

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 2 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

*до 160-річчя
Одеського національного
університету
імені І. І. Мечникова*

Том 30, випуск 1(89) 2025

Одеса
ОНУ
2025

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р.Є. Хома

Редакційна рада:

В. І. Труба, д-р юрид. 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. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморов, канд. біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; Н. О. Кравченко, д-р філол. 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; Ю. А. Ніцук, д-р фіз.-мат. наук; Л. І. Стрій, канд. філол. наук; О. В. Суровцева, дир. Наукової бібліотеки; Л. М. Токарчук, д-р. юр. наук; В. В. Яворська, д-р геогр. наук.

Редакційна колегія журналу:

Р. Є. Хома, д-р хім. наук, проф. (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, проф. (науковий редактор); В. М. Амірханов, д-р хім. наук, проф.; В. П. Доценко, д-р хім. наук, проф.; В. Ф. Зінченко, д-р хім. наук, проф.; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. наук. співробітник; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, акад. НАН України, д-р хім. наук, проф.; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, проф.; Ю. І. Сливка, д-р хім. наук, проф., ст. дослідник; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, проф.; О. В. Шевченко, д-р хім. наук, проф.; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, проф.; Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доц. (відповідальний секретар).

Закордонні члени редакційної колегії журналу:

Ataman Osman, DSc, Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DSc, Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, DSc, Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, DSc, Full Professor, Chişinău, Moldova; Tetko Igor, DSc, Professor, Munich, Germany; Timco Grigore, DSc, Senior Research Fellow, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, DSc, 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 20.06.2025 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, 2025

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіусе ІСТОРІЯ ТА КОНЦЕПЦІЇ РОЗРОБКИ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ І МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ.....	5
М. В. Малюк, О. А. Голуб СИНТЕЗ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ІММОБІЛІЗОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ ВАНАДІЮ(IV) З ОСНОВАМИ ШИФА	37
Д. В. Снігур, А. В. Демчук ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ (ОГЛЯД).....	60
О. В. Перлова, Д.Д. Кравчук ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ВИСОКООСНОВНОГО АНІОНІТУ АВ-17-8 НА КІНЕТИКУ ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ	85
Ю. А. Шафорост, Р. Л. Галаган, О. А. Жабковська, О. С. Погребняк, О. П. Шевченко, В. В. Смаліус СИНТЕЗ БІМЕТАЛКАРБОНОВОГО НАНОКОМПОЗИТУ AgNi@C З ВИКОРИСТАННЯМ ГІДРОЗОЛЮ СРІБЛА.....	99
А. В. Єгорова, Ю. В. Скрипинець, І. І. Чеботарська, Д. І. Александрова, Н. М. Сухоставська, Г. В. Кіріак, С. М. Кащукський ВАЛІДАЦІЯ ВЕРХ-МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ПОРІВНЯЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ СТАБІЛЬНОСТІ ПРИ ВИВЧЕННІ ДОСТАВКИ ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ ТИКАГРЕЛОРУ ЧЕРЕЗ НАЗОГАСТРАЛЬНИЙ ЗОНД (<i>in vitro</i>).....	109
Л. В. Еберле, Я. В. Рожковський, О. В. Устянська, С. І. Богату, Б. В. Приступа, І. В. Улізко, Д. Г. Тодорова ОЦІНКА ПОЛІФЕНОЛЬНОГО СКЛАДУ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕКСТРАКТУ ARMORACIA RUSTICANA	121
Д. В. Маслов, М. В. Малюк, О. А. Голуб НАНОКОМПОЗИТНИЙ ПРЕПАРАТ З ЛІДОКАЇНОМ ДЛЯ КОНТРОЛЮ БОЛЮ В УМОВАХ РАНОВОГО ПРОЦЕСУ	131
К. А. Атаялла, М. А. Ака НОВИЙ ФІТОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЕНДЕМІЧНОЇ ЛІВІЙСЬКОЇ РОСЛИНИ «ONOPORDUM CYRENAICUM MAIRE & WEILLER» ТА ЇЇ АНТИБАКТЕРІАЛЬНА АКТИВНІСТЬ	139
Н. О. Буренкова, С. Ю. Бачинський АФІНІТЕТ НОВИХ ПОТЕНЦІЙНИХ ЛІГАНДІВ ГАМК _A -РЕЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСУ ТА TSPO РЕЦЕПТОРІВ ЦНС – <i>цис</i> -3-АРИЛІДЕН-7-БРОМ-5-АРИЛ-1,2- ДИГІДРО-3 <i>H</i> -1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНІВ	148
Т. О. Кіусе, Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола ХЕМОСОРЕБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ФЕРУМ(III) ХЛОРИДУ ТА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ УКРАЇНИ В РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ З КИСНЕМ ПОВІТРЯ	163
Інформація для авторів.....	176

CONTENTS

T. L. Rakytska, T. O. Kiose HISTORY AND CONCEPTS OF THE DEVELOPMENT OF METAL COMPLEX AND METAL OXIDE NANOCATALYSTS FOR SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS.....	5
M. V. Maliuk, O. A. Golub SYNTHESIS AND PRACTICAL APPLICATION OF IMMOBILIZED VANADIUM(IV) COMPLEXES WITH SCHIFF BASES	37
D. V. Snigur, A. V. Demchuk TRENDS IN DEVELOPMENT AND APPLICATION OF CLOUD POINT EXTRACTION (REVIEW)	60
O. V. Perlova, D. D. Kravchuk EFFECT OF THE STRONGLY BASIC ANION EXCHANGER AB-17-8 DISPERSION ON THE KINETICS OF URANIUM (VI) REMOVAL FROM MODEL SOLUTIONS.....	85
Yu. A. Shaforost, R. L. Galagan, O. A. Zabkovska, O. S. Pogrebnyak, O. P. Shevchenko, V. V. Smalyus SYNTHESIS OF BIMETALLIC CARBON NANOCOMPOSITE NiAg@C USING SILVER HYDROSOL.....	99
A. V. Yegorova, Yu. V. Skrypynets, I. I. Chebotarska, D. I. Aleksandrova, N. M. Sukhostavska, G. V. Kiriak, S. N. Kashutskyy VALIDATION OF HPLC METHOD FOR COMPARATIVE STABILITY DETERMINATION IN STUDYING THE DELIVERY OF THE DRUG TICAGRELOR VIA NASOGASTRIC TUBE (<i>in vitro</i>).....	109
L. V. Eberle, Y. V. Rozhkovskiy, O. V. Ustianska, S. I. Bohatu, B. V. Prystupa, I. V. Ulizko, D. G. Todorova POLYPHENOL COMPOSITION AND TOXICOLOGICAL CHARACTERISTICS OF <i>ARMORACIA RUSTICANA</i> EXTRACT EVALUATION	121
D. V. Maslov, M. V. Maliuk, O. A. Golub NANOCOMPOSITE PREPARATION WITH LIDOCAINE FOR PAIN CONTROL IN WOUND PROCESS CONDITIONS	131
K. A. Atayalla, M. A. Acka NOVEL PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF THE ENDEMIC LIBYAN PLANT “ <i>ONOPORDUM CYRENAICUM</i> MAIRE & WEILLER” AND ITS ANTIBACTERIAL ACTIVITY.....	139
N. O. Burenkova, S. Yu. Bachinsky AFFINITY OF NEW POTENTIAL LIGANDS OF THE GABA _A -RECEPTOR COMPLEX AND TSPO RECEPTORS OF THE CNS – <i>cis</i> -3-ARYLIDENE-7-BROMO-5-ARYL-1,2- DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONES	148
T. O. Kiose, T. L. Rakytska, L. A. Raskola CHEMISORPTION-CATALYTIC PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON IRON(III) CHLORIDE AND NATURAL SORBENTS OF UKRAINE IN THE REACTION OF SULFUR DIOXIDE WITH ATMOSPHERIC OXYGEN	163
Information for authors.....	176

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: tlr@onu.edu.ua

ІСТОРІЯ ТА КОНЦЕПЦІЇ РОЗРОБКИ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ І МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ

У статті представлено період (1976–2025 рр.) в історії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, який характеризується зародженням, становленням та розвитком нового наукового напрямку в каталізі – екологічного каталізу. Багаторічні дослідження, присвячені розробці низькотемпературних металокомплексних та металоксидних нанокаталізаторів знешкодження токсичних газів (PH_3 , CO , SO_2 , O_3) та використання їх в колективних та індивідуальних засобах захисту органів дихання робітників різних галузей промисловості та цивільного населення в умовах стихійного лиха. Закладено концептуальні основи розробки закріплених металокомплексних каталізаторів з використанням природних ресурсів України та прогнозування їх активності. Досліджено металоксидні каталізатори, які отримані хімічними методами та синтезовані під час зварювання металів, що відкриває можливості утилізації нанодисперсних частинок. Наведені приклади впровадження наукових результатів в навчальний процес підготовки бакалаврів, магістрів та аспірантів.

Ключові слова: історія, концепції, низькотемпературні металокомплексні та металоксидні нанокаталізатори, редокс-реакції, фосфін, озон, монооксид карбону, діоксид сульфуру, респіраторні пристрої.

*Присвячується 160-річчю
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова*

Ця стаття має історико-оглядовий характер і присвячена теоретичним і практичним аспектам розробки низькотемпературних металокомплексних і металоксидних нанокаталізаторів для знешкодження газоподібних токсичних речовин, а саме PH_3 , CO , SO_2 , O_3 . Це була одна із частин загального всебічного проекту по створенню сучасних поліфункціональних засобів захисту навколишнього середовища і органів дихання людини, який науково обґрунтував професор Алім-Абдул Амідович Еннан та втілював його напротязі всього життя, працюючи завідувачем кафедри хімічних методів захисту навколишнього середовища (ХІМЗНС) (1973–1986), завідувачем кафедри неорганічної хімії та хімічної екології (1986–1993), директором Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України (1992–2022). Після наступної реструктуризації ці дослідження по каталізу продовжуються на об'єднаній кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти та в інституті захисту здоров'я людини і довкілля у складі ОНУ імені І. І. Мечникова.

В статті будуть висвітлені наступні питання:

1. Загальна інформація, щодо фізико-хімічного обґрунтування способів очищення повітря від газоподібних токсичних речовин та вимог до каталізаторів респіраторного призначення.
2. Наукові концепції створення закріплених на носіях різного походження металокомплексних каталізаторів окиснення CO, PH₃, SO₂ та відновлення озону.
3. Наноструктуровані оксиди металів-каталізатори редокс-реакцій.
4. Приклади утилізації нанодисперсних частинок, які синтезуються в процесі зварювання металів і виявляють каталітичні властивості в реакції розкладання озону.
5. Приклади реалізації результатів дослідження: (респіратори, установки, публікації, захисти дисертацій, навчальний процес).

1. Загальна інформація, щодо фізико-хімічного обґрунтування способів очищення повітря від газоподібних токсичних речовин та вимог до каталізаторів респіраторного призначення

Реалізація відомого гасла «Хімізація всієї країни», а також інтенсифікація інших виробництв призвели до значного збільшення викидів і забруднення атмосфери газоподібними токсичними речовинами, які є небезпечними для навколишнього середовища та людини. Найбільш розповсюджені токсичні гази ми класифікували за кислотно-основними та редокс-властивостями I–V: I) HF, H₂S, NO₂, N₂O₅, SO₂, SO₃, P₂O₅, CO₂ – кислоти;

II) SiF₄, NO, CO, PH₃, AsH₃ – кислоти Льюїса;

III) PH₃, NH₃, AsH₃, NO, CO – основи Льюїса;

IV) PH₃, NO, CO, H₂S, AsH₃, SO₂ – відновники;

V) SO₂, NO, O₃ – окисники.

З цього випливає, що очистка повітря від перелічених речовин може бути реалізована тільки через ряд послідовних стадій (схема 1), а саме уловлювання аеродисперсних частинок; хемосорбційне поглинання речовин, віднесених до групи I–III; каталітичне знешкодження PH₃, CO, SO₂ і O₃ в присутності закріплених на різних носіях металокомплексних сполук, а також металоксидних нанокаталізаторів [1–3].

Інтенсивне застосування каталіза для розв'язання екологічних проблем сприяло формуванню нового наукового напрямку, який отримав визнання науковою спільнотою назву «Екологічний каталіз» (Environmental catalysis). В Україні фундатором цього наукового напрямку в каталізі був член-кореспондент НАН України Власенко Василь Михайлович. Вперше засади екологічного каталізу були озвучено на XIII Українській республіканській конференції з фізичної хімії, яка в 1980 році відбулася в Одесі [4,5]. В Одеському державному (нині національному) університеті роботи в галузі екологічного каталізу були розпочаті в 1976 році, метою яких було отримання високоефективних нанесених металокомплексних каталізаторів низькотемпературного окиснення фосфіну та монооксиду карбону. Перші результати були оприлюднені в публікаціях [6,7].

Перший міжнародний конгрес по екологічному каталізу (Італія. Піза, 1–5 травня 1995 р.) остаточно закріпив назву нового напрямку в каталізі; такі конференції стали регулярними. У ряді робіт [8–10] сформульовані основні тенденції та перспективи розвитку екологічного каталізу у 21 столітті. Перевага надається ве-

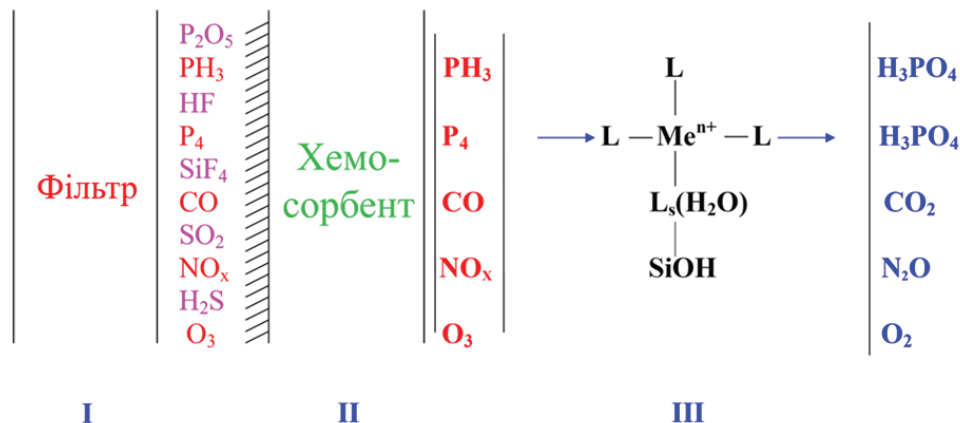


Схема 1. Послідовність стадій очистки повітря від газоподібних токсичних речовин.

Scheme 1. Sequence of stages of air purification from gaseous toxic substances.

ликомасштабним проектам, що представляють комерційний інтерес, наприклад, створення багатофункціональних каталізаторів і пристроїв на їх основі для очищення повітря від стаціонарних і мобільних джерел забруднення. Дедалі більше уваги останніми роками приділяється розширенню сфер застосування каталізаторів екологічного призначення. В рамках екологічного каталізу розв'язуються теоретичні та практичні питання розробки ефективних каталізаторів для захисту навколишнього середовища та людини [11, 12].

2. Наукові концепції створення закріплених на носіях різного походження металокомплексних каталізаторів окиснення CO , PH_3 , SO_2 та відновлення озону

Очевидно, що відомі ефективні рідиннофазні каталізатори знешкодження PH_3 , CO , SO_2 і O_3 [13,14] не вирішували проблему каталізаторів для респіраторів, але накопичений досвід ліг в основу розробки закріплених на різних носіях металокомплексних каталізаторів.

Як носії використовували традиційні матеріали, а саме силікагелі, алюмогелі, активоване вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали [1–3] та вперше природні алюмосилікати з різних родовищ України, серед яких цеоліти, базальтовий туф, бентоніти, флогопіт, вермікуліт та дисперсні кремнеземи трепели (табл. 1) [15–17].

2.1. Фізико-хімічна модель впливу носія на склад поверхневих металокомплексних сполук

В наших роботах вперше було доведено, що носії не є інертними підложками (схема 2), а через сукупність фізико-хімічних і структурних властивостей суттєво впливають на активність металокомплексів в редокс- реакціях за участю PH_3 , CO , SO_2 і O_3 . Перші висновки щодо ролі носія (SiO_2 (MCM), SiO_2 (МКСТ), Al_2O_3 , ТЗК-М) торкалися його здатності впливати на термодинамічну активність адсор-

Таблиця 1

Характеристика природних сорбентів

Table 1

Characteristics of natural sorbents

Разок	Родовище	Хімічний склад, мас. %			SiO ₂ / Al ₂ O ₃
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Кліноптилоліт П-Кл	Сокирицьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5–00292540.001–2001	71,5	13,1	0,9	5,5
Морденіт П-Морд	Липчинське (Закарпатська обл.)	64,56	12,0	0,95	5,4
Базальтовий туф П-БТ(1)*	Полицьке П (Рівненська обл.)	63,62	19,60	10,49	3,2
Бентоніт П-Бент(Д)	Дашуковське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2–00223941–006:2010	49,6	13,5	7,2	3,7
Бентоніт П-Бент(Г)	Горбське (Закарпатська обл.) ТУ У 26.8–05792908.005:2005	50,0	18,5	7,6	2,7
Бентоніт П-Бент(К)	Кіровоградське ТУ У 14.2–23231149–001–2002	60,5	12,5	5,0	5,0
Флогопітовий концентрат П-Phl	Постачальник «Укрвермікуліт»	45,0	14,2	14,62	3,2
Вермікуліт П-Verm		48,0	12,0	11,67	4,0
Трепел П-Тр(К-І)	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2–00374485–004:2005	75,8–	3,6–10	1,1–	21–9
Трепел П-Тр(К-ІІ)		88,4			
Трепел П-Тр(М-ІІ)	Могилів-Подільське (Вінницька обл.)	42,38	13,35	6,80	3,2

бованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_0$, P – рівноважний тиск пари води, P_0 – тиск насиченої пари води) і вони були сформульовані наступним чином: 1 – термодинамічна величина – активність води – служить універсальною характеристикою носіїв, дозволяючи кількісно врахувати всю сукупність їх властивостей; 2 – носій, подібно до протонної кислоти, значно зменшує активність води, що впливає на склад нанесеної металокомплексної сполуки; 3 – чим сильніше носій знижує активність води, тим більше насичені за лігандом L утворюються комплекси; 4 – активність адсорбованої води залежить від складу системи, що наноситься [18]. Виходячи з цих висновків, базове положення фізико-хімічної моделі полягає в аналогії механізму формування металокомплексних сполук у водному розчині та на поверхні носія.

Систематичні дослідження адсорбції пари води та закономірностей дегідратації природних носіїв показали, що ємність моношару по воді та питомий вміст води ($m_{\text{шт}}$), що залишається після сушіння зразків каталізатора при 110 °C (табл. 2), мають близькі значення, тобто систему $\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x \text{MeL}$ можна розглядати, як аналог концентрованого розчину, в якому рівноваги поверхневого комплексоутворення подібні до рівноваг розчинених металокомплексів:



Схема 2. Загальні та специфічні властивості носія

Scheme 2. General and specific properties of the carrier



Положення рівноваги (3) визначається здатністю носіїв по-різному знижувати термодинамічну активність адсорбованої води та активністю лігандів ($\text{L}(a_{\text{L}})$). Узагальнюючий термодинамічний параметр $\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{L}} - (1)$ характеризує вплив активності адсорбованої води і активності лігандів на склад поверхневих металокомплексів, які не піддаються гідролізу: чим менше співвідношення $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{L}}$, тим більш насичені по ліганду L утворюються комплексні сполуки.

Як приклад, на рис. 1 представлені дані щодо впливу співвідношення $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, що визначає положення рівноваги (4), на активність хлоридних комплексів купруму(II) в реакції окиснення фосфіну киснем. Видно, що у разі силікагелю залежність $k_{\text{сф}}$ від $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ характеризується екстремумом, а у разі трепелу – вона наростаюча та крива 1 доповнює криву 2.

Таблиця 2

Узагальнені дані щодо адсорбції пари води
та дегідратації природних матеріалів

Table 2

Generalized data on water vapor adsorption
and dehydration of natural materials

Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{шт}}$, м ² /г	T_m , °C	Втрата маси, %		$m_{\text{шт}}$, ммоль/г
				25–110 °C	загальна	
П-КЛ	1,53	100	100	2,4	12,0	2,7
П-Бент(Г)	1,96	127	120	4,2	13,6	2,0
П-Бент(Д)	3,11	202	150	4,8	15,2	3,4
П-Бент(К)	1,79	117	120	3,2	10,0	2,0
П-Тр(К-І)	0,92	60	100	1,7	8,0	1,5
П-Тр(К-ІІ)	1,29	84	100	2,4	7,6	1,1
П-Тр(З)	0,43	28	100	—	—	—
П-Тр(М-ІІ)	0,47	30	100	0,6	24,0	0,3

За допомогою кінетичного методу визначені послідовні константи стійкості нанесених хлоридних комплексів купруму(ІІ), на основі яких дійшли висновку, що на трепелі і силікагелі формуються різні за складом, отже, за активністю хлоридні комплекси купруму(ІІ) [19].

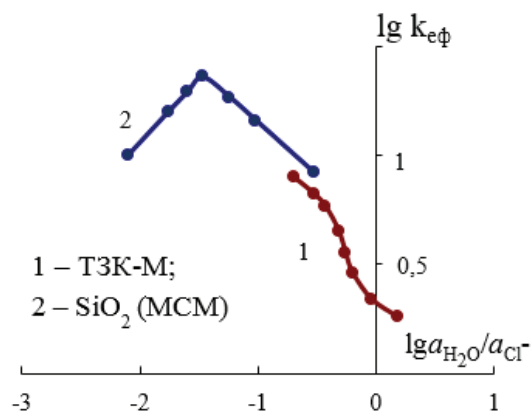
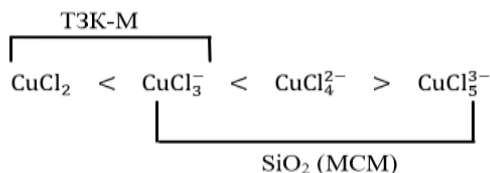
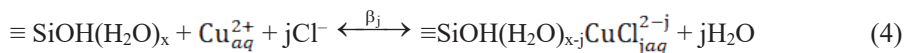


Рис. 1. Вплив $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ на ефективну константу швидкості окиснення фосфіну киснем в присутності комплексів купруму(ІІ), закріплених на ТЗК-М (1) і SiO₂ (MCM) (2).

Fig. 1. Effect of $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ on the effective rate constant of phosphine oxidation by oxygen in the presence of copper(ІІ) complexes fixed on TZK-M (1) and SiO₂ (MSM) (2).

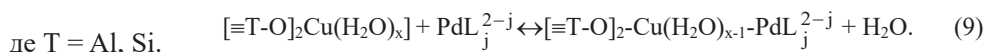
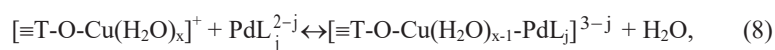
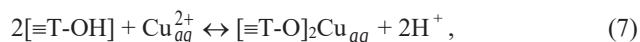


Фізико-хімічна модель була доповнена новими елементами при дослідженні активності купрум – паладійєвих галогенідних комплексів, закріплених на носіях ТЗК-М і SiO_2 (МСМ) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем. Було встановлено, що адсорбовані молекули води виявляють різну протолітичну спроможність: у разі ТЗК-М активність іонів гідроксонію ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) дорівнює $2 \cdot 10^{-5}$, а у разі SiO_2 (МСМ) $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 4 \cdot 10^{-3}$ [1]. При таких значеннях $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ купрум (II) знаходиться в акваформі на обох носіях, а паладій(II) гідролізується на поверхні трепелу. Вперше кінетичним методом рівноваги гідроксобромідних комплексів паладію(II) на носії ТЗК-М були досліджені в роботах [20, 21] присвячених окисненню монооксиду карбону. Гідроліз Pd(II) посилюється в результаті утворення проміжних карбонілбромідних комплексів і в системі встановлюється рівновага (5), відповідно до якої склад гідроксобромідних комплексів Pd(II) залежить від активностей гідроксонію ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$), води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) і бромід – іонів (a_{Br^-}). Для врахування впливу цих чинників на склад поверхневих комплексів запропоновано узагальнюючий термодинамічний параметр УТП = $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ (II):



Використання УТП – (II) було успішним для пояснення впливу різних носіїв на активність каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-NaBr-H}_2\text{O}/\bar{\text{S}}$ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря (табл. 3).

Рациональність запропонованої нами фізико-хімічної моделі була також підтверджена на прикладах носіїв, що являють собою природні сорбенти, а саме цеолітів, бентонітів, трепелів та поліфазного базальтового туфу [22–27]. Істотно доповнило наші уявлення про формування поверхневих купрум-паладійєвих комплексів вивчення впливу носія на конкурентну адсорбцію та міцність зв'язування комплексних форм паладію(II) та купруму(II) з його поверхнею [28–32]. З урахуванням цих результатів формування купрум-паладійєвого комплексу на кислотномодифікованих алюмосилікатних поверхнях можна представити так:



Таблиця 3

Вплив природи оксидного носія системи $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ на швидкість реакції окиснення CO киснем (W), активності води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) та іонів водню ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$); $C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 6500 \text{ мг/м}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$

Table 3

The influence of the nature of the oxide support of the $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ system on the rate of the CO oxidation reaction with oxygen (W), water activity ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) and hydrogen ions ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$); $C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 6500 \text{ mg/m}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$

Носій	$W \cdot 10^2, \text{ моль/л} \cdot \text{хв}$	$S_{\text{порт}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$
$\text{SiO}_2(\text{МСМК})$	0,2	490	0,04	$4 \cdot 10^{-3}$	0,82
ТЗК-М	1,0	10	0,64	$2 \cdot 10^{-5}$	4,30
$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{д/х})$	3,0	120	0,42	$1 \cdot 10^{-7}$	6,71
$\text{Al}_2\text{O}_3 (1)$	3,5	-	0,17	$6 \cdot 10^{-6}$	4,20
$\text{Al}_2\text{O}_3 (2)$	3,0	250	0,26	$6,5 \cdot 10^{-7}$	5,42

Оскільки Cu(II) характеризується більшою спорідненістю до поверхні алюмосилікатів, ніж Pd(II), реакції (8) і (9) відбивають формування поверхневих біметалічних комплексів, в яких комплексний фрагмент PdLj слабо зв'язується з поверхневим купрумом(II) через молекули (або молекулу) води. Було встановлено, що саме такі комплекси характеризуються найбільшою активністю в реакції окиснення CO [33–35].

Аналіз даних (рис. 2) про вплив УТП – II на константу швидкості реакції в стаціонарному режимі для серій 1–5 показав, що при варіюванні C_{Br^-} функціональні залежності $k_1 = f(\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$ є подібними та мають максимум. Для носіїв ЗН-Кл-0,5, ЗН-БТ(1*)-6 та ЗН-Бент(Д)-1 формування активних купрум-паладієвих комплексів відбувається в одній і тій же області значень УТП – II, тобто на цих носіях перебігають однакові реакції комплексоутворення та формуються активні комплекси однакового складу. У разі двох зразків трепелу поверхневі комплекси формуються при більших значеннях УТП та відбувається зміна складу активного комплексу. Треба зауважити, що крива 1 отримана при вмісті Pd(II) і Cu(II) в два рази більшому, ніж у разі кривих 2 і 3.

Питання, яке є дискусійними і на цей час, торкається впливу текстурних характеристик носія на активність гетерогенізованих металокомплексів. У разі закріплення металокомплексів, у більшості випадків, на відмінну від класичного гетерогенного каталізу, не спостерігається регулярна залежність активності від $S_{\text{порт}}$ та об'єму пор. Ці параметри носія разом з фізико-хімічними властивостями відіграють суттєву роль тільки в тому випадку, коли молекули PH_3 , CO, SO_2 і O_3 активуються безпосередньо носієм. Прикладом є зростання активності каталізатора Cu(II)-Hg(II)/BBM окиснення фосфіну киснем зі збільшенням сумарного об'єму мікро-мезопор вуглецевого волокнистого матеріалу [36] (рис. 3). Якщо молекула інертна до носія, то можна отримати більш активні металокомплексні ка-

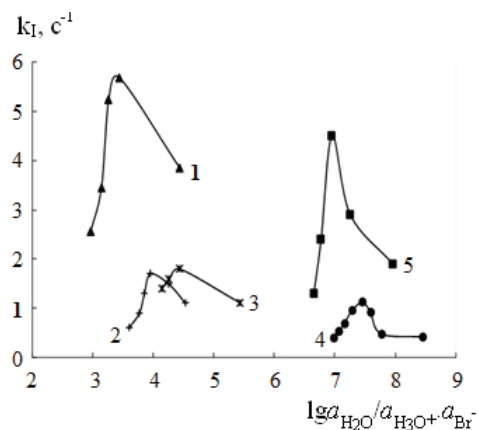


Рис. 2. Залежність константи швидкості k_I від $\lg a_{H_2O} / a_{H_3O^+} a_{Br^-}$ - окиснення CO киснем у стаціонарному режимі в присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$. $\bar{S}$: 1-3Н-КЛ-0,5; 2-3Н-БТ(1)*-6; 3-3Н-Бент(Д)-1; 4 - H_2O -Тр(К-I); 5 - H_2O -Тр(К-II).

Fig. 2. Dependence of the rate constant k_I on $\lg a_{H_2O} / a_{H_3O^+} a_{Br^-}$ - oxidation of CO with oxygen in the steady-state mode in the presence of catalysts $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$. $\bar{S}$: 1-3Н-КЛ-0,5; 2-3Н-Бт(1)*-6; 3-3Н-Бент(Д)-1; 4 - H_2O -Тр(К-I); 5 - H_2O -Тр(К-II).

талізатори на носіях із меншою питомою поверхнею. Наприклад, хлориди Pd(II) і Cu(II) на трепелі ($S_{\text{пит}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$) більш активні в реакції окиснення CO, ніж на SiO_2 (MCM) - $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 3).

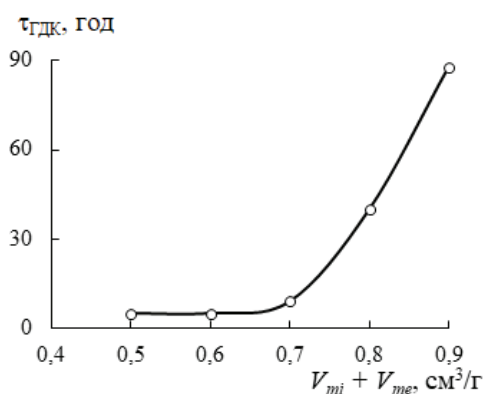


Рис. 3. Вплив сумарного об'єму пор ВВМ на час захисної дії каталізатора $HgCl_2-CuCl_2/ВВМ$ окиснення фосфіну киснем.

Fig. 3. Influence of the total pore volume of the CFM on the time of protective action of the $HgCl_2-CuCl_2/CFM$ catalyst for the oxidation of phosphine with oxygen.

Інший приклад, каталізатор Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ окиснення CO на основі бентоніту із Дашуковського родовища має найбільшу $S_{\text{пт}} = 152 \text{ м}^2/\text{г}$, але ступінь конверсії CO у стаціонарному режимі дорівнює нулю.

Носій	П-Бент (I)	П-Бент (K)	П-Бент (Г)
$S_{\text{пт}}, \text{м}^2/\text{г}$	152,0	111,0	120,0
$\eta_{\text{ст}}, \%$	0	58,0	57

Як показано вище, фізико-хімічні властивості носія впливають на склад поверхневих комплексів, а отже на їх активність.

2.2. Вплив природи лігандів на активність металокомплексних каталізаторів

Оскільки редокс-процеси за участю молекул PH_3 , Co , SO_2 і O_3 і металокомплексів відбуваються за внутрішньосферним механізмом, то природа місткового ліганду суттєво впливає на швидкість реакції [13,14].

У біметальних купрум-паладієвих композиціях галогенід-іони формують координаційну сферу як Pd(II), так і Cu(II). Оскільки галогенідні комплекси паладію(II) мають у багато разів більші константи стійкості, ніж купрум(II), то за умов низьких концентрацій галогенід-іонів (10^{-5} – 10^{-4} моль/г) можна прийняти, що з варію-

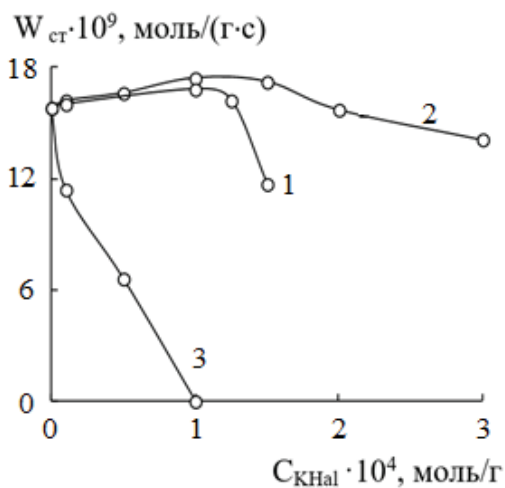


Рис. 4. Залежність $W_{\text{ст}}$ від концентрації KCl (1), KBr (2), KI (3) в складі композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KHal/H-CLI-0,5}$ (KHal = KCl, KBr, KI).
 $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Fig. 4. Dependence of $W_{\text{ст}}$ on the concentration of KCl (1), KBr (2), KI (3) in the composition $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KHal/H-CLI-0,5}$ (KHal = KCl, KBr, KI). $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g.

ванням концентрації галогенід-іонів буде змінюватися переважно склад координаційної сфери паладію(II).

Дослідження показали, що природа галогенід-іону значно впливає на кінетику реакції окиснення CO. Якщо в присутності Cl⁻, Br⁻ -іонів в межах варіювання їхніх концентрацій зберігається стаціонарний режим, то в присутності I⁻ -іонів при $C_{KI} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г реакція перебігає без встановлення стаціонарного режиму. Залежності $W_{ст} = f(C_{KHal})$ (рис. 4) також відрізняються: у разі Cl⁻, Br⁻ -іонів вони проходять через максимум, а йодид-іони гальмують реакцію. В присутності бромід-іонів досягається найвищий ступінь перетворення CO (97%), при якій $C_{CO}^K = 10$ мг/м³, що є меншим за ГПК_{CO}.

Композиція K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KHal/П-Бент(Д) виявила каталітичні властивості в реакції розкладання озону [37]. Галогенід-іони утворюють більш стійкі комплекси з паладієм(II), а йодид-іони здатні відновлювати Cu(II) до Cu(I) ($\varphi_{I_2/2I^-} = 0,54$ В), тому важливо порівняти вплив природи галогенід-іону на кінетику розкладання озону в присутності K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KHal/П-Бент(Д)-композиції. Встановлено (рис. 5), що через перелічені причини найбільшу активність виявляє система, що містить бромід-іони. Аналогічний ефект бромід-іонів виявлено у разі окиснення CO.

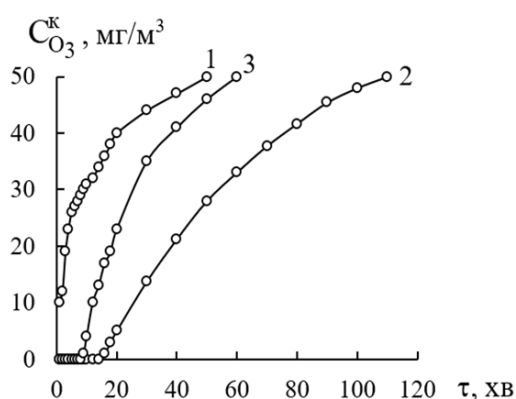


Рис. 5. Зміна C_{CO}^K у часі в реакції розкладання озону композиціями Pd(II)-Cu(II)-KHal/П-Бент(Д): 1 – KCl; 2 – KBr; 3 – KI.

$C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{KHal} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^I = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с.

Fig. 5. Change in C_{CO}^f over time in the reaction of ozone decomposition by compositions Pd(II)-Cu(II)-KHal/N-Bent(D): 1 – KCl; 2 – KBr; 3 – KI.

$C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{KHal} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^in = 100$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s.

Досліджено вплив галогенід-іонів на активність композиції CuCl₂/П-Кл за умови $C_{SO_2}^I = 250$ мг/м³ [38]. На рис. 6 показана зміна кінцевої концентрації діоксиду сульфору у часі при окисненні SO₂ киснем повітря в присутності композицій CuCl₂-КХ/П-Кл, де Х = Cl⁻, Br⁻, I⁻. Видно, що в присутності Br⁻, I⁻ -іонів через деякий час процес відбувається в стаціонарному режимі. Параметри реакції зростають у ряді

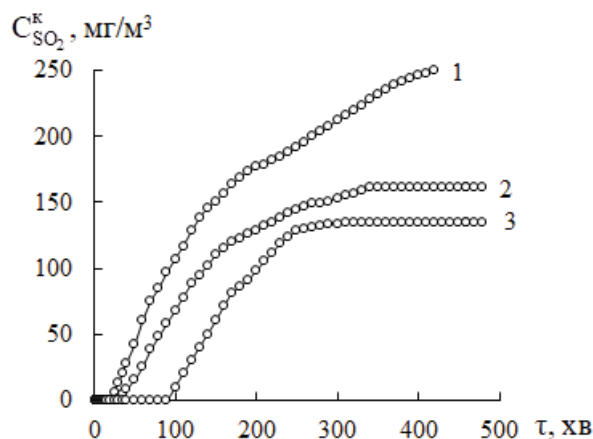
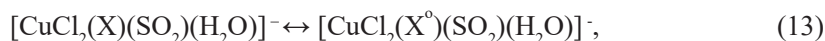
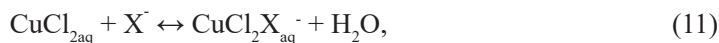
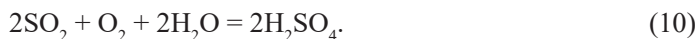


Рис. 6. Кінетичні криві окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності композицій $\text{CuCl}_2\text{-KX/PI-Cl}$:
 $X = 1 - \text{Cl}^-$, $2 - \text{Br}^-$, $3 - \text{I}^-$

Fig. 6. Kinetic curves of sulfur dioxide oxidation by oxygen in the presence of compositions $\text{CuCl}_2\text{-KX/N-ClI}$:
 $X = 1 - \text{Cl}^-$, $2 - \text{Br}^-$, $3 - \text{I}^-$

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Отримані дані добре корелюють з уявленнями про внутрішньосферний механізм, в основу якого покладена ідея участі ліганда в переносі електрона між відновником та окисником.

З огляду на отримані нами закономірності реакції (10) та загальні уявлення про каталітичне окиснення діоксиду сульфуру киснем у присутності галогенідних комплексів Cu(II) , можна зробити висновок про формування на поверхні кліноптилоліту змішаних хлоробромідних та хлоройодидних комплексів купруму(II), які беруть участь у внутрішньосферних перетвореннях за наступною схемою:



де $X = \text{Br}^-, \text{I}^-$.

За цією схемою в інтермедіаті (13) іон X^- виконує роль місткового ліганда та віддає електрон купруму(II) і перетворюється в радикал X^0 , який за лімітуючою стадією (14) за участю молекули води окиснює діоксид сульфуру до радикала HSO_3 , подальше доокиснення якого до H_2SO_4 відбувається швидко (15). Регенерація Cu(II) та повернення його в процес відбувається за рахунок (16), яка також перебігає через декілька стадій [13].

2.3. Вплив фазового складу та морфології носіїв на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$

Оскільки природні матеріали є поліфазними, то різні способи обробки носіїв приводять до зміни співвідношення фаз, а також формування нових фаз. Так, при інтерпретації дифрактограм природного (П-Тр(К-І)), гідротермально H_2O -Тр(К-І) та термічно модифікованого трепелу було встановлено, що зразки H_2O -Тр(К-І) і 300-Тр(К-І) на відміну від зразка П-Тр(К-І), включають переважно фази α -тридиміту і β -кристобаліту, розмір кристалітів яких лежить в межах 9–18 нм (табл. 4).

Таблиця 4

Узагальнені дані про властивості модифікованого трепелу (К-І) та їх вплив на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$$

Table 4

Generalized data on the properties of modified tripoli (K-I) and their effect on the activity of catalysts Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}; C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$$

Параметр	П-Тр(К-І)	H_2O -Тр(К-І)	300-Тр(К-І)
$\Sigma \alpha$ -трид + β -крист, мас. %	53,0	93,4	92,8
$S_{\text{пит}}$, м ² /г	96,0	92	79,0
a_{H_2O} при $a = 1$ ммоль/г	0,09	0,20	0,18
pH _{ст}	8,75	8,11	9,0
УТП = $\lg a_{H_2O} / a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$	7,40	7,11	7,95
C_{CO}^K (ст), мг/м ³	14	2	3
k_1 , с ⁻¹	3,5	5,7	5,2
$\eta_{ст}$, %	95,3	99	99
$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/Г·с	17,2	17,9	17,8
n	4,8	5,0	5,0

Убування величини $S_{\text{пит}}$ з 96 до 79 м²/г в ряду П-Тр(К-І) > H_2O -Тр(К-І) > 300-Тр(К-І) не корелює зі зростанням активності каталізатора. З огляду на значення активності води (a_{H_2O}) для зразків каталізатора та pH_{ст} суспензії для вихідних носіїв розраховані параметри УТП-ІІ. Видно, що максимальна каталітична активність відповідає значенню УТП = 7,11 у разі носія H_2O -Тр(К-І), а різниця в значеннях УТП для зразків H_2O -Тр(К-І) і 300-Тр(К-І) майже не впливає на активність каталізатора. Очевидно, співвідношення фаз (α -SiO₂, α -тридиміт і β -кристобаліт) відіграє суттєвий вплив на активність каталізатора. За умови близьких значень УТП для П-Тр(К-І) та H_2O -Тр(К-І) каталізатор на основі H_2O -Тр(К-І) має вищу активність (рис. 7).

Отже, при одному і тому ж співвідношенні Pd(II), Cu(II) і Br⁻ іонів каталітична активність купрум-паладієвих комплексів при окисненні СО киснем у ста-

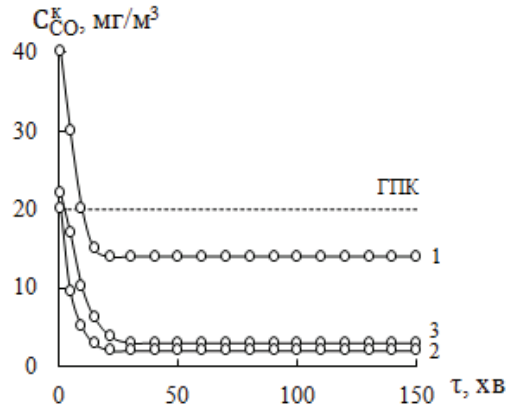


Рис. 7. Кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності катализаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
1 – П-Тр(К-І), 2 – H₂O-Тр(К-І); 3–300-Тр(К-І). Умови табл. 4

Fig. 7. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of catalysts Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
1 – N-Tr (K-I), 2 – H₂O-Tr(K-I); 3–300-Tr(K-I). Conditions of Table 4

ціонарному режимі убуває від 99 до 95% у такій послідовності: H₂O-Тр(К-І) $\approx$ 300-Тр(К-І) > П-Тр(К-І).

Другий яскравий приклад [16, 17] демонструє вплив кислотної обробки флогопітового концентрату на співвідношення фаз флогопіту, клінохлору, діопсиду та тремоліту (рис. 8).

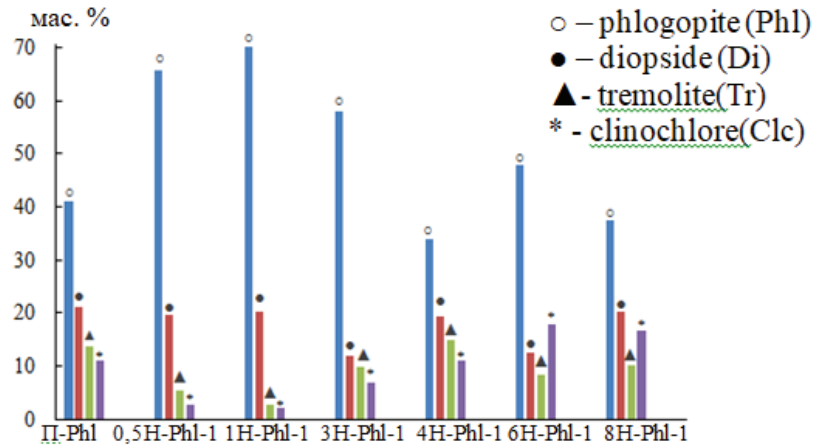


Рис. 8. Вплив кислотного модифікування на вміст фаз у флогопітовому концентраті.
Позначення: ○ – Phl; ● – Di; ▲ – Tr; * – Clc.

Fig. 8. The effect of acid modification on the phase content in phlogopite concentrate.
Marking: ○ – Phl; ● – Di; ▲ – Tr; * – Clc.

Видно, що зі збільшенням концентрації нітратної кислоти вміст фази флогопіту проходить через максимум, а вміст клінохлору, який є структурно-подібним флогопіту, зростає. Очевидно, це є одним із факторів, що позитивно впливає на активність каталізатора, яка збільшується в наступній послідовності: 3Н-Phl-1 (53) < 4Н-Phl-1 (80) < 6Н-Phl-1 (91) < 8Н-Phl-1 (95) (рис. 9).

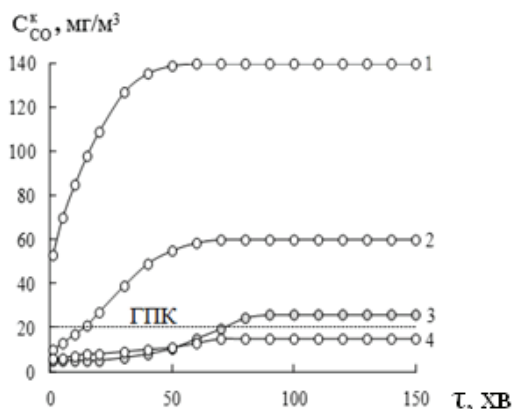


Рис. 9. Кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
 $\bar{S}$ = $\bar{X}H$ -Phl-1: 1–3Н-Phl-1; 2–4Н-Phl-1; 3–6Н-Phl-1; 4–8Н-Phl-1. $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{CO}^{in} = 300$ мг/м³.

Fig. 9. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of catalysts Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
 $\bar{S}$ = $\bar{X}H$ -Phl-1: 1–3Н-Phl-1; 2–4Н-Phl-1; 3–6Н-Phl-1; 4–8Н-Phl-1. $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³.

У разі кислотної обробки термічно-спученого флогопіту вміст флогопіту зменшується з 80 мас% до 15 мас%, в той же час вміст діопсиду зростає з 7% до майже 50%, відбувається інтенсивне вилучення магнію, алюмінію та формування наносиліки, на якій формується купрум-паладієвий каталізатор, що забезпечує 98–100% конверсії монооксиду карбону (рис. 10). Активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ збільшується в наступній послідовності: 1Н-ТС-Phl-1 (68) < 2Н-ТС-Phl-1 (86) < 3Н-ТС-Phl-1 (98) = 6Н-ТС-Phl-1 (98) < 8Н-ТС-Phl-1 (100).

Вплив фазового складу та морфології зразків продемонструємо на прикладі бентонітів із різних родовищ України. Всі зразки у своєму складі містять монтморилоніт (М) і α -кварц SiO_2 (Q). Але у складі Дашуковського бентоніту, є фаза кальциту (С), а у складі Горбського бентоніту фази каолініту(К) та α -тридиміту (рис. 11).

За даними СЕМ (рис. 12) фаза монтморилоніту має типову форму пластівців, а у разі Горбського бентоніту чітко виявляються трубчасті утворення зі щільними порами, що свідчить про біогенне походження силіцію в α -тридимітовій фазі. Ці фактори суттєво впливають на фізико-хімічні характеристики бентонітів, на значення УТП та активність Cu-Pd-каталізатора (рис. 13, табл. 5) Найбільшу ступінь конверсії СО (87%) має каталізатор саме на бентоніті із Горбського родовища.

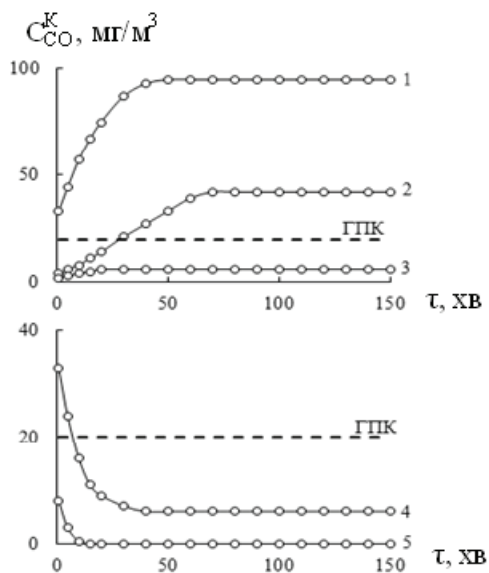


Рис. 10. Кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S : $\bar{S} = \bar{X}\text{H-TC-Phl-1}$: 1–1H-TC-Phl-1; 2–2H-TC-Phl-1; 3–3H-TC-Phl-1; 4–6H-TC-Phl-1; 5–8H-TC-Phl-1
 $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с.

Fig. 10. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of catalysts Pd(II)-Cu(II)/S : $\bar{S} = \bar{X}\text{H-TC-Phl-1}$: 1–1H-TC-Phl-1; 2–2H-TC-Phl-1; 3–3H-TC-Phl-1; 4–6H-TC-Phl-1; 5–8H-TC-Phl-1
 $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 300$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s.

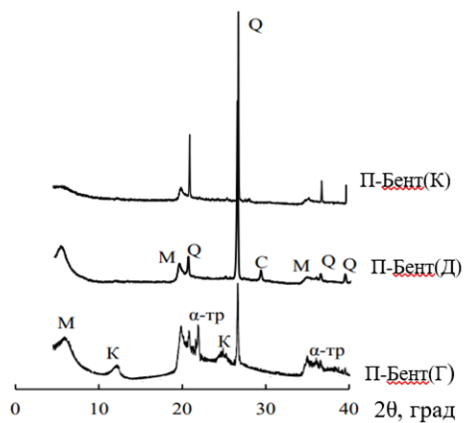


Рис. 11. Дифрактограми зразків бентонітів.

Fig. 11. Diffraction patterns of bentonite samples.

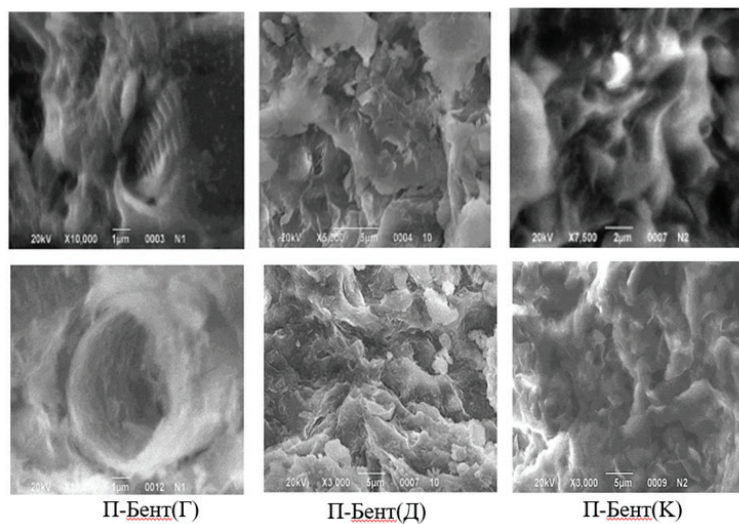


Рис. 12. СЕМ-зображення природних бентонітів.

Fig. 12. SEM images of natural bentonites.

Таблиця 5

Узагальнені дані про властивості природних бентонітів та їх вплив на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/П-Бент

Table 5

Generalized data on the properties of natural bentonites and their effect on the activity of catalysts Pd(II)-Cu(II)/N-Bent

Параметр	Каталізатор Pd(II)-Cu(II)/П-Бент		
	П-Бент(Г)	П-Бент(К)	П-Бент(Д)
D, нм	27,0	19,0	30,0
$S_{\text{шт}}, \text{м}^2/\text{г}$	120	111	152
$a_{\text{H}_2\text{O}}$ при $a = 2$ ммоль/г	0,19	0,22	0,06
$\text{pH}_{\text{ст}}$	4,88	6,21	8,97
$\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$	3,84	5,38	8,53
$\eta_{\text{ст}}, \%$	87,0	58,0	0
n	4,9	3,3	0,5

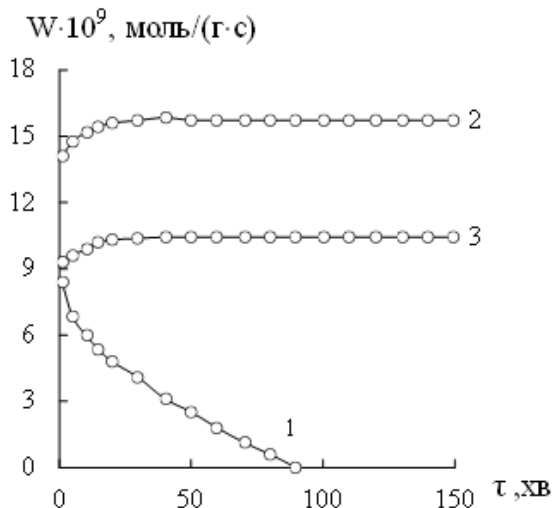


Рис. 13. Кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/N-Bent$: 1 – N-Бент(Д); 2 – N-Бент(К); 3 – N-Бент(Г).
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^{in} = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °С.

Fig. 13. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of samples $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/N-Bent$: 1 – N-Bent(D); 2 – N-Bent(K); 3 – N-Bent(G).
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s; $t = 20$ °С.

2.4. Синергетичний ефект Pd(II) і Cu(II) в реакціях окиснення СО і SO₂

Сполуки Pd(II) і Cu(II) тільки за умов спільної дії виявляють каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону [1]. Прояв синергетичного ефекту визначають шляхом варіювання співвідношення Pd(II): Cu(II).

Як приклад, наведено результати дослідження впливу $C_{Cu(II)}$ у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$. Кінетичні криві, які отримані при варіюванні $C_{Cu(II)}$ від 0 до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г, приведені на рис. 14; результати узагальнені в табл. 6. Встановлено, що за умови $C_{Cu(II)} = 0$ та $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г відбувається окиснення монооксиду карбону, але ступінь конверсії дуже низька ($\eta_{ст} = 9\%$). Втім зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ від $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г початкова швидкість реакції (W_p) зростає майже пропорційно, а у разі $W_{ст}$ така залежність не виконується.

Ця серія чітко продемонструвала наявність синергетичного ефекту Pd(II) і Cu(II) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем, який доведено в багатьох роботах [1, 15–17]. Константу синергізму (K_s) оцінили по значенням $\eta_{ст}$.

Для цього брали відношення $K_s = \frac{\eta_{ст}(Pd+Cu)}{\eta_{ст}(Pd)+\eta_{ст}(Cu)}$. Видно, що $K_s > 1$ (позитивний синергізм) та зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ константа синергізму зростає.

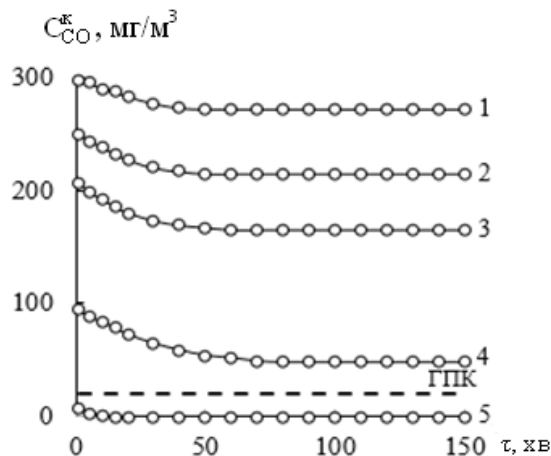


Рис. 14. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті нітрату купруму(II) в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$.

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1–0; 2–1,17; 3–2,9; 4–4,7; 5–5,9
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Fig. 14. Change in C_{CO}^f over time in the reaction of oxidation of CO by oxygen at different contents of cuprum(II) nitrate in the samples $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$.

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, mol/g: 1–0; 2–1,17; 3–2,9; 4–4,7; 5–5,9
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³

Таблиця 6

Вплив концентрації купруму(II) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$ на кінетичні параметри реакції окиснення CO

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C

Table 6

Effect of copper(II) concentration in the composition $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$ on the kinetic parameters of the oxidation reaction CO

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s; $t = 20$ °C

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³ стаціонарний режим	η_{cr} , %	$C_{Cu(II)} : C_{Pd(II)}$	K_s
	W_n	W_{cr}				
0	0,18	1,68	272	9	-	-
1,17	3,00	5,10	215	28	0,43	3,1
2,9	5,58	8,10	165	45	1,06	5,0
4,7	12,30	15,12	48	84	1,73	9,3
5,9	17,52	18,00	0	100	2,17	11,1

Вперше досліджено синергетичний ефект сполук Pd(II) і Cu(II) закріплених на різних носіях в реакції окиснення діоксиду сульфуру. Як приклад, рис. 15 демонструє динаміку поглинання SO_2 монометальними композиціями Cu(II)-KBr/ $\bar{\text{S}}$ (1), Pd(II)-KBr/ $\bar{\text{S}}$ (2) та біметальною композицією Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{\text{S}}$ (3), ($\bar{\text{S}}$ – 6Н-ТС-PhI-1 – термічно-спучений флогопіт, модифікований 6М HNO_3 впродовж 1 години рефлакс-методом). Узагальнені результати наведені в табл. 7.

Таблиця 7

Параметри реакції окиснення SO_2 киснем в присутності моно- та біметальних композицій на основі кислотного-модифікованого термічно-спученого флогопіту

$$C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Table 7

Reaction parameters of SO_2 oxidation by oxygen in the presence of mono- and bimetallic compositions based on acid-modified thermally swollen phlogopite

$$C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^4$, моль SO_2	K_s	n
Pd(II)-KBr/6H-TC-PhI-1	5	15	1,21	-	
Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1	15	30	1,84	-	
Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1	100	120	3,61	2,7	2,7

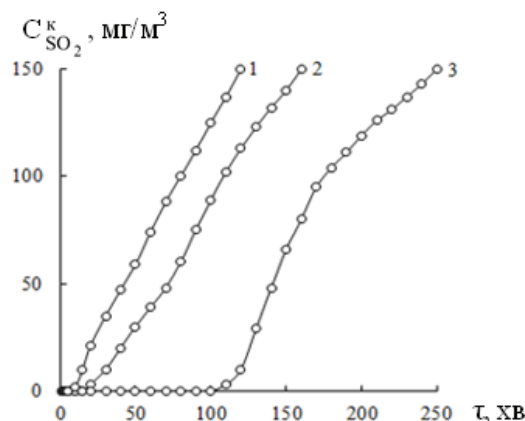


Рис. 15. Зміна $C_{\text{SO}_2}^k$ у часі при окисненні SO_2 киснем в присутності монометальних Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (1), Pd(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (2) і біметальної композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (3), закріплених на кислотно-модифікованому термічно-спученому флогопіті.

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Fig. 15. Change in $C_{\text{SO}_2}^k$ over time in the oxidation of SO_2 by oxygen in the presence of monometallic Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (1), Pd(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (2) and bimetallic compositions Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (3), fixed on acid-modified thermally swollen phlogopite.

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}; C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Видно, що синергетичний ефект в біметальній композиції приводить до суттєвого зростання часу захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$) та кількості поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{\text{екп}}$).

3. Наноструктуровані оксиди металів – каталізатори редокс-реакцій

Значна кількість публікацій присвячена дослідженню каталітичної активності поліморфних форм діоксиду мангану в реакції розкладання озону. Серед яких, криптомелан (OMS-2) виявляє найбільшу активність [39–45]. Умови синтезу криптомелану суттєво впливають на його активність. Нами систематично досліджено активність криптомелану, отриманого різними способами, а саме відновленням перманганату калію (KMnO_4) мурашиною кислотою (2S-Mn), малеїною кислотою (6S-Mn, гель-метод) та сполуками Mn(II) за різних умов – рефлакс, твердофазна реакція, сплавлення солей (схема 3). В результаті крім зразків 2S-Mn і 3S-Mn, отримали криптомелан з розміром кристалітів 14–16 нм (табл. 8).

Термохімічні дослідження показали, що повітряно-сухі зразки містять фізично адсорбовану воду, яка видаляється при температурах 70–170 °C.

Отже адсорбована вода є елементом реакційного середовища та при контакті з основним та кислотними центрами Льюїса формує кислотне або лужне середовище (рівноважне значення pH знаходиться в області 3–11,6). Ізотерми адсорбції пари води використовували для визначення активності адсорбованої води [42].

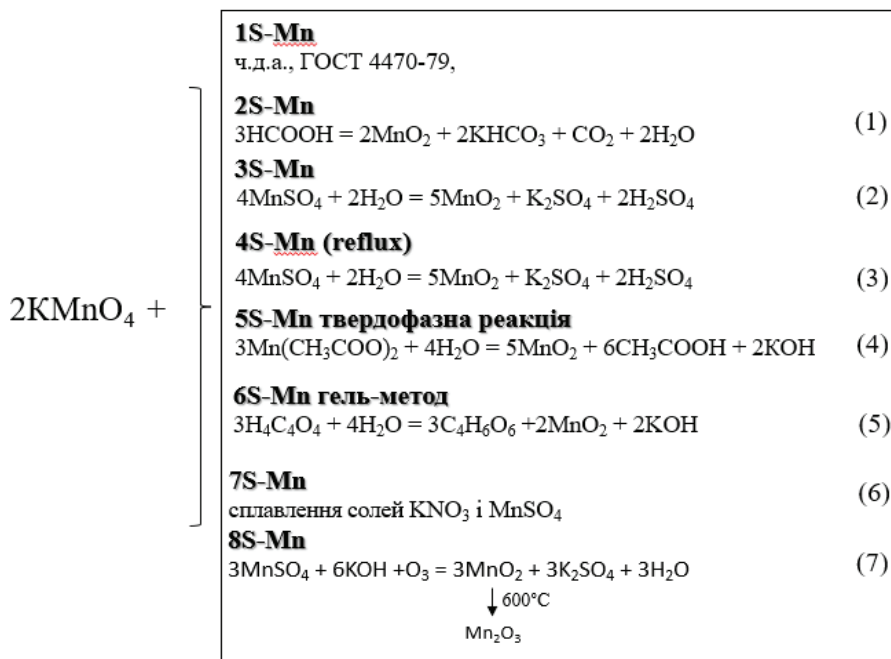


Схема 3. Синтез зразків криптомелану.

Scheme 3. Synthesis of cryptomelane samples.

Таблиця 8

Фазовий склад і характеристики фаз в зразках MnO_2

Table 8

Phase composition and phase characteristics in MnO_2 samples

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас. %	Розмір кристалітів, нм
1S-Mn	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (біксбіт)	30,0(3)	87
	$\beta\text{-MnO}_2$ (піролюзит)	48,7(6)	2
	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (актенскіт)	19,6(3)	7
2S-Mn	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (актенскіт)	97,0 (1)	3
3S-Mn	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (актенскіт)	97,0 (1)	3
4S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	90,5(3)	15
	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Ht}$ (біксбіт)	9,49(2)	66
5S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	85,3(4)	16
	$\beta\text{-MnO}_2$ (піролюзит)	14,72(4)	28
6S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	100,0(4)	36
7S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	100,0 (1)	14
8S-Mn	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Ht}$ (біксбіт)	100,0(5)	66

Кінетика розкладання озону зразками криptomелану (рис. 16) показує суттєві відмінності.

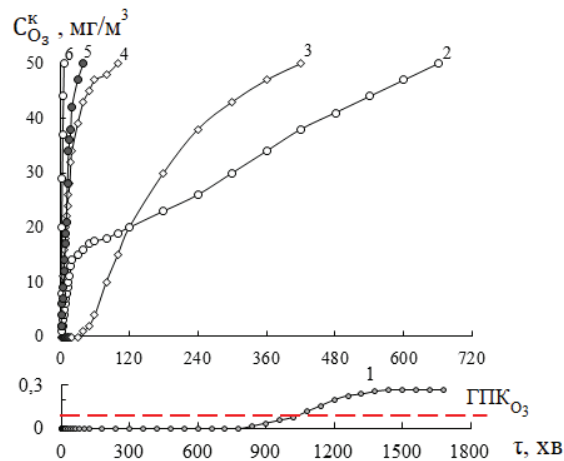


Рис. 16. Зміна $C_{\text{O}_3}^k$ у часі при розкладанні озону зразками: 1–7S-Mn; 2–6S-Mn; 3–4S-Mn; 4–5S-Mn; 5–8S-Mn; 6–1S-Mn. $C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 100 \text{ mg/m}^3$; $m_k = 0,5 \text{ г}$.

Fig. 16. Change in $C_{\text{O}_3}^k$ during ozone decomposition by samples: 1–7S-Mn; 2–6S-Mn; 3–4S-Mn; 4–5S-Mn; 5–8S-Mn; 6–1S-Mn. $C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 100 \text{ mg/m}^3$; $m_k = 0,5 \text{ g}$.

Звісно, що каталітична активність криптомелану залежить від багатьох факторів, але ми вперше застосували узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП-III), який враховує термодинамічну активність води та іонів гідроксонію та встановили, що при значенні УТП = 5,4 досягається найбільша кількість озону, що прореагувала та найбільший час захисної дії зразка криптомелану, отриманого методом сплавлення (табл. 9).

В реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності зразків криптомелану стаціонарний режим відсутній, що пояснюється відновленням Mn(IV) до Mn(II) та утворенням (MnSO₄), що підтверджено методом РФА [44].

Таблиця 9

Узагальнені дані про властивості зразка криптомелану,
отриманого методом сплавлення

Table 9

Generalized data on the properties of a cryptomelane sample obtained by fusion

Зразок / Властивість	4S-Mn рефлакс	7S-Mn сплавлення	6S-Mn золь-гель	5S-Mn тверда фаза
УТП = $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	2,87	5,40	7,10	11,50
$\tau_{\text{ГПК}}, \text{хв}$	30	1055	1	1
$Q_{\text{дос}} \cdot 10^3, \text{моль } \text{O}_3$	2,20	4,86	1,73	0,22

4. Приклади утилізації нанодисперсних частинок, синтезованих в процесах зварювання металів

Зварювальне виробництво характеризується великими обсягами утворення нанодисперсних відходів, утилізація яких є досить складною задачею. Свого часу над розв'язанням цієї проблеми успішно працював доцент кафедри загальної хімії та полімерів Іванченко Петро Олексійович, який зосередив свої зусилля головно на використанні наноматеріалів як наповнювачі полімерів та блочні високотемпературні каталізатори окиснення летких органічних сполук [46, 47].

Нами досліджено фазовий склад, фізико-хімічні властивості твердої складової зварювального аерозолі, отриманого із різних матеріалів і визначено їх активність в реакції розкладання озону, який в значній кількості утворюється в процесі зварювальних робіт. Встановлено, що каталітично активними формами є поліморфні оксиди Fe(III), а саме $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гетит), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магеміт) та Fe₃O₄ (магнетит) [48–56].

Як приклад, на рис. 17 показана кінетика розкладання озону в присутності нанооксидів феруму, отриманих із різних електродів зварювання АНО-4 (а) і ЦЛ-11 (б). Видно, що при концентрації озону 1 мг/м³ найбільший час захисної дії (3000 хв) демонструє наноматеріал, отриманий при використанні електроду АНО-4.

В цілому виконано великий обсяг досліджень, результати яких узагальнені в зарубіжній колективній монографії [56], та в монографії нашого видання [3].

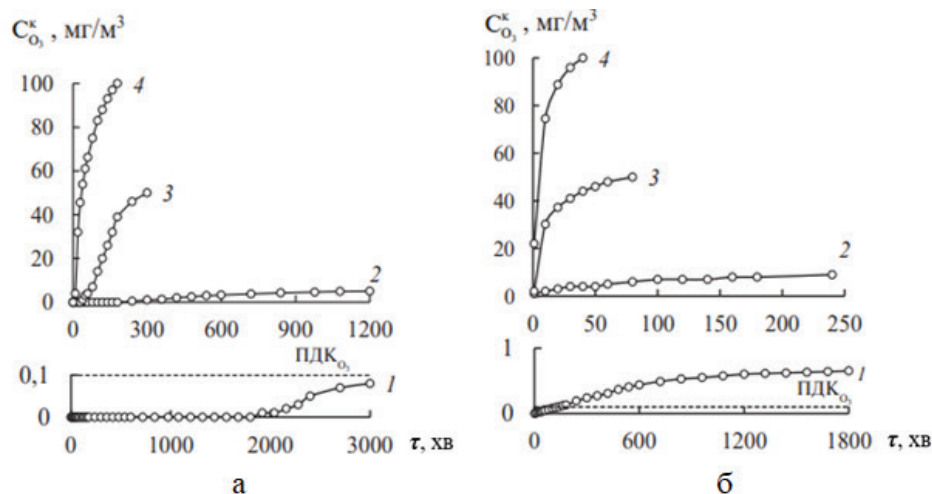


Рис. 17. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі при розкладанні озону зразками АНО-4 (а) та ЦЛ-11 (б) за різних $C_{O_3}^{in}$, мг/м³: 1–1; 2–10; 3–50; 4–100. $m_k = 0,5$ г; $U = 3,2$ см/с.

Fig. 17. Change in $C_{O_3}^k$ during ozone decomposition by samples ANO-4 (a) and CL-11 (б) by different $C_{O_3}^{in}$, mg/m³: 1–1; 2–10; 3–50; 4–100. $m_k = 0,5$ g; $U = 3,2$ cm/s.

5. Приклади реалізації результатів дослідження

Вперше каталізатор окиснення фосфіну з часом захисної дії 50–60 годин застосований в респіраторі «Сніжок ГП-Є» для робітників фосфорної промисловості, агропромислового комплексу та інших підприємств

Каталізатори окиснення фосфіну та монооксиду карбону в установках для подачі очищеного повітря в кабіні кранівників (УВК-100).

Каталізатор розкладання озону в установках очистки повітря в зварювальному виробництві (Мрія-1).

Каталізатори окиснення СО в полегшених респіраторах та пристроях.

Створена та діє наукова школа «Металокомплексні сполуки в каталізі» В рамках наукової школи захищено 2 докторські дисертації (Ракитська Т.Л.; Кіосе Т.О.); 9 кандидатських дисертацій (Паїна (Волкова) В.Я.; Бандурко О.Ю.; Редько Т.Д.; Раскола Л.А.; Труба А.С.; Кіосе Т.О.; Джига Г.М.; Голубчик Х.О.; Назар А.П.); наукових праць понад 500, з них 300 статей (120 в БД SCOPUS), 5 монографій; 5 розділів в зарубіжних колективних монографіях; 90 патентів, інше – тези доповідей.

Протягом всіх років велика увага приділялася впровадженню результатів дослідження в учбовий процес [57–59].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Volkova V. Ya. Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. – Odesa: Ecology, 2005. – 191 p.
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. Phosphine. Physico-chemical properties and practical aspects of capture. – Odesa: Astroprint, 2012. – 208 p.

- 3 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A.-A. Ozone. Physicochemical properties and catalytic decomposition methods. – Odesa: Astroprint, 2020. – 224 p.
- 4 Бреї В.В., Власенко Н.В. Каталіз як справа життя: до 100-річчя від дня народження члена-кореспондента НАН України В.М. Власенка // *Visnik Nacionalnoi Akademii Nauk Ukraini.* – 2021. – N11. – С. 61–71. <https://doi.org/10.15407/vsn2021.11.061>
- 5 Vlasenko V.M. Ecological catalysis. – Kyiv: Nauk. dumka, 2010. – 238 p.
- 6 Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. Oxidation of phosphine and carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts // XII Ukrainian Rep. Conf. on Physical Chemistry: Abstracts of reports. – Kyiv: Nauk. Dumka, 1977. – P. 153–154.
- 7 Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Paina V. Ya. On low-temperature oxidation of carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts // *Izvestiya vyssh. uch. zavedeniya* // Chem. Chem. Technol. – 1978. – Vol. 21, N7. – P. 1007–1010.
- 8 Farrauto R.J., Heck R.M. Environmental catalysis into the 21st century // *Catal. Today.* – 2000. – Vol. 55, N1. – P. 179–187. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00237-0)
- 9 Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., Russo P. Environmental catalysis: trends and outlook // *Catal. Today.* – 2002. – Vol. 75, N1. – P. 3–15. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00037-8)
- 10 Garin F. Environmental catalysis – Review // *Catal. Today.* – 2004. – Vol. 89, N3. – P. 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.12.002>
- 11 Rakitskaya T., Ennan A. Ecological catalysis: Theory and practice // *Ecological Chemistry. Abstracts of the Third International Conference.* – Moldova, 2005. – P. 232.
- 12 Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A. Conceptual approaches to the development of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2020. – Vol. 25, N4. – P. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
- 13 Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A. Ligand catalysis is oxidative reduction reactions in aqueous solutions. – Alma-Ata: Science KazSSR, 1972. – 336 p.
- 14 Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A., Rakitskaya T.L. Proton-aproton catalysis. – Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1975. – 245 p.
- 15 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A.-A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // *Handbook of Research on Water Sciences and Society.* IGI Global, Hershey. – 2022. – Ch. 21. – P. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
- 16 Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen // *Chem. J. Moldova.* – 2022. – Vol. 17, N1. – P. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
- 17 Rakitskaya T., Nazar A., Kiose T., Truba A. Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen // *Appl. Nanosci.* – 2023. – Vol. 13. – P. 6777–6786. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
- 18 Ракитська Т.Л. Теоретичні основи розробки нанесених металокомплексних каталізаторів // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2015. – Т. 20, № 1. – С. 5–35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1\(53\).44542](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1(53).44542)
- 19 Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д. Влияние природы оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu (II) в реакции окисления фосфина кислородом // *Кинетика и катализ.* – 1989. – Т. 30, № 5. – С. 1084–1088.
- 20 Paina V. Ya. Oxidation of carbon(II) monoxide with oxygen in the presence of palladium(II) and copper(II) halide complexes supported on oxide supports. *Dis. ... cand. chem. sci.* 11.00.11. – Odesa, 1988. – 212 p.
- 21 Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидрособромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // *Координац. химия.* – 1987. – Т. 13, № 10. – С. 1393–1397.
- 22 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiba A.M., Volkova V. Ya., Golubchik K. O. State of the art and prospects for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide for respiratory use. III. Supported metal complex catalysts // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2013. – Vol. 18, N4. – P. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37012](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37012)
- 23 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V. Y., Reznik L. I. Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2009. – Vol. 82, N2. – P. 210–214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
- 24 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K. O., Oleksenko L. P., Gerasiova V. G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Com-

- plexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // Russ. J. Phys. Chem.– 2016. – Vol. 90, N6. – P. 1128–1135.
- 25 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen // Chem. Central J.– 2017. – Vol. 11, N1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
- 26 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena.– 2013. – Vol. 200. – P. 299–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
- 27 Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V.Y. Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation // SN Appl. Sci.– 2019. – Vol. 1. – P. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
- 28 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshchouk V.Y. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Met. Alloys.– 2011. – Vol. 4, N3–4. – P. 213–218.
- 29 Ракитська Т.Л., Раскола Л.А., Кіосе Т.А., Захарія А.Н., Китайська В.В. Адсорбція іонів 3d-металлів природним і кислотнo-модифікованим кліноптилолітом // Вісник ОНУ. Хімія.– 2010. – Т. 15, № 2–3. – С. 85–91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826>
- 30 Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhyga A.M. Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide // Chem. Met. Alloys.– 2015. – Vol. 8, N1–2. – P. 32–38.
- 31 Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhyga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites // Adsorpt. Sci. Technol.– 2017. – Vol. 35, N5–6. – P. 482–489.
- 32 Ракитська Т.Л., Кіосе Т.А., Голубчик К.О., Кара А.Л. Адсорбційно-десорбційні властивості природного і модифікованого трепела відносно Cu(II) і Pd(II) – компонентів каталізаторів окислення монооксида вуглецю // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017. – Т. 22, № 4. – С. 80–93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930)
- 33 Кіосе Т.О. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання // Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2011. – 185 с.
- 34 Джица Г.М. Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксида карбону, діоксида сульфуру та розкладання озону: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2018. – 226 с.
- 35 Голубчик Х.О. Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2019. – 255 с.
- 36 Rakitskaya T.L., Litvinskaya V.V., Abramova N.N., Redko T.D., Popova N.A. Influence of adsorption-structural characteristics of carbon fibrous material on the activity of phosphine oxidation catalyst // J. Appl. Chem.– 1987. – Vol. 60, N6. – P. 1415–1417.
- 37 Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G. The effect of halide ions on the activity of d-metal complexes supported on natural bentonite in the reaction of low temperature ozone decomposition // Chem. J. Moldova.– 2022. – Vol. 17. – P. 37–46. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.912>
- 38 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V. Ya. Natural Clinoptilolite Based Solid-State Compositions for Low-Temperature Air Purification from Sulphur Dioxide // Solid State Phenomena.– 2015. – Vol. 230. – P. 291–296. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
- 39 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nagaevs'ka A. V. Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese (IV) oxides in the reaction of ozone decomposition // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017. – Vol. 22, N4. – P. 6–14. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916)
- 40 Ракитська Т.Л., Труба А.С., Нагаєвська А.В. Криптомелан, модифікований іонами перехідних металів: структура та каталітична активність в реакції розкладання озону // Вісник ОНУ. Хімія.– 2018. – Т. 23, № 4. – С. 23–32. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147812](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147812)
- 41 Труба А.С., Ракитська Т.Л. Каталітичні властивості синтетичного гаусманіту в реакції розкладання озону // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 1. С. 6–15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226025](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226025)
- 42 Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G., Nagaevs'ka A., Volkova V. Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms // Colloids Interfaces.– 2018. – Vol. 2, N4. – P. 61. <https://doi.org/10.3390/colloids2040061>
- 43 Rakitskaya T., Truba A., Volkova V., Yaremov P. Structural, morphological, and catalytic properties of cryptomelane // Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics: Springer, Cham.– 2020. – Vol. 246. – P. 59–77. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_6

- 44 Rakitskaya T., Truba A., Nazar A., Kiose T. Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*– 2021. – Vol. 716, N1. – P. 103–111. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859700>
- 45 Truba A., Rakitskaya T., Sokolova Z., Slobodanyk I. Cryptomelane modified with transition metal ions in the reaction of ozone decomposition // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*– 2023. – Vol. 751. – P. 128–136. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073537>
- 46 Matkovsky P.E., Raspopov L.N., Ennan A.A., Ivanchenko P.A. Electric welding dust – thermostat filler // *Mashinostroitel.*– 1997. – Vol. 2. – P. 2–7.
- 47 Ennan A.A., Ivanchenko P.A., Shikhaleeva G.N. Prospects for the utilization of the solid component of welding aerosols // *Automatic welding.*– 2000. – Vol. 2. – P. 56–59.
- 48 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Physicochemical and catalytic properties of the solid component of welding aerosol // *Chem. Phys. Technol. Surf.*– 2014. – Vol. 5, N4. – P. 396–403.
- 49 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 1. Phase composition // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2014. – Vol. 19, N1. – P. 6–13. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38308](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38308)
- 50 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 2. IR spectral characteristics // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2014. – Vol. 19, N2. – P. 6–11. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38875)
- 51 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Phase Composition and Catalytic Activity of Nanostructured Materials Based on Solid Component of Welding Aerosol // *Solid State Phenomena.*– 2015. – Vol. 230. – P. 279–284. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.279>
- 52 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A. Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.*– 2016. – Vol. 1, N105. – P. 29–34.
- 53 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. Welding aerosols, both in powder form and incorporated in synthetic fibrous materials, as catalysts of ozone decomposition // *Adv. Mater. Res.*– 2016. – Vol. 1138. – P. 7–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1138.7>
- 54 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition // *Acta Phys. Pol. A.*– 2018. – Vol. 133, N4. – P. 1079–1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>
- 55 Rakitskaya T., Truba A., Ennan A., Volkova V. Nanostructured aerosols containing magnetite and α -iron for low-temperature ozone decomposition // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*– 2018. – Vol. 673, N1. – P. 81–88. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578496>
- 56 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. Aerosols Containing Nanostructured Polyphase Magnetite: Physicochemical and Catalytic Properties. «Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications» – New York: Nova Science Publishers Inc.– 2019. – С. 327–375.
- 57 Ракітська Т.Л., Труба А.С., Кіосе Т.О., Раскола Л.А. Металокомплексний каталіз редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин: навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю «Хімія». – Одеса: «Одеський національний університет», 2016.– 254 с.
- 58 Ракітська Т.Л., Кіосе Т.О., Труба А.С., Раскола Л.А. Фізико-хімічні властивості природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі: навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю 102 Хімія. – Одеса: «Одеський національний університет», 2018.– 152 с.
- 59 Ракітська Т.Л., Труба А.С., Кіосе Т.О. Новітні матеріали в технологіях захисту навколишнього середовища: навчальний посібник для студентів факультету хімії та фармації за спеціальністю 102 Хімія. – Одеса: «Олді+», 2022.– 184 с.

Стаття надійшла до редакції 14.05.2025

T. L. Rakytska, T. O. Kiose

Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: tlr@onu.edu.ua

HISTORY AND CONCEPTS OF THE DEVELOPMENT OF METAL COMPLEX AND METAL OXIDE NANOCATALYSTS FOR SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS

The article presents the results of many years of research devoted to the development of low-temperature metal complex and metal oxide nanocatalysts for respiratory purposes. This was one of the parts of the general comprehensive project to create modern multifunctional means of protecting the environment and the human respiratory system, which was scientifically substantiated by Professor Alim-Abdul Adimovich Ennan and implemented throughout his life. The work highlights the following issues: general information on the physicochemical justification of methods for purifying air from gaseous toxic substances and requirements for respiratory catalysts; scientific concepts for creating metal complex catalysts of various origins for the oxidation of CO, PH₃, SO₂ and ozone reduction fixed on carriers; examples of chemical synthesis of metal oxide nanocatalysts and their activity in ozone decomposition reactions and sulfur dioxide oxidation; examples of utilization of nanodispersed particles that are synthesized in the process of welding metals and exhibit catalytic properties in the ozone decomposition reaction; examples of implementation of research results: respirators, installations, publications, dissertation defences, educational process; the scientific school "Metal complex compounds in catalysis" has been created and is operating. The most common toxic gases are SO₂, H₂S, HF, P₂O₅, NO_x, NH₃, SiF₄ (1); PH₃, AsH₃, NO, CO, O₃ (2), which are classified by acid-base (1) and redox properties (2). It follows that air purification from the listed substances can be implemented only through a series of sequential stages, namely, trapping of aerodispersed particles; chemisorption absorption of substances classified in group (1); catalytic neutralization of PH₃, AsH₃, CO, SO₂ and O₃ in the presence of catalysts fixed on various carriers, which can be metal complex compounds, as well as metal and metal oxide nanocatalysts. The intensive use of catalysis to solve environmental problems has contributed to the formation of a new scientific direction "Environmental Catalysis", within which theoretical and practical issues of developing effective catalysts for protecting the environment and humans are being addressed. The implementation of this aspect of environmental catalysis is associated with the design of highly effective catalysts for personal respiratory protective equipment (PPE) (gas masks, respirators, autonomous purified air supply systems) that ensure safe and comfortable working conditions. The analysis shows that the range of catalysts for PPE is very limited, which is due not only to the reluctance of companies to invest in the development of new catalysts, but also to specific requirements for such catalysts: ensuring stable air purification from toxic gaseous substances to the MPC and below with constantly changing inlet characteristics of the air flow (qualitative and quantitative composition; temperature; humidity); high catalyst activity with optimal contact time with the purified gas (no more than 0.04 s in a lightweight respirator); simple, cheap and environmentally friendly catalyst preparation technology; catalyst manufacturability in the design of respiratory protective equipment, i.e. being well adaptable to different geometric shapes; small weight and low aerodynamic drag; compliance with sanitary, chemical and toxicological standards applicable to personal protective equipment.

Keywords: history, concepts, low-temperature metal complex and metal oxide nanocatalysts, redox reactions, phosphine, ozone, carbon monoxide, sulfur dioxide, respiratory devices.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Volkova V. Ya. *Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide*. Odesa, Ecology, 2005. 191 p.
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. *Phosphine. Physico-chemical properties and practical aspects of capture*. Odesa, Astroprint, 2012. 208 p.
3. Rakitskaya T.L., Truba A. S., Ennan A.A.-A. *Ozone. Physicochemical properties and catalytic decomposition methods*. Odesa, Astroprint, 2020. 224 p.
4. Bray V.V., Vlasenko N.V. *Kataliz yak sprava zhyttia: do 100-richchia vid dnia narodzhennia chlenakorespondenta NAN Ukrainy V.M. Vlasenka* [Catalysis as a matter of life: to the 100th anniversary of the birth of the corresponding member of the National Academy of Sciences of Ukraine V.M. Vlasenko)]. *Visnik Nacionalnoi Akademii Nauk Ukraini*, 2021, no 11, pp. 61–71. <https://doi.org/10.15407/visn2021.11.061> (in Ukrainian)
5. Vlasenko V.M. *Ecological catalysis*. Kyiv, Nauk. dumka, 2010. 238 p.
6. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. *Oxidation of phosphine and carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts*. XII Ukrainian Rep. Conf. on Physical Chemistry: Abstracts of reports. Kyiv, Nauk. Dumka, 1977, pp.153–154.
7. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Paina V. Ya. *On low-temperature oxidation of carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts*. *Izvestiya vyssh. uch. zavedeniya. Chem. Chem. Technol.*, 1978, vol. 21, no 7, pp. 1007–1010.
8. Farrauto R.J., Heck R.M. *Environmental catalysis into the 21st century*. *Catal. Today*, 2000, vol. 55, no 1, pp.179–187. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00237-0)
9. Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., Russo P. *Environmental catalysis: trends and outlook*. *Catal. Today*, 2002, vol. 75, no 1, pp. 3–15. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00037-8)
10. Garin F. *Environmental catalysis – Review*. *Catal. Today*, 2004, vol. 89, no 3, pp. 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.12.002>
11. Rakitskaya T., Ennan A. *Ecological catalysis: Theory and practice*. Ecological Chemistry. Abstracts of the Third International Conference. Moldova, 2005, p. 232.
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A. *Conceptual approaches to the development of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2020, vol. 25, no 4, pp. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
13. Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A. *Ligand catalysis is oxidative reduction reactions in aqueous solutions*. Alma-Ata, Science KazSSR, 1972, 336 p.
14. Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A., Rakitskaya T.L. *Proton-aproton catalysis*. Alma-Ata, Nauka KazSSR, 1975, 245 p.
15. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A. S., Ennan A.A.-A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment. Handbook of Research on Water Sciences and Society*. IGI Global, Hershey, 2022, ch. 21, pp. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
16. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. *Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen*. *Chem. J. Moldova*, 2022, vol. 17, no 1, pp. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
17. Rakitskaya T., Nazar A., Kiose T., Truba A. *Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen*. *Appl. Nanosci*, 2023, vol. 13, pp. 6777–6786. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
18. Rakytska T.L. *Teoretychni osnovy rozrobky nanesenykh metalokompleksnykh katalizatoriv* [Theoretical foundations of the development of deposited metal complex catalysts]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2015, vol. 20, no 1, pp. 5–35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1\(53\).44542](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1(53).44542) (in Ukrainian)
19. Rakytskaia T.L., Abramova N. N., Redko T. D. *Vlyaniye pryrody oksydnoho nosytelia na sostavy katalyticheskuii aktivnost khlorydnykh kompleksov Cu (II) v reaktsiyi oksleniya fosfyna kyslorodom* [Influence of the nature of the oxide carrier on the composition and catalytic activity of Cu (II) chloride complexes in the reaction of phosphine oxidation with oxygen]. *Kynetyka y katalyz*, 1989, vol. 30, no 5, pp. 1084–1088. (in Russian)
20. Paina V. Ya. *Oxidation of carbon(II) monoxide with oxygen in the presence of palladium(II) and copper(II) halide complexes supported on oxide supports*. Dis. ... cand. chem. sci. Odesa, 1988, 212 p.

21. Rakytskaia T.L., Payna V. Ia., Ennan A.A. *Sostav y katalytycheskaia aktivnost' hydroksobromydnikh kompleksov palladiia(II) v reaktsiyakh oksyleniya monooksyda ughleroda* [Composition and catalytic activity of palladium(II) hydroxobromide complexes in carbon monoxide oxidation reactions]. *Koordinats. Khimiya*, 1987, vol. 13, no 10, pp. 1393–1397. (in Russian)
22. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiga A.M., Volkova V. Ya., Golubchik K. O. *State of the art and prospects for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide for respiratory use. III. Supported metal complex catalysts*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2013, vol. 18, no 4, pp. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37012](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37012)
23. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Y., Reznik L.I. *Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen*. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, no 2, pp. 210–214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
24. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation*. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128–1135.
25. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen*. *Chem. Central J.*, 2017, vol. 11, no 1, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
26. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation*. *Solid State Phenomena*, 2013, vol. 200, pp. 299–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
27. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V.Y. *Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation*. *SN Appl. Sci.*, 2019, vol. 1, pp. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
28. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshchouk V.Y. *Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen*. *Chem. Met. Alloys*, 2011, vol. 4, no 3–4, pp. 213–218.
29. Rakytskaia T.L., Raskola L.A., Kyose T.A., Zakharyia A.N., Kytaiskaia V.V. *Adsorbtsiya yonov 3d-metallov pryrodnykh y kyslotno-modyfikatsiyovannym klinoptilyolitom* [Adsorption of 3d metal ions by natural and acid-modified clinoptilolite]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2010, vol. 15, no 2–3, pp. 85–91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826> (in Russian)
30. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M. *Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide*. *Chem. Met. Alloys*, 2015, vol. 8, no 1–2, pp. 32–38.
31. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhyga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. *Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites*. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2017, vol. 35, no 5–6, pp. 482–489.
32. Rakytskaia T.L., Kyose T.A., Holubchik K.O., Kara A.L. *Adsorbtsionno-desorbtsionnye svoystva pryrodnoho y modyfikatsiyovannoho trepela otnositelno Cu(II) y Pd(II) – komponentov katalyzatorov oksyleniya monooksyda ughleroda* [Adsorption-desorption properties of natural and modified aspen relative to Cu(II) and Pd(II) – components of carbon monoxide oxidation catalysts]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2017, vol. 22, no 4, pp. 80–93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930) (in Russian)
33. Kiose T.O. *Khimichno-modyfikovani bazaltovi tufy. Otrymannia, vlastyvoli ta vykorystannia*. *Dys. kand. khim. nauk* [Chemically modified basalt tuffs. Obtaining, properties and use. Candidate. chem. sci. diss.]. Odessa, 2011, 185 p. (in Ukrainian)
34. Dzhyha H.M. *Modyfikovani spolukamy Pd(II) ta Cu(II) bentonity v reaktsiyakh oksyennia monooksydu karbonu, dioksydu sulfuru ta rozkladannia ozonu*. *Dys. kand. khim. nauk* [Bentonites modified with Pd(II) and Cu(II) compounds in the reactions of carbon monoxide, sulfur dioxide oxidation and ozone decomposition. Candidate. chem. sci. diss.]. Odessa, 2018, 226 p. (in Ukrainian)
35. Holubchik Kh. O. *Modyfikovani pryrodni klinoptilyolit i trepely. Otrymannia, vlastyvoli ta vykorystannia*. *Dys. kand. khim. nauk* [Modified natural clinoptilolite and aspen. Obtaining, properties and use. Candidate. chem. sci. diss.]. Odessa, 2019, 255 p. (in Ukrainian)

36. Rakitskaya T.L., Litvinskaya V.V., Abramova N.N., Redko T.D., Popova N.A. *Influence of adsorption-structural characteristics of carbon fibrous material on the activity of phosphine oxidation catalyst*. J. Appl. Chem., 1987, vol. 60, no 6, pp. 1415–1417.
37. Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G. *The effect of halide ions on the activity of d-metal complexes supported on natural bentonite in the reaction of low temperature ozone decomposition*. Chem. J. Moldova, 2022, vol. 17, pp. 37–46. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.912>
38. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V. Ya. *Natural Clinoptilolite Based Solid-State Compositions for Low-Temperature Air Purification from Sulphur Dioxide*. Solid State Phenomena, 2015, vol. 230, pp. 291–296. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
39. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nagaevs'ka A.V. *Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese (IV) oxides in the reaction of ozone decomposition*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 6–14. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916)
40. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nahaievska A.V. *Kryptomelan, modifikovani ionamy perekhidnykh metaliv: struktura ta katalitychna aktyvnist v reaktsii rozkladannia ozonu* [Cryptomelan modified with transition metal ions: structure and catalytic activity in the ozone decomposition reaction]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 4, pp. 23–32. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147812](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147812) (in Ukrainian)
41. Truba A.S., Rakitskaya T.L. *Katalitychni vlastyivosti syntetychnoho hausmanitu v reaktsii rozkladannia ozonu* [Catalytic properties of synthetic hausmannite in the ozone decomposition reaction]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 1, pp. 6–15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226025](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226025) (in Ukrainian)
42. Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G., Nagaevs'ka A., Volkova V. *Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms*. Colloids Interfaces, 2018, vol. 2, no 4, pp. 61. <https://doi.org/10.3390/colloids2040061>
43. Rakitskaya T., Truba A., Volkova V., Yaremov P. *Structural, morphological, and catalytic properties of cryptomelane*. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics. Springer, Cham, 2020, vol. 246, pp. 59–77. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_6
44. Rakitskaya T., Truba A., Nazar A., Kiose T. *Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2021, vol. 716, no 1, pp. 103–111. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859700>
45. Truba A., Rakitskaya T., Sokolova Z., Slobodianyk I. *Cryptomelane modified with transition metal ions in the reaction of ozone decomposition*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2023, vol. 751, pp. 128–136. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073537>
46. Matkovsky P.E., Raspopov L.N., Ennan A.A., Ivanchenko P.A. *Electric welding dust – thermostat filler*. Mashinostroitel. 1997, vol. 2, pp. 2–7.
47. Ennan A.A., Ivanchenko P.A., Shikhaleeva G.N. *Prospects for the utilization of the solid component of welding aerosols*. Automatic welding. 2000, vol. 2, pp. 56–59.
48. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. *Physicochemical and catalytic properties of the solid component of welding aerosol*. Chem. Phys. Technol. Surf. 2014, vol. 5, no 4, pp. 396–403.
49. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. *Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 1. Phase composition*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 1, pp. 6–13. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38308](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38308)
50. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. *Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 2. IR spectral characteristics*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 6–11. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38875)
51. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. *Phase Composition and Catalytic Activity of Nanostructured Materials Based on Solid Component of Welding Aerosol*. Solid State Phenomena, 2015, vol. 230, pp. 279–284. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.279>
52. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A. *Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2016, vol. 1, no, 105, pp. 29–34.
53. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Welding aerosols, both in powder form and incorporated in synthetic fibrous materials, as catalysts of ozone decomposition*. Adv. Mater. Res., 2016, vol. 1138, pp. 7–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1138.7>

54. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. *Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition*. Acta Phys. Pol. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1079–1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>
55. Rakitskaya T., Truba A., Ennan A., Volkova V. *Nanostructured aerosols containing magnetite and α -iron for low-temperature ozone decomposition*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2018, vol. 673, no 1, pp. 81–88. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578496>
56. Rakitskaya T. L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Aerosols Containing Nanostructured Polyphase Magnetite: Physicochemical and Catalytic Properties*. «Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications». Nova Science Publishers Inc., 2019, pp. 327–375.
57. Rakytska T.L., Truba A. S., Kiose T. O., Raskola L. A. *Metalokompleksnyi kataliz redoks-reaktsii za uchastiu hazopodibnykh toksychnykh rehovyn: navchalnyi posibnyk dlia studentiv khimichnoho fakultetu za spetsialnistiu «Khimiiia»* [Metal-complex catalysis of redox reactions with the participation of gaseous toxic substances: a study guide for students of the Faculty of Chemistry, majoring in “Chemistry”]. Odesa, «Odeskyi natsionalnyi universytet», 2016, 254 p. (in Ukrainian)
58. Rakytska T.L., Kiose T.O., Truba A.S., Raskola L.A. *Fizyko-khimichni vlastyvoli pryrodnykh sorbentiv ta metalokompleksnykh katalizatoriv na yikh osnovi: navchalnyi posibnyk dlia studentiv khimichnoho fakultetu za spetsialnistiu 102 Khimiiia* [Physico-chemical properties of natural sorbents and metal complex catalysts based on them: a study guide for students of the Faculty of Chemistry, specialty 102 Chemistry]. Odesa, «Odeskyi natsionalnyi universytet», 2018, 152 p. (in Ukrainian)
59. Rakytska T.L., Truba A.S., Kiose T.O. *Novitni materialy v tekhnolohiiakh zakhystu navkolyshnoho seredovyshcha: navchalnyi posibnyk dlia studentiv fakultetu khimii ta farmatsii za spetsialnistiu 102 Khimiiia* [The latest materials in environmental protection technologies: a study guide for students of the faculty of chemistry and pharmacy, specialty 102 Chemistry]. Odesa, «Oldi+», 2022, 184 p. (in Ukrainian)

УДК 546.88:661.183:66.09

М. В. Малюк, О. А. Голуб

Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
факультет природничих наук, кафедра хімії,
вул. Г. Сковороди, 2, м. Київ, 04070, Україна; e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

СИНТЕЗ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ІММОБІЛІЗОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ ВАНАДІЮ(IV) З ОСНОВАМИ ШИФА

Стаття містить огляд методів синтезу іммобілізованих ванадієвих комплексів з основами Шифа на різних твердих носіях, таких як кремнезем, оксид графену, магнітні наночастинки, полімерні носії, глиняні матриці, цеоліти, біополімери. Описано спектр використання таких іммобілізованих комплексів як гетерогенних каталізаторів в ряді реакцій органічного синтезу, що мають перспективу використання в хімічній і фармацевтичній промисловості.

Ключові слова: ванадій, основи Шифа, гетерогенні каталізатори, іммобілізовані комплекси, хімія поверхні.

Цей огляд висвітлює іммобілізацію комплексів ванадію(IV) з основами Шифа для створення ефективних гетерогенних каталізаторів. Описані стратегії та методи іммобілізації, їхні переваги, а також застосування каталізаторів у хімічній, фармацевтичній промисловості та екології.

Розглянуто використання різних носіїв, що забезпечують стабільність, доступність і екологічну безпечність каталізаторів. Особливу увагу приділено їхньому застосуванню в органічному синтезі, виробництві важливих сполук та утилізації шкідливих відходів.

Крім того, іммобілізовані ванадієві комплекси мають потенціал у медицині завдяки своїй біологічній активності. Відомо, що подібні розчинні сполуки вже проходять клінічні випробування як засоби для лікування діабету.

1. Іммобілізація ванадієвих комплексів з основами Шифа: переваги та виклики гетерогенної каталітичної системи

Комплекси ванадію(IV) з основами Шифа привертають значну увагу завдяки їх високій хімічній стабільності, багаторазовому використанню та ефективності в реакціях окиснення, функціоналізації органічних молекул і асиметричному синтезі [1, 2, 3]. Іммобілізація таких комплексів на різних носіях, як-от наноматеріали або поруваті тверді речовини, значно покращує їх каталітичні властивості та розширює сферу застосування.

У промислових процесах гетерогенні каталізатори мають суттєві переваги над гомогенними [4]:

- Просте відокремлення каталізатора від реакційної суміші.
- Можливість повторного використання без значної втрати активності.
- Зменшення часу реакції.

Гетерогенізація гомогенних каталізаторів досягається шляхом закріплення комплексу на розвиненій твердій поверхні, що забезпечує більшу площу контакту і покращує термічну стабільність системи. Найбільш поширеними носіями є:

- Кремнеземи (силікагель, мезопоруваті кремнеземи, непоруваті нанокремнеземи) [1, 2, 4].
- Цеоліти, глини [6].
- Оксиди графену [7], вуглецеві нанотрубки, полімери [5, 9].
- Магнітні наночастинки [8].

Дослідження показують, що іммобілізовані комплекси ванадію демонструють вищу каталітичну активність і селективність, ніж їхні гомогенні аналоги, що значно розширює можливості їх практичного застосування [3, 10, 11].

Попри переваги, гетерогенні системи мають певні виклики, як-от можливе вимивання металів, нестабільність або низька густина носія тощо [12]. Для вирішення цих проблем важливими є підбір оптимального носія, захист вільних активних центрів і використання лінкерів достатньої довжини для забезпечення конформаційної свободи комплексу [5, 12].

Таким чином, синтез і дослідження іммобілізованих комплексів ванадію(IV) з основами Шифа є важливим напрямком сучасної хімії, який має значний потенціал для створення екологічно безпечних, стійких і ефективних каталізаторів.

2. Стратегії іммобілізації ванадієвих комплексів з основами Шифа

Чотири основні стратегії можуть бути запропоновані для гетерогенізації гомогенних каталізаторів, або створення гетерогенних каталізаторів [1]: адсорбція, інкапсуляція, ковалентне зв'язування, електростатична взаємодія (йонний обмін).

Адсорбція. Каталізатори, іммобілізовані адсорбцією, покладаються лише на ван-дер-ваальсову взаємодію між каталізатором і основою. Це слабка взаємодія, і стабільність каталізатора на носії можна покращити шляхом модифікації каталізатора та носія, щоб уможливити утворення водневих зв'язків. Цей спосіб іммобілізації каталізаторів можливий у випадках проведення реакцій в середовищах, в яких поверхневий комплекс не розчинний, або для каталітичних процесів в газовій фазі [47, 49–52].

Інкапсуляція – це процес, який не вимагає взаємодії між каталізатором і носієм, і, таким чином, цей метод імітує гомогенно каталізовані реакції (але часто відносно складні порівняно з методом ковалентного «прищеплення»). Інкапсуляція також називається методом «корабля в пляшці» і часто використовується, коли основа є поруватою з невеликими отворами пор і великими внутрішніми порожнинами, як у випадку з багатьма цеолітами [5, 26].

Щоб задовольнити умову інкапсуляції, каталізатор повинен бути більшим за пори матеріалу основи, щоб запобігти втраті каталізатора в розчин під час перебігу реакції або процесу регенерації. Оскільки каталітичний комплекс більший за пори носія, такі методи, як просочення, не можуть бути використані для синтезу таких каталізаторів. Каталізатор на носії можна приготувати або збиранням каталізатора в порах носія, або збиранням носія навколо каталізатора.

Ковалентне зв'язування. Іммобілізація комплексів з використанням методів ковалентного зв'язування є кращим і найпоширенішим підходом до створення стабільних гетерогенних каталізаторів.

Ковалентне зв'язування часто здійснюється за допомогою силанів як «сполучної ланки» між твердою основою і комплексом перехідного металу, який буде діяти як каталізатор. Будь-яка кількість традиційних хімічних реакцій, включаючи утворення пептидних зв'язків, сульфідних містків, «клік»-реакції або інші, можуть бути використані в процесі приєднання (також названому “прищепленням”). Першочерговим завданням є вибір надійної реакції утворення ковалентного зв'язку і умов, в яких вона буде перебігати.

Зокрема, ковалентне закріплення каталізаторів у порах кремнезему є кращою стратегією у порівнянні з іншими трьома, оскільки воно перешкоджає вимиванню каталізатора в реакційну систему і дає змогу краще синтетично контролювати кількість каталізатора, що завантажуються на носій [1, 3, 5]. Це дає додаткову міру контролю каталітичного процесу під час синтезу.

Електростатична взаємодія. Багато поруватих твердих речовин, включаючи цеоліти і впорядковані мезопоруваті силікати, можуть діяти як йонообмінники. Це дозволяє механізм іммобілізації катіонів і комплексів металів через електростатичну взаємодію. Для комплексів ванадію з основами Шифа цей метод досі застосований не був.

3. Методи синтезу іммобілізованих ванадієвих комплексів з основами Шифа на різних твердих носіях

Можна розглянути кілька основних підходів до синтезу іммобілізованих на поверхні основ Шифа і їхніх ванадієвих комплексів за рахунок ковалентного зв'язування.

Найчастіше іммобілізуються попередньо ліганди з наступною обробкою солями або іншими сполуками ванадію з утворенням поверхневих комплексів [3, 4, 5, 10, 13–16 тощо].

Набагато рідше застосовується інший підхід – першопочатковий синтез комплексів і встановлення їхньої будови з наступною іммобілізацією через активні групи бічного ланцюга [19, 21].

Кремнеземи (силікагель, мезопоруваті кремнеземи, непоруваті нанокремнеземи). Кремнезем є перспективним матеріалом – носієм, оскільки він є дешевим і легким для синтезу, має високу термічну стабільність, є оптично прозорим і більш міцним та термічно стабільним, ніж полімерні носії, зокрема в органічних розчинниках. Поруваті і мезопоруваті матеріали привертають велику увагу завдяки своїй механічній стабільності, добре впорядкованій структурі пор, великій питомій поверхні, рівномірному розподілу пор за розмірами і діаметру пор, а MCM-41 і SBA-15 є найбільш часто використовуваними мезопоруватими матеріалами для іммобілізації гомогенних в тому числі хіральных каталізаторів [1, 3].

Крім того, оксид силіцію є універсальним матеріалом для багатьох застосувань, оскільки його легко і просто модифікувати за допомогою різноманітних органічних фрагментів. Оскільки пряме інкапсулювання комплексів у мезопоруваті носії може бути невигідним через їх вимивання в присутності розчинників, перевага надається ковалентному зв'язуванню цих комплексів з носієм.

Серед сполук, які можуть бути іммобілізовані на поверхні мезопоруватого так і інших форм кремнезему, є комплекси ванадію з основами Шифа для яких підтвердили каталітичні властивості в багатьох реакціях [3, 13–15, 49].

Функціоналізовані основами Шифа комплекси металів на цих носіях діють як стабільні, багаторазові та хемоселективні нанокаталізatori, що забезпечують ефективне окиснення субстратів з використанням кисню, гідроген пероксиду та інших окисників. Вони характеризуються коротким часом реакції, простотою обробки та можливістю повторного використання без втрати активності [3, 4, 10, 16].

Для енантіоселективного каталізу необхідно забезпечити стабільність іммобілізованих комплексів ванадію, що досягається захистом силанольних груп, вибором оптимального лінкера та розчинника [3, 5, 49].

Загалом методи іммобілізації включають силанування 3-аміно- або 3-галогенопропілалкоксисиланами, введення 3-амінопропілтриметоксисилану (APTS) або 3-амінопропілтриетоксисилану (APTES) для закріплення VO^{2+} , а також прищеплення оксидованадієвих комплексів на силікоксидній матриці через основи Шифа (рис. 1) [5, 17].

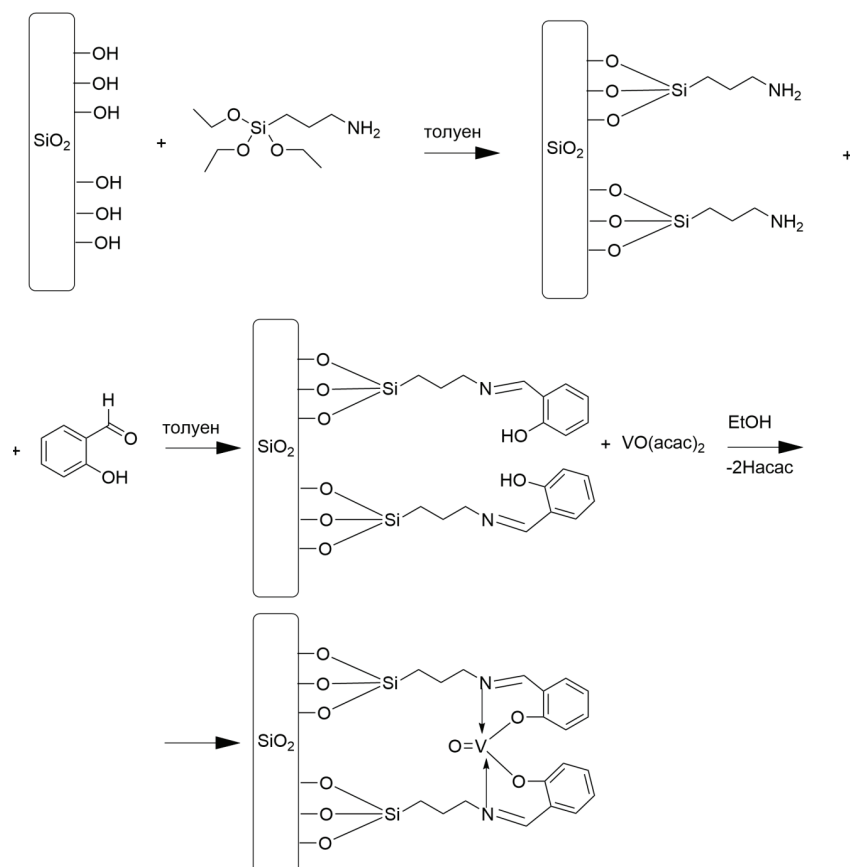


Рис. 1. Схема синтезу іммобілізованого на поверхні силікоксиду біс-саліцилальмінатного комплексу ванаділу.

Fig 1. Bis-salicylaluminate complex of vanadyl immobilized on the surface of silica synthesis Scheme

Оксид графену (ОГ) та його похідні привертають увагу своїми електричними, оптичними, електрохімічними та механічними властивостями. Загальноприйняті моделі структури ОГ зображують гідроксильні та епоксидні групи як домінуючі функціональні елементи, що знаходяться переважно на базальній площині. Дірчасті дефекти виявляються через каркас, який вміщує такі групи, як карбоксильні, кетонні, фенольні, тощо.

Методи іммобілізації лігандів і комплексів дуже схожі з тими, які застосовуються для силікоксидів, часто застосовуються ті ж реагенти, зокрема метокси- та етоксисилани з аміно чи іншими реакційноздатними групами [6, 7].

Для закріплення металокомплексів графенову поверхню модифікують аміногрупами шляхом прищеплення 3-амінопропілтриетоксисилану (3-APTES) у безводному середовищі. Ванадієві комплекси іммобілізують на амінофункціоналізованому оксиді графену через утворення основ Шифа, що стабілізує каталізатор. Подальша взаємодія з ванадієвими солями утворює активний комплекс, який використовується в реакціях окиснення зокрема алкенів (рис. 2) [3, 6].

Встановлено, що відновлений оксид графену проявляє покращені електрохімічні та фотокаталітичні властивості, що підвищує його ефективність у деградації органічних барвників [18]. Дослідження також підтвердили високу каталітичну активність іммобілізованих оксидованадієвих комплексів у процесах окиснення спиртів до карбонільних сполук, при цьому каталітична стабільність та можливість повторного використання каталізатора зберігаються протягом кількох циклів [19].

Магнітні наночастинки. Використання каталітичних магнітних наночастинок може полегшити відділення та повторне використання каталізатора, що є загальною проблемою в багатьох гомогенних і гетерогенних каталітичних процесах. Крім того, магнітні каталізатори можна відновити після кількох послідовних каталітичних прогонів шляхом застосування зовнішнього магнітного поля, зберігаючи їхню каталітичну активність.

Каталітична активність оксидованадієвого(IV) несиметричного комплексу з основами Шифа, іммобілізованого на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ [8], у якому $\text{salenac-OH} = [9\text{-(2',4'-дигідроксифеніл)}\text{-}5,8\text{-діаза-4-метилнона-}2,4,8\text{-тріенато}]^{(-2)}$, досліджено при окисненні вуглеводнів трет-бутилгідропероксидом. Висока каталітична активність і селективність були продемонстровані цим магнітним нанокаталізатором у гідроксильованні алканів і епоксидуванні алкенів. Також цей каталізатор має високу каталітичну активність у селективному окисненні сульфідів до сульфоксидів і окиснювальному сполученні тіолів до дисульфідів за м'яких умов реакції. Крім того, похідні алкілбензену і циклоалкани можуть бути окиснені до відповідних спиртів і кетонів з хорошими виходами в цій каталітичній системі.

Каталізатор можна розділити магнітним способом і повторно використати його до 5 разів без значної втрати активності. Структура та морфологія каталізатора не змінюються після відновлення. Гетерогенний магнітний $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ нанокаталізатор був синтезований шляхом ковалентного щеплення комплексу $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, як показано на рис. 3.

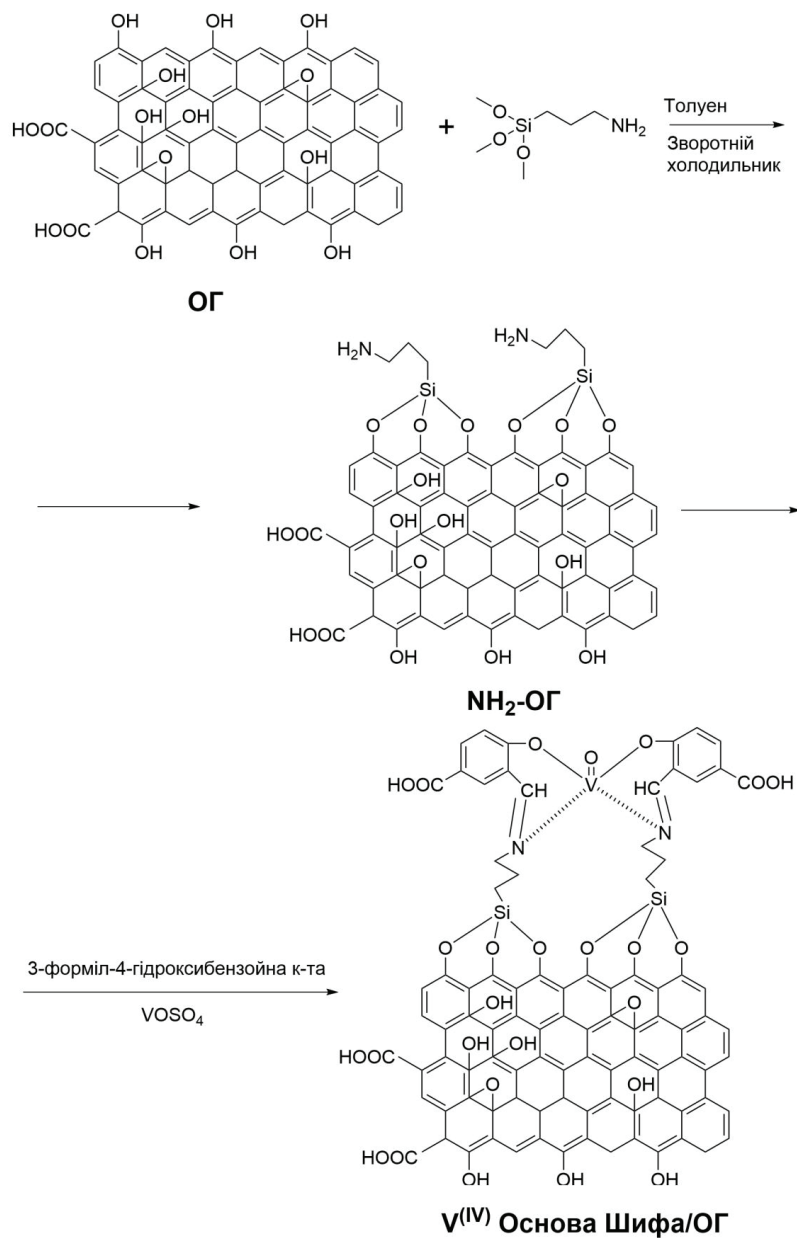


Рис. 2. Схема створення каталізатора з іммобілізованих ванадієвих комплексів з основами Шифа на оксиді графену легованого аміносиланом (адаптовано з [6]).

Fig. 2. Catalyst from immobilized vanadium complexes with Schiff bases on graphene oxide doped with aminosilane creating scheme (adapted from [6]).

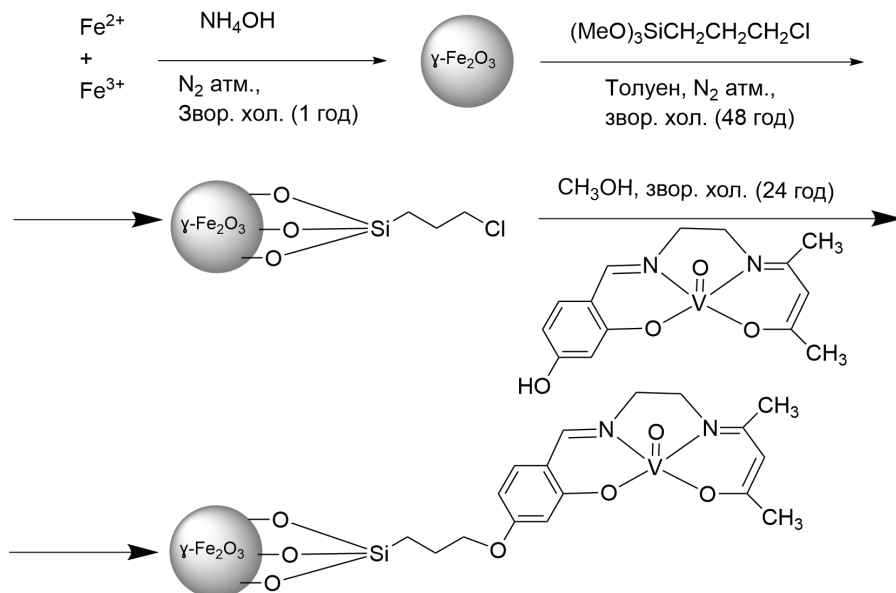


Рис. 3. Схема синтезу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ нанокаталізатора шляхом ковалентного щеплення комплексу $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (адаптовано з [8]).

Fig. 3. Synthesis scheme of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ nanocatalyst by $[\text{VO}(\text{salenac-OH})]$ complex onto $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles covalent grafting (adapted from [8]).

У роботі [20] досліджено каталітичну активність несиметричного комплексу оксидованадію(IV) з салофеном (ацетаміносалол), іммобілізованого на магнітних наночастинках CoFe_2O_4 , вкритих хлорфункціоналізованим кремнеземом, CoFe_2O_4 @ SiO_2 @ CPTMS @ $\text{VO}(\text{salophen-OH})$, в яких $\text{salophen-OH} = 4\text{-}[(\text{E})\text{-}\{(2\text{-}[(\text{E})\text{-}2\text{-гідроксибензиліден)аміно}]\text{феніл}\}\text{іміно}]\text{метил}]\text{бензен-1,3-діол}$, досліджено в окисненні спиртів та вуглеводнів за допомогою 30% H_2O_2 . Каталізатор продемонстрував значну каталітичну ефективність в епоксидуванні алкенів та гідроксилюванні алканів з використанням трет-бутилгідропероксиду (ТВНР), і відповідні продукти були отримані з добрими та відмінними виходами в ацетонітрилі при кімнатній температурі. Магнітний нанокаталізатор можна легко відокремити від реакційної суміші за допомогою зовнішнього магніту і повторно використовувати до п'яти разів без значної втрати активності, структура каталізатора залишається незмінною після відновлення.

В роботі [21] автори зробили висновок, що магнітні наночастинки CoFe_2O_4 @ SiO_2 @ CPTMS @ $\text{VO}(\text{salophen-OH})$ покриті функціоналізованим кремнеземом є надзвичайно ефективним нанокаталізатором, який полегшує хеміоселективне окиснення сульфідів до сульфоксидів за допомогою 30% H_2O_2 , а також забезпечує

окисне сполучення тіолів до дисульфідів за допомогою гідропериту (сечовина/ H_2O_2).

Авторами [22] повідомлялося про декілька типів функціоналізованих наночастинок Fe_3O_4 і дослідження з іммобілізації органокаталізаторів і металів на наночастинках Fe_3O_4 , покритих кремнеземом.

У огляді [23] порівнюється використання гетерогенізованих комплексів перехідних металів з різними лігандами, що містять імінні зв'язки, у перерахованих каталітичних процесах: епоксидування алкенів, окиснення сульфідів, окиснення спиртів, окиснення ароматичних алкілів, реакції перехресного сполучення Сузукі-Міяури, Мізорокі-Хека та Соногасіри-Хагіхари, реакції сполучення С-О, багатокомпонентні реакції, триметилсиліювання спиртів і фенолів, алкоголіз епоксидів, відновлення нітробензенів, N-арилування нітрогенових гетероциклів арилгалогенідами та N-алкілування амінів. Основними перевагами такої каталітичної методології є легкість відокремлення каталізатора через зовнішній магніт, проста переробка каталізатора без значних втрат продуктивності, покращена ефективність завдяки нанорозмірній архітектурі активних центрів і кращий стеричний контроль проміжного продукту реакції.

У роботі [24] досліджували епоксидування алкенів з використанням ванадилацетонату, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, іммобілізованого на наночастинках магнетиту Fe_3O_4 , покритих кремнеземом, попередньо функціоналізованих 3-APTES і прореагувавших з 5-бромсаліцилальдегідом з утворенням фрагмента основи Шифа (рис. 4).

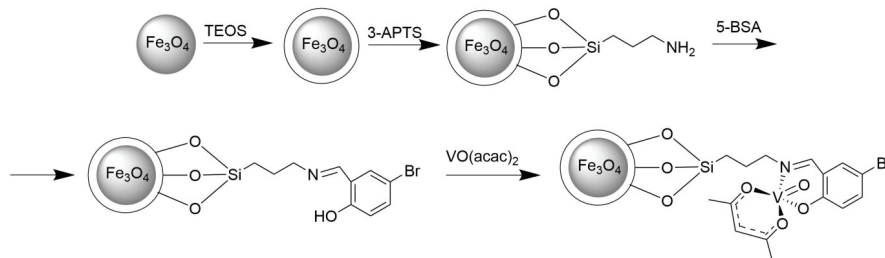


Рис. 4. Схема синтезу іммобілізованого на функціоналізованих наночастинках Fe_3O_4 ванадієвого комплексу з основами Шифа (адаптовано з [24]).

Fig. 4. The vanadium complex with Schiff bases immobilized on functionalized Fe_3O_4 nanoparticles synthesis scheme (adapted from [24]).

Полімерні носії. Серед полімерних носіїв найчастіше застосовується зшитий полістирен. Функціоналізований полістирен є ефективним носієм для органічних лігандів та металокомплексів завдяки реакційним $-\text{CH}_2\text{Cl}$ групам, що утворюють стабільні полімер-закріплені системи з доступними координаційними центрами. Ліганди взаємодіють з полімером у м'яких основних умовах у присутності триетиламіну, що нейтралізує утворений HCl . При цьому можливе закріплення молекул із карбоксильними, фенольними та аміногрупами (рис. 5) [25].

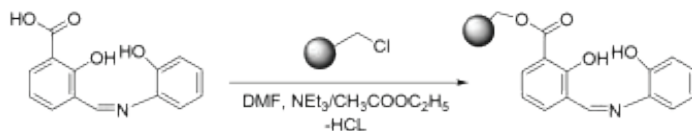


Рис. 5. Схема реакції лігандів з полімером у присутності триетиламіну (адаптовано з [25]).

Fig. 5. Ligands with a polymer in triethylamine presence reactions scheme (adapted from [25]).

М. Мауга [25] використовував хлорметильований полістирен, зшитий 5% дивінілбензену, як носій для синтезу ванадієвих каталізаторів, які застосовуються для окиснення та окисного бромовання органічних сполук.

Полімерно-закріплені ванадієві комплекси демонструють високу каталітичну активність в окисненні стирену, етилбензену та фенолу, а також у реакціях гідромінування стирену та вінілпіридину, зберігаючи стабільність і стійкість до вимивання, що робить їх перспективними для промислового застосування [25,34,48].

Цеоліти. Імобілізація металокомплексів у нанопоруватих цеолітах, зокрема цеоліті-NaY, є ефективним методом створення стабільних каталітичних систем. Цеоліти – це кристалічні алюмосилікати з упорядкованою каркасною структурою, що містять регулярні порожнини та канали, придатні для інкапсуляції каталізаторів [5], як показано на рис. 6.

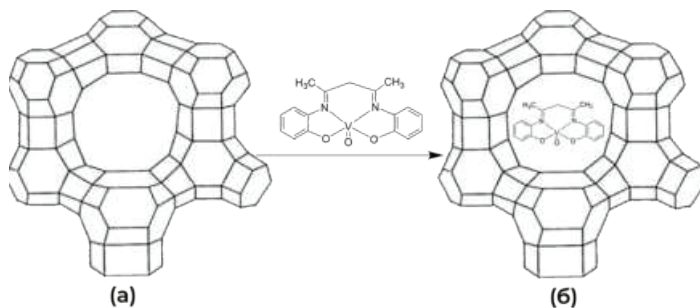


Рис. 6. Структура цеоліта-Y (а) і комплексу металу інкапсульованого в цеоліті-Y (б) (адаптовано з [5]).

Fig. 6. Structure of zeolite-Y (a) and metal complex encapsulated in zeolite-Y (b) (adapted from [5]).

Окисно-відновні властивості ванадієвих комплексів дозволяють їх перетворення в цеолітній матриці на оксидованадієві або діоксидованадієві форми, що використовується для окиснення органічних субстратів. Наприклад, комплекси $V^{IV}O$, інкапсульовані в цеоліт-NaY, ефективно каталізують гідроксилювання фенолу до катехолу та гідрохінону в ацетонітрилі з H_2O_2 [26].

Глиняні матриці, такі як монтморилоніт натрію, також можуть слугувати носіями для ванадієвих комплексів. У [36] продемонстровано іммобілізацію ванадієвого комплексу з основами Шифа на монтморилоніті, що забезпечило його стабільність та хемоселективність у реакціях епоксидування алкенів. Каталізатор ефективно окиснював циклогексен, стирен, інден та інші субстрати з використанням ТВНР, досягаючи 98% конверсії для циклогексену при 100% селективності. Його активність залишалася стабільною після чотирьох циклів повторного використання.

Біополімерні носії – наночастинки модифікованого крохмалю та хітозан. Крохмаль – це дешевий, біологічно розкладаний біополімер, який може бути використаний як носій для каталізаторів завдяки можливості хімічної модифікації його поверхні. У [27] було розроблено метод функціоналізації нанокристалів крохмалю за допомогою технології *thiol-yne click*, що дозволило іммобілізувати оксидованадієві комплекси з основами Шифа. Висока концентрація активних центрів на поверхні носія значно підвищила ефективність каталізатора в реакціях окиснення спиртів трет-бутилгідропероксидом до карбонільних сполук.

Хітозан – це амінополісахарид, отриманий дезацетилюванням хітину, що робить його доступним та екологічно безпечним біополімером. Завдяки позитивно зарядженим аміногрупам, хітозан має високу біосумісність, здатність до хелатування та добру розчинність у слабкокислих середовищах [28].

Saikia та співавт. [29] розробили метод іммобілізації пероксидованадієвих комплексів на хітозані, отримавши каталізатор $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_2)$ -хітозан (ChpV). Процес включав взаємодію ванадію(V) з хітозаном у контрольованих умовах pH, що забезпечило утворення нерозчинного у воді стабільного матеріалу.

Отриманий каталізатор ефективно окиснював тіоетери перексоговоднем у водному середовищі до сульфоксидів із високим виходом. Він сумісний із різними органічними розчинниками, зберігає стабільність упродовж п'яти каталітичних циклів і може бути легко масштабований без використання галогенів, кокаталізаторів або кислот.

4. Використання іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа в якості каталізаторів

Комплекси оксидованадію(IV) широко використовуються як каталізатори в окисненні різноманітних органічних сполук [3, 30, 48].

Легке та зворотнє взаємне перетворення між ступенями окиснення ванадію +4 та +5, легке утворення пероксидованадатів, здатність комплексів або оксидів ванадію діяти як кислоти Льюїса та основні центри або піддаватися радикальним перетворенням під час каталітичних реакцій, роблять ванадій одним із найкращих металів для каталітичного окиснення та реакцій перенесення кисню, і природа надармерно вибрала ванадій для активного центру, наприклад, фермента галопероксидази або переносником кисню в блакитній крові асцидів.

Комплекси оксидованадію(IV) з основами Шифа використовуються для окиснення різних органічних сполук і як гомогенні каталізатори [30], що проявляють високу каталітичну активність і дають високий вихід кінцевого продукту реакції.

Імобілізовані комплекси оксидованадію(IV) з основами Шифа використовуються як гетерогенні каталізatori і мають ряд незаперечних переваг.

Окиснення сульфідів і тіолів. Окиснення сульфідів до сульфоксидів і сульфонів, а тіолів до дисульфідів є важливими реакціями, що знаходять широке застосування у фармацевтиці, органічному синтезі та нафтохімічній промисловості. Імобілізовані комплекси ванадію з основами Шифа показали високу ефективність у цих процесах, дозволяючи отримувати продукти з високим виходом і селективністю.

Tamoradi та ін. [4] описали комплекс оксидованадію, імобілізований на мезопоруватому кремнеземі SBA-15, як ефективний каталізатор для окиснення сульфідів до сульфоксидів. Реакції проводили у присутності 30% водного H_2O_2 як окисника. Каталізатор демонстрував високу стабільність і збереження активності після п'яти циклів використання.

Veisi та співавтори [31] розробили магнітний нанокаталізатор $\text{VO}(\text{BINE})@\text{Fe}_3\text{O}_4$, що дозволяє легко відокремити каталізатор магнітним шляхом. Каталізатор забезпечував швидке окиснення диметилсульфіду (DMS) до диметилсульфоксиду (DMSO) з 99% селективністю, навіть за кімнатної температури. Використання H_2O_2 як зеленого окисника дозволило досягти високої ефективності без утворення побічних продуктів.

Nikoograzm та ін. [15] застосували комплекс ванадію на MCM-41 для окиснювального сполучення тіолів у дисульфіди. Суміш тіолу, H_2O_2 і каталізатора перемішували при кімнатній температурі в ацетонітрилі, а продукт екстрагували етилацетатом. Процедура забезпечувала високі виходи та хемоселективність вже за 15–20 хвилин.

У роботі [32] досліджено окиснення тіолів із використанням комплексу $[\text{VO}(\text{salenac}-\text{OH})]$, імобілізованого на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Процес окиснення тіолів до дисульфідів проходив у присутності гідропериту (сечовина/ H_2O_2) при кімнатній температурі. Відновлення каталізатора здійснювали магнітним шляхом, і він зберігав стабільну активність протягом п'яти циклів.

Guangqiang та ін. [7] показали, що ванадієвий комплекс, імобілізований на оксиді графену, каталізує окиснення диметилсульфіду до DMSO з досягненням 99% селективності. Унікальні властивості графенового носія забезпечували стабілізацію активних форм кисню на поверхні каталізатора, що значно підвищувало ефективність реакції.

Maurya та ін. [25] вивчали окиснення сульфурорганічних сполук у модельному дизельному паливі із застосуванням полімерно закріплених ванадієвих комплексів $\text{PS}-[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{fsal}-\text{dmen})]$. Реакція проводилась за оптимізованих умов із використанням 30% H_2O_2 як окисника. Було досягнуто понад 98% конверсії сульфурорганічних сполук протягом 1,5 години при 60 °C.

Окиснення спиртів. Окиснення спиртів за допомогою оксидованадієвих (IV) і (V) комплексів з основами Шифа є ефективним методом для отримання альдегідів і кетонів, які мають важливе значення у синтетичній хімії. Імобілізовані комплекси демонструють чудову каталітичну активність, високу селективність і зручність у повторному використанні, що робить їх перспективними для практичного застосування.

Mungse та ін. [19] досліджували іммобілізовані на оксиді графену ванадієві комплекси з основами Шифа, порівнюючи їх із гомогенними аналогами. Виявлено, що гетерогенні катализатори демонструють таку ж високу ефективність, як і гомогенні комплекси, але мають додаткові переваги у вигляді легкого відновлення та можливості багаторазового використання. Пов'язана з графеном оксидованадієва основа Шифа була успішно повторно використана протягом кількох циклів без значної втрати каталітичної активності.

Verma та ін. [40] досліджували селективне окиснення спиртів з використанням оксидованадієвих(IV) комплексів, іммобілізованих на гібридних мезопоруватих кремнеземах, що містять діімінові фрагменти у стінках пор. Цей катализатор був високоактивним і селективним для окиснення первинних і вторинних спиртів до відповідних карбонільних сполук у м'яких умовах з трет-бутилгідропероксидом як окисником. Після реакції катализатор можна було легко відновити фільтруванням і повторно використовувати без втрати ефективності. Відсутність вимивання підтверджувала справжню гетерогенну природу катализатора.

Hartung та ін. [41] досліджували ванадій(V)-катализований окиснення біс(гомоалілових) спиртів із синтезом циклічних етерів – стереоселективного синтезу функціоналізованих тетрагідрофуранів. Комплекси ванадію(V) були отримані з тридентатними основами Шифа та застосовувалися в умовах, оптимізованих для синтезу циклічних етерів.

Ardakani та ін. [20] вивчали каталітичну активність оксидованадієвого(IV) комплексу з салофеном (ацетаміносалол), іммобілізованого на магнітних наночастинках CoFe_2O_4 . Катализатор демонстрував високу активність і селективність для окиснення первинних і вторинних спиртів до альдегідів і кетонів у присутності 30% H_2O_2 як окисника в поліетиленгліколі при 80 °C.

Verma та ін. [27] також розробили катализатор, іммобілізуючи оксидованадієві комплекси з основами Шифа на нанокристалах крохмалю за технологією "thiol-ene click". Цей катализатор був високоефективним і придатним для повторного використання. Під час реакції не спостерігалось вимивання металу чи ліганду, що підтверджувало стабільність і надійність системи.

Окиснення і гідроксилювання фенолів. Окиснення фенолів є важливим процесом у синтезі хінонів, які використовуються як прекурсори для виробництва барвників, лікарських засобів і полімерів. Завдяки орто- та пара-направляючій дії гідроксильної групи каталітичне окиснення фенолу здебільшого приводить до утворення катехолу (о-дигідроксибензен) і гідрохінону (п-дигідроксибензен). Подальше окиснення може призводити до формування п-бензохінону.

Комплекси ванадію, іммобілізовані на різних носіях, широко використовуються для цього типу реакцій. Maurya та ін. [26] досліджували гідроксилювання фенолу в рідкій фазі з використанням H_2O_2 як окисника і комплексів діоксидованадію(V), інкапсульованих у цеоліт- NaY . За оптимізованих умов було досягнуто 26% конверсії фенолу з селективністю до катехолу понад 85%. Утворення п-бензохінону не виявлено.

Серед комплексів оксидованадію найвищу активність показав $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{EtOsalnaph})]\text{-Y}$, забезпечивши 76,6% конверсії фенолу з 94% селективністю до катехолу [33]. Дослідження показали, що реакції окиснення фенолів у присут-

ності комплексів ванадію з основами Шифа демонструють кінетику типу Міхаєліса-Ментена, а електронодонорні замісники як на субстраті, так і на ліганді прискорюють реакцію.

Maurya та ін. [34] також дослідили окиснення ізоевгенолу з утворенням ваніліну, ванілінової кислоти та дегідроізоєвгенолу. Максимальна конверсія досягала 91%, однак вихід ваніліну залишався низьким (10%).

Імобілізовані комплекси на біополімерному носії – хітозані – також показали високу ефективність в окисненні фенолів. Комплекс $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_2)$ -хітозан (ChpV) демонстрував конверсію понад 85% і стабільність протягом п'яти циклів реакції [29]. Каталізатор був сумісний з різними розчинниками і придатний для багаторазового використання без втрати активності.

Saikia та ін. [35] дослідили вплив pH і розчинника на конверсію фенолу. У буферному розчині з pH 10 конверсія зросла до 37%, тоді як в ацетонітрилі вона досягала 43%.

Гідроамінування та окисне амінування є важливими реакціями для синтезу нітрогеновмісних сполук, таких як аміни та аміді, які широко використовуються у фармацевтичній, хімічній та полімерній промисловості. Імобілізовані комплекси ванадію(IV) з основами Шифа демонструють високу ефективність у цих реакціях завдяки своїм каталітичним властивостям, стабільності та можливості повторного використання.

Maurya та співавт. [25] дослідили каталітичну активність комплексів $\text{PS}-[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{fsal}-\text{aery})(\text{acac})]$ і $\text{PS}-[\text{V}^{\text{VO}}_2(\text{fsal}-\text{aery})]$ у реакціях гідроамінування стирену та вінілпіридину амінами (аніліном і діетиламіном). Реакції проходять регіоселективно з утворенням продуктів за правилами Марковникова і анти-Марковникова, причому антимарковниковські продукти переважають через стеричні ефекти амінів.

Серед досліджених каталізаторів комплекси діоксидованадію(V) виявилися більш активними, ніж оксидованадієві(IV) аналоги. Окрім гідроамінування, комплекси ванадію каталізують окисне амінування стирену в присутності кисню та триетиламіну. Наприклад, $\text{PS}-[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{sal}-\text{cys})(\text{DMF})]$ каталізує окисне амінування стирену діетиламіном, імідазолом і бензімідазолом з високою селективністю до антимарковниковського продукту (71–81%).

Окиснення і функціоналізація алкенів. Каталітичне епоксидування алкенів є важливим процесом у синтетичній хімії, оскільки отримані епоксиди слугують ключовими вихідними матеріалами для виробництва фармацевтичних препаратів, полімерів, пестицидів та інших хімічних продуктів. Окиснення алкенів також дозволяє отримувати кетони, альдегіди та інші цінні продукти. Застосування іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа значно підвищує ефективність процесів епоксидування та окиснення алкенів.

Hassan та ін. [6] використовували ванадієвий комплекс з основами Шифа, іммобілізований на оксиді графену, для епоксидування циклогексену, циклооктену, 1-октену, аллілброміду, стирену та інших субстратів. Виявлено, що оптимальні умови реакції (pH, температура, кількість каталізатора) дозволяють досягати виходу епоксиду до 94% і селективності до 99%. Каталізатор зберігає свою актив-

ність навіть після шести циклів повторного використання, що свідчить про його високу стабільність.

Rayati та Ashouri [30] показали, що комплекси оксидованадію(IV) з тетрадентатними N_2O_2 -лігандами є ефективними гомогенними каталізаторами для епоксидування алкенів, таких як циклобутен і стирен. Використання трет-бутилгідропероксиду (ТВНР) як окисника дозволяє отримати епоксиди з високим виходом (до 98%). Основним механізмом епоксидування є взаємодія активної кисневої форми ванадію ($V=O$) з подвійним зв'язком алкену, що призводить до утворення епоксиду. Електронодонорні замісники на ліганді посилюють каталітичну активність комплексу.

Bezaatpour [36] синтезували ванадієвий комплекс з основами Шифа, іммобілізований на монтморилонітовій глині, і показали його чудову каталітичну активність у реакціях епоксидування з використанням ТВНР. Цей гетерогенний каталізатор забезпечував 98% конверсію циклогексену при 100% селективності по епоксиду.

Bagherzadeh та ін. [24] дослідили вплив різних окисників, розчинників і температури на ефективність епоксидування. Було встановлено, що ТВНР у поєднанні з 1,2-дихлоретаном як розчинником забезпечує найвищу конверсію. Циклооктен і транс-2-октен продемонстрували найкращі результати щодо конверсії та селективності.

Samani та ін. [8] показали, що комплекс $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac-ON})]$, нанесений на магнітні наночастинки, може каталізувати окиснення алкенів до відповідних кетонів і спиртів. Висока каталітична активність і можливість магнітного відділення каталізатора роблять цю систему надзвичайно перспективною для промислового застосування.

Окиснювальне галогенування є важливою реакцією в органічному синтезі, оскільки дозволяє вводити атоми галогенів у різні органічні молекули. Цей процес широко використовується у виробництві фармацевтичних препаратів, полімерів та агрохімікатів. Іммобілізовані ванадієві комплекси з основами Шифа демонструють високу ефективність у цих реакціях, що робить їх перспективними для широкого застосування.

Механізм окиснювального галогенування базується на активації комплексу ванадію, який ініціює окиснення галогеніду (наприклад, Br^- або Cl^-) до його активної форми. Ця активна форма взаємодіє з органічними сполуками, утворюючи галогеновані продукти. В роботі Мауга та ін. [37] було показано, що ванадат-залежні бромпероксидази імітують ці реакції за участі H_2O_2 та галогенідів. Іммобілізовані ванадієві комплекси, такі як $\text{PS-K}[\text{VO}_2(\text{sal-inh})(\text{im})]$ та $\text{PS-K}[\text{VO}_2(\text{sal-bhz})(\text{im})]$, продемонстрували високу активність у реакціях окисного бромовання саліцилового альдегіду з використанням 30% H_2O_2 у присутності KBr .

Мауга та ін. [34] також описали окисне бромовання 1,3,5-триметоксибензену, яке каталізувалося комплексом $[\text{VO}(\text{OMe})(\text{MeOH})(\text{sal-oap})]$. Це дослідження підтвердило можливість отримання бромованих продуктів із високою ефективністю.

Іммобілізовані каталізатори на полімерних носіях, таких як $\text{PS-H}_2\text{fsal-ohyba}$, показали покращену стабільність і зручність у використанні. Наприклад, $\text{PS}[\text{VO}(\text{fsal-ohyba})\cdot\text{DMF}]$ і $\text{PS-K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{fsal-ohyba})]$ дозволяли отримувати 5-бром-

саліциловий альдегід із селективністю близько 80% у присутності H_2O_2 та KBr . Полімерні носії діяли як своєрідна білкова мантія, захищаючи активний центр від руйнування та покращуючи його каталітичну активність.

Асиметричний синтез є важливою складовою сучасної хімії, оскільки дозволяє отримувати хіральні молекули, які є основою для багатьох біологічно активних речовин, таких як лікарські препарати, агрохімікати та інші цінні продукти. Ванадієві комплекси з основами Шифа здатні утворювати хіральні оксидо комплекси [38], що забезпечують стереоселективне перенесення атомів або груп на субстрат. Це дозволяє отримувати продукти з високою енантіоселективністю в реакціях, таких як епоксидування алкенів, гідроамінування, а також окиснення спиртів і альдегідів до відповідних кетонів або кислот.

Асиметричний синтез є критично важливим у фармацевтичній промисловості, де хіральні молекули мають велике значення через їхню біологічну активність.

Окиснення 5-гідроксиметилфурфуралю та фурфуралю до малеїнового ангідриду набуває особливого значення в контексті перетворення біомаси на цінні хімічні продукти. Зі зменшенням викопних ресурсів, хіміки активно досліджують альтернативні способи синтезу ключових сполук із відновлюваних джерел. 5-Гідроксиметилфурфураль, що походить із С6 -вуглеводів, є перспективною сировиною для виробництва тонкої хімії, фармацевтичних препаратів і полімерів. Його окиснення може генерувати кілька важливих продуктів, таких як 2,5-диформілфуран, 5-гідроксиметил-2-фуранкарбонова кислота та 2,5-фурандикарбонова кислота. З іншого боку, фурфураль, отриманий із сільськогосподарських відходів, таких як кукурудзяні качани та тирса, є промислово доступним аналогом гідроксиметилфурфуралю, що робить його привабливим для синтезу малеїнового ангідриду.

Малеїновий ангідрид широко використовується у виробництві поліетерних смол, агрохімікатів і харчових добавок. Традиційно він виробляється шляхом окиснення *n*-бутану або бензену, але перехід до біоосновних джерел вимагає розробки нових каталітичних систем.

Guangqiang та ін. [7] показали, що ванадієві комплекси з основами Шифа, іммобілізовані на оксиді графену, є ефективними каталізаторами для аеробного окиснення як 5-гідроксиметилфурфуралю, так і фурфуралю. За оптимальних умов реакції вихід малеїнового ангідриду досягав 95,3% для гідроксиметилфурфуралю та 62,4% для фурфуралю. У роботі [39] описано процес окиснення 5-гідроксиметилфурфуралю до малеїнової кислоти на композиті ванадію, нанесеному на оксид графену. Найефективнішим розчинником для цього перетворення виявився γ -валеролактон, який забезпечував максимальний вихід малеїнової кислоти. У дослідженнях виявили, що протони (H^+) в структурі оксиду графену каталізують ключові етапи окиснення.

Порівняно з гомогенними каталізаторами або традиційними системами, ванадієві комплекси з основами Шифа на оксиді графену демонструють кращу каталітичну ефективність і стабільність.

Ці результати підтверджують перспективність використання іммобілізованих ванадієвих комплексів для окиснення біоосновних сполук у малеїновий ангідрид, що сприятиме сталому розвитку хімічних процесів.

Гідроксилювання алканів. Каталітична активність несиметричних ванадієвих(IV) комплексів з основами Шифа на магнітних наночастинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@[\text{VO}(\text{salenac}-\text{OH})]$ досліджено при окисненні вуглеводнів ТВНР (70% водний розчин) в якості окисника [8]. Висока каталітична активність і селективність були продемонстровані цим магнітним нанокаталізатором у гідроксилюванні алканів і епоксидуванні алкенів, і відповідні продукти були отримані з добрими або чудовими виходами в ацетонітрилі при 50 °С.

5. Електрохімічні застосування іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа

Електрохімічні дослідження демонструють перспективність іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа для використання в електроаналітичних методах і створення сенсорів нового покоління. У роботі [18] показано, що ванадієвий комплекс, іммобілізований на відновленому оксиді графену у складі скловугільного електрода, забезпечує високу щільність струму завдяки чудовим електрохімічним властивостям.

Загальний огляд електроаналітичних застосувань комплексів метал-сален наведено в огляді [42]. Комплекси на основі N, N'-етилєнбіс(саліциліденеімінато) з різними перехідними металами, включаючи ванадій, широко застосовуються для розробки нових електрохімічних сенсорів і імітації ферментативної активності. Модифіковані електроди метал-сален використовуються для створення сенсорів, їх конструкція та методи виготовлення активно розвиваються, а можливі сфери застосування охоплюють широкий спектр електроаналітичних методів.

Електрохімічно модифіковані електроди на основі багат шарових вуглецевих нанотрубок (MWCNT) показали високі експлуатаційні характеристики. У роботі [43] ванадієвий комплекс з основами Шифа осаджувався на скловугільний електрод, модифікований MWCNT, і використовувався як посередник переносу електронів. Такий електрод демонструє стабільність, зворотність і високу константу швидкості переносу електронів, що дозволяє застосовувати його для електрохімічного каталізу, зокрема для відновлення оксидоаніонів, таких як BrO_3^- , IO_4^- , IO_3^- та NO_2^- . Модифіковані електроди також можуть слугувати амперометричними детекторами для моніторингу оксидоаніонів у системах хроматографії або проточної інжекції.

Іммобілізовані комплекси ванадію з основами Шифа мають значний потенціал для електрохімічних застосувань, зокрема для розробки чутливих і селективних сенсорів, що дозволяє розширити межі електроаналітичних методів.

6. Медичні та біологічні застосування іммобілізованих комплексів ванадію з основами Шифа

Іммобілізовані на наночастинках комплекси ванадію з основами Шифа мають великий потенціал у біомедицині завдяки своїм потенційним антибактеріальним, протираковим та антидіабетичним властивостям, які відомі для їхніх розчинних аналогів [44–46]. Вони можуть використовуватися як терапевтичні агенти або матеріали для створення біосумісних систем доставки ліків. Іммобілізація комплексів на біосумісних носіях значно покращує їхню стабільність і пролонговану дію, що робить їх перспективними для фармацевтичної галузі. До того ж завдяки ефек-

ту підвищеної проникності і утримуванню (ППУ – EPR – enhanced permeability and retention) [53], притаманному наночастинкам, вони здатні накопичуватись в місцях патологій, чим значно сприяти лікуванню за рахунок цільової доставки активної речовини.

ВИСНОВКИ

1. Імобілізовані комплекси ванадію(IV) з основами Шифа є ефективними гетерогенними каталізаторами, що відповідають сучасним концепціям зеленої хімії. Вони демонструють високу каталітичну активність, стабільність, вибірковість і можливість багаторазового використання.

2. Різні форми дисперсних силікоксидів є одними із найперспективніших носіїв завдяки їхній здатності до ковалентного закріплення комплексів ванадію, термічній стабільності та можливості використання в різних середовищах. Зокрема, макро-, мезопоруваті кремнеземи, забезпечують велику площу поверхні та добре впорядковану структуру пор, що дозволяє їхнє успішне використання в проточних каталітичних процесах.

3. Однак в літературних джерелах відсутня надійна інформація про точний склад і будову іммобілізованих координаційних сполук. Дослідження їхньої будови, яка визначає поведінку і властивості комплексів, зокрема за допомогою методів квантової хімії, є важливим напрямком, допоки немає інструментів для однозначного встановлення структури сполук на поверхні.

Подяки: дане дослідження було частково підтримане грантом Фонду Саймонсів (Simons Foundation SFI-PD-Ukraine-00014577, О.Г.)

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Taft J. VO(dtpa) Complexes Immobilized on Mesoporous Silica: Structural Characterization and Mechanistic Investigation of Sulfide and Alkene Oxidation Reactions. // Thesis of PhD degree dissertation. Vermont.– 2019. – P. 24. <https://core.ac.uk/download/pdf/215154127.pdf>
2. Al Zoubi W., Ko Y. G. Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I. // Appl. Organomet. Chem.– 2016. <https://doi.org/10.1002/aoc.3574>
3. Da Silva J. A. L., Da Silva J. F., Pombeiro A. Oxovanadium complexes in catalytic oxidations. // Coord. Chem. Rev.
4. Tamoradi T., Ghadermazi M., Ghorbani-Choghamarani A., Molaei S. Synthesis and characterization of oxovanadium complex anchored onto SBA-15 as a green, novel and reusable nanocatalyst for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. // Res. Chem. Intermed.
5. Maurya M. R., Kumar A., Pessoa C. Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes. // Coord. Chem. Rev.– 2011.
6. Hassan H., Betiha M. A., El-Sharkawy E. A., Elshaarawy R., El-Assy N. B., Essawy A. A., Tolba M. A., Rabie A. M. Highly selective epoxidation of olefins using vanadium (IV) schiff base- amine-tagged graphene oxide composite. // Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.
7. Guangqiang Lv., Chunyan Ch., Boqiong Lu, Jinlong Li, Yongxing Y., Chengmeng Ch., Tainsheng D., Yulei Zh., Xianglin H. Vanadium-oxo immobilized onto Schiff base modified graphene oxide for efficient catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and furfural into maleic anhydride. // RSC Adv.
8. Samani M., Ardakani M. H., Sabet M. Efficient and selective oxidation of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by oxidovanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex supported on γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles. // Res. Chem. Intermed.– 2022. – Vol. 48. – P. 1481–1494. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04656-2>
9. Maurya M., Sikarwar S., Kumar M. Oxovanadium(IV) complex of β -alanine derived ligand immobilised on polystyrene for the oxidation of various organic substrates. // Catal. Commun.– 2007. – Vol. 8, N12. – P. 2017–2024. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.03.031>

10. Di Giuseppe A., Di Nicola C., Pettinari R., Ferino I., Meloni D., Passacantandod M., Crucianelli M. Selective catalytic oxidation of olefins by novel oxovanadium(IV) complexes having different donor ligands covalently anchored on SBA-15: a comparative study. // *Catal. Sci. Technol.*– 2013. – N8. – P. 1972–1984. <https://doi.org/10.1039/C3CY00126A>
11. Freire C., Pereira C., Jarrais B., Fernandes D., Peixoto A., Cordeiro N., Teixeira F. Supported Vanadium Catalysts: Heterogeneous Molecular Complexes, Electrocatalysis and Biomass Transformation. // *Vanadium Catal.*– 2020. – Chapt. 11. – P. 241–284. <https://doi.org/10.1039/9781839160882-00241>
12. Kumari S., Kumar S., Karan R., Bhatia R., Kumar A., Rawal R.K., Gupta P.K. Synthetic and catalytic perspectives of polystyrene supported metal catalyst. // *J. Iranian Chem. Soc.*– 2024. – Vol. 21. – P. 951–1010. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-02970-7>
13. Poik H.B., Белякова Л.О., Трофимчук І.М., Дзязко М.О. Синтез та сорбційні властивості функціоналізованих МСМ-41 кремнеземів. // *Хімія, фізика та технологія поверхні.*– 2017. – Т. 8, № 3. – С. 250–270. <https://doi.org/10.15407/hftp08.03.250>
14. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. Two Schiff-base complexes of cadmium and manganese on modified MCM-41 as practical, recyclable and selective nanocatalysts for the synthesis of sulfoxides. // *J. Porous Mater.*– 2023. – Vol. 30. – P. 1395–1402. <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01427-1>
15. Nikoorazm M., Jabbari A. Synthesis and characterization of M-5NSA-MCM-41, (M = Cr, Fe) as reusable catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides and oxidative coupling of thiols into disulfides in the presence of H₂O₂. // *J. Porous Mater.*– 2017. – Vol. 24. – P. 477–486. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0283-z>
16. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. A V(O)-Schiff-base complex on MCM-41 as an efficient, reusable, and chemoselective nanocatalyst for the oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides. // *Res. Chem. Intermed.*– 2023. – Vol. 49. – P. 1485–1505. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-04977-w>
17. Nikoorazm M., Khanmoradi M. Synthesis and characterization of VO-vanillin complex immobilized on MCM-41 and its facile catalytic application in the sulfoxidation reaction, and synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4 (1H)-ones and disulfides in green media. // *J. Chin. Chem. Soc.*– 2020. – Vol. 67, N8. – P. 1477–1489. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900531>
18. Jose J., Balakrishnan S.P. Synthesis, structural characterization, electrochemical and photocatalytic properties of vanadium complex anchored on reduced graphene oxide. // *Inorg. Nano-Metal Chem.*– 2022. – Vol. 52, N6. – P. 881–889. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1956955>
19. Harshal P.M., Verma S., Kumar N., Sain B., Khatri O.P. Grafting of oxo-vanadium Schiff base on graphenenanosheets and its catalytic activity for the oxidation of alcohols. // *Eur. J. Mater. Chem.*– 2012. – N12. – P. 5427–5433. <https://doi.org/10.1039/C2JM15644J>
20. Ardakani M.H., Naeimi A., Mohammadabadi Z. Efficient and selective oxidation of alcohols and hydrocarbons catalyzed by oxovanadium(IV) unsymmetrical salophen complex supported on silica-coated CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles. // *J. Iranian Chem. Soc.*– 2024. – Vol. 21. – P. 3013–3034. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03128-1>
21. Aliavazi M., Ardakani M.H., Naeimi A. Oxovanadium(IV) unsymmetrical salophen complex supported on modified silica-coated CoFe₂O₄ nanoparticles: A magnetically recoverable nanocatalyst for efficient and selective oxidation of sulfides and thiols. // *Inorg. Chem. Com.*– 2024. – Vol. 160. – P. 111895. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111895>
22. Allahresani A., Nasser M.A. Highly efficient epoxidation of alkenes with m-chloroperbenzoic acid catalyzed by nanomagnetic Co(III)@Fe₃O₄/SiO₂ salen complex. // *J. Chem. Sci.*– 2017. – Vol. 129. – P. 343–352. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1229-y>
23. Rakhtshah D. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and catalytic application of transition-metal Schiff-base complexes immobilized on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. // *Coord. Chem. Rev.*– 2022. – Vol. 467. – P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214614>
24. Bagherzadeh M., Bahjati M., Mortazavi-Manesh A. Synthesis, characterization and catalytic activity of supported vanadium Schiff base complex as a magnetically recoverable nanocatalyst in epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides. // *J. Organomet. Chem.*– 2019. – Vol. 897. – P. 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.06.036>
25. Maurya M. Vanadium Complexes Based Polymer Supported Catalysts: A Brief Account of Research from Our Group. // *Top Catal.*– 2018. – Vol. 61. – P. 1500–1513. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1006-2>
26. Maurya M.R., Saklani H., Agarwal Sh. Oxidative bromination of salicylaldehyde by potassium bromide/H₂O₂ catalysed by dioxovanadium(V) complexes encapsulated in zeolite-Y: a functional model of haloperoxidases. // *Catal. Com.*– 2004. – Vol. 5, N10. – P. 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.07.004>
27. Verma S., Le Bras J., Jain S.L., Muzart J. Thiol-yne Click on Nano-Starch: An Expedient Approach for Grafting of Oxo-Vanadium Schiff Base Catalyst and its use in the Oxidation of Alcohols. // *Appl. Catal. A.*– 2013. – Vol. 468. – P. 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.007>

28. Lee D.W., Lim Ch., Israelachvili J.N., Hwang D.S. Strong Adhesion and Cohesion of Chitosan in Aqueous Solutions. // *Langmuir*.– 2013. – Vol. 29, N46. – P. 14222–14229. <https://doi.org/10.1021/la403124u>
29. Saikia G., Ahmed K., Gogoi S.R., Sharma M., Talukdar H., Islam N. A chitosan supported peroxido vanadium (V) complex: Synthesis, characterization and application as an eco-compatible heterogeneous catalyst for selective sulfoxidation in water. // *Polyhedron*.– 2019. – Vol. 159. – P. 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.028>
30. Rayati S., Ashouri F. Pronounced catalytic activity of oxo-vanadium(IV) Schiff base complexes in the oxidation of cyclooctene and styrene by tert-butyl hydroperoxide. // *Comptes Rendus Chimie*.– 2012. – Vol. 15, N8. – P. 679–687. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.021>
31. Veisi H., Rashtiani A., Rostami A., Shirinbayan M., Hemmati S. Chemo-selective oxidation of sulfide to sulfoxides with H_2O_2 catalyzed by oxo-vanadium/Schiff-base complex immobilized on modified magnetic Fe_3O_4 nanoparticles as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst. // *Polyhedron*.– 2019. – Vol. 157. – P. 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.034>
32. Mahdian A., Ardakani M.H., Heydari-Bafrooei E., Saeednia S. Oxo-vanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex immobilized on $\gamma-Fe_2O_3$ nanoparticles: A novel and magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. // *Appl. Organomet. Chem.*– 2021. – Vol. 35, – Iss. 4. <https://doi.org/10.1002/aoc.6170>
33. Alsalm T.A., Hadi J.S., Al-Nasir E.A., Abbo H.S., Titinchi S.J.J. Hydroxylation of phenol catalyzed by oxovanadium (IV) of salen-type schiff base complexes with hydrogen peroxide. // *Catal. Lett.*– 2010. – Vol. 136. – P. 228–233. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0326-z>
34. Maurya M., Kumara R., Manikandan P. Polymer supported vanadium and molybdenum complexes as potential catalysts for the oxidation and oxidative bromination of organic substrates. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*– 2006. – N29. – P. 3561–3575. <https://doi.org/10.1039/B600822D>
35. Maurya M.R., Saklani H., Kumar A., Chand S. Dioxovanadium(V) complexes of dibasic tridentate ligands encapsulated in zeolite-Y for the liquid phase catalytic hydroxylation of phenol using H_2O_2 as oxidant. // *Catal. Lett.*– 2004. – Vol. 93. – P. 121–127. <https://doi.org/10.1023/B%3ACATL.0000016959.93948.D7>
36. Bezaatpour A. Immobilization of an oxovanadium(IV) tetradentate Schiff base complex on clay as a recyclable heterogeneous catalyst for the epoxidation of olefins. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.*– 2014. – Vol. 112. – P. 453–465. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0706-2>
37. Maurya M.R., Kumar M., Arya A. Model dioxovanadium(V) complexes through direct immobilization on polymer support, their characterization and catalytic activities. // *Catal. Commun.*– 2008. – Vol. 10. – P. 187–191. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.017>
38. Bunce S., Cross R.J., Farrugia L., Kunchandy S., Meason L.L., Muir K.W., O'Donnell M., Peacock R.D., Stirling D., Teat S.J. Chiral Schiff base complexes of copper (II), vanadium (IV) and nickel (II) as oxidation catalysts. X-ray crystal structures of $[Cu(R-salpn)(OH)_2]$ and $[Cu(\pm-busalcx)]$. // *Polyhedron*.– 1998. – Vol. 17, N23–23. – P. 4179–4187. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00226-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00226-5)
39. Lin Ch., Hou X., Cui X., Li H., Zhang H., Zhang N., Chen Ch., Wang Y., Deng T. 5-Hydroxymethylfurfural oxidation to Maleic acid by O_2 over graphene oxide supported vanadium: Solvent effects and reaction mechanism. // *Chem. Eng. J.*– 2020. – Vol. 388. – P. 124187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124187>
40. Verma S., Nandi M., Modak A., Jain S., Bhaumik A. Novel Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Supported Oxo-Vanadium Schiff Base for Selective Oxidation of Alcohols. // *Adv. Synth. Catal.*– 2011. – Vol. 353, N11–12. – P. 1897–1902. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100018>
41. Hartung J., Drees S., Greb M., Schmidt Ph., Svoboda I., Fuess H., Murso A., Stalke D. (Schiff-base)vanadium(V) Complex-Catalyzed Oxidations of Substituted Bis(homoallylic) Alcohols – Stereoselective Synthesis of Functionalized Tetrahydrofurans. // *Eur. J. Org. Chem.*– 2003. – Vol. 2003, N13. – P. 2388–2408. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200200644>
42. Fatibello-Filho O., Dockal E.R., Marcolino-Junior L.H., Teixeira M.F.S. Electrochemical Modified Electrodes Based on Metal-Salen Complexes. // *Analytical. Lett.*– 2007. – Vol. 40, N10. – P. 1825–1852. <https://doi.org/10.1080/00032710701487122>
43. Salimi A., Mamkhezri H., Mohebbi S. Electroless deposition of vanadium–Schiff base complex onto carbon nanotubes modified glassy carbon electrode: Application to the low potential detection of iodate, periodate, bromate and nitrite. // *Electrochem. Commun.*– 2006. – Vol. 8, N5. – P. 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.019>
44. Abu-Dief A.M., El-Metwaly N.M., Alzahrani S.O., Bawazeer A.M., Shaaban S., Adam M.S.S. Targeting ctDNA binding and elaborated in-vitro assessments concerning novel Schiff base complexes: Synthesis, characterization, DFT and detailed in-silico confirmation. // *J. Mol. Liq.*– 2021. – Vol. 322. – An 114977. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114977>

45. El-Saied F.A., Salem T.A., Aly S.A., Shakdofa M.M.E. Evaluation of Anti-Hyperglycemic Effect of Synthetic Schiff Base Vanadium(IV) Complexes. // *Pharmachem. J.*– 2017. – Vol. 51. – P. 833–842. <https://doi.org/10.1007/s11094-017-1702-4>
46. Szklarzewicz J., Jurowska A., Hodorowicz M., Kazek G., Mordyl B., Menaszek E., Sapa J. Characterization and antidiabetic activity of salicylhydrazone Schiff base vanadium(IV) and (V) complexes. // *Transition Met. Chem.*– 2021. – Vol. 46. – P. 201–217. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00437-1>
47. Huang Zh., Brookhart M., Goldman A.S., Kundu S., Ray A., Scott S.L., Vicente B.C. Highly Active and Recyclable Heterogeneous Iridium Pincer Catalysts for Transfer Dehydrogenation of Alkanes. // *Adv. Synth. Catal.*– 2009. – Vol. 351. – P. 188–206. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800615>
48. Maurya M., Kumar N. Chloromethylated polystyrene cross-linked with divinylbenzene and grafted with vanadium(IV) and vanadium(V) complexes having ONO donor ligand for the catalytic activity. // *J. Mol. Catal. A.*– 2014. – Vol. 383–384. – P. 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.006>
49. Ракитська Т.Л., Голуб О.А., Раскола Л.А., Бандурко О.Ю., Подмазко А.С., Зусва І.В., Педь Л.Л., Кудренко В.О. Комплекси ванадію з іммобілізованим на аеросилі саліцилальміном в реакції низькотемпературного розкладу озону. // *Укр. хім. журн.*– 2001. – Т. 67, № 10. – С. 79–82.
50. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. Mono- and bimetallic complexes of Mn(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II) with schiff bases immobilized on nanosilica as catalyst in ozone decomposition reaction. // *Chem. Chem. Technol.*– 2018. – Vol. 12, N1. – P. 1–6. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.001>
51. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Радченко Є.О., Голуб О.А. Антиозонантна активність моно- та біметальних комплексів 3d-металів із саліцилальмінопропільними групами, іммобілізованими на нанокремнеземі. // *Хімія, фізика та технологія поверхні.*– 2016. – Т. 7, № 1. – С. 65–72.
52. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. Manganese(II) Complexes with Schiff Bases Immobilized on Nanosilica as Catalysts of the Reaction of Ozone Decomposition. // *Nanoscale Res. Lett.*– 2015. – Vol. 10. – P. 472–481. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1179-6>
53. Kobayashi H., Watanabe R., Choyke P.L. Improving Conventional Enhanced Permeability and Retention (EPR) Effects; What Is the Appropriate Target? // *Theranostics.*– 2013. – Vol. 4, N1. – P. 81–89. <https://doi.org/10.7150/thno.7193>

Стаття надійшла до редакції 17.02.2025

M. V. Maliuk, O. A. Golub

National University of Kyiv-Mohyla Academy, Faculty of Natural Sciences,
Department of Chemistry,
2 H. Skovorody St, Kyiv, 04070, Ukraine; e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

SYNTHESIS AND PRACTICAL APPLICATION OF IMMOBILIZED VANADIUM(IV) COMPLEXES WITH SCHIFF BASES

Data on methods for the synthesis of immobilized vanadium(IV) coordination compounds with Schiff bases on various solid supports, such as silica (silica gel, mesoporous silicas, non-porous nanosilicas), graphene oxide, magnetic nanoparticles, clay matrices, zeolites, polymers, biopolymers are systematized in this article.

In particular, the potential of various forms of dispersed silicon dioxides as carriers has been identified due to their ability for covalent immobilization of vanadium complexes, thermal stability, and applicability in different environments. Specifically, macro- and mesoporous silicas provide a large surface area and a well-ordered pore structure, enabling their successful use in continuous flow catalytic processes.

Examples of the use of such immobilized vanadium(IV) Schiff base complexes as heterogeneous catalysts, corresponding to modern concepts of green chemistry, in oxidation reactions of sulfides, thiols, alcohols, alkenes, phenols, furfurals; in hydroamination and oxidative amination reactions, oxidative halogenation, functionalization of alkenes, hydroxylation of alkanes, in asymmetric synthesis and other reactions of importance for the chemical and pharmaceutical industries and ecology are given. The chemism and conditions for the occurrence of some of these reactions are presented.

The advantages of heterogeneous catalysts – immobilized vanadium complexes with Schiff bases – compared to homogeneous analogues are shown, namely: high catalytic activity

and selectivity under mild conditions, stability, easy separation and reusability. Thus, these heterogeneous catalysts demonstrate promise for industrial application.

The prospect of using immobilized vanadium complexes with Schiff bases in biomedicine and for electrochemical applications is also shown.

Keywords: vanadium, Schiff bases, heterogeneous catalysts, immobilized complexes, surface chemistry.

REFERENCES

1. Taft J. *VO(dtpa) Complexes Immobilized on Mesoporous Silica: Structural Characterization and Mechanistic Investigation of Sulfide and Alkene Oxidation Reactions*. Thesis of PhD degree dissertation. Vermont. 2019, pp. 24. <https://core.ac.uk/download/pdf/215154127.pdf>
2. Al Zoubi W., Ko Y. G. *Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I*. Appl. Organomet. Chem. 2016. <https://doi.org/10.1002/aoc.3574>
3. Da Silva J.A.L., Da Silva J.F., Pombeiro A. *Oxovanadium complexes in catalytic oxidations*. Coord. Chem. Rev., 2011, vol. 255, pp. 2232–2248. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.009>
4. Tamoradi, T., Ghadermazi M., Ghorbani-Choghamarani A., Molaei S. *Synthesis and characterization of oxovanadium complex anchored onto SBA-15 as a green, novel and reusable nanocatalyst for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols*. Res. Chem. Intermed. 2018, vol. 44, pp. 4259–4276. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3367-3>
5. Maurya M.R., Kumar A., Pessoa C. *Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes*. Coord. Chem. Rev. 2011, vol. 255, no 19–20, pp. 2315–2344. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.050>
6. Hassan H., Betiha M.A., El-Sharkawy E.A., Elshaarawy R., El-Assy N.B., Essawy A.A., Tolba M.A., Rabie A.M. *Highly selective epoxidation of olefins using vanadium (IV) schiff base- amine-tagged graphene oxide composite*. Colloids and Surf. A, Physicochem. Eng. Asp. 2020, vol. 591, 124520. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124520>
7. Guangqiang Lv., Chunyan Ch., Boqiong Lu, Jinlong Li, Yongxing Y., Chengmeng Ch., Tainsheng D., Yulei Zh., Xianglin H. *Vanadium-oxo immobilized onto Schiff base modified graphene oxide for efficient catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and furfural into maleic anhydride*. RSC Adv., 2016, no 103, pp. 101277–101282. <https://doi.org/10.1039/C6RA21795H>
8. Samani M., Ardakani M.H., Sabet M. *Efficient and selective oxidation of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by oxidovanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex supported on γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles*. Res. Chem. Intermed. 2022, vol. 48, pp. 1481–1494. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04656-2>
9. Maurya M., Sikarwar S., Kumar M. *Oxovanadium(IV) complex of β -alanine derived ligand immobilised on polystyrene for the oxidation of various organic substrates*. Catal. Commun. 2007, vol. 8, no 12, pp. 2017–2024. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.03.031>
10. Di Giuseppe A., Di Nicola C., Pettinari R., Ferino I., Meloni D., Passacantandod M., Crucianelli M. *Selective catalytic oxidation of olefins by novel oxovanadium(IV) complexes having different donor ligands covalently anchored on SBA-15: a comparative study*. Catal. Sci. Technol., 2013, no 8, pp. 1972–1984 <https://doi.org/10.1039/C3CY00126A>
11. Freire C., Pereira C., Jarrais B., Fernandes D., Peixoto A., Cordeiro N., Teixeira F. *Supported Vanadium Catalysts: Heterogeneous Molecular Complexes, Electrocatalysis and Biomass Transformation*. Vanadium Catal. 2020, Chapt. 11, pp. 241–284. <https://doi.org/10.1039/9781839160882-00241>
12. Kumari S., Kumar S., Karan R., Bhatia R., Kumar A., Rawal R.K., Gupta P.K. *Synthetic and catalytic perspectives of polystyrene supported metal catalyst*. J. Iranian Chem. Soc., 2024, vol. 21, pp. 951–1010. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-02970-7>
13. Roik N.V., Beliakova L. O., Trofymchuk I. M., Dziazko M. O. *Syntez ta sorbtsiini vlastyvoli funktsionalizovanykh MCM-41 kremnezemiv*. Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni, 2017, vol. 8, no 3, pp. 250–270. <https://doi.org/10.15407/hftp08.03.250> (in Ukrainian).
14. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. *Two Schiff-base complexes of cadmium and manganese on modified MCM-41 as practical, recyclable and selective nanocatalysts for the synthesis of sulfoxides*. J. Porous Mater., 2023, vol. 30, pp. 1395–1402. <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01427-1>
15. Nikoorazm M., Jabbari A. *Synthesis and characterization of M-5NSA-MCM-41, (M = Cr; Fe) as reusable catalysts for the selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols into disulfides in the presence of H₂O₂*. J. Porous Mater., 2017, vol. 24, pp. 477–486. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0283-z>

16. Jabbari A., Nikoorazm M., Moradi P. *A V(O)-Schiff-base complex on MCM-41 as an efficient, reusable, and chemoselective nanocatalyst for the oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides*. Res. Chem. Intermed., 2023, vol. 49, pp. 1485–1505. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-04977-w>
17. Nikoorazm M., Khanmoradi M. *Synthesis and characterization of VO-vanillin complex immobilized on MCM-41 and its facile catalytic application in the sulfoxidation reaction, and synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4 (1H)-ones and disulfides in green media*. J. Chin. Chem. Soc., 2020, vol. 67, no 8, pp. 1477–1489. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900531>
18. Jose J., Balakrishnan S.P. *Synthesis, structural characterization, electrochemical and photocatalytic properties of vanadium complex anchored on reduced graphene oxide*. Inorg. Nano-Metal Chem., 2022, vol. 52, no 6, pp. 881–889. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1956955>
19. Harshal P.M., Verma S., Kumar N., Sain B., Khatri O.P. *Grafting of oxo-vanadium Schiff base on graphene nanosheets and its catalytic activity for the oxidation of alcohols*. Eur. J. Mater. Chem., 2012, no 12, pp. 5427–5433. <https://doi.org/10.1039/C2JM15644J>
20. Ardakani M.H., Naeimi A., Mohammadabadi Z. *Efficient and selective oxidation of alcohols and hydrocarbons catalyzed by oxovanadium(IV) unsymmetrical salen complex supported on silica-coated CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles*. J. Iranian Chem. Soc., 2024, vol. 21, pp. 3013–3034. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03128-1>
21. Aliavazi M., Ardakani M.H., Naeimi A. *Oxovanadium(IV) unsymmetrical salen complex supported on modified silica-coated CoFe₂O₄ nanoparticles: A magnetically recoverable nanocatalyst for efficient and selective oxidation of sulfides and thiols*. Inorg. Chem. Com., 2024, vol. 160, p. 111895. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111895>
22. Allahresani A., Nasseri M.A. *Highly efficient epoxidation of alkenes with m-chloroperbenzoic acid catalyzed by nanomagnetic Co(III)@Fe₃O₄/SiO₂ salen complex*. J. Chem. Sci., 2017, vol. 129, pp. 343–352. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1229-y>
23. Rakhtshah D. *A comprehensive review on the synthesis, characterization, and catalytic application of transition-metal Schiff-base complexes immobilized on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles*. Coord. Chem. Rev., 2022, vol. 467, p. 214. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214614>
24. Bagherzadeh M., Bahjati M., Mortazavi-Manesh A. *Synthesis, characterization and catalytic activity of supported vanadium Schiff base complex as a magnetically recoverable nanocatalyst in epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides*. J. Organomet. Chem., 2019, vol. 897, pp. 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.06.036>
25. Maurya M. *Vanadium Complexes Based Polymer Supported Catalysts: A Brief Account of Research from Our Group*. Top Catal., 2018, vol. 61, pp. 1500–1513. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1006-2>
26. Maurya M.R., Saklani H., Agarwal Sh. *Oxidative bromination of salicylaldehyde by potassium bromide/H₂O₂ catalysed by dioxovanadium(V) complexes encapsulated in zeolite-Y: a functional model of haloperoxidases*. Catal. Commun., 2004, vol. 5, no 10, pp. 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.07.004>
27. Verma S., Le Bras J., Jain S. L., Muzart J. *Thiol-yne Click on Nano-Starch: An Expedient Approach for Grafting of Oxo-Vanadium Schiff Base Catalyst and its use in the Oxidation of Alcohols*. Appl. Catal. A., 2013, vol. 468, pp. 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.007>
28. Lee D.W., Lim Ch., Israelachvili J.N., Hwang D.S. *Strong Adhesion and Cohesion of Chitosan in Aqueous Solutions*. Langmuir, 2013, vol. 29, no 46, pp. 14222–14229. <https://doi.org/10.1021/la403124u>
29. Saikia G., Ahmed K., Gogoi S. R., Sharma M., Talukdar H., Islam N. *A chitosan supported peroxidovanadium (V) complex: Synthesis, characterization and application as an eco-compatible heterogeneous catalyst for selective sulfoxidation in water*. Polyhedron, 2019, vol. 159, pp. 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.028>
30. Rayati S., Ashouri F. *Pronounced catalytic activity of oxo-vanadium(IV) Schiff base complexes in the oxidation of cyclooctene and styrene by tert-butyl hydroperoxide*. Comptes Rendus Chimie., 2012, vol. 15, no 8, pp. 679–687. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.05.021>
31. Veisi H., Rashtiani A., Rostami A., Shirinbayan M., Hemmati S. *Chemo-selective oxidation of sulfide to sulfoxides with H₂O₂ catalyzed by oxo-vanadium/Schiff-base complex immobilized on modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst*. Polyhedron, 2019, vol. 157, pp. 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.034>
32. Mahdian A., Ardakani M. H., Heydari-Bafrooei E., Saeednia S. *Oxo-vanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex immobilized on γ-Fe₂O₃ nanoparticles: A novel and magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols*. Appl. Organomet. Chem., 2021, vol.35, no. 4. <https://doi.org/10.1002/aoc.6170>
33. Alsalam T.A., Hadi J.S., Al-Nasir E.A., Abbo H.S., Titinchi S.J.J. *Hydroxylation of phenol catalyzed by oxovanadium (IV) of salen-type schiff base complexes with hydrogen peroxide*. Catal. Lett., 2010, vol. 136, pp. 228–233. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0326-z>
34. Maurya M., Kumara R., Manikandan P. *Polymer supported vanadium and molybdenum complexes as potential catalysts for the oxidation and oxidative bromination of organic substrates*. Dalton Trans., 2006, no 29. <https://doi.org/10.1039/B600822D>

35. Maurya M.R., Saklani H., Kumar A., Chand S. *Dioxovanadium(V) complexes of dibasic tridentate ligands encapsulated in zeolite-Y for the liquid phase catalytic hydroxylation of phenol using H_2O_2 as oxidant*. Catal. Lett., 2004, vol. 93, pp. 121–127. <https://doi.org/10.1023/B%3ACATL.0000016959.93948.D7>
36. Bezaatpour A. *Immobilization of an oxovanadium(IV) tetradentate Schiff base complex on clay as a recyclable heterogeneous catalyst for the epoxidation of olefins*. Reac. Kinet. Mech. Cat., 2014, vol. 112, pp. 453–465. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0706-2>
37. Maurya M.R., Kumar M., Arya A. *Model dioxovanadium(V) complexes through direct immobilization on polymer support, their characterization and catalytic activities*. Catal. Commun. 2008, vol. 10, pp. 187–191. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.017>
38. Bunce S., Cross R.J., Farrugia L., Kunchandy S., Meason L.L., Muir K.W., O'Donnell M., Peacock R.D., Stirling D., Teat S.J. *Chiral Schiff base complexes of copper (II), vanadium (IV) and nickel (II) as oxidation catalysts. X-ray crystal structures of [Cu (R-salpn)(OH)] and [Cu (±-busalcn)]*. Polyhedron, 1998, vol. 17, no 23–23, pp. 4179–4187. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00226-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00226-5)
39. Lin Ch., Hou X., Cui X., Li H., Zhang H., Zhang N., Chen Ch., Wang Y., Deng T. *5-Hydroxymethylfurfural oxidation to Maleic acid by O_2 over graphene oxide supported vanadium: Solvent effects and reaction mechanism*. Chem. Engin. J., 2020, vol. 388, an 124187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124187>
40. Verma S., Nandi M., Modak A., Jain S., Bhaumik A. *Novel Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Supported Oxo-Vanadium Schiff Base for Selective Oxidation of Alcohols*. Adv. Synth. Catal., 2011, vol. 353, no 11–12, pp. 1897–1902. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100018>
41. Hartung J., Drees S., Greb M., Schmidt Ph., Svoboda I., Fuess H., Murso A., Stalke D. *(Schiff-base)vanadium(V) Complex-Catalyzed Oxidations of Substituted Bis(homoallylic) Alcohols – Stereoselective Synthesis of Functionalized Tetrahydrofurans*. Europ. J. Org. Chem., 2003, vol. 2003, no 13, pp. 2388–2408. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200200644>
42. Fatibello-Filho O., Dockal E.R., Marcolino-Junior L.H., Teixeira M.F.S. *Electrochemical Modified Electrodes Based on Metal-Salen Complexes*. Analytical. Lett., 2007, vol. 40, no 10, pp. 1825–1852. <https://doi.org/10.1080/00032710701487122>
43. Salimi A., Mamkhezri H., Mohebbi S. *Electroless deposition of vanadium–Schiff base complex onto carbon nanotubes modified glassy carbon electrode: Application to the low potential detection of iodate, periodate, bromate and nitrite*. Electrochem. Commun., 2006, vol. 8, no 5, pp. 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.019>
44. Abu-Dief A.M., El-Metwaly N.M., Alzahrani S.O., Bawazeer A.M., Shaaban S., Adam M.S.S. *Targeting ctDNA binding and elaborated in-vitro assessments concerning novel Schiff base complexes: Synthesis, characterization, DFT and detailed in-silico confirmation*. J. Mol. Liq., 2021, vol. 322, 114977 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114977>
45. El-Saied F.A., Salem T.A., Aly S.A., Shakhofa M.M.E. *Evaluation of Anti-Hyperglycemic Effect of Synthetic Schiff Base Vanadium(IV) Complexes*. Pharmachem. J., 2017, vol. 51, pp. 833–842. <https://doi.org/10.1007/s11094-017-1702-4>
46. Szklarzewicz J., Jurowska A., Hodorowicz M., Kazek G., Mordyl B., Menaszek E., Sapa J. *Characterization and antidiabetic activity of salicylhydrazone Schiff base vanadium(IV) and (V) complexes*. Transition Met. Chem., 2021, vol. 46, pp. 201–217. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00437-1>
47. Huang Zh., Brookhart M., Goldman A.S., Kundu S., Ray A., Scott S.L., Vicente B.C. *Highly Active and Recyclable Heterogeneous Iridium Pincer Catalysts for Transfer Dehydrogenation of Alkanes*. Adv. Synth. Catal., 2009, vol. 351, pp. 188–206. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800615>
48. Maurya M., Kumar N. *Chloromethylated polystyrene cross-linked with divinylbenzene and grafted with vanadium(IV) and vanadium(V) complexes having ONO donor ligand for the catalytic activity*. J. Mol. Cat. A., 2014, vol. 383–384, pp.172–181. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.006>
49. Rakytska T.L., Holub O.A., Raskola L.A., Bandurko O. Iu., Podmazko A.S., Zuieva I.V., Ped L.L., Kudrenko V.O. *Kompleksy vanadylu z immobilizovanyim na aerosyli salitsylaliminom v reaktsii nyzkotemperaturnoho rozkladu ozonu*. Ukr. khim. zhurn., 2001, vol. 67, no 10, pp. 79–82. (in Ukrainian).
50. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. *Mono- and bimetallic complexes of Mn(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II) with schiff bases immobilized on nanosilica as catalyst in ozone decomposition reaction*. Chem. Chem. Technol., 2018, vol. 12, no 1, pp. 1–6. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.001>
51. Rakytska T.L., Truba A.S., Radchenko Ye.O., Holub O.A.. *Antyozonantna aktyvnist mono- ta bimetalnykh kompleksiv 3d-metaliv iz salitsylaliminopropilnykh hrupamy, immobilizovanykh na nanokremnezemi*. Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhn., 2016, vol. 7, no 1, pp. 65–72. (in Ukrainian).
52. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. *Manganese(II) Complexes with Schiff Bases Immobilized on Nanosilica as Catalysts of the Reaction of Ozone Decomposition*. Nanoscale Res. Lett., 2015, vol. 10, pp. 472–481. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1179-6>
53. Kobayashi H., Watanabe R., Choyke P.L. *Improving Conventional Enhanced Permeability and Retention (EPR) Effects; What Is the Appropriate Target?* Theranostics. 2013, vol. 4, no 1, pp. 81–89. <https://doi.org/10.7150/thno.7193>

УДК 543

Д. В. Снігур, А. В. ДемчукОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: snigur@onu.edu.ua**ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ
МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ
(ОГЛЯД)**

Робота присвячена огляду сучасного стану та особливостей аналітичного застосування міцелярно-екстракційного концентрування. Із залученням наукометричних підходів, як інструменту кількісної оцінки динаміки розвитку наукових досліджень, проаналізовано тенденції та основні напрямки розвитку міцелярно-екстракційного концентрування протягом 2010–2024 років. Узагальнено дані щодо вибраних прикладів аналітичного застосування міцелярно-екстракційного концентрування в хімічному аналізі (2018–2024), розглянуто їх принципи, переваги та недоліки.

Ключові слова: міцелярна екстракція, міцелоутворення, поверхнево-активні речовини, методи аналізу, супрамолекулярні розчинники.

ВСТУП

Екстракція, на відміну від інших методів розділення та концентрування, відрізняється простотою виконання та різноманітністю підходів. Найбільш поширеною є рідинно-рідинна екстракція та її модифікації. Втім, такі системи мають недоліки, зокрема, використання легкозаймистих і токсичних органічних сполук. В останні роки, рідинна екстракція розвивається із врахуванням принципів «зеленої хімії», які включають в себе уникнення використання токсичних органічних розчинників або, принаймні, зменшення їх використання до мінімуму. В свою чергу, це призвело до відокремлення мікроекстракційних технік: дисперсійної рідинно-рідинної екстракції, краплинної рідинної мікроекстракції, мікроекстракції з ультразвуковим або вортекс-диспергуванням, тощо. З іншого боку, активно впроваджуються альтернативні класичним розчинникам супрамолекулярні екстрагенти: розчинники з регульованою гідрофільністю, глибоко евтектичні розчинники, іонні рідини, міцелли поверхнево-активних речовин (ПАР) тощо. Оцінці аналітичних можливостей та перспектив розвитку таких методів присвячено низку оглядових статей [1–3]. Додаткову інформацію можна отримати при залученні наукометричних підходів для оцінки можливостей, особливостей та тенденцій розвитку аналітичного міцелярно-екстракційного концентрування. [4–6].

Таким чином, мета роботи полягає у наукометричній оцінці тенденцій та перспектив використання міцелярно-екстракційного концентрування в хімічