мкг/мл	4,7	19,6±1,01 мкг/мл	4,9

*модельний розчин містить 200 мкг/л Ge(IV); ** містить 20 мкг/мл Ge(IV) у формі цитрату.

Як видно з табл. 2, результати визначення Ge(IV) з МФДОХ після міцелярно-екстракційного концентрування узгоджуються із результатами, одержаними методом ICP-OES, що свідчить про їх правильність, а відносна похибка визначення за розробленою методикою не перевищує 5,1%.

Таким чином, в даній роботі вивчено умови ініціювання міцелярної фази Тритону X-100, яка придатна для аналітичного концентрування Ge(IV) у формі його комплексу із реагентом МФДОХ. Показано, що градувальний графік для спектрофотометричного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування лінійний в інтервалі концентрацій 4,36–472 мкг/л. Запропоновану методику апробовано при аналізі модельних розчинів та біологічно-активної добавки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. 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>
2. 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>
3. 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>
4. 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.– 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
5. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for preconcentration 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>
6. 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>

7. Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В. Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2023. – Т. 28, № 3. – С. 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826)
8. Snigur D., Chebotarev A., Duboviy 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>
9. 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 // Chem. Papers.– 2021. – Vol. 75. – P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // Tetrahedron – 2020. – Vol. 76, N42. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>

Стаття надійшла до редакції 03.05.2024

**O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, P. K. Kolomojets, Ye. O. Shevchenko,
T. M. Shcherbakova, D. V. Snigur**
Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St,
Odesa, 65082, Ukraine; email: 270892denis@gmail.com

LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 2: PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Ge(IV)

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. It has been shown that salts of aromatic carboxylic acids can cause instantaneous formation of a surfactant-rich phase. In this work, the conditions of micellar extraction concentration of Ge(IV) in the form of a complex with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium bromide into the micellar phase of the nonionic surfactant triton X-100 were studied and optimized. It is shown that the introduction of ammonium benzoate into the system at a pH of 1.0 and a triton X-100 concentration of 0.5 vol.% leads to the initiation of the formation of a micellar phase at room temperature. The method of spectrophotometric determination of Ge(IV) with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium bromide after its micellar-extraction concentration has been developed. The calibration graph is linear in the concentration range of 4.36–472 µg/L, and the limits of detection and determination are 1.31 and 4.36 µg/L, respectively. The proposed method was tested in the analysis of model solutions and biologically active additives, and the relative standard deviation does not exceed 5.1%.

Keywords: cloud point extraction, initiators, aromatic carboxylic acids, spectrophotometry, Germanium(IV).

REFERENCES

1. 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>
2. 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>
3. 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.microc.2020.105055>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. Zhukovetska O.M., Guzenko O.M., Snigur D.V. *Nyz'kotemperaturna analitychna miceljarna ekstrakcija. Povidomlennja 1: Protolitychni vlastyosti kyslotnyh iniciatoriv u organizovanyh seredovyshhah. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2023, vol. 28, no 3, pp. 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826) (in Ukrainian)*
8. 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, pp. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
9. 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*. Chem. Papers, 2021, vol. 75, pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>

УДК 547.742: 547-327

Р. Ю. Іванова¹, М. В. Шестакова¹, О. Б. Ляшенко¹, Є. В. Савчук¹,
О. М. Рахлицька², К. А. Філіпцова³

¹Одеський національний морський університет, вул. Мечнікова 34,
Одеса 65029, Україна; e-mail: marshe2004@ukr.net

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

³Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського, вул. Старопортофранківська 26,
Одеса, 65020, Україна

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ СЕМИЧЛЕННИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ АМІНОІНДОЛУ

Одним з найважливіших завдань сучасної органічної хімії є пошук та розробка простих методів синтезу нових біологічно активних речовин. В цій роботі показана можливість нового підходу до синтезу семичленних структур на основі 7-аміноіндолу. Розроблені доступні схеми синтезу та вивчені властивості отриманих сполук. Показана перспективність вивчення біологічної активності синтезованих сполук з метою подальшого їх застосування у медичній практиці.

Ключові слова: 7-аміноіндол, фенілгідрозон, 1,5-піролодіазепін, 4,5-дигідропіроло[1,2,3-*e,f*][1,5]-бенздіазепін-6(7H)-он, реакції Джеппа-Клінгемана, реакції Шмідта.

В медицині знайшли широке застосування похідні 1,4-діазепіну, що пов'язане з їх високою біологічною активністю (анксіолітичною, снодійною, седативною та ін.) і дуже малою токсичністю. Це сприяє розвитку хімії інших споріднених систем, зокрема хімії 1,5-діазепінів. Серед сполук цього класу знайдені транквілізатори, анальгетики, речовини, що знижують тиск і знімають кашель більш ефективно, ніж кодеїн [1-6]. Враховуючи це, а також той факт, що похідні 1,5-діазепіну вивчені порівняно мало, нами був розроблений доступний метод синтезу нових похідних піроло-1,5-діазепіну та вивчені властивості синтезованих сполук.

Интерес до таких систем обумовлений тим, що серед невеликої кількості синтезованих сполук були знайдені речовини, що володіють цікавим спектром біологічної дії [7-11]. В літературі [12, 13] є два повідомлення щодо синтезу подібного рода систем (Схема 1).

Вихідні індолини **1** у присутності основ алкілюються акрилонітрилом, утворюючи нітрил **2**, який омиляється в кислоту **3**. Внутрішньомолекулярна циклізація **3** у поліфосфорній кислоті (ПФК) призводить до піролохінолінів (точніше 1,2,4,5-тетрагідро-6H-піроло[3,2,1-*i,j*]хінолін-6-онів) **4**. Останні в умовах реакції Шмідта перетворюються на суміш сполук **5** і **6** [12].

1,2,4,5-Тетрагідропіроло[1,2,3-*e,f*][1,5]-бенздіазепін-6(7H)-они **10** можуть бути отримані і за іншою схемою (Схема 2):

Ацилювання, нітрування та подальший гідроліз N-ациліндоліну дозволяє отримувати заміщені 7-нітроіндолини **8**, які реакцією відновлення їх цинком у водному

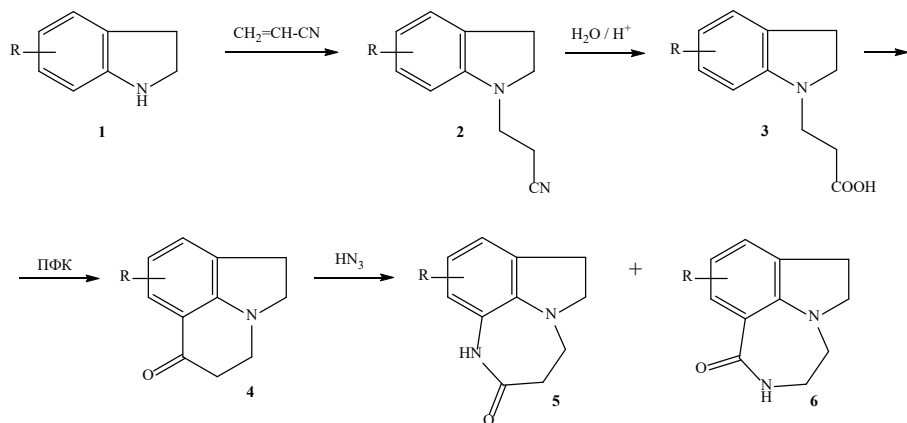


Схема 1

Scheme 1

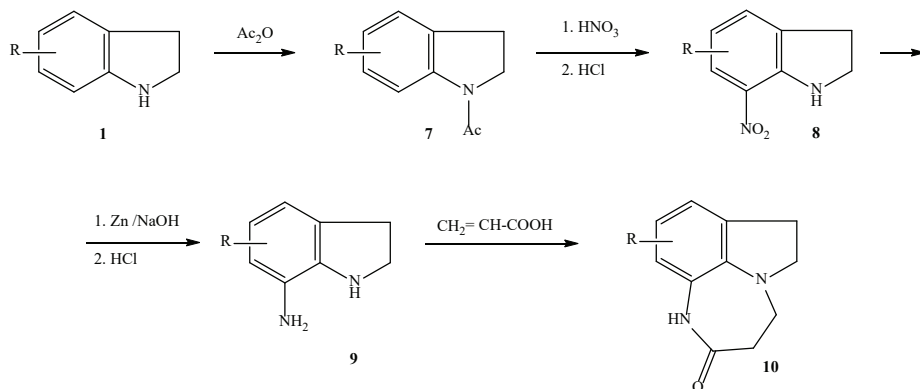


Схема 2

Scheme 2

розчині їдкого натрію перетворюються в аміни **9**. Конденсація останніх з акриловою кислотою дає тетрагідропохідні **10** [13]. Дегідрування сполук **10** на паладієвому каталізаторі при нагріванні в середовищі висококиплячих розчинників (хінолін, декалін) призводить до відповідних дигідропохідних **11** [13] (Схема 3).

Зазначені способи мають низку істотних недоліків. До основних слід віднести, перш за все, багатостадійність, обмежені можливості введення в цю гетеросистему замісників та використання каталізатора на основі коштовного металу.

Нами розроблено метод, що виключає ці недоліки, де $R_1 = \text{CH}_3$, C_6H_5 ; $R_2 = \text{CH}_3$, COOC_2H_5 (Схема 4).

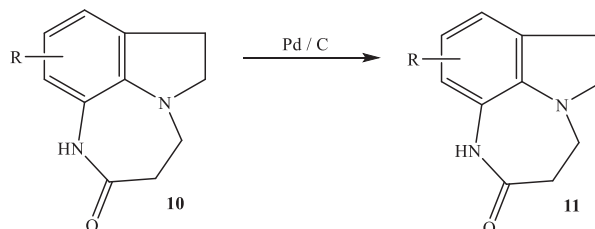


Схема 3

Scheme 3

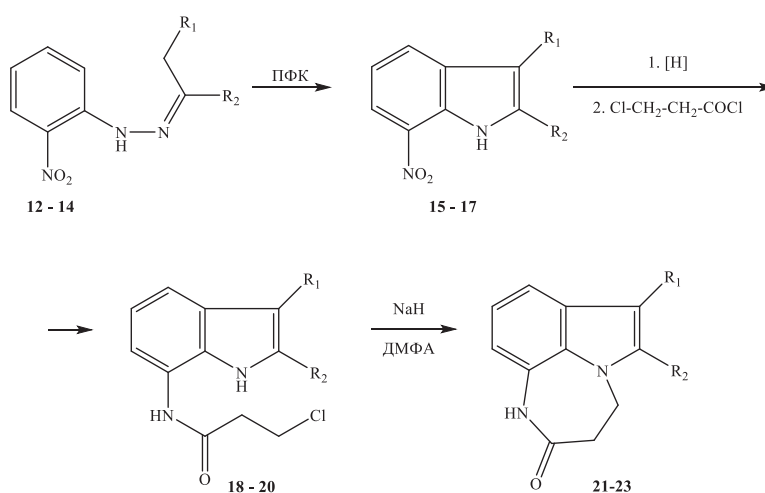


Схема 4

Scheme 4

Використані як напівпродукти синтезу гідразони **12-14** легко можуть бути отримані або з фенілгідразинів або з нітроанілінів по реакції Джемпа-Клінгемана. Їхня циклізація дає відповідні 7-нітроіндоли **15-17**, які відновлюються воднем над нікелем Ренея в амінопохідні. Останні внаслідок їх нестійкості не виділялися в чистому вигляді, а піддавалися взаємодії *in situ* з хлорангідридами β -хлорпропіонової або β -хлормасляної кислот. Внутрішньомолекулярне алкілювання амідів **18-20** ДМФА в присутності гідриду натрію давало кінцеві продукти **21-23**.

Розгляд структури синтезованих 4,5-дигідропіроло[1,2,3-e,f][1,5]-бенздіазепін-6(7H)-онів **21-23** дозволяє зробити висновок про здатність даних сполук брати участь у реакціях: гідролізу, переестерифікації, амідування, алкілювання, відновлення, що може стати предметом наступних досліджень.

Низку отриманих у ході дослідження сполук піддавали фармакологічному скринінгу з метою вивчення їх впливу на центральну нервову систему (ЦНС). Оцінка фармакологічної активності проводилася за тестами антагонізму з коразолом (протисудомна, транквілізуюча дія), порушення орієнтовних рефлексів та координації рухів. Як еталонні сполуки використовувалися хлордіазепоксид (лібриум, еленіум) і діазепам (седуксен, валіум).

Всі вивчені сполуки мають протисудомну дію, яка виражена різною мірою залежно від структури (це може бути пов'язано із швидкістю проникнення крізь гістогематичні бар'єри та зменшенням концентрації).

Порушення орієнтовних рефлексів та координації рухів було зафіксовано не для всіх речовин, навіть при введенні відносно великих доз (70-150 мг/кг). Синтезовані сполуки мали селективні особливості (відсутність явища міорелаксації), що відрізняє їх від транквілізаторів класу 1,4-бенздіазепінів. Фармакологічні дані, отримані щодо представників класу піроло[1,2,3-*e,f*][1,5]бенздіазепіин-6(7H)-онів свідчать, що вони мають перспективи бути добрими кандидатами у пошуці нових психотропних препаратів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Будова проміжних та кінцевих продуктів підтверджувалася даними ІЧ- та УФ-спектроскопії, мас-спектрометрії. ІЧ спектри отримані на приладі Frontier FT-IR (PerkinElmer) в інтервалі хвильових чисел 200-4000 cm^{-1} в таблетках KBr. УФ спектри вивчали в розчині 96% етанолу на приладі Specord UF VIS. Мас-спектри сполук отримані методом електронного удару на мас-спектрометрі MX-1321, іонізуюча напруга 70 еВ, температура камери іонізації 220°C. Чистота та індивідуальність сполук контролювалася за допомогою ТШХ на платівках "Silufol - 254" в системі метанол - хлороформ (1:10) з проявленням УФ-спектри ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

2-Нітрофенілгідрозон метилетилкетону (12) отримують з 0,1 моль о-нітрофенілгідрозину і 0,1 моля метилетилкетону. Вихід 19,1 г (88%). Т. топл. 72-73°C.

2-Нітрофенілгідрозон етилового естеру 2-кетомасляної кислоти (13). Нагрівають 0,11 моль о-нітроаніліну в 54 мл води і 12 мл концентрованої кислоти до повного розчинення і при перемішуванні виливають в 35 мл холодної HCl (конц.) При температурі від 0 до -3°C додають 0,12 моль нітрату натрію в 20 мл води протягом 30 хвилин. До 0,11 моль етилацетооцтового естеру в 115 мл етанолу при перемішуванні і 0°C додають 40 мл охолодженого 50% розчину їдкого калію. Потім розчин розбавляють 230 мл крижаної води і швидко при -3°C доливають розчин солі діазонію і перемішують ще 15 хвилин. Виділяється масло темно-червоного кольору, яке при стоянні твердне. Продукт реакції перекристалізують з етанолу. Вихід 21,8 г (75%). Т. топл. 67-69°C.

2-Нітрофенілгідрозон метилбензилкетону (14) синтезують за методикою наведеною вище з 0,05 моль 2-нітрофенілгідрозину та 0,05 моль метилбензилкетону. Продукт перекристалізують зі спирту і виділяють 8,4 г (63%) сполуки **14**. Т. топл. 97-98°C.

7-Нітро-2,3-диметиліндол (15). Сполуку **15** отримують з 0,1 моль 2-нітрофенілгідрозону метилетилкетону **12** при кип'ятінні в концентрованій соляній кис-

лоті з виходом 15,2 г (80%). Т. топл. 162-163°C. ІЧ - спектр (KBr, см⁻¹) 3447, 3350 (ν_{NH}), 1702, 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1587, 1340 (ν_{NO_2}), 850 (ν_{CN}).

7-Нітро-3-метил-2-карбетоксиіндол (16). Розчиняють 0,05 моль 2-нітрофенілгідразону етилового естеру 2-кетомасляної кислоти **13** в 10 г поліфосфорної кислоти (ПФК) і повільно нагрівають на водяній бані до 100°C. Суміш витримують на киплячій водяній бані 30 хв, охолоджують і виливають у воду (500 мл). Маслянистий осад, що утворився, відокремлюють і перекристалізують з бензолу. Вихід 8,7 г (78%). Т. топл. 135-136°C. ІЧ-спектр (KBr, см⁻¹) 3447, 3350 (ν_{NH}), 1702 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1548 (ν_{NO_2}), 1445, 1373, 1352 (ν_{NO_2}), 1130, 1038.

7-Нітро-3-феніл-2-метиліндол (17). Суміш 0,05 моль 2-нітрофенілгідразону метилетилкетону **12** і 20 г свіжоприготовленої ПФК нагрівають на масляній бані до 189-185°C. Витримують при цій температурі 15 хв, охолоджують і виливають у воду (~500 мл). Осад, що утворився, відфільтровують і кристалізують з діоксану. Отримують 6,5 г (52%) яскраво-жовтогогарячих кристалів. Т. топл. 150-151°C. ІЧ-спектр (KBr, см⁻¹) 3447, 3350 (ν_{NH}), 1712 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1682 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1548 (ν_{NO_2}), 1445, 1370, 1350 (ν_{NO_2}), 1270, 1184, 1130.

7-(β-Хлорпропіоніламіно)-2,3-диметиліндол (18). До суміші 0,025 моля сполуки **15**, 5 г свіжоприготовленого нікелю Ренея додають 100 мл метанолу і гідрують при перемішуванні до повного поглинання розрахованої кількості водню (1680 см³). Катализатор відфільтровують, розчинник упарюють у вакуумі. Залишок розчиняють у 150 мл оцтової кислоти, по краплям додають розчин 0,08 моль ацетату натрію в 20 мл води при охолодженні крижаною водою і перемішуванні 0,04 моля хлорангідриду β-хлорпропіонової кислоти. Суміш перемішують ще 30 хв і виливають у крижану воду. Осад відфільтровують, кристалізують із етанолу. Вихід 3,6 г (72%). Т. топл. 175-176°C. ІЧ-спектр (KBr, см⁻¹) 3326, 3417, 3120 (ν_{NH}), 1713 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1682, 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1351, 1259, 1210, 1127, 1026, 809, 749.

Сполуки **19** та **20** отримують за аналогічною методикою. Сполука **19** ($R_1=\text{CH}_3$; $R_2=\text{COOC}_2\text{H}_5$). Вихід 63%. Т. топл. 153-154°C. ІЧ-спектр (KBr, см⁻¹) 3426, 3310, 3170 (ν_{NH}), 1712 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1682, 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1381, 1354, 1210, 1128, 1090, 1026, 810. Сполука **20** ($R_1=\text{C}_6\text{H}_5$; $R_2=\text{CH}_3$). Вихід 87%. Т. топл. 201-203°C. ІЧ-спектр (KBr, см⁻¹) 3467, 3348 (ν_{NH}), 1722 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1682 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1558, 1445, 1371, 1352, 1270, 1184, 1130, 809.

1,2-Диметил-4,5-дигідропіроло[1,2,3-ef][1,5]-бенздіазепін-6(7H)-он (21). Розчин 0,02 моль сполуки **18** в 50 мл сухого ДМФА додають краплями до суспензії 0,021 моль гідриду натрію в 150 мл ДМФА. Реакційну суміш нагрівають при кипінні 4 години, охолоджують і виливають у 250 мл крижаної води. Сіро-зелений осад, який випав, відокремлюють і кристалізують з етанолу. Вихід 3,7 г (87%). Т. топл. 161-163°C. ІЧ-спектр (KBr, см⁻¹) 3447, 3350 (ν_{NH}), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1682 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1548, 1445, 1370, 1350, 1270, 1184, 1130. УФ-спектр: λ_{max} нм (lgε) 203 (4,25), 248 (4,00), 330 (3,60). Мас-спектр: m/z (I, %): 214 (100%), 186 (45%), 185 (50%), 157 (98%). Елімінування CH_2CO групи підтверджено наявністю метастабільного іону з m/z 138 (15%).

Сполуки **22** та **23** отримують за аналогічною методикою. Сполука **22** ($R_1=\text{CH}_3$; $R_2=\text{COOC}_2\text{H}_5$). Вихід 65%. Т. топл. 170-171°C. ІЧ-спектр (KBr, см⁻¹) 3427, 3362 (ν_{NH}), 1710 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1558, 1425, 1375, 1353, 1278, 1141, 1118, 812. УФ-

спектр: λ_{max} , нм (lgε) 210 (4,55), 260 (4,23), 358 (3,80) Мас-спектр: m/z (I, %): 272 (100%), 225 (16%), 197 (18%), 184 (35%). Сполука **23** ($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = CH_3$). Вихід 68%. Т. топл. 205-207°C. ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}) 3427, 3362 (ν_{NH}), 1710 ($\nu_{C=O}$), 1675 ($\nu_{C=O}$), 1558, 1374, 1350, 1253, 1184, 1130, 810. УФ-спектр: λ_{max} , нм (lgε) 210 (4,55), 260 (4,23), 358 (3,80). Мас-спектр: m/z (I, %): 276 (100%), 199 (27%), 185 (32%), 156 (45%).

Висновки

В результаті проведених досліджень був розроблений новий метод синтезу похідних 1,2,4,5-тетрагідропіроло[1,2,3-ef][1,5]-бенздіазепін-6(7H)-ону. За даними ІЧ- та УФ-спектроскопії, мас-спектрометрії підтверджена будова отриманих сполук. Показана доцільність подальшого дослідження цього класу сполук. Синтезовані сполуки мають селективні особливості (відсутність явища міорелаксації), що відрізняє їх від транквілізаторів класу 1,4-бенздіазепінів. Зроблено висновки про перспективність подальшого вивчення біологічної активності синтезованих сполук з метою застосування їх у медичній практиці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., Sieghart W., Biggio G., Braestrup C., Bateson A.N., Langer S.Z. International Union of Pharmacology. XV. Subtypes of γ -Aminobutyric Acid_A Receptors: Classification on the Basis of Subunit Structure and Receptor Function // Pharmacol. Rev. – 1998. – Vol. 50, N 2. – P. 291–313.
2. Безуглий П.О. Фармацевтична хімія. Підручник. - Вінниця: Нова Книга, 2008. – 560 с.
3. Нековаль І.В., Казанюк Т.В. Фармакологія: підручник. – К.: ВСВ «Медицина», 2011. – С. 320, 375.
4. Liu J.-J., Zhang L., Lou J.-M., Wu C.-Y. Chalcone derivative, chana 1 induces inhibition of cell proliferation and prevents metastasis of pancreatic carcinoma // Adv. Biomed. Pharma. – 2015. – Vol. 2, N 3 – P. 115–119. <https://doi.org/10.19046/abp.v02i03.01>
5. Papadopoulos V., Baraldi M., Guilarte T.R., Knudsen T.B., Lacapère J.-J., Lindemann P., Norenberg M.D., Nutt D., Weizman A., Zhang M.-R., Gavish M. Translocator protein (18kDa): new nomenclature for the peripheral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function // Trends Pharmacol. Sci. - 2006. – Vol. 27, N 8. – P. 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.tips.2006.06.005>
6. Papadopoulos V. Peripheral-type benzodiazepine/diazepam binding inhibitor receptor: biological role in steroidogenic cell function // Endocr. Rev. – 1993. – Vol. 14, N 2. – P. 222–240. <https://doi.org/10.1210/edrv-14-2-222>
7. Jackson H.B., Allan R.D., William V. Pyrrolo[3,2,1-j,k][1,4]benzodiazepines and pyrrolo[1,2,3-e,f][1,5]benzodiazepines which have central nervous system activity / J. Med. Chem. - 1970. – Vol. 13, N 5. - P. 827-835. <https://doi.org/10.1021/jm00299a008>
8. Marek C.B., Itinose A.M. Compounds isolated from Harpalyce brasiliana Benth and their pharmacological properties // J. Med. Plants Res. - 2014. - Vol. 8, № 19. - P. 703–708. <https://doi.org/10.5897/JMPR2013.5224>
9. Hardwick M., Fertikh D., Culty M., Li H., Vidic B., Papadopoulos V. Peripheral-type benzodiazepine receptor (PBR) in human breast cancer: correlation of breast cancer cell aggressive phenotype with PBR expression, nuclear localization, and PBR-mediated cell proliferation and nuclear transport of cholesterol // Cancer Res. – 1999. – Vol. 59, N 4. – P. 831–842.
10. Gavish M., Bachman I., Shoukrun R., Katz Y., Veenman L., Weisinger G., Weizman A. Enigma of the peripheral benzodiazepine receptor // Pharmacol. Rev. – 1999. – Vol. 51, N 4. – P. 629–650.
11. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor // J. Neurochem. – 1992. – Vol. 58, N 5 – P. 1589–1601. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.1992.tb10030.x>
12. Patent US3642821. Pirrolo[1,2,3 -e,f][1,5]benzodiazepines. / Hester B. Jackson. The Upjohn Company. – No 873693. Appl. 03.11.1969; Publ. 15.02.1972.
13. Patent US3642822. Synthesis of pirrolo[1,2,3-e,f][1,5]benzodiazepines. / Hester B. Jackson. The Upjohn Company. – No 873720. Appl. 03.11.1969; Publ. 15.02.1972.

Стаття надійшла до редакції 16.04.2024

**R. Yu. Ivanova¹, M. V. Shestakova¹, O. B. Lyashenko¹, E. V. Savchuk¹,
O. M. Rakhlytska², K. A. Filiptsova³**

¹Odesa National Maritime University, 34 Mechnikova Str., Odesa 65029, Ukraine;
e-mail: marshe2004@ukr.net

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

³South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky, 26
Staroportofrankivska Str., Odesa, 65020, Ukraine

SYNTHESIS AND STUDY OF NEW SEVEN-MEMBERED RING STRUCTURES BASED ON AMINOINDOLE

One of the most important tasks of modern organic chemistry is the search and development of simple methods for the synthesis of new biologically active substances.

1,4-diazepine derivatives are widely used in medicine due to their high biological activity (anxiolytic, hypnotic, sedative, etc.) and very low toxicity. This contributes to the development of the chemistry of other related systems, in particular the chemistry of 1,5-diazepines. Interest in such systems is due to the fact that substances with an interesting spectrum of biological activity were found among a small number of synthesized compounds. There are tranquilizers, analgesics, substances that reduce pressure and relieve cough more effectively than codeine among the compounds of this class. Taking into account this, as well as the fact that 1,5-diazepine derivatives have been studied relatively little, we developed an accessible method for the synthesis of new pyrrolo-1,5-diazepine derivatives and studied the properties of the synthesized compounds.

The information given in the literature about the synthesis of this kind of systems has significant drawbacks (multi-stage, limited possibilities of introduction of substitutes and use of a catalyst based on a precious metal). We have developed a method that eliminates these drawbacks. New derivatives of 4,5-dihydropyrrolo[1,2,3-e,f][1,5]-benzodiazepin-6(7H)-one were synthesized according to the developed methods, and the properties of the synthesized compounds were studied. The structure of intermediate and final products was confirmed by the data of IR and UV spectroscopy, mass spectrometry.

It was established that the synthesized compounds have selective features (absence of myorelaxation phenomenon), which distinguishes them from tranquilizers of the 1,4-benzodiazepines class. All studied compounds have an anticonvulsant effect, which is expressed to varying degrees depending on the structure. Violation of orientation reflexes and movement coordination was not recorded for all substances, even when relatively large doses were administered. The obtained pharmacological data on representatives of the class of pyrrolo[1,2,3-e,f][1,5]-benzodiazepin-6(7H)-ones may indicate that they are new psychotropic drugs.

Keywords: 7-aminoindole, phenylhydrazone, 1,5-pyrrolo-diazepine, 4,5-dihydropyrrolo[1,2,3-e,f][1,5]-benzodiazepin-6(7H)-one, reactions of Japp-Klingemann, the Schmidt reactions.

REFERENCES

1. Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., Sieghart W., Biggio G., Braestrup C., Bateson A.N., Langer S.Z. *International Union of Pharmacology. XV. Subtypes of γ -Aminobutyric Acid A Receptors: Classification on the Basis of Subunit Structure and Receptor Function*. Pharmacol. Rev., 1998, vol. 50, no 2., pp. 291-313.
2. Bezugliy P.O. *Pharmacist Chemistry*. Textbook. Vinnytsia, Nova kniga, 2008, 560 p. (in Ukrainian)
3. Nekoval I.V., Kazanyuk T.V. *Pharmacologia*. Textbook. Kyiv, Medicine, 2011, pp. 320, 375.
4. Liu J.-J., Zhang L., Lou J.-M., Wu C.-Y. *Chalcone derivative, chana 1 induces inhibition of cell proliferation and prevents metastasis of pancreatic carcinoma*. Adv. Biomed. Pharma. 2015. vol. 2, no 3, pp. 115–119. <https://doi.org/10.19046/abp.v02i03.01>
5. Papadopoulos V., Baraldi M., Guilarte T. R., Knudsen T. B., Lacapère J.-J., Lindemann P., Norenberg M. D., Nutt D., Weizman A., Zhang M.-R., Gavish M. *Translocator protein (18kDa): new nomenclature for the periph-*

- eral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function. Trends Pharmacol. Sci., 2006, vol. 27, no 8, pp. 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.tips.2006.06.005>
6. Papadopoulos V. *Peripheral-type benzodiazepine/diazepam binding inhibitor receptor: biological role in steroidogenic cell function*. Endocr. Rev., 1993, vol. 14, no 2, pp. 222-240. <https://doi.org/10.1210/edrv-14-2-222>
 7. Jackson H.B., Allan R.D., William V. *Pyrrolo[3,2,1-j,k][1,4]benzodiazepines and pirrolo[1,2,3-e,ff][1,5]benzodiazepines*. J. Med. Chem., 1970, vol. 13, no 5, pp. 827-835. <https://doi.org/10.1021/jm00299a008>
 8. Marek C.B., Itinose A. M. *Compounds isolated from Harpalyce brasiliiana Benth and their pharmacological properties*. J. Med. Plants Res., 2014, vol. 8, no 19, pp. 703-708. <https://doi.org/10.5897/JMPR2013.5224>
 9. Hardwick M., Fertikh D., Culty M., Li H., Vidic B., Papadopoulos V. *Peripheral-type benzodiazepine receptor (PBR) in human breast cancer: correlation of breast cancer cell aggressive phenotype with PBR expression, nuclear localization, and PBR-mediated cell proliferation and nuclear transport of cholesterol*. Cancer Res., 1999, vol. 59, no 4, pp. 831-842.
 10. Gavish M., Bachman I., Shoukrun R., Katz Y., Veenman L., Weisinger G., Weizman A. *Enigma of the peripheral benzodiazepine receptor*. Pharmacol. Rev., 1999, vol. 51, no 4, pp. 629-650.
 11. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. *Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor*. J. Neurochem., 1992, vol. 58, no 5, pp. 1589-1601.
 12. Patent US3642821. *Pirrolo[1,2,3-e,ff][1,5]benzodiazepines*. Hester B. Jackson. The Upjohn Company. no 873693. Appl. 03.11.1969, Publ. 15.02.1972.
 13. Patent US364282. *Synthesis of pirrolo[1,2,3-e,ff][1,5]benzodiazepines*. Hester B. Jackson. The Upjohn Company. no 873720. Appl. 03.11.1969; Publ. 15.02.1972.

УДК 544.77.051.62

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Ф. ТимчукОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua**ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ
АЛКІЛСУЛЬФАТІВ НАТРІЮ В ПРИСУТНОСТІ
НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПИРТІВ**

Методами кондуктометрії та тензіометрії вивчено вплив добавок низькомолекулярних спиртів (пропанол-1, пропанол-2 і бутанол-1) на процес міцелоутворення алкілсульфатів натрію (децил- і додецилсульфат натрію) в водних розчинах та адсорбцію на межі поділу фаз розчин – повітря. Експериментально встановлено, що введення 0,5-1,0 моль/дм³ спиртів у розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) сприяє процесу міцелоутворення АСН та підвищенню стійкості міцелярної фази, про що свідчить спостерігаємий синергетичний ефект по критичній концентрації міцелоутворення (ККМ). Зниження ступеня зв'язування протиіонів супроводжується зменшенням величини ККМ. При постійній концентрації алкілсульфату натрію та зростаючій концентрації спирту питома електропровідність при різних концентраціях ПАР (до ККМ і вище за ККМ) зменшується. Енергія Гіббса міцелоутворення (ΔG_{mic}^0) АСН зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу від C₁₀ до C₁₂ зростає за абсолютною величиною від -27,4 до -35,4 кДж/моль. Порівняння величин стандартної вільної енергії адсорбції ΔG_{ads}^0 і міцелоутворення ΔG_{mic}^0 в системах АСН – спирт – вода показало, що адсорбція являється найбільш термодинамічно вигідним процесом в досліджуваних системах.

Ключові слова: кондуктометрія, тензіометрія, алкілсульфати натрію, міцелоутворення, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) у водних і неводних середовищах здатні до самоорганізації, утворення асоціатів, міжфазних і поверхневих шарів; ці властивості ПАР широко використовуються у промисловості. Більшість синтезованих із довголанцюгових спиртів ПАР, наприклад алкілсульфати і алкілсульфонати натрію, містять деяку кількість не прореагованого спирту. Крім того, для посилення ефективності дії ПАР часто застосовують в якості допоміжних речовин модифікатори (co-surfactants або со-ПАР), такі як: різні кислоти, діюли, спирти тощо [1, 2]. Відомо, що добавки спиртів змінюють ступінь іонізації міцел та ступінь зв'язування протиіонів іоногенних ПАР [3]. Чим довше вуглеводневий радикал молекул спирту, тим вигідніше їх включення до зовнішнього шару міцел; при цьому зменшується ступінь агрегації, тобто кількість молекул (іонів) ПАР, необхідних для утворення міцел [1].

На сьогоднішній день дискусійним залишається питання щодо впливу на критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) ПАР добавок низькомолекулярних водорозчинних спиртів [4-8]. З одного боку, вони можуть послаблювати гідрофобні взаємодії в розчині ПАР, що супроводжується підвищенням розчинності (ростом ККМ) ПАР – і в такому випадку низь-

комолекулярні спирти виступають як со-розчинники. З іншого боку, замала дифільність молекул спиртів (таких як пропанол, бутанол) та строго визначена їх концентрація у розчинах ПАР можуть бути причиною зниження ККМ міцелоутворюючих речовин. Вплив спиртів із коротким і середнім ланцюгом на ККМ, міцелярну масу і ступінь зв'язування катіонних ПАР представлений в роботах [8-10]. Досліджено міцелоутворення додецилсульфату натрію (ДДСН) у водних розчинах низькомолекулярних спиртів залежно від виду і концентрації спирту, температури та інших факторів [4, 9]. Методом флуоресцентної спектроскопії детально вивчено вплив бутанолу-1 на міцелоутворення ДДСН в водних розчинах [11]. Встановлено: з підвищенням вмісту спирту до певного значення величина ККМ ПАР знижується, причому за дії бутанолу-1 в розчинах ДДСН формуються міцели змішаного типу із розміром, меншим за розміри міцел за відсутності спирту. Багато зусиль прикладено для оцінки міцелоутворення в змішаних поверхнево-активних системах, де можна спостерігати явище синергізму або антагонізму. Такі ефекти проявляються в концентраційній залежності поверхневого натягу і ККМ, зміні розміру міцел, в'язкості розчину та інш. [11-13].

В даній роботі досліджено вплив низькомолекулярних спиртів (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1) на такі властивості системи алкілсульфат натрію (децил- або додецилсульфат натрію) – спирт – вода, як електропровідність і поверхневий натяг у широкому інтервалі концентрацій ПАР і со-ПАР з метою поповнити дані про модифікацію міцелярних властивостей аніонних ПАР та виявити закономірності зміни характеристик міцелоутворення та адсорбції АСН на межі поділу фаз розчин – повітря в залежності від положення функціональної групи і довжини вуглеводневого радикалу в молекулі речовини-модифікатора (со-ПАР).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі використовували попередньо одноразово перекристалізовані децил- та додецилсульфат натрію (ДСН - $C_{10}H_{21}OSO_3Na$, ДДСН - $C_{12}H_{25}OSO_3Na$) фірми "Рійка" марки "ч." із вмістом основної речовини 97%. Для приготування вихідних $1,0 \times 10^{-1}$ моль/дм³ розчинів ДСН і $10,0 \times 10^{-3}$ моль/дм³ розчинів ДДСН застосовували бідистильовану воду. Чистоту води контролювали за величиною питомої електропровідності, що складала $2,0 \cdot 10^{-4}$ См/м, а поверхневий натяг води – $72,0 \pm 0,5$ мДж/м². В якості добавок використовували пропанол-1 і пропанол-2 (C_3H_7OH), бутанол-1 (C_4H_9OH), (марка "х.ч."). Значення ККМ алкілсульфатів натрію (АСН) за відсутності та в присутності низькомолекулярних спиртів визначали за ізотермами питомої електропровідності, що вимірювали за допомогою кондуктометра марки EZODO PL – 700 ALS.

Були проведені дві серії вимірювань: експерименти з постійною концентрацією спирту і змінною концентрацією АСН і експерименти з постійною концентрацією АСН і змінною концентрацією спирту.

Рівноважне значення поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ПАВ та їх водно-спиртових розчинів визначали при кімнатній температурі ($T = 298 \pm 2$ К) по методу Вільгельмі (пластинка, яка втягується) з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² [14]. Досліджувані системи досягали стану рівноваги за 2,5 години.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Значення ККМ децилсульфату натрію і додецилсульфату натрію в індивідуальних водних розчинах і в водно-спиртових розчинах були визначені кондуктометричним і тензіометричним методами за відповідними ізотермами (рис. 1 і рис. 2) і наведені в табл. 1. Значення ККМ, визначені за двома методами, узгоджуються і становлять для ДСН у воді $3,5 \times 10^{-2}$ моль/дм³ ($35,0 \pm 0,03$ ммоль/дм³), а для ДДСН – $8,32 \times 10^{-3}$ моль/дм³ ($8,32 \pm 0,03$ ммоль/дм³), що не суперечать значенням, наведеним в роботах [4, 6, 9-11]. В усіх випадках існують деякі незначні відмінності між значеннями ККМ, отриманими обома методами – кондуктометрії та тензіометрії.

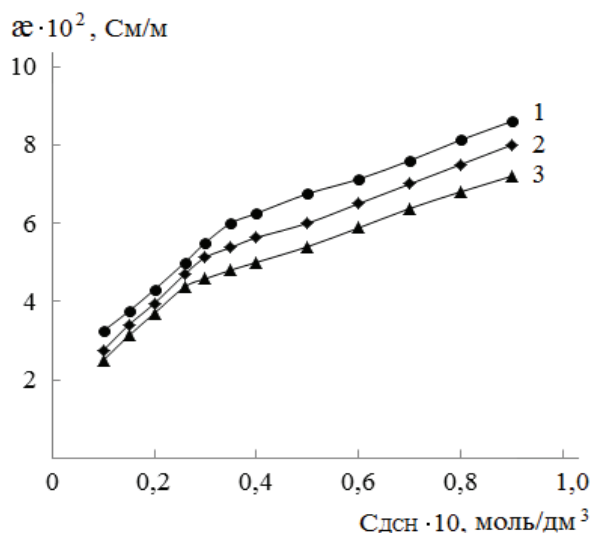


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності від концентрації ДСН у відсутності (крива 1) і за присутності пропанолу-1 з концентрацією 0,5 моль/дм³ (крива 2) і 1,0 моль/дм³ (крива 3).

Fig. 1. Dependence of specific electrical conductivity on the concentration SDS in absence (curve 1) and in the presence of propanol-1 with a concentration of 0,5 mol/dm³ (curve 2) and 1,0 mol/dm³ (curve 3).

Аналіз ізотерм питомої електропровідності водних розчинів АСН за відсутності та в присутності спирту показав, що вид кривих $\kappa = f(C_{\text{АСН}})$ характерний для систем, які утворюють в розчинах агрегати. Існує дві лінійні об-

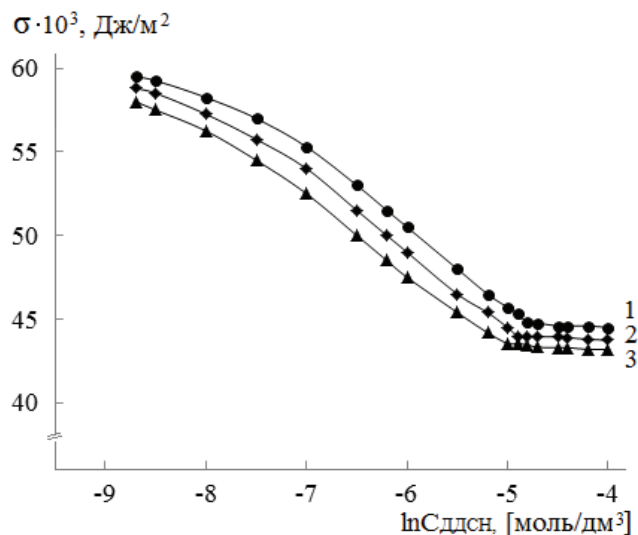


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації ДДСН у відсутності (крива 1) і за присутності пропанолу-1 з концентрацією 0,5 моль/дм³ (крива 2) і 1,0 моль/дм³ (крива 3).

Fig. 2. Dependence of surface tension on the logarithm concentration of SDDS in absence (curve 1) and in the presence of propanol-1 with a concentration of 0,5 mol/dm³ (curve 2) and 1,0 mol/dm³ (curve 3).

ласті залежності питомої електропровідності від концентрації АСН – при низьких і при високих концентраціях. Точка зміни нахилу залежності $\kappa = f(C_{\text{АСН}})$ відповідає ККМ. Типовий приклад залежності питомої електропровідності системи від концентрації ДСН, отриманий в першій серії експериментів, наведений на рис. 1.

Добавки спиртів у водні розчини алкілсульфатів натрію впливають на процес їх міцелоутворення (рис. 3, табл. 1). Значення ККМ АСН у водно-спиртових розчинах, одержані двома методами, нанесені на рис. 3. Як і очікувалося, існує деяка розбіжність у значеннях ККМ, отриманих двома методами, однак, загальні тенденції в ККМ зі збільшенням концентрації спирту добре узгоджуються. Так, за присутності спиртів утворення міцел ДСН, ДДСН починається при дещо менших концентраціях ПАР, при чому значення їх ККМ зі збільшенням концентрації спирту від 0,2 до 1,0 моль/дм³ зменшуються (рис. 3), і нахил залежностей $\text{ККМ} = f(C_{\text{спирту}})$ збільшується зі зменшенням полярності спирту. Введення певної кількості спиртів у розчини ПАР сприяє процесу міцелоутворення АСН та підвищенню стійкості міцелярної фази, про що свідчить синергетичний ефект по ККМ: зменшення значень ККМ децил- і додецилсульфату натрію порівняно зі значеннями ККМ ПАР у воді за відсутності спирту (табл. 1). Значення ККМ зменшу-

Таблиця 1

Значення ККМ АСН в присутності низькомолекулярних спиртів, визначені кондуктометричним (I) і тензіометричним (II) методами

Table 1

The value of CMC of SAS in the presence of low molecular weight alcohols were determined by conductometric (I) and tensiometric (II) methods

Децилсульфат натрію – ДСН									
С спирту, моль/дм ³	Пропанол-1			Пропанол-2			Бутанол-1		
	β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³	
		I	II		I	II		I	II
0	0,50	35,0	34,5	0,50	35,0	34,5	0,50	35,0	34,5
0,2	0,52	34,3	34,0	0,54	34,5	34,0	0,58	28,8	28,5
0,5	0,55	32,0	30,5	0,56	31,5	30,3	0,68	20,2	19,7
1,0	0,60	26,6	25,7	0,61	27,0	26,7	0,73	–	–
Додецилсульфат натрію – ДДСН									
С спирту, моль/дм ³	Пропанол-1			Пропанол-2			Бутанол-1		
	β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³	
		I	II		I	II		I	II
0	0,38	8,32	7,98	0,38	8,32	7,98	0,38	8,32	7,98
0,2	0,43	7,36	7,22	0,45	7,45	7,00	0,58	5,20	5,07
0,5	0,42	7,01	6,88	0,48	6,50	6,31	0,67	4,15	4,10
1,0	0,58	6,60	6,54	0,59	6,32	6,27	0,75	–	–

ються зі збільшенням довжини алкільного радикалу в молекулах спиртів. Пропанол-1 порівняно із пропанолом-2 дещо в більшому ступені знижує ККМ децил- і додецилсульфату натрію.

Автори робіт [1, 8, 11, 15] також відмічали, що введення низькомолекулярних спиртів у водні розчини іоногенних ПАВ зменшує загальний заряд на міцелярній поверхні, ентропія змішування внаслідок проникнення молекул спирту у міцели зростає [16, 17], що призводить до більш сприятливих умов міцелоутворення.

Спирти, що менш полярні, ніж вода, розподіляються між об'ємом середовища та міцелами ПАВ, і завдяки проникненню їх молекул з поверхні всередину орієнтованої структури міцел, утворюють змішані міцели (на основі відповідного АСН і спирту). Можна вважати, що в інтервалі концентрацій спирту (0,5 – 1,0) моль/дм³ вони виступають як со-ПАВ. Слід зазначити, що аналогічне явище спостерігали і автори робіт [11, 15].

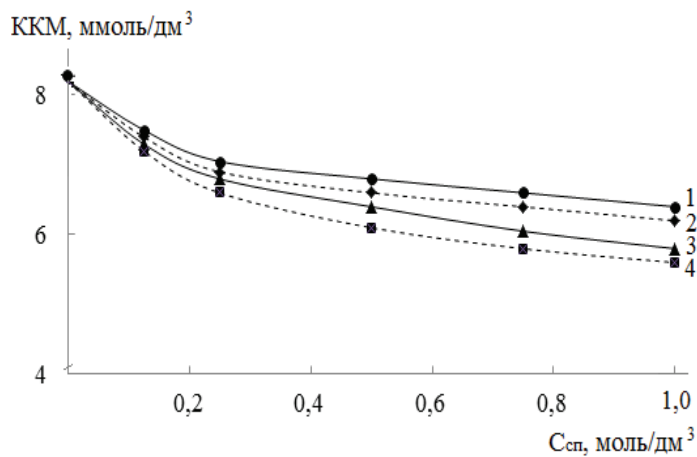


Рис. 3. Залежність ККМ для змішаних міцел ДДСН-спирт від C пропанолу-1 (криві 1, 2), бутанолу-1 (криві 3, 4). Кондуктометричні значення (криві 1, 3); Тензіометричні значення (криві 2, 4).

Fig. 3. Dependence of CMC for SDDS-alcohol mixed micelles on C of propanol-1 (curve 1, 2), butanol-1 (curve 3, 4). Conductivity values (curve 1, 3); Tensiometry values (curve 2, 4).

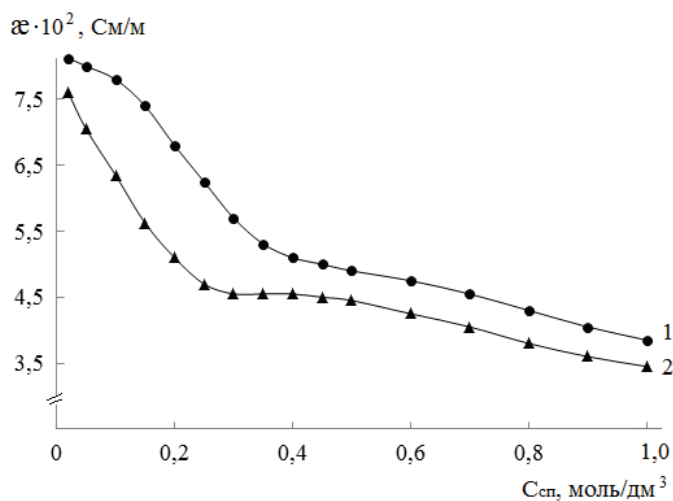


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності розчину ДСН ($C=0,03$ моль/дм³) від концентрації пропанолу-2 (крива 1), бутанолу-1 (крива 2).

Fig. 4. Dependence of specific electrical conductivity on SDS ($C=0,03$ mol/dm³) on concentration of propanol-2 (curve 1), butanol-1 (curve 2).

На рис. 4 наведений приклад експериментальної залежності питомої електропровідності системи при постійній концентрації ДСН і різній концентрації спирту, що були отримані у другій серії вимірювань. Залежність питомої електропровідності від концентрації бутанолу-1 більш складна, ніж її залежність від концентрації ДСН. При низьких концентраціях спирту спостерігається зміна нахилу кривих, при концентраціях спирту, що відповідають значенням ККМ, визначеним у першій серії дослідів. Досліди показали, що питома електропровідність при різних концентраціях ПАР (до ККМ, при ККМ і вище за ККМ) симбатно зменшується (рис. 5). При концентраціях спирту $\geq 0,8$ моль/дм³ питома електропровідність знижується незначно, тобто починає виходити на плато. Слід припустити, що різке зростання спирту в системі може призвести до поведінки спирту як сорозчинника ПАР і величина ККМ алкілсульфатів натрію почне підвищуватись, для підтвердження цього факту потребується проведення подальших досліджень.

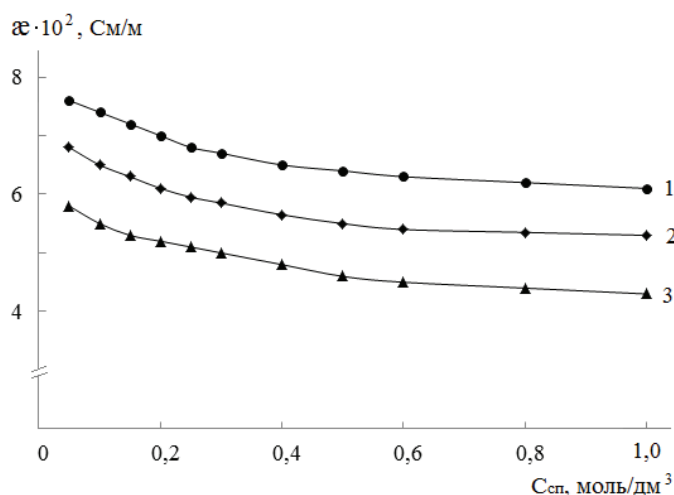


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності розчину ДДСН від концентрації пропанолу-2 при концентрації ДДСН: $0,12 \cdot 10^{-2}$ М (крива 1); $0,08 \cdot 10^{-2}$ М (крива 2); $0,06 \cdot 10^{-2}$ М (крива 3).

Fig. 5. Dependence of specific electrical conductivity solution SDDS on concentration of propanol-2 at concentration SDDS: $0,12 \cdot 10^{-2}$ M (curve 1); $0,08 \cdot 10^{-2}$ M (curve 2); $0,06 \cdot 10^{-2}$ M (curve 3).

Отримані експериментальні дані кондуктометрії дозволяють оцінити ступінь іонізації міцел (β) за методом Фрама: як відношення нахилу залежності $\kappa = f(C_{\text{АСН}})$ вище та нижче ККМ (як відмічають автори роботи [15]: метод дає дещо занижені значення β). Значення β визначає електростатичну взаємодію між зарядженими поверхнями міцел і протиіонами. Ступінь іонізації міцели β змінюється в ряду пропанол-1 < пропанол-2 < бутанол-1, тобто, спирт з довшим ланцюгом має більшу можливість проникати в міце-

ли. Нами встановлено, що при введенні спиртів в розчини ДСН та ДДСН ступінь іонізації міцел при постійній довжині вуглеводневого радикалу ПАР помірно збільшується з підвищенням вмісту спирту в розчині та полягає у межах від 0,50-0,73 і 0,38-0,75 відповідно. Варто зазначити, що виявлені в нашій роботі експериментальні результати не суперечать із даними впливу пропанолу і бутанолу з концентрацією від 0,25 до 2,5 моль/дм³ на ККМ додеканоату калію [1].

Кількісно визначити вплив додавання спиртів у розчин ПАР на міцелоутворення можна за величиною стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення (ΔG_{mic}^0), що може бути розрахована за рівнянням, яке було отримано при застосуванні моделі псевдофазного розділення при рівновазі мономер – міцела для одно-одновалентних ПАР [18]: $\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha) RT \ln N_{ККМ}$ (де R – газова стала; T – температура, К; $\alpha = (1 - \beta)$ – ступінь зв'язування протиіонів; $N_{ККМ}$ – ККМ, виражена мольною часткою (ККМ/ γ , де $\gamma = 55,5$ – число молей розчинника в 1 кг його маси)).

Значення енергії Гіббса міцелоутворення ΔG_{mic}^0 для змішаних міцел АСН – спирт, визначені за вищевказаним рівнянням, представлені в табл. 2, негативні та незначно зменшуються (за абсолютною величиною) зі збільшенням концентрації спиртів. Процес утворення міцел стає менш спонтанним [4]. Це можна пояснити зменшенням числа агрегації ПАР при збільшенні концентрації спирту, що впливає на густину заряду міцели, вивільнення протиіонів з поверхні міцел і підвищення електростатичного відштовхування між сульфогрупами АСН. Вплив пропанолу-1 і пропанолу-2 на значення ΔG_{mic}^0 АСН незначний і не залежить від положення ОН-групи.

Енергія Гіббса міцелоутворення (ΔG_{mic}^0) АСН зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу від C₁₀ до C₁₂ збільшується за абсолютною величиною від -27,4 до -35,4 кДж/моль.

Міжфазні властивості ПАР в розчині можуть надати деяку інформацію про взаємодію розчинник – розчинник, розчинник – розчинена речовина та ефективність дії дифільної молекули ПАР. В результаті проведених досліджень встановлено, що в присутності низькомолекулярних спиртів (пропанол-1, пропанол-2 і бутанол-1) рівноважний поверхневий натяг водних розчинів ДСН і ДДСН зменшується та його значення залежать від довжини вуглеводневого радикалу ПАР, концентрації і природи спирту. На підставі аналізу експериментальних даних знайдені оптимальні адсорбційні параметри ПАР в змішаних водно-спиртових розчинах на межі поділу фаз розчин – повітря (табл. 2). Вплив спиртів на адсорбцію АСН на межі поділу фаз рідина – повітря більший, ніж на їх агрегацію.

Поверхневий натяг розчинів ДСН в присутності спиртів знижується на 28 мДж/м², ДДСН – на 35 мДж/м². Спостерігаємий синергізм поверхневого натягу свідчить про взаємодію АСН зі спиртами і вказує на утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря.

По ізотермах поверхневого натягу $\sigma = f(\ln C)$ були розраховані величини адсорбції (Г), які в розбавлених розчинах можна оцінити за рівнянням

Таблиця 2

Параметри адсорбції ДСН, ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря і міцелотворення у присутності низькомолекулярних спиртів

Table 2

Adsorption parameters of SDS and SDDS at the interface solution – air and micellization in the presence of low molecular weight alcohols

Децилсульфат натрію – ДСН				
С спирту, моль/дм ³	$\Gamma_{max} \cdot 10^6$, моль/м ³	S_{min}, A	$-\Delta G_{ads}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{mic}^0$, кДж/моль
(C ₃ H ₇ OH)-1				
0	4,2	39,5	33,4	27,4
0,2	4,5	36,9	32,8	27,1
0,5	5,8	28,6	31,3	26,8
1,0	6,5	25,5	30,9	26,6
(C ₃ H ₇ OH)-2				
0	4,2	39,5	33,4	27,4
0,2	4,6	36,1	32,3	26,7
0,5	5,7	29,1	31,5	26,8
1,0	6,6	25,2	30,6	26,3
(C ₄ H ₉ OH)-1				
0	4,2	39,5	33,4	27,4
0,2	5,0	33,2	31,9	26,6
0,5	6,3	26,3	31,0	26,7
1,0	7,0	23,7	-	-
Додецилсульфат натрію – ДДСН				
(C ₃ H ₇ OH)-1				
0	5,8	28,6	40,3	35,4
0,2	6,5	25,5	39,2	34,8
0,5	7,8	21,3	38,2	34,2
1,0	8,5	19,5	38,3	34,7
(C ₃ H ₇ OH)-2				
0	5,8	28,6	40,3	35,4
0,2	6,7	24,8	39,0	34,4
0,5	8,0	20,7	38,2	34,1
1,0	8,7	19,1	37,8	34,0
(C ₄ H ₉ OH)-1				
0	5,8	28,6	40,3	35,4
0,2	7,5	22,1	39,6	35,0
0,5	8,8	18,9	38,0	34,6
1,0	10,2	16,3	-	-

$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$, (де Γ – рівноважна адсорбція ПАР; C_p – концентрація ПАР в об’ємі розчину; σ – поверхневий натяг розчинів).

Величини Γ_{max} ДСН та ДДСН при концентрації розчинів (область концентрації розчинів: ДСН $(0,2-5,0) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³), ДДСН – $(0,2-10,0) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), для розрахунку яких було використано рівняння Ленгмюра в лінійному вигляді:

$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} \beta_L} + \frac{C_p}{\Gamma_{max}}$ (де β_L – константа, яка пов’язана з константою адсорбційної рівноваги K_L виразом [19]: $K_L = \gamma \beta_L \frac{S_p}{S_a}$ (де γ – число молей розчинника в 1 кг його маси; S_p і S_a – площі, які займають на поверхні відповідно молекули речовини, адсорбованої з розчину і молекули води) зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі спирту дещо збільшується. Спостережуване явище пояснюється утворенням поверхнево-активних гідрофобізованих змішаних асоціатів (в значному інтервалі концентрації спиртів), здатних до більшої адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря, ніж індивідуальні АСН.

Площа, яка припадає на молекулу ПАР S_{min} в насиченому адсорбційному шарі на межі поділу фаз розчин – повітря, розрахована за формулою: $S_{min} = \frac{1}{(\Gamma_{max} N_A)}$ (де N_A – число Авогадро), зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі спирту і його концентрації.

Значення адсорбційних параметрів АСН немонотонним чином залежать від концентрації спиртів в системах АСН – спирт – вода. Для ДСН і ДДСН в присутності добавок спиртів відбувається незначне збільшення величини адсорбції при одночасному зниженні площі, що припадає на частинку в адсорбційному шарі (табл. 2), що вказує на гідрофобізацію ПАР, та посилення їх дифільності. Спостережуване зростання величини адсорбції АСН узгоджується з даними, отриманими авторами [6] та залежить від концентрації спирту в розчині.

Адсорбційну здатність зазвичай зв’язують з величиною S_{min} або зі зворотною величиною Γ_{max} . Однак більш інформативною величиною є енергетична характеристика процесу – вільна енергія адсорбції Гіббса (ΔG_{adc}^0), для визначення якої існують різні рівняння, що визначаються вибором стандартного стану системи. При описанні адсорбції зі змішаних систем виникають труднощі у визначенні ступеня іонізації змішаного моношару, тому стандартний стан системи зручно визначати таким чином, щоб вираз для ΔG_{adc}^0 не залежав від природи ПАР. Для опису адсорбції ПАР у широкому інтервалі концентрацій Розен [4] запропонував рівняння: $\Delta G_{adc}^0 = RT \ln a - \pi S_{min} N_A$ (де $\pi = \Delta \sigma$ – поверхневий тиск адсорбційного шару ПАР; a – активність молекул ПАР при фіксованому значенні π), в якому активність молекул ПАР зафіксована при визначеному значенні двомірного тиску. Використання цього рівняння обмежено верхньою межею концентрації ПАР, оскільки при досягненні ККМ виникають труднощі при визначенні величини граничної адсорбції. В роботах [4, 20] показано, що хорошим наближенням для оцінки ΔG_{adc}^0 є рівняння $\Delta G_{adc}^0 = \Delta G_{mic}^0 - \pi / \Gamma_{max}$ (де $\pi = \sigma_0 - \sigma_{KKM}$).

Аналіз наших розрахунків з використанням цього рівняння показав, що значення ΔG_{ads}^0 змінюються для систем ДСН – спирт – вода в межах від -30,6 кДж/моль до -32,8 кДж/моль і для систем ДДСН – спирт – вода від -37,8 кДж/моль до -39,6 кДж/моль. Порівняння величин стандартної вільної енергії адсорбції ΔG_{ads}^0 і міцелоутворення ΔG_{mic}^0 в системах АСН – спирт – вода показало, що адсорбція є найбільш термодинамічно вигідним процесом в досліджуваних системах, а упаковка «молекул» ПАР в міцели менш щільна, порівняно з упаковкою в змішаному адсорбційному шарі. Найбільші значення (за абсолютною величиною) ΔG_{ads}^0 і ΔG_{mic}^0 спостерігаються в системах АСН – спирт – вода при невеликих (0,01 – 0,2) моль/дм³ концентраціях спиртів.

Отже, одержані результати свідчать про вплив низькомолекулярних спиртів на критичну концентрацію міцелоутворення алкілсульфатів натрію і структуру змішаних адсорбційних шарів, що формуються в розбавлених водних розчинах і дозволяють передбачати та контролювати поверхневу активність і взаємодію в системах ПАР – спирт із заданим їх співвідношенням, що має значення для цілого ряду технологічних процесів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Холмберг К, Йёнссон Б, Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – New York : Marcel Dekker, 2004. – 250 p.
2. Ковтун А. И., Хилько С. Л., Жолоб С. А., Рыбаченко В. И. Влияние низших спиртов на адсорбционные характеристики растворов додецилсульфата натрия на границе раздела жидкость-газ // Коллоид. журн. – 2010. – Т. 72, № 3. – С. 380-386.
3. Zana R., Yiv S., Strazielle C., Lianos P. Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions // J. Colloid. Interface Sci. – 1981. – Vol. 80. – P. 208-214.
4. MacDonald St., MacLennan Sh., Gerrard Marangoni D. Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 302. – An 112531. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112531>
5. Zdziennicka A., Janczuk B. Modification of adsorption, aggregation and wetting properties of surfactants by short chain alcohols // Adv. Colloid Interface Sci. – 2020. – Vol. 284. – An 102249. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102249>
6. Jing Huang, Zhao Hua Ren. Mechanism on micellization of amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solution containing different alcohols and its interfacial adsorption // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 316. – An 113793. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113793>
7. Shahin Khosharay, Mehrnoosh Talebi, Tala Akbari Saeed, Sepideh Salehi Talaghani. Experimental and modeling study of the surface tension and interface of aqueous solutions of alcohols, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and their mixtures // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 249. – P. 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.123>
8. Ketan C. Kuperkar, Jitendra P. Mata, Pratap Bahadur. Effect of 1-alkanols/salt on the cationic surfactant micellar aqueous solution – A dynamic light scattering study // Colloids Surf. A. – 2011. – Vol. 380. – P. 60-65.
9. Bakshi M.S. Micelle Formation by Sodium Dodecyl Sulfate in Water Additive Systems // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – Vol. 69. – P. 2723–2729.
10. Podchasskaya E.S., Us'yarov O.G. Binding of Counterions by Micelles of Ionic Surfactants // Colloid. J. – 2005. – Vol. 67. – P. 184–188.
11. Шилова С.В., Фалалеева Т.С., Зинурова О.А., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Изучение влияния бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах методом флуоресцентной спектроскопии // Хим. и хим. технол. – 2014. – Т. 57, вып. 7. – С. 70-73.
12. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions. – England: J. Wiley & Sons. 2003. – 528 p.
13. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. – Canada: John Wiley & Sons. 2004. – 444 p.

14. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
15. Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А. Термодинамика мицеллообразования анионных ПАВ с двухзарядным анионом // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т. 6, № 2. – С. 563-570.
16. Логинова Л.П., Галат М.Н., Яковлева Е.Ю. Влияние некоторых алифатических спиртов и кислот на мицеллярные свойства додецилсульфата натрия // Вісник ХНУ. – 2007. – № 15(38). – С. 109-118.
17. Loginova L.P., Yakovleva E. Yu., Galat M.N., Boichenko A.P. Effect of Aliphatic Alcohols and Aliphatic Carboxylic Acids on the critical Micelle and Counter-ion Binding Degree of Sodium Dodecylsulfate // J. Mol. Liq. – 2009. – Vol. 145. – P. 177-181.
18. Nagarajan J.R., Ruckenstein E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach // Langmuir. – 1991. – Vol. 7. N 12. – P. 2934-2969. <https://doi.org/10.1021/la00060a012>
19. Когановский А. М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
20. Fenta A.D. Surface and thermodynamic studies of micellization of surfactants in binary mixtures of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol with water // Int. J. Phys. Sci. 2015. – Vol. 10, N 8. – P. 276-288. <https://doi.org/10.5897/LIPS2015.4288>
21. Penfold J., Taylor D. J. F., Thomas R. K. Adsorption of Polymer/Surfactant Mixtures at the Air–Water Interface: Ethoxylated Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate // Langmuir. – 2003. – Vol. 19. – P. 7740-7745.

Стаття надійшла до редакції 18.03.2024

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, A. F. Tymchuk

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

SURFACE PROPERTIES AND MICELLIZATION OF SODIUM ALKYL SULPHATES IN THE PRESENCE OF LOW-MOLECULAR ALCOHOLS

The process of micellization of sodium alkyl sulfates (SAS : sodium decyl- (SDS) and dodecylsulfate (SDDS)) of formation in aqueous solution without or with alcohols including propanol-1, propanol-2 and butanol-1 and their adsorption behavior at air-liquid interface were investigated with both the tensiometry and the conductometry at 298 K. The effect of chain length of alcohol on micellar and interfacial properties were discussed. Some parameters including surface excess concentration ($\Gamma_{\max}$), minimum area per surfactant molecule ($S_{\min}$) at air-liquid interface, degree of ionization of micelle, and standard free energy of adsorption and micellization, etc. are estimated. It was experimentally established that the introduction of 0.5-1.0 mol/dm³ of alcohols into surfactant solutions contributes to the process of micellar formation of SAS and increases the stability of the micellar phase, as evidenced by the observed synergistic effect on the critical micelle concentration (CMC). The addition of different alcohols changes the values of $\Gamma_{\max}$, $S_{\min}$, CMC of SDS and SDDS and induces an increase in degree of ionization (β) of micelle relative to that in pure water. When alcohols are introduced into SDS and SDDS solutions, the degree of ionization of micelles at a constant length of the alkyl radical of surfactant moderately increases with increasing alcohol content in the solution and ranges from 0.50-0.73 and 0.38-0.75, respectively. Also, the effect of alcohol was discussed. The obtained thermodynamic parameters were used to confirm these behaviors of interfacial adsorption or micellization. An increase in chain length of alcohol promotes the micellization process. The CMC values decrease with increasing length of the alkyl radical of alcohols. Propanol-1, compared to propanol-2, somewhat reduces the value of SDS and SDDS CMC to a greater extent. Standard free energy of micellization ΔG_{mic}^0 , also confirms the micellization behavior. Standard free energy of adsorption (ΔG_{ad}^0) indicates that an increase in the chain length of alcohol in aqueous solution is favorable to the adsorption of SDS and SDDS at air-liquid interface. A comparison of the values of the standard free energy of adsorption and micelle formation in sodium alkyl sulfates – alcohols – water systems showed that adsorption is the most thermodynamically advantageous process in the studies systems,

and the packing of surfactant “molecules” in micelles is less dense, compared to packing in a mixed adsorption layer.

Key words: conductometry, tensiometry, sodium alkyl sulfates, micellization, propanol-1, propanol-2, butanol-1

REFERENCES

1. Holmbergs K., Jonson B., Kronberg B. Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. New York, Marcel Dekker, 2004, 250 p.
2. Kovtun A. I., Khilko S. L., Zholob S. A., Rybachenko V. I. *The effect of lower alcohols on the adsorption characteristics of sodium dodecyl sulfate solutions at the liquid-liquid interface*. Kolloid. zhurn., 2010, vol. 72, no 3, pp. 380-386. (in Russian)
3. Zana R., Yiv S., Strazielle C., Lianos P. *Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions*. J. Colloid Interface Sci., 1981, vol. 80, pp. 208-214.
4. MacDonald St., MacLennan Sh., Gerrard Marangoni D. *Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects*. J. Mol. Liq., 2020, vol. 302, an 112531.
5. Zdziennicka A., Janczuk B. *Modification of adsorption, aggregation and wetting properties of surfactants by short chain alcohols*. Adv. Colloid Interface Sci., 2020, vol. 284, an 102249.
6. Jing Huang, Zhao Hua Ren. *Mechanism on micellization of amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solution containing different alcohols and its interfacial adsorption*. J. Mol. Liq., 2020, vol. 316, an 113793.
7. Shahin Khosharay, Mehrnoosh Talebi, Tala Akbari Saeed, Sepideh Salehi Talaghani. *Experimental and modeling study of the surface tension and interface of aqueous solutions of alcohols, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and their mixtures*. J. Mol. Liq., 2018, vol. 249, pp. 245-253.
8. Ketan C. Kuperkar, Jitendra P. Mata, Pratap Bahadur. *Effect of 1-alkanols/salt on the cationic surfactant micellar aqueous solution – A dynamic light scattering study*. Colloids Surf. A., 2011, vol. 380, pp. 60-65.
9. Bakshi M.S. *Micelle Formation by Sodium Dodecyl Sulfate in Water Additive Systems*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, vol. 69, pp. 2723–2729.
10. Podchasskaya E.S., Us'yarov O.G. *Binding of Counterions by Micelles of Ionic Surfactants*. Colloid. J., 2005, vol. 67, pp. 184–188
11. Shilova S.V., Falaleeva T.S., Zinurova O.A., Tretyakova A.Ya., Barabanov V.P. *Study of the effect of butanol-1 on micellization of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions by fluorescence spectroscopy*. Khim. khim. Tekh., 2014, vol 57, no 7, pp. 70-73. (in Russian)
12. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. England, J. Wiley and Sons. 2003, 528 p.
13. Rosen M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Canada, John Wiley and Sons, 2004, 444 p.
14. Abramzon A.A., Zaichenko L.P., Fayngold S.I. *Poverhnostno-aktivni veshchestva: sintez, analiz, svoystva, primeneniya. Surfactants: synthesis, analysis, properties, application*. Uchb. pos. dlya vyzov. Leningrad, Khimiya, 1988, 200 p. (in Russian)
15. Kolesnikova E.N., Glukhareva N.A. *Thermodynamics of micellization of anionic surfactants with a doubly charged anion*. Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies. 2008, vol. 6, no 2, pp. 563-570. (in Ukraine)
16. Loginova L.P., Galat M.N., Yakovleva E.Yu. *Influence of some aliphatic alcohols and acids on micellar properties of sodium dodecyl sulfate*. J. of V.N. Karazin KNU. 2007, no770, Issue 15(38), pp. 109-118. (in Ukraine)
17. Loginova L.P., Yakovleva E.Yu., Galat M.N., Boichenko A.P. *Effect of Aliphatic Alcohols and Aliphatic Carboxylic Acids on the critical Micelle and Counter-ion Binding Degree of Sodium Dodecylsulfate*. J. Mol. Liq., 2009, vol. 145, pp. 177–181.
18. Nagarajan J.R., Ruckenstein E. *Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach*. Langmuir, 1991, vol. 7, no 12, pp. 2934–2969. <https://doi.org/10.1021/la00060a012>
19. Koganovsky A. M., Klimentenko N. A., Levchenko T. M., Roda I. G. *Adsorption of organic substances from water*. Leningrad, Chemistry, 1990, 256 p. (in Russian)
20. Fenta A.D. *Surface and thermodynamic studies of micellization of surfactants in binary mixtures of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol with water*. Int. J. Phys. Sci., 2015, vol. 10, no 8, pp. 276-288. <https://doi.org/10.5897/LIPS2015.4288>
21. Penfold J., Taylor D. J. F., Thomas R. K. *Adsorption of Polymer/Surfactant Mixtures at the Air–Water Interface: Ethoxylated Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate*. Langmuir, 2003, vol. 19, pp. 7740-7745.

UDC547.862+615.9

K. D. Sazonov, Yu. V. Ishkov

Odesa I. I. Mechnikov National University

2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: kiril5121997@gmail.com

**DEVELOPMENT OF AN EFFECTIVE METHOD
FOR SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES
OF INDENOQUINOXALINE CARBOXYLIC ACIDS
WITH ESTERS OF α -, β -AMINO ACIDS**

11-Oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid was obtained by the cyclization reaction of 2,3-diaminobenzoic acid with ninhydrin. Five amide derivatives of indenoquinoxalinecarboxylic acid were first synthesized on its basis and with the use of esters of α - and β -amino acids. For the introduction of amino acid residues, three methods of preliminary activation of the carboxyl group were developed: with the help of dicyclohexylcarbodiimide, by converting it into an anhydride group, and into a mixed anhydride group with ethyl ester of monochlorocarbonic acid. The latter method showed significantly increased yields of target compounds and better reproducibility compared to the other two activation methods. The synthesized compounds were identified and characterized by the methods of chromatography-mass spectrometry and ^1H NMR spectroscopy. The pharmacological properties of the obtained compounds were predicted by computer modeling using the PharmMapper software. Analysis of the results showed that they may have the properties of DNA intercalators and be promising objects for high-throughput screening in the search for new effective antiviral and anticancer drugs.

Keywords: synthesis, indenoquinoxaline, amino acids, biological activity, DNA intercalator

Viral infections and oncological diseases remain one of the most widespread health care problems in the world, despite the great successes achieved by biomedical sciences [1]. Uncontrolled replication of genetic material is at the heart of the harmful effects of both viruses and oncological diseases on the body. Every virus, every cancer cell, regardless of their genome, necessarily goes through this stage. Considering that the replication of genetic material is of fundamental importance for the existence of all living organisms, it is reasonable to consider this process as a target for new potential antiviral and anticancer agents, and compounds that are able to effectively inhibit the replication process will be key objects in these studies. One of such compounds can be planar heterocyclic chromophores, which have the ability to be embedded between the nitrogenous bases of a double helix, that is, to perform the functions of DNA intercalators [2].

Indenoquinoxaline derivatives are important representatives of nitrogen-containing heterocycles, which in recent years have attracted considerable attention of researchers due to their high biological activity. They are able to suppress the reproduction of a wide range of infectious agents, as a result of which they exhibit antiviral, antibacterial and anti-inflammatory activity etc., which is explained by the mechanism of their intercalation in DNA [3–6]. In this regard, the synthesis of new compounds based on indenoquinoxaline, which could have similar properties, is expedient and relevant. The aim of this work is to find effective methods for the synthesis of new indenoquinoxaline carboxylic acid derivatives with amino acid ester residues to improve their bioavailability, with further study of the possibility of their intercalation into DNA.

MATERIALS AND RESEARCH METHODS

All reagents used were qualified "for synthesis" by Merck Millipore. Control of reactions was carried out using thin-layer chromatography on Silufol and Silufol UV-254 plates. ^1H NMR spectra were recorded in CDCl_3 and DMSO-d_6 solutions relative to TMS on a Bruker Avance 500 spectrometer (500 MHz). High resolution mass spectra (HRMS) were obtained on an Agilent 1260 Infinity UHPLC instrument coupled with an Agilent 6224 Accurate Mass TOF mass spectrometer. The melting points of compounds were measured in a sealed capillary. Computer modeling and calculation of pharmacological properties were carried out using the PharmMapper program [7–9].

11-Oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1)

The methodology given in [6] was used as a basis. A solution of 19,59 g (0,1 mol) of ninhydrin in 30 ml of glacial acetic acid was heated to 70 °C and, with constant stirring, added to a solution of 17,2 g (0,1 mol) of 2,3-diaminobenzoic acid heated to 70 °C in 35 ml of glacial acetic acid. The reaction mixture was stirred for 1 h, the precipitate that formed was filtered off, washed first with 50 ml of a mixture of acetic acid and water (1:1), then with 100 ml of hot (80 °C) water and dried in air, recrystallized from 200 ml of ethanol. Yield 19.3 g (70%), mp 320 °C. MS (TOF), m/z : 276 $[\text{M}^+]$. ^1H NMR spectrum δ , ppm, MHz: 7,76 t (1H), 7,93 m (3H), 8,12 d (1H), 8,25 d (1H), 8,35 d (1H) ($J=8\text{Hz}$, arom.); 13,75 br s (1H, COOH).

General method of synthesis of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid derivatives with amino acid esters.

30 ml of chloroform was added to 1 g (0,0035 mol) of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) and cooled to 0 °C. 0,97 ml (0,07 mol) of triethylamine and 0,34 ml (0,0035 mol) of monochlorocarbonic acid ethyl ester were added to the cooled mixture. The mixture was stirred for approximately 1 hour until the substance completely dissolved, then 0,0035 mol of amino acid ester hydrochloride was added and stirred for 1 day at room temperature.

Ethyl 2-[(11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carbonyl)amino]acetate (2).

It was synthesized from 1 g (0,0035 mol) of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) and 0,49 g (0,0035 mol) of glycine ethyl ester hydrochloride. After completion of the reaction, the mixture was filtered, the filtrate was extracted with water (3 times 50 ml each), the organic phase was evaporated to a dry residue. The residue was dissolved in 20 ml of a mixture of chloroform-acetone, 20:1 and introduced into a column with silica gel (25x3,5 cm), eluent chloroform-acetone, 20:1. The eluate containing the product was evaporated to a volume of 15 ml and 40 ml of warm ethanol was added. After cooling, the precipitated product was filtered off, washed with ethanol (25 mL) and air dried. Yield 0,76 g (60%), mp 247–249 °C. MS (TOF), m/z : 361 $[\text{M}^+]$. ^1H NMR spectrum δ , ppm, MHz: 1,4 t (3H, CH_3); 4,4 m (4H, CH_2); 7,68 t (1H), 7,87 q (2H), 7,97 d (1H), 8,40 d (1H), 8,51 d (1H), 8,91 d (1H) ($J=8\text{Hz}$, aroma); 11,17 br s (1H, NH).

Methyl 2-[(11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carbonyl)amino]acetate (3).

It was synthesized similarly to (2) from 1 g (0,0035 mol) of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) and 0,44 g (0,0035 mol) of glycine methyl ester hydrochloride. The yield is 0,57 g (47%), mp 222–224 °C; MS (TOF), m/z : 347 $[\text{M}^+]$. ^1H NMR spectrum δ , ppm, MHz: 3,77 s (3H, CH_3); 4,39 d (2H, CH_2); 7,78 t (1H), 7,95 m (3H), 8,38 d (1H), 8,44 d (1H), 8,64 d (1H) ($J=8\text{Hz}$, arom.); 10,64 br s (1H, NH).

Methyl 3-[(11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carbonyl)amino]propanoate (4).

It was synthesized similarly to (2) from 1 g (0,0035 mol) of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) and 0,49 g (0,0035 mol) of β -alanine methyl ester hydrochloride. Chloroform was used as eluent. The yield is 0,53 g (42%), mp 160–162 °C; MS (TOF), m/z : 361 [M^+]. ^1H NMR spectrum δ , ppm, MHz: 3,33 s (3H, CH_3); 2,75 t, 3,75 m (4H, CH_2); 7,76 t (1H), 8,24 m (3H), 8,32 t (2H), 8,55 d (1H) ($J=8\text{Hz}$, arom.); 10,17 br s (1H, NH).

Ethyl 2-[[2-[(11-oxoindeno[2,1-b]quinoxaline-6-carbonyl)amino]acetyl]amino]-acetate (5).

It was synthesized similarly to (2) from 1 g (0,0035 mol) of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) and 0,69 g (0,0035 mol) of diglycine ethyl ester hydrochloride. The product fell out of the reaction mass, it was filtered, dissolved in 1 L of boiling chloroform, passed through a layer of Al_2O_3 (2 cm). 500 ml of chloroform was distilled off, 300 ml of hot ethanol was added, and the solvent was distilled off to a volume of 40 ml. The precipitated product was filtered, washed with ethanol (40 mL) and air-dried. The yield is 0,8 g (55%), mp 264–266 °C. MS (TOF), m/z : 418 [M^+]. ^1H NMR spectrum δ , ppm, MHz: 1,21 t, 4,13 k (5H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 4,01 d, 4,26 d (4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 7,95 br s (1H, NH); 7,75 t (1H), 7,9 m (2H), 8,33 d (1H), 8,51 d (1H), 8,63 d (1H), 8,71 d (1H) ($J=8\text{Hz}$, aroma); 10,89 br s (1H, NH).

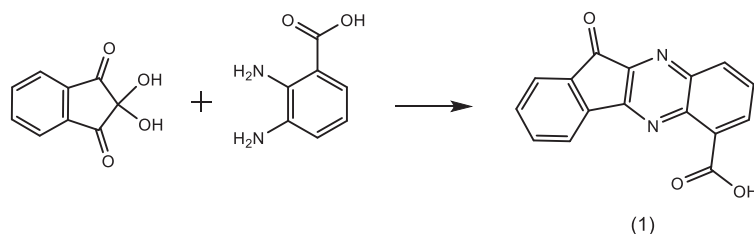
Methyl 2-[(11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carbonyl)amino]-3-phenylpropanoate (6).

It was synthesized similarly to (2) from 1 g (0,0035 mol) of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) and 0,75 g (0,0035 mol) of β -phenyl methyl ester hydrochloride α -alanine. A benzene-acetone mixture (20:1) was used as eluent. The eluate was evaporated to 10 ml and 30 ml of a warm methanol-water mixture (9:1) was added. The precipitated product was filtered off, washed with aqueous methanol and dried in air. The yield is 0.61 g (40%), mp 142–145 °C. MS (TOF), m/z : 437 [M^+]. ^1H NMR spectrum δ , ppm, MHz: 3,28 d (2H, Ar- CH_2); 3,73 s (3H, CH_3); 5,11 m (1H, CH); 7,28 m (5H), 7,69 d (1H), 7,73 t (1H), 7,84 t (1H), 7,91 d (1H), 7,97 t (1H), 8,35 d (1H), 8,61 d (1H) ($J=8\text{Hz}$, arom.); 10,29 br s (1H, NH).

RESULTS AND DISCUSSION

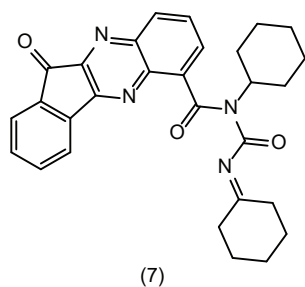
11-Oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) was synthesized by the cyclocondensation reaction of ninhydrin with 2,3-diaminobenzoic acid, according to the method given in [6] (Scheme 1):

Scheme 1



It follows from theoretical ideas that two isomers can be formed as a result of condensation, which differ in the position of the carboxyl group: 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid (1) or 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-9-carboxylic acid. However, in practice, the formation of only one compound was observed, which was confirmed by the methods of chromatography-mass spectrometry and ^1H NMR spectroscopy. In work [6], the compound 6-chloro-11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one was synthesized by a similar method – condensation of 1,2-diamino-3-chlorobenzene with ninhydrin. Using X-ray structural analysis, the authors proved that only one isomer is formed as a result of the reaction – a 6-substituted compound. The explanation for this factor is not provided, although it is worth noting that the formation of the isomer in the 6-position is facilitated by a steric factor: the more distant location of the carboxyl group (or the chlorine atom) from the carbonyl group in the indene ring, which minimizes the repulsion between them. Based on these considerations and the results obtained by the authors of [7], the formation of an isomer with a carboxyl group in position 6 should also be expected in our case with high probability.

To improve the bioavailability of indenoquinoxaline acid, it is advisable to combine it with organic substances that are related to biological objects - amino acids.



Therefore, the next stage of the work was the synthesis of indenoquinoxaline acid derivatives containing amino acid residues. For this, methyl and/or ethyl esters of glycine, β -alanine, diglycine and β -phenyl- α -alanine were used.

The classic method of obtaining an amide bond is the combination of a carboxyl and an amino group. In the case of amino acids, dicyclohexylcarbodiimide is used to activate the $-\text{COOH}$ group. However, the main (>90%) product of this reaction turned out to be the corresponding acetylurea (compound (7)), and the desired products were isolated with very low yields - 5-10%.

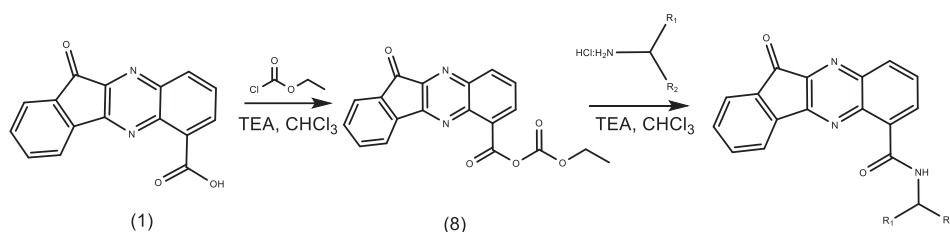
At the next stage, an attempt was made to activate the carboxyl group of indenoquinoxalic acid by converting it into chloride anhydride. Acylation of amino acid esters with indenoquinoxalinecarboxylic acid chloride (1) also turned out to be ineffective, because it practically did not lead to the formation of target products. Numerous attempts to add a tertiary amine to a mixture of amino acid hydrochloride and indenoquinoxaline carboxylic acid chloride led to tarnishing of the reaction mass, which is probably associated with the destruction of the heterocyclic system.

Later, the activation of the carboxyl group was carried out by treating indenoquinoxaline carboxylic acid with monochlorocarbonic acid ethyl ester, resulting in a mixed anhydride. It mildly reacted at room temperature in the presence of triethylamine with free bases of amino acid esters to form the desired products (2)-(6) (Scheme 2).

All synthesized compounds are yellow crystalline powders that are poorly soluble (except for compound 6) in most organic solvents. Their purification was carried out by the method of preparative column chromatography. The exception was compound (5), which was purified by recrystallization from a mixture of chloroform and ethanol (1:5). The yields of final products after purification reached 40-60%, and the technique itself

was well reproducible, which obviously indicates the effectiveness of this approach to the synthesis of indenoquinoline carboxylic acids, which contain residues of esters of the corresponding amino acids.

Scheme 2



- 2 - $R_1 = -H$, $R_2 = -COO-C_2H_5$ (60%)
 3 - $R_1 = -H$, $R_2 = -COO-CH_3$ (47%)
 4 - $R_1 = -H$, $R_2 = -CH_2-COO-CH_3$ (42%)
 5 - $R_1 = -H$, $R_2 = -CO-NH-CH_2-COO-CH_3$ (55%)
 6 - $R_1 = Ph-CH_2$, $R_2 = -COO-CH_2-CH_3$ (40%)

All synthesized substances were analyzed for the possibility of binding to potential targets using the PharmMapper database [7-9] – an integrated web server of pharmacophores, which is based on reverse molecular docking for the identification of potential targets of small molecules. Those involved in cell replication and division were primarily chosen as potential targets. The program has identified about 50 potential targets for binding. The table shows the best binding targets by normalized match score (Z_{ab}). This measure combines the fit score and its eigenvector in the score matrix and normalizes them to a vector with a mean of zero and a standard deviation of one. Its calculation is carried out according to the formula:

$$Z_{ab} = \frac{F_{ab} - F_a}{SD_{F_a}},$$

where F_{ab} is the initial assessment of the suitability of ligand “a” to the pharmacophore target “b”; F_a - the average value of the indicators of the compatibility of ligand “a” to all targets; SD_{F_a} - standard deviation of F_{ab} distribution.

The analysis of the synthesized substances showed that the specified compounds can bind to a large number of potential biological targets, which are primarily involved in the replication and division of cells with a fairly large normalized index of correspondence, and therefore, with a high degree of probability, can be DNA intercalators.

Thus, for the first time, amide derivatives with esters of amino acids: glycine, β -alanine, diglycine and β -phenyl- α -alanine were obtained and identified on the basis of 11-oxoindeno[1,2-b]quinoxaline-6-carboxylic acid. Production of amide derivatives was carried out through the stage of activation of the carboxyl group in three ways: using dicyclohexylcarbodiimide; due to its preliminary transformation into chloride anhydride, as well as into a mixed anhydride with ethyl ester of monochlorocarbonic

Table 1

The value of the original score (F_{ab}) and the normalized indicator (Z_{ab}) of the correspondence of indenoquinoline-6-carboxylic acid amides (2)-(6) with amino acid esters to some pharmacophore targets

Synthesized compounds	Biological target	F_{ab}	Z_{ab}
2	Transcription regulator, IclR family	3,02	0,76
	Protein 1C40, which controls cell division	3,82	0,64
3	Receptor tyrosine protein kinase	3,00	0,75
	A component of DNA polymerase processivity	2,94	0,73
	RNA-binding protein	2,93	0,73
4	RNA-binding protein	2,98	0,74
	Tyrosine protein kinase	2,97	0,74
5	Protein 1C40, which controls cell division	3,95	0,66
6	The main DNA-binding protein	3,63	0,73
	Tyrosyl-tRNA synthetase	3,00	0,75

acid. The last method turned out to be the most effective. It reproduces well and allows obtaining the target products in acceptable yields. Computer modeling of the biological activity of the synthesized compounds showed their ability to bind biological targets involved in cell replication and division, which indicates their potential use as DNA intercalators for the creation of antiviral and anticancer agents.

REFERENCES

1. Singh L., Kruger H.G., Maguire G.E.M., Govender T., Parboosing R. The role of nanotechnology in the treatment of viral infections // *Ther. Adv. Infectious Dis.* – 2017. – Vol. 4, N 4. – P. 105–131. <http://dx.doi.org/10.1177/2049936117713593>
2. Lerman L.S. Structural consideration in the interaction of DNA and acridines // *J. Mol. Biol.* – 1961. – Vol. 3, N 4. – P. 18–30. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2836\(61\)80004-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2836(61)80004-1)
3. Sehlstedt U., Aich P., Bergman J., Vallberg H., Nordén B., Gräslund A. Interactions of the antiviral quinoxaline derivative 9-OH-B220 {2,3-dimethyl-6-(dimethylaminoethyl)-9-hydroxy-6H-indolo-[2,3-b]quinoxaline} with duplex and triplex forms of synthetic DNA and RNA // *J. Mol. Biol.* – 1998. – Vol. 278, N 1. – P. 31–56. <http://dx.doi.org/10.1006/jmbi.1998.1670>
4. Tseng C.H., Chen Y.R., Tzeng C.C., Liu W., Chou C.K., Chiu C.C., Chen Y.L. Discovery of indeno[1,2-b]quinoxaline derivatives as potential anticancer agents // *Eur J. Med. Chem.* – 2016. – Vol. 108. – P. 258–273. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.11.031>
5. Дума Г.І., Сазонов К.Д., Ляхов Л.С., Топоров С.В., Ляхов С.А. 6- та 7-амінометил-11Н-індено[1,2-б]хіноксалін-11-они – синтез, афінитет до ДНК та токсичність // *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* – 2020. – Т. 25, № 1(73). – С. 65–74. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198316](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198316)
6. Liakhov S.A., Schepetkin I.A., Karpenko O.S., Duma H. I., Haidarzhay N.M., Kirpotina L.N., Kovrizhina A.R., Khlebnikov A.I., Bagryanskaya I.Y., Quinn M.T. Novel c-Jun N-Terminal Kinase (JNK) Inhibitors with an 11H-Indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one Scaffold // *Mol.* – 2021. – Vol. 26, N 18. – P. 5688–5706. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26185688>

7. Liu X., Ouyang S., Yu B., Liu Y., Huang K., Gong J., Jiang H. PharmMapper Server: a web server for potential drug target identification via pharmacophore mapping approach // *Nucleic Acids Res.* – 2010. – Vol. 38. – P. W609-W614. <http://dx.doi.org/10.1093/nar/gkq300>
8. Wang X., Pan C., Gong J., Liu X., Li H. Enhancing the Enrichment of Pharmacophore-Based Target Prediction for the Polypharmacological Profiles of Drugs // *J. Chem. Inf. Model.* – 2016. – Vol. 56. P. 1175-1183 <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jcim.5b00690>
9. Wang X., Shen Y., Wang S., Li S., Zhang W., Liu X., Li H. PharmMapper 2017 update: a web server for potential drug target identification with a comprehensive target pharmacophore database // *Nucleic Acids Res.* – 2017. – Vol. 45. – P. W356-W360. <http://dx.doi.org/10.1093/nar/gkx374>

Стаття надійшла до редакції 17.04.2024

К. Д. Сазонов, Ю. В. Ішков

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна e-mail: kiril5121997@gmail.com

РОЗРОБКА ЕФЕКТИВНОГО МЕТОДУ СИНТЕЗУ НОВИХ ПОХІДНИХ ІНДЕНОКСАЛІНКАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ЕСТЕРАМИ α -, β -АМІНОКИСЛОТ

Реакцією циклізації 2,3-діамінобензойної кислоти з нінгідрином було отримано і охарактеризовано 11-оксоіндено[1,2-b]хіноксалін-6-карбонову кислоту. На її основі із застосуванням метилового та/або етилового естерів гліцину, β -аланіну, дигліцину та β -феніл- α -аланіну вперше було синтезовано п'ять амідних похідних інденохіноксалінкарбонової кислоти: етил 2-[(11-оксоіндено[1,2-b]хіноксалін-6-карбоніл)аміно]ацетат; метил 2-[(11-оксоіндено[1,2-b]хіноксалін-6-карбоніл)аміно]ацетат; метил 3-[(11-оксоіндено[1,2-b]хіноксалін-6-карбоніл)аміно]пропаноат; етил 2-[[2-[(11-оксоіндено[2,1-b]хіноксалін-6-карбоніл)аміно]ацетил]аміно]ацетат; метил 2-[(11-оксоіндено[1,2-b]хіноксалін-6-карбоніл)аміно]-3-фенілпропаноат. Синтезовані сполуки ідентифіковано та охарактеризовано методами хроматомас-спектрометрії та ^1H ЯМР-спектроскопії.

Для введення амінокислотних залишків було опрацьовано три способи попередньої активації карбоксильної групи. Перший – за допомогою дициклогексилкарбодіміду. Показано, що в цьому випадку основним (>90%) продуктом даної реакції виявилась відповідна ацетилсечовина. Другий спосіб полягав у переведенні карбоксильної групи у хлорангідридну ацилюванням естерів амінокислот хлорангідридом інденохіноксалінкарбонової кислоти. Цей спосіб теж виявився неефективним, оскільки не приводив до утворення бажаних продуктів внаслідок руйнування гетероциклічної системи. Третім способом було переведено карбоксильну групу у змішаноангідридну із застосуванням етилового естеру монохлорвугільної кислоти. Останній метод виявив значне збільшення виходів цільових сполук та кращу відтворюваність порівняно з іншими двома методами активації, тому може вважатися найбільш ефективним для синтезу зазначених речовин.

Шляхом комп'ютерного моделювання із застосуванням програмного забезпечення PharmMapper для отриманих сполук було спрогнозовано фармакологічні властивості. Аналіз результатів показав, що вони можуть мати властивості інтеркаляторів ДНК та бути перспективними об'єктами для високопродуктивного скринінгу у пошуку нових ефективних антивірусних та протипухлинних препаратів.

Ключові слова: синтез, інденохіноліни, амінокислоти, біологічна активність, ДНК інтеркалятори.

REFERENCES

1. Singh L., Kruger H.G., Maguire G.E.M., Govender T., Parboosing, R. *The role of nanotechnology in the treatment of viral infections*. Ther. Adv. Infectious Dis., 2017, vol.4, no 4, pp.105–131. <http://dx.doi.org/10.1177/2049936117713593>
2. Lerman L.S. *Structural consideration in the interaction of DNA and acridines*. J. Mol. Biol., 1961, vol. 3, no 1, pp. 18-30. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2836\(61\)80004-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2836(61)80004-1)
3. Sehlstedt U., Aich P., Bergman J., Vallberg H., Nordén B., Gräslund A. *Interactions of the antiviral quinoxaline derivative 9-OH-B220 {2,3-dimethyl-6-(dimethylaminoethyl)-9-hydroxy-6H-indolo-[2,3-b]quinoxaline} with duplex and triplex forms of synthetic DNA and RNA*. J. Mol. Biol., 1998, vol. 278, no 1, pp. 31-56. <http://dx.doi.org/10.1006/jmbi.1998.1670>
4. Tseng C.H., Chen Y.R., Tzeng C.C., Liu W., Chou C.K., Chiu C.C., Chen Y.L. *Discovery of indeno[1,2-b]quinoxaline derivatives as potential anticancer agents*. Eur J. Med. Chem., 2016, vol. 108, pp. 258–273. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.11.031>
5. Duma H.I., Sazonov K.D., Liakhov L.S., Toporov S.V., Liakhov S.A. *6- ta 7-Aminometyl-11h-indeno[1,2-b]khinoksalin-II-ony – syntez, afinitet do DNK ta toksychnist*. Odesa nac. univ., Him, 2020, vol. 25, no 1(73), pp. 65–74. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198316](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198316) *(in Ukrainian)*
6. Liakhov S.A., Schepetkin I.A., Karpenko O.S., Duma H. I., Haidarzhy N.M., Kirpotina L.N., Kovrizhina A.R., Khlebnikov A.I., Bagryanskaya I.Y., Quinn M.T. *Novel c-Jun N-Terminal Kinase (JNK) Inhibitors with an 11H-Indeno[1,2-b]quinoxalin-II-one Scaffold*. Molecules, 2021, vol. 26, no 18, pp. 5688-5706. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26185688>
7. Liu X., Ouyang S., Yu B., Liu Y., Huang K., Gong J., Jiang H. *PharmMapper Server: a web server for potential drug target identification via pharmacophore mapping approach*. Nucleic Acids Res., 2010, vol. 38, pp. W609-W614. <http://dx.doi.org/10.1093/nar/gkq300>
8. Wang X., Pan C., Gong J., Liu X., Li H. *Enhancing the Enrichment of Pharmacophore-Based Target Prediction for the Polypharmacological Profiles of Drugs // J. Chem. Inf. Model.*, 2016, vol. 56, pp. 1175-1183. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jcim.5b00690>
9. Wang X., Shen Y., Wang S., Li S., Zhang W., Liu X., Li H. *PharmMapper 2017 update: a web server for potential drug target identification with a comprehensive target pharmacophore database// Nucleic Acids Res.*, 2017, vol. 45, pp. W356-W360. <http://dx.doi.org/10.1093/nar/gkx374>

УДК 661.746.5:544.362:544.623

Р. Є. Хома^{1,2*}, Т. С. Беньковська^{1,2}, А. А. Ошмаріна¹, А. М. Карич¹,
А. Р. Кононченко¹, С. В. Водзінський^{1,2}, С. Е. Самбурський³

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

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

³Міжнародний гуманітарний університет, Фонтанська дорога, 23А,
Одеса, 65009, Україна

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

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЦИТРАТІВ НАТРІЮ, МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ ТА ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМОНІЮ

Проведено рН- та кондуктометричне дослідження водних $(0,1 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію при 293–313 К. Виявлено особливості електрохімічної поведінки водних розчинів амонієвих цитратів моноетаноламіну та поліетиленполіаміну у порівнянні із цитратом натрію. Показано, що підвищення температури при 293–308 К спричинює зменшення рН водних розчинів цитрату моноетаноламонію, на відміну від розчинів цитратів натрію та поліетиленполіамонію, що супроводжується нетиповим зменшенням молярної електропровідності при одному і тому ж вмісті $H_3Cit \cdot 3MEA$. Розраховано компонентний склад водних розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію. Показана ймовірність існування у двох останніх негативно заряджених йон-молекулярних комплексів. Проведена оцінка концентраційної та температурної залежностей вказаних комплексів. Нетиповий негативний вплив нагрівання на молярну електропровідність водних розчинів $H_3Cit \cdot 3MEA$ пов'язаний зі зміною радіусу йон-молекулярного комплексу та його стійкості. Оцінено значення граничної молярної електропровідності водних розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, а також гідроксидів цитратів моноетаноламонію та поліетиленполіамонію при 293–313 К. Виявлено кореляції між значеннями граничної електропровідності та константами утворення йон-молекулярних комплексів у водних розчинах $H_3Cit \cdot 3MEA$ та $kH_3Cit \cdot 3PEPA$.

Ключові слова: електропровідність, амонієві цитрати, водні розчини, комплексоутворення, хемосорбенти.

Моноетаноламін (МЕА) є есенціальною поживною ліпідоподібною сполукою, що міститься у вільному стані та у складі фосфоліпідів у мембранах кишкових та бактеріальних клітин, а також у центральній нервовій системі [1-3]. МЕА та його похідні застосовують при дослідженні механізмів, які залучені в патогенезі захворювань, діагностиці та лікуванні низки патологічних процесів головного мозку [2].

Позаклітинний цитрат [4] відіграє велику роль в підтриманні здоров'я людини, а значні зміни його рівня є передвісником різних патофізіологічних станів. Цитрат натрію (Na_3Cit) використовують в антикоагулятивній терапії при лікуванні ниркової недостатності у дітей [5]. Буферний розчин на основі лимонної кислоти (H_3Cit) та МЕА (рН 7,01) використовується у фармації при приготуванні водних розчинів канабіноїдів стабільних при кімнатній температурі протягом тривалого періоду

часу (два і більше років) [6]. Цитрати моноетаноламонію ($\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{MEA}$) та поліетиленполіамонію ($k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{PEPA}$) використовуються при стабілізації ферментів у складі водорозчинної плівки [7], а також хемосорбентів кислих або/і основних газів [8, 9]. Проте, даних про вплив співвідношення компонентів (H_3Cit , MEA або PEPA) на електрохімічні властивості їх водних розчинах, окрім [10], в літературі не знайдено. У зв'язку з цим метою даної роботи є встановлення факторів, що впливають на молярну електропровідність водних розчинів амонієвих цитратів моноетаноламіну та поліетиленполаміну у порівнянні із цитратом натрію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували MEA, моногідрат лимонної кислоти, Na_3Cit кваліфікації “ч.д.а.” та PEPA (CAS 29320-38-5) без попереднього очищення. Водні розчини $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{MEA}$ та $k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{PEPA}$ готували взаємодією MEA або PEPA у воді H_3Cit у мольному співвідношенні 3,0 : 1,0. Методика приготування водних розчинів та проведення рН- і кондуктометричного дослідження детально описана в роботі [11].

Для встановлення електрохімічних характеристик водних розчинів ($1\cdot 10^{-4} \div 1\cdot 10^{-2}$ М) Na_3Cit , $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{MEA}$, $k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{PEPA}$ при 293, 298, 303, 308 та 313 К були проведені прямі рН-метричне та кондуктометричне дослідження зазначених систем.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Система $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$

В силу обмеженості літературних даних щодо кислотно-основної та електрохімічної поведінки цитрату натрію (калію) [12] на першому етапі досліджень проведено рН- та кондуктометричне дослідження (рис. 1) поведінки водних розчинів ($1\cdot 10^{-4} \div 1\cdot 10^{-2}$ М) цитратів натрію в інтервалі температур 293 ÷ 313 К. Згідно експериментальним даним (рис. 1б), зі збільшенням температури від 293 до 303 К відбувається зростання значень рН та молярної електропровідності розчинів із Na_3Cit (при $2\cdot 10^{-3} < C_{\text{Na}_3\text{Cit}} < 1\cdot 10^{-2}$ М та $1\cdot 10^{-4} < C_{\text{Na}_3\text{Cit}} > 8\cdot 10^{-3}$ М, відповідно), подібно розчинам із амінометансульфокислотою [13], її N-алкілованими похідними [11, 14] та гліцином [15]).

У водних розчинах Na_3Cit рН > 7,0 зумовлено гідролізом цитрат-іонів (реакція 1) з утворенням гідроксид-іонів:



$$K_f = \frac{[\text{HCit}^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Cit}^{3-}]}. \quad (2)$$

Маємо систему рівнянь (подібно [11, 13], які враховують закон діючих мас (1) та (3), матеріальний баланс за цитратами (4) і принцип електронейтральності (5).



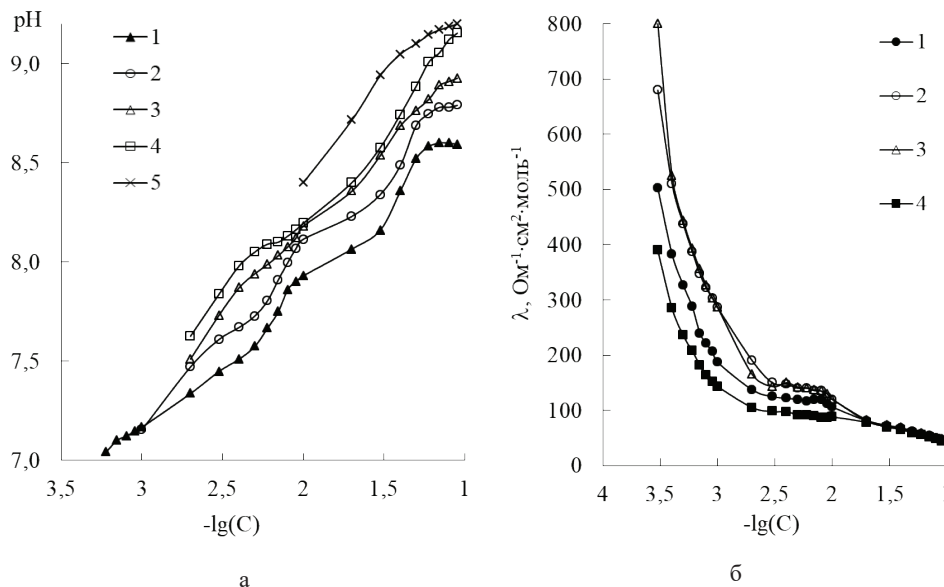


Рис. 1. pH (а) та молярна електропровідність (б) водних розчинів Na_3Cit .

Fig. 1. Na_3Cit aqueous solutions pH (a) and specific electrical conductivity (b).
T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \quad (4)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

На основі даних рН-метрії (рис. 1а) розраховано іон-молекулярний склад водних розчинів ($C = 1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ М; $T = 293 \div 313$ К). Ступінь гідролізу цитрат-іонів (реакція 1) не перевищує $5 \cdot 10^{-3} \%$, $[\text{OH}^-] \ll [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3]$. Тому йонна сила визначається рівнянням:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \cdot (-3)^2). \quad (6)$$

Так як $[\text{Na}^+] = 3 \cdot C_{\text{Cit}}$, $[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] = C_{\text{Cit}}$, тоді

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot C_{\text{Cit}} + 9 \cdot C_{\text{Cit}}) = 6 \cdot C_{\text{Cit}}. \quad (7)$$

Вираз (7) підтверджено результатами розрахунків та добре узгоджується із літературними даними [12].

Використовуючи отримані дані, були розраховані константи гідролізу цитрат-іонів (рівняння 1). Концентраційні залежності $pK_r = f(\mu)$ описуються рівнянням (8) з достовірністю апроксимації R^2 . Значення коефіцієнтів A_i та B_i цього рівняння наведено в табл. 1.

$$pK_r = A_i + B_i \cdot \sqrt{\mu} \quad (8)$$

Таблиця 1

Значення параметрів в рівняннях (8) і (10) для водних розчинів Na_3Cit

Table 1

Parameters values in the equations (8) and (10) for Na_3Cit aqueous solutions

$C_{Cit} = (0,8 \div 10,0) \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; n = 11

T, K	Рівняння (8)			Рівняння (10)		
	A_i	B_i	R^2	$\lambda^0(Na_3Cit),$ Ом ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·м ²	S	R^2
293	10,830	-1,2296	0,9397	280	2951	0,9843
298	9,8830	-1,2391	0,9472	365	3827	0,9869
303	9,6112	-1,2865	0,9453	504	5242	0,9734
308	9,5130	-2,1478	0,9791	624	6832	0,9528

Таким чином, молярна електропровідність водних розчинів цитрату натрію визначається рівнянням (9):

$$\lambda = \lambda^0(Na^+) \cdot a(Na^+) + \lambda^0(1/3Cit^{3-}) \cdot a(Cit^{3-}) \quad (9)$$

Аналогічно [12] було виявлено, що концентраційні залежності $\lambda = f(\mu)$ описуються рівнянням Онсагера (10), параметри якого наведені в табл. 1.

$$\lambda = \lambda^0(Na_3Cit) - S \cdot \sqrt{\mu} \quad (10)$$

Отримані значення $\lambda^0(Na_3Cit)$ шляхом екстраполяції експериментальних даних за Онсагером (табл. 1) добре узгоджуються з літературними (366 Ом⁻¹·моль⁻¹·м² при 298 К [12]). Температурна залежність $\lambda^0(Na_3Cit)$ описується рівнянням (11).

$$\lambda^0(Na_3Cit) = 7470 - 2,11 \cdot 10^6/T; R^2 = 0,9895 \quad (11)$$

Взаємозв'язок параметрів рівняння (11) має симбатний характер:

$$S = -237 + 11,2 \cdot \lambda^0 \quad (12)$$

Експериментальні дані (рис. 1б) добре вкладаються у кореляції за Ейрінгом (10) (табл. 2) [16]. Аналогічно [13] розраховано ентальпію (рівняння 14) та ентропію активації (рівняння 15) молярної електропровідності водних розчинів Na_3Cit (табл. 2).

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (13)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T, \quad (14)$$

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

Від'ємні значення ентропії активації (табл. 2) свідчать, що в активованому стані атоми перебувають більш "компактно", ніж у початковій системі, подібно [17]; при утворенні активованого стану число обертальних і коливальних ступенів свободи зменшується. Ентропійна та ентальпійна складові електропровідності водних розчинів Na_3Cit взаємно компенсують одна одну (табл. 2, рівняння 12), що відповідає наявності компенсаційного ефекту [17], з температурою $T_{\text{из}}$, аналогічній ізокінетичній та рівній 298,1 К.

$$\Delta H^\ddagger = -58830 + 297,9 \cdot \Delta S^\ddagger \quad (16)$$

Таблиця 2

Активаци́йні параметри електропровідності водних розчинів цитрату натрію за Ейрінгом при 293 – 303 К. n = 3

Table 2

Electrical conductivity activation parameters of Na_3Cit aqueous solutions according to Eyring at 293 – 303 K. n = 3

$C(\text{Na}_3\text{Cit}) \cdot 10^3, \text{ M}$	E_a	$\ln(A)$	$\Delta H^\ddagger, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	R^2
0,1	42,7	24,39	40,2	-62	0,9950
0,2	39,8	22,67	37,4	-72	0,9822
0,3	36,9	21,13	34,4	-82	0,9896
0,4	43,0	23,29	40,5	-62	0,9225
0,5	45,7	24,21	43,2	-52	0,9995
0,6	46,1	24,27	43,6	-51	0,9997
0,7	47,6	24,71	45,1	-46	0,9914
0,8	50,3	25,72	47,8	-37	0,9947
0,9	51,1	26,00	48,6	-34	0,9949
1,0	51,1	25,91	48,6	-34	0,9807
2,0	45,4	23,29	43,0	-53	0,9928
3,0	43,1	22,28	40,7	-61	0,9887
4,0	42,3	22,01	39,8	-64	0,9658
5,0	39,0	20,53	36,5	-75	0,9998
6,0	34,8	18,82	32,4	-89	0,9999
7,0	30,4	16,99	27,9	-104	0,9624
8,0	32,1	17,67	29,6	-98	0,9516
9,0	26,5	15,37	40,2	-62	0,9460

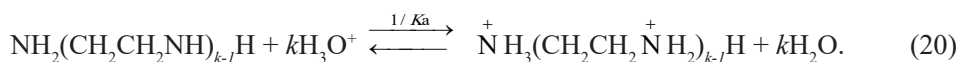
Системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - 3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ та $k\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - 3\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{k-l}\text{H} - \text{H}_2\text{O}$

Дані щодо рН- та редоксметричної поведінки водних розчинів $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ та $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PERA}$ наведено на рис. 2 та 3, відповідно. На відміну Na_3Cit , під час розведення розчинів $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ в силу гідролітичних процесів спостерігається зміна рН від слабо кислого до слабо лужного (рис. 3а). Підвищення температури (в області 293 – 308 К) спричиняє збільшення кислотності середовища, на відміну від розчинів Na_3Cit (рис. 1а), що супроводжується нетиповим зменшенням молярної електропровідності при одному і тому ж вмісті $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$.

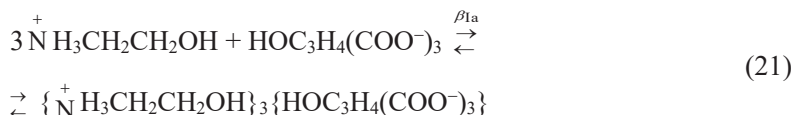
Фізико-хімічна модель. Згідно даним [10, 18, 19], при зафіксованих значеннях рН ($\geq 6,5$; рис. 2а, рис. 3а) H_3Cit існує у вигляді дигідроцитрат, гідроцитрат та цитрат іонів:



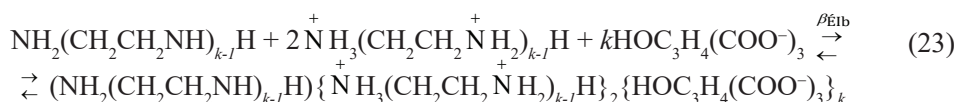
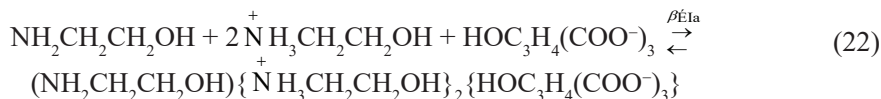
MEA та PERA – у вигляді вільних основ та в протонованих формах:



При молярному співвідношенні $C_{\text{MEA}} : C_{\text{H}_3\text{Cit}} = 3,0 : 1,0$ існує ймовірність утворення в слабо лужному середовищі іонного квартету (рівняння 21),



В слабо кислому середовищі, що не є характерним для розчинів $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ та $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PERA}$ при $C_{\text{Cit}} 0,1$ та $1,0 \text{ M}$ [10], можуть утворюватись іон-молекулярні комплекси **IIa** та **IIb**.



Перший комплекс в результаті гідролітичних перетворень може переходити в **Ia**:

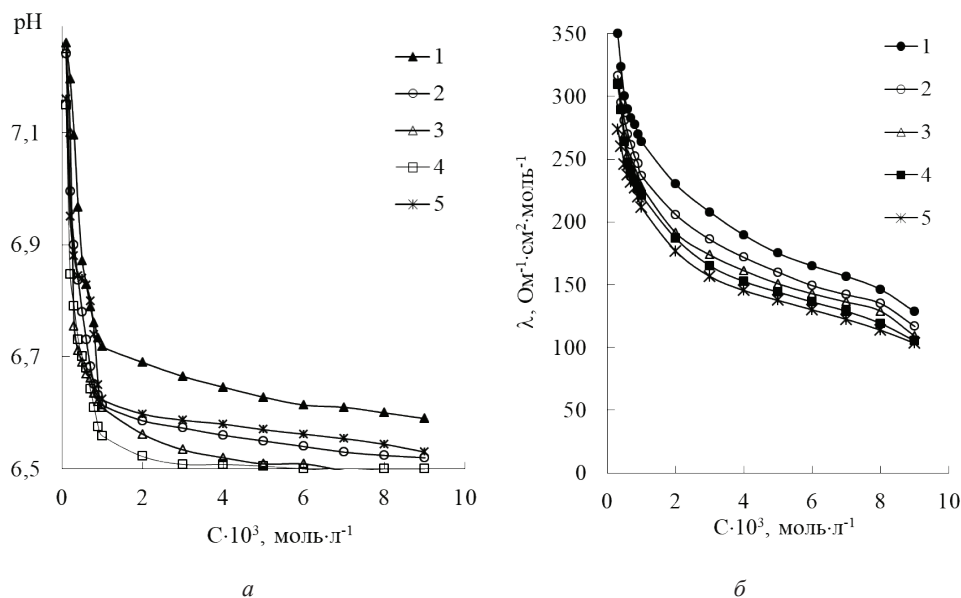


Рис. 2. pH (а) та молярна електропровідність (б) водних розчинів $H_3Cit-3MEA$.

Fig. 2. $H_3Cit-3MEA$ aqueous solutions pH (a) and specific electrical conductivity (b).
T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

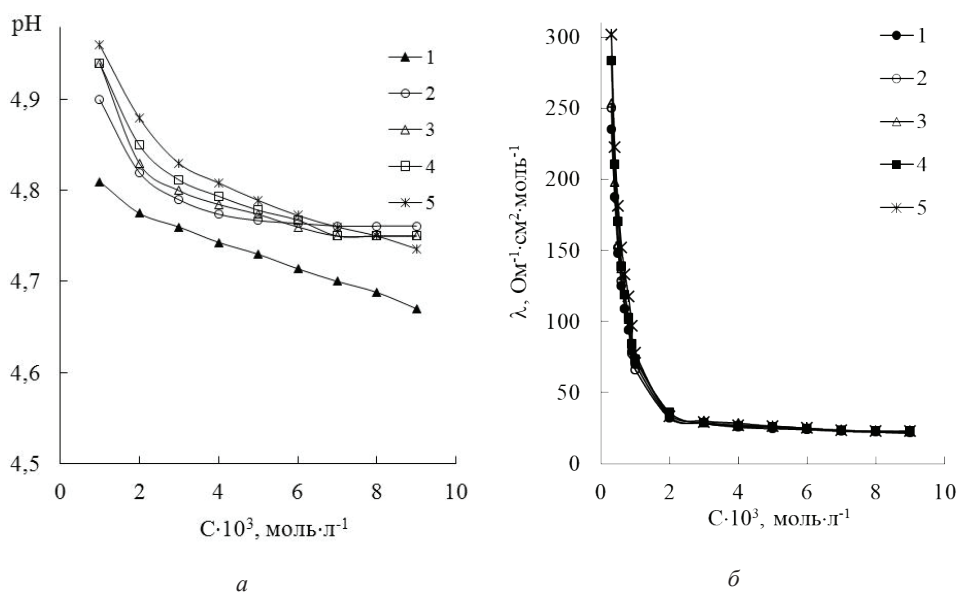
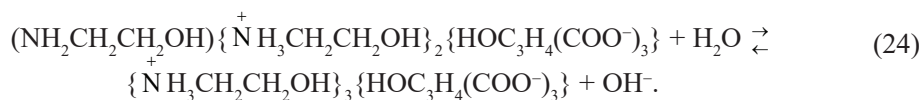


Рис. 3. pH (а) та молярна електропровідність (б) водних розчинів $kH_3Cit-3PEPA$.

Fig. 3. $kH_3Cit-3PEPA$ aqueous solutions pH (a) and specific electrical conductivity (b).
T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.



У цих випадках матеріальний баланс за Cit описується рівняннями (25) та (26) (для розчинів MEA і PEPA, відповідно), за MEA – (27), PEPA – (28), а принцип електронейтральності – (29) та (30).

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} \quad (25)$$

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{IIb}} \quad (26)$$

$$C_{\text{MEA}} = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + 3C_{\text{Ia}} + 3C_{\text{IIa}} \quad (27)$$

$$C_{\text{PEPA}} = [\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{k-l}\text{H}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_{k-l}\text{H}] + 3C_{\text{IIb}} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} &[\text{H}_3\text{O}^+] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + \\ &+ 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{IIa}} + [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} &[\text{H}_3\text{O}^+] + k[\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_{k-l}\text{H}] = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + \\ &+ 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + kC_{\text{IIb}} + [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (30)$$

Рішення систем рівнянь (1, 3, 17-19, 21, 22, 25, 27, 29) та (1, 3, 17, 18, 20, 23, 26, 28, 30) з використанням даних рН-метрії дозволило розрахувати компонентний склад розчинів $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ та $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$.

Згідно розрахунковим даним, в слабо лужному середовищі практично вся лимонна кислота (до 100 %) зв'язується з MEA у вигляді іонного квартету **Ia** в області досліджених температур. Концентрування призводить до переходу сполуки **Ia** в **IIa**; ступінь зв'язування H_3Cit та MEA в останній комплекс симбатно змінюється із C_{Cit} і становить 16,9 ÷ 28,2 % при 293 К при $\text{pH} < 7,0$. Інша частина лимонної кислоти знаходиться у вигляді цитрат (43,9 – 65,7 %) та гідроцитрат аніонів (17,3 ÷ 27,6 %; залежність 2), а MEA – на 71,8 ÷ 82,9 в протонізованій формі, що підтверджує вище зроблені припущення. Мольна частка дигідроцитрат іонів становить < 1,0 %. Підвищення температури від 293 до 303 К призводить до відносного зменшення кількості аніонів $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3$ за рахунок реакцій гідролізу (1) та комплексоутворення (21). При цьому йонна сила визначається рівнянням:

$$\begin{aligned} \mu(\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}) = & \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (+1)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + \\ & + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \cdot (-3)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] \cdot (-2)^2 + C_{\text{IIa}} \cdot (-1)^2) \end{aligned}$$

У розчинах з PEPA при 293 К лимонна кислота та органічна основа зв'язані на 58,1 ÷ 61,1 % зв'язані у вигляді йон-молекулярного комплексу **IIb**, подібно роз-

чинам з МЕА; мольні частки цитрат, гідроксидат та дигідроксидат іонів становлять – <1,0, 16,8 ÷ 25,3 та 15,6 ÷ 21,1 %, відповідно, а поліетиленполіамонію – 38,7 ÷ 41,9 % при $C_{\text{Cit}} = (1 \div 9) \cdot 10^{-3}$ М. Іонна сила розчинів з РЕРА описується рівнянням:

$$\begin{aligned} \mu(k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{РЕРА}) = & \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{N H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N H}_2)_{k-l}\text{H}] \cdot (+k)^2 + \\ & + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \cdot (-3)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] \cdot (-2)^2 + \\ & + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] \cdot (-1)^2 + C_{\text{Ив}} \cdot (-1)^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Розраховані концентраційні константи утворення β_{Ia} , β_{IIa} та $\beta_{\text{Iв}}$ іонного асоціату та йон-молекулярних комплексів. В умовах експерименту від'ємні десяткові логарифми концентраційних констант утворення ($\text{p}\beta_i$) < -9,0. Залежності $\text{p}\beta_{\text{IIa}} = f(\mu)$ в розчинах з МЕА описуються рівнянням (32), параметри якого наведені в табл. 3.

$$\text{p}\beta_{\text{IIa}} = A_{\text{T}} + B_{\text{T}} \cdot \mu^{0,5} + C_{\text{T}} \cdot \mu \quad (32)$$

Таблиця 3

Значення параметрів рівняння (32) для йон-молекулярного комплексу Іа

Table 3

Parameters values in the equation (32) for ion-molecular complex Іа

$C_{\text{Cit}} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹; n = 15

T, K	-A _T	B _T	-C _T	R ²
293	12,84	43,71	93,42	0,9991
298	12,81	44,43	94,12	0,9995
303	13,10	48,76	112,5	0,9989
308	12,88	45,62	96,38	0,9996
313	12,34	41,65	84,55	0,9972

Для розчинів з РЕРА концентраційна залежність $\text{p}\beta_{\text{Iв}} = f(\mu)$ описується рівнянням (33), параметри якого наведені в табл. 4.

$$\text{p}\beta_{\text{Iв}} = A_{\text{T}} + B_{\text{T}} \cdot \mu^{0,5} \quad (33)$$

Для сполуки ІІв константи в рівнянні (2.38) зв'язані між собою залежностями (34) і (35) при $C_{\text{Cit}} (0,1 \div 0,9) \cdot 10^{-3}$ М та $(1,0 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ М. Температурні залежності термодинамічної константи $\beta_{\text{Iв}}^{\text{T}}$ в указаних концентраційних діапазонах описується рівняннями (36) та (37).

Таблиця 4
Значення параметрів рівняння (33) для йон-молекулярного комплексу ІІb
Table 4

Parameters values in the equation (33) for ion-molecular complex ІІb						
$C_{Cit}, M; n$	$(0,1 \div 0,9) \cdot 10^{-3}; 6$			$(1,0 \div 9,0) \cdot 10^{-3}; 9$		
T, K	$-A_T$	B_T	R^2	$-A_T$	B_T	R^2
293	16,63	99,55	0,9790	16,20	32,93	0,9671
298	16,54	99,71	0,9790	16,10	32,91	0,9670
303	15,75	86,32	0,9847	15,71	31,15	0,9895
308	15,03	68,15	0,9889	15,57	30,75	0,9859
313	14,62	58,93	0,9522	15,37	29,60	0,9811

$$B_T = -240,7 - 20,57 \cdot A_T; \quad R^2 = 0,9894 \quad (34)$$

$$B_T = -32,74 - 4,066 \cdot A_T; \quad R^2 = 0,9842 \quad (35)$$

$$p\beta_{Iib}^T = 17,71 - 10120 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9558 \quad (36)$$

$$p\beta_{Iib}^T = -2,52 - 4020 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9684 \quad (37)$$

Таким чином, молярна електропровідність водних розчинів $H_3Cit \cdot 3MEA$ та $kH_3Cit \cdot 3PEPA$ визначається рівняннями:

$$\lambda(H_3Cit \cdot 3MEA) = \lambda^0(H_3O^+) \cdot a(H_3O^+) + \lambda^0(1/3Cit^{3-}) \cdot a(Cit^{3-}) + \lambda^0(1/2HCit^{2-}) \cdot a(HCit^{2-}) + \lambda^0(IIa) \cdot a(IIa) + \lambda^0(MEAN^+) \cdot a(MEAN^+). \quad (38)$$

$$\lambda(kH_3Cit \cdot 3PEPA) = \lambda^0(H_3O^+) \cdot a(H_3O^+) + \lambda^0(1/3Cit^{3-}) \cdot a(Cit^{3-}) + \lambda^0(1/2HCit^{2-}) \cdot a(HCit^{2-}) + \lambda^0(IIb) \cdot a(IIb) + \lambda^0(1/kPERAN^{k+}) \cdot a(PERAN^{k+}). \quad (39)$$

Дані з електропровідності водних розчинів $H_3Cit \cdot 3MEA$, що приведені в табл. 5, є результатом кореляційного аналізу залежності λ ($Om^{-1} \cdot mоль^{-1} \cdot m^2$) від іонної сили в трьохпараметричній залежності за Шидловським (40) [11, 17].

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot \mu^{0,5} + B_2 \cdot \mu \quad (40)$$

Величини достовірності апроксимації ($R^2 \geq 0,98$) свідчать про задовільний характер кореляції за рівнянням (40), а значення граничної електропровідності ($\lambda^0(H_3Cit \cdot 3MEA)$), чисельно рівні коефіцієнтам B_0 . Таким чином, отримані шляхом екстраполяції за Шидловським експериментальні значення граничної молярної електропровідності водних розчинів цитрату моноетаноламонію зі зростанням температури зменшуються, що зв'язано зі зміною радіусу іону, що мігрує, тобто йон-молекулярного комплексу ІІа та його стійкістю. На це вказує спостережувана залежність:

$$\lambda^0(H_3Cit \cdot 3MEA) = -1804 - 147,3 \cdot p\beta_{IIa}^T; \quad R^2 = 0,8648 \quad (41)$$

Таблиця 5

Значення параметрів рівнянь (40) та (43) для водних розчинів H_3Cit -3МЕА

Table 5

Parameters values in the equations (40) and (43) for H_3Cit -3МЕА aqueous solutions

Т, К	Рівняння (40)				Рівняння (43)		
	B_0	B_1	B_2	R^2	A_0	A_1	R^2
	$C_{Cit} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ ; n = 15				$C_{Cit} = (2 \div 9) \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹ ; n = 8		
293	398	-3256,4	10328	0,9685	3,5557	147,98	0,9874
298	361	-2712,2	7607	0,9706	2,6607	161,57	0,9794
303	345	-2851,4	9299	0,9366	3,3177	116,86	0,9176
308	317	-2071,4	5152	0,9594	2,7820	128,47	0,9297
313	315	-2258,6	5889	0,9760	2,5668	134,63	0,9859

Температурна залежність $\lambda^0(H_3Cit\text{-}3МЕА) = f(T)$ описується рівнянням (42).

$$\lambda^0(H_3Cit\text{-}3МЕА) = -926 + 385423 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9401 \quad (42)$$

Поряд з цим лише на ділянках $C_{Cit} = (2 \div 9) \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ спостерігається лінійна залежність $\lambda = f(C_{Cit}^{0,5})$, яка описується рівнянням (43), аналогічно [19], параметри див. табл. 5.

$$\lambda C_{Cit}^{0,5} = A_0 + A_1 \cdot C_{Cit} \quad (43)$$

Концентраційна залежність $\lambda(kH_3Cit\text{-}3РЕРА) = f(\mu)$ описується чотирьохпараметричною залежністю за Шидловським (44), параметри якого наведено в табл. 6.

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot \mu^{0,5} + B_2 \cdot \mu + B_3 \cdot \mu^{1,5} \quad (44)$$

Експериментальні значення граничної молярної електропровідності водних розчинів цитрату поліетиленполіамонію зі зростанням температури збільшуються (табл. 6; рівняння 45), на відміну від цитрату моноетаноламонію.

$$\lambda^0(kH_3Cit\text{-}3РЕРА) = 2263 - 519755 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9189 \quad (45)$$

Враховуючи вищесказане, дисоціація сполуки **IIIb** супроводжується гідролізом цитрат аніону, що спричинює зростання $\lambda^0(kH_3Cit\text{-}3РЕРА)$. На це вказує така залежність:

$$\lambda^0(kH_3Cit\text{-}3РЕРА) = 2744 + 139,0 \cdot p\beta_{IIIb}^T; \quad R^2 = 0,9343 \quad (46)$$

Таблиця 6
Значення параметрів рівнянь (43) та (44) для водних розчинів kH_3Cit -3PEPA

Table 6
Parameters values in the equations (43) and (44) for kH_3Cit -3PEPA aqueous solutions

Т, К	Рівняння (43)					Рівняння (44)		
	$C_{Cit} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; n = 15$					$C_{Cit} = (2 \div 9) \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; n = 8$		
	B_0	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-5}$	$B_3 \cdot 10^{-6}$	R^2	A_0	A_1	R^2
293	501	-2,26	3,45	-1,69	0,9817	4,8134	-2761,8	0,9830
298	516	-2,36	3,61	-1,77	0,9812	5,0902	-3136,9	0,9764
303	527	-2,37	3,59	-1,75	0,9837	5,1105	-2886,6	0,9677
308	577	-2,64	4,04	-1,98	0,9792	5,7851	-3724,4	0,9687
313	614	-2,78	4,20	-2,04	0,9866	5,9688	-3475,2	0,9464

Значення параметру A_0 в рівнянні (43) для розчинів із PEPA (табл. 6) корелюють із значеннями $\lambda^0(kH_3Cit$ -3PEPA):

$$A_0 = -0,3673 + 0,0105 \cdot \lambda^0(kH_3Cit$$
-3PEPA); $R^2 = 0,9706$ (47)

Розраховані значення енергії, ентальпії та ентропії активації молярних електропровідностей водних розчинів цитратів моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, аналогічно Na_3Cit , подано в табл. 7, 8.

Таблиця 7
Активаци́йні параметри електропровідності водних розчинів H_3Cit -3MEA за Ейрінгом при 293 – 303 К. $n = 3$

Table 7
Electrical conductivity activation parameters of H_3Cit -3MEA aqueous solutions according to Eyring at 293 – 303 К. $n = 3$

$C(H_3Cit$ -3MEA) $\cdot 10^3$, М	E_a	$\ln(A)$	$\Delta H^\ddagger$, кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, Дж $\cdot$ моль $^{-1}$ $\cdot$ К $^{-1}$	R^2
0,5	-7,47	2,62	-9,9	-231	0,9647
0,6	-7,59	2,55	-10,1	-231	0,9874
0,7	-12,5	0,54	-14,9	-247	0,9991
0,8	-7,81	2,41	-10,3	-232	0,9565
0,9	-9,28	1,77	-11,8	-237	0,9427
1,0	-9,84	1,42	-12,3	-239	0,9046
2,0	-6,56	2,67	-9,0	-228	0,9778
3,0	-7,44	2,25	-9,9	-231	0,8880
4,0	-7,31	2,21	-9,8	-230	0,9550
5,0	-5,37	2,93	-7,8	-224	0,9605
6,0	-6,77	2,32	-9,3	-228	0,9708
7,0	-8,64	1,48	-11,1	-235	0,8793
8,0	-8,02	1,68	-10,5	-233	0,9785
9,0	-7,66	1,70	-10,1	-231	0,9436

Таблиця 8

Активаци́йні параметри електропровідності водних
розчинів kH_3Cit -ЗРЕРА за Ейрінгом при 293 – 303 К. $n = 3$

Table 8

Electrical conductivity activation parameters of kH_3Cit -ЗРЕРА aqueous
solutions according to Eyring at 293 – 303 K. $n = 3$

$C(kH_3Cit\text{-ЗРЕРА}) \cdot 10^3, \text{ M}$	E_a	$\ln(A)$	$\Delta H^\ddagger, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	R^2
0,3	10,45	9,72	8,0	-171	0,9257
0,4	8,91	8,83	6,4	-176	0,9981
0,5	9,63	8,89	7,2	-173	0,9294
0,6	7,95	8,06	5,5	-179	0,9216
0,7	9,38	8,48	6,9	-174	0,8902
0,8	10,67	8,84	8,2	-170	0,8937
0,9	10,71	8,66	8,2	-170	0,8687
1,0	7,59	7,27	5,1	-180	0,8178

У випадку розчинів із H_3Cit -ЗМЕА в силу вище сказаного енергія, ентальпія та ентропія активації молярної електропровідності має від'ємні значення (це характерно для багатостадійних реакцій, зокрема біологічних), на відміну від розчинів із Na_3Cit та kH_3Cit -ЗРЕРА (табл. 2, 8). При цьому для розчинів із МЕА спостерігаються компенсаційні ефекти, що описуються рівняннями (48) та (49), а РЕРА - (50) та (51).

$$E_a = -1574,3 + 289,8 \cdot \ln(A); \quad R^2 = 0,8434 \quad (48)$$

$$\Delta H^\ddagger = -58843 + 298,2 \cdot \Delta S^\ddagger; \quad R^2 = 0,9997 \quad (49)$$

$$E_a = -253,6 + 161,2 \cdot \ln(A); \quad R^2 = 0,8434 \quad (50)$$

$$\Delta H^\ddagger = 58785 + 297,9 \cdot \Delta S^\ddagger; \quad R^2 = 0,9996 \quad (51)$$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Patel D., Witt S.N. Ethanolamine and Phosphatidylethanolamine: Partners. in Health and Disease. // Oxidative Med. Cellular Longevity. – 2017. – Vol. 2017. – Article ID 4829180. <https://doi.org/10.1155/2017/4829180>
2. Zhou J., Xiong X., Wang K., Zou L., Lv D., Yin Y. Ethanolamine Metabolism in the Mammalian Gastrointestinal Tract: Mechanisms, Patterns, and Importance. // Curr. Mol. Med. – 2017. – Vol. 17, N 2. P. 92-99. <https://doi.org/10.2174/1566524017666170331161715>
3. Gwanyanya A., Godsmark C.N., Kelly-Laubscher R. Ethanolamine: A Potential Promoiety with Additional Effects on the Brain. // CNS & Neurological Disorders - Drug Targets. – 2022. – Vol. 21, N 2. – P. 108-117. <https://doi.org/10.2174/1871527319999201211204645>
4. Mycielska M.E., Milenkovic V.M., Wetzel C.H., Rümmele P., Geissler E.K. Extracellular Citrate in Health and Disease. // Curr. Mol. Med. – 2015. – Vol. 15, N 10. – P. 884–891. <https://doi.org/10.2174/1566524016666151123104855>
5. Bunchman T.E., Maxvold N.J., Barnett J., Hutchings A., Benfield M.R. Pediatric hemofiltration: Normocarboxylate dialysate solution with citrate anticoagulation. // Pediatr. Nephrol. – 2002. – Vol. 17. – P. 150–154.

6. *Patent* EP2046290A2. Int. Cl. A61K9/20; A61K9/70. Aqueous dronabinol formulations. Kottayil S.G., Zhu Z., Goskonda V.R., Kattookaran L. Appl. 06.08.2008. Publ. 15.04.2015
7. *Patent* WO2014152674A1. Int.Pat.Cl. C11D 3/386, C12N 9/64, C07K 5/04, B65D 65/46. Enzyme and inhibitor containing water-soluble films. Simonsen O., Casella V., Lee D., Childers J. Appl. 14.03.2014. Publ. 25.09.2015.
8. 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)
9. Патент України на корисну модель UA139054, МПК B01D 37/02, B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201902877; заявл. 22.03.2019; опубл. 26.12.2019. Бюл. № 24.
10. Хома Р.С., Беньковська Т.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода. // J. Chem. Technol. – 2024. – Vol. 32, N 1. – P. 30-42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412>
11. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 11. – С. 51-64. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.11.2020.51-64>
12. Apelblat A. Citric acid. Springer. – 2014, 357 p.
13. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотансульфокислота – вода // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
14. Хома Р.С., Чеботарьов А.М., Калараи К.М., Осадчий Л.Т. Электропроводность водных растворов N-алкилованих похідних аминотансульфокислоти. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 16-28. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798)
15. Pattnaik S., Dash U.N. Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures. // Chem. Sci. Trans. – 2013. – Vol. 2, N 4. – P. 1503-1507. <https://doi.org/10.7598/cst2013.572>
16. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern electrochemistry. Vol. 1. Ionics. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 814 p.
17. Хома Р.С. Кислотно-основна взаємодія та сульфокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів: Дис. ...докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ. – 427 с.
18. Хома Р.С., Беньковська Т.С., Осадчий Л.Т., Ішков Ю.В. Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів лимонна кислота – цитрат натрію – вода. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 33-42. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286600](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286600)
19. Хома Р.С., Циганенко К.В., Ошмаріна А.А., Беньковська Т.С., Карич А.М., Кононченко А.Р., Водзінський С.В., Топоров С.В. Кислотно-основні і електрохімічні властивості буферних розчинів цитратів моноетаноламонію. // Тези допов. всеукр. наук.-практич. конф. з міжнарод. участю “Сучасна фармація: реалії сьогодення та перспективи розвитку”. 9–12 квітня 2024, Одеса. – С. 138-140.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2024

R. E. Khoma^{1,2}, T. S. Bienkovska^{1,2}, A. A. Oshmarina¹, A. M. Karych¹,
A. R. Kononchenko¹, S. V. Vodzinskii^{1,2}, S. E. Samburskyi³

¹Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine

²Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of the
MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenska St, 3, Odesa, 65082, Ukraine

³International Humanitarian University, Fontanska Rd 23A, Odesa, 65009, Ukraine

*email: rek@onu.edu.ua

SODIUM, MONOETHANOLAMMONIUM AND POLYETHYLENE POLYAMMONIUM CITRATES AQUEOUS SOLUTIONS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

pH and conductometric study of aqueous $(0.1 \div 9.0) \cdot 10^{-3}$ mol/l solutions of sodium (Na_3Cit), monoethanolammonium ($\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$) and polyethylenepolyammonium ($k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$) citrates was carried out. Features of the electrochemical behavior of monoethanolamine and polyethylenepolyammonium ammonium citrates aqueous solutions were revealed in comparison with Na_3Cit .

As the temperature increases from 293 to 303 K, the pH values and Na_3Cit solutions molar electrical conductivity increase. Due to hydrolytic processes, when diluting $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ solutions, a change in pH is observed from slightly acidic to slightly alkaline, in contrast to Na_3Cit . An increase in temperature (in the region of 293–308 K) leads to an increase in the medium acidity, in contrast to sodium citrate solutions, which is accompanied by an atypical decrease in molar electrical conductivity at the same $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ content. It has been shown that an increase in temperature in the range of 293–308 K leads to a decrease in $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ aqueous solutions pH, in contrast to Na_3Cit and $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$ solutions, which is accompanied by an atypical decrease in molar electrical conductivity at the same $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ content. The component composition of Na_3Cit , $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ and $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$ aqueous solutions was calculated. The probability of the existence of negatively charged ion-molecular complexes in $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ and $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$ aqueous solutions is shown. The concentration and temperature dependence of citrate ions hydrolysis constant was obtained. The concentration and temperature dependence of these complexes was assessed. The atypical negative effect of heating on $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ aqueous solutions molar electrical conductivity is associated with a change in the radius of the ion-molecular complex and its stability. The value of the limiting molar electrical conductivity of sodium, monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions in the range of 293 – 313 K was estimated. Correlations were revealed between the values of the limiting electrical conductivity and ion-molecular complexes formation constants in $\text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{PEPA}$ aqueous solutions. The values of energy, enthalpy and entropy of activation of molar electrical conductivities of aqueous solutions were calculated. For the solutions studied, compensation effects were noted in the activation parameters of molar electrical conductivity.

Keywords: electrical conductivity, ammonium citrates, aqueous solutions, complexation.

REFERENCES

1. Patel D., Witt S.N. *Ethanolamine and Phosphatidylethanolamine: Partners*. in Health and Disease. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2017, vol. 2017, article ID 4829180. <https://doi.org/10.1155/2017/4829180>
2. Zhou J., Xiong X., Wang K., Zou L., Lv D., Yin Y. *Ethanolamine Metabolism in the Mammalian Gastrointestinal Tract: Mechanisms, Patterns, and Importance*. Curr. Mol. Med., 2017, vol. 17, no 2, pp. 92-99. <https://doi.org/10.2174/1566524017666170331161715>
3. Gwanyanya A., Godsmark C.N., Kelly-Laubscher R. *Ethanolamine: A Potential Promoiety with Additional Effects on the Brain*. CNS & Neurological Disorders - Drug Targets, 2022, vol. 21, no 2, pp. 108-117. <https://doi.org/10.2174/1871527319999201211204645>

4. Mycielska M.E., Milenkovic V.M., Wetzel C.H., Rümmele P., Geissler E.K. *Extracellular Citrate in Health and Disease*. Curr. Mol. Med. 2015. vol. 15, no 10. pp. 884–891. <https://doi.org/10.2174/1566524016666151123104855>
5. Bunchman T.E., Maxvold N.J., Barnett J., Hutchings A., Benfield M.R. *Pediatric hemofiltration: Normocarb dialysate solution with citrate anticoagulation*. Pediatr. Nephrol., 2002, vol. 17, pp. 150–154.
6. Patent EP2046290A2. Int. Cl. A61K9/20; A61K9/70. *Aqueous dronabinol formulations*. Kottayil S.G., Zhu Z., Goskonda V.R., Kattookaran L. appl. 06.08.2008. publ. 15.04.2015
7. Patent WO2014152674A1. Int.Pat.Cl. C11D 3/386, C12N 9/64, C07K 5/04, B65D 65/46. *Enzyme and inhibitor containing water-soluble films*. Simonsen O., Casella V., Lee D., Childers J. appl. 14.03.2014. publ. 25.09.2015.
8. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Bienkovskaya T.S., Knysh I.M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1, pp. 5–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297) (in Ukrainian)
9. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemosorbent-Amfolite*. Patent UA, no 139054, publ. 26.12.2019. (in Ukrainian)
10. Khoma R.E., Bienkovskaya T.S., Tsyganenko K.V., Karych A.M., Kononchenko A.R. *Acid-base and electrochemical behavior of monoethanolamine (polyethylenepolyamine) – citric acid – water solutions*. J. Chem. Technol., 2024, vol. 32, no 1, pp. 30–42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412> (in Ukrainian)
11. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. *Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates*. Ukr. Chem. J., 2020, vol. 86, no 11, pp. 51–64. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.11.2020.51-64>
12. Apelblat A. *Citric acid*. Springer. 2014, 357 p.
13. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acid – Water System*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 89–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
14. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Kalarash K.N., Osadchiy L.T. *Conductivity of aminomethanesulphonic acids N-derivatives aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 3, pp. 16–28. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798) (in Ukrainian)
15. Pattnaik S., Dash U.N. *Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures*. Chem. Sci. Trans., 2013, vol. 2, no 4, pp. 1503–1507. <https://doi.org/10.7598/cst2013.572>
16. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. *Modern electrochemistry*. Vol. 1. Ionics. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 814 p.
17. Khoma R.E. *Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions*. Thesis of Doctor's degree dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 427 p. (in Ukrainian)
18. Khoma R.E., Bienkovskaya T.S., Osadchiy L.T., Ishkov Yu.V. *Citric acid – sodium citrate – water solutions acid-base and electrochemical behavior*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 2, pp. 33–42. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286600](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286600) (in Ukrainian)
19. Khoma R.E., Tsyganenko K.V., Oshmarina A.A., Byenkovska T.S., Karich A.M., Kononchenko A.R., Vodzinsky S.V., Toporov C.V. *Monoethanolammonium citrate buffer solutions acid-base and electrochemical properties*. Abstracts of reports. Ukrainian scientific and practical conf. with international participation “Modern pharmacy: current realities and development prospects”. April 9–12, 2024, Odesa, pp. 138–140. (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



b

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 посилалися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка производственных сточных вод* / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *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-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u).

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.

2. Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. Пат. 4894296 США, 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 ПВИШ № 161, 1987.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing*. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursoberegayushchie 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 28.06.2024 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 10,59. Тираж 50 прим. Зам. № 2843.

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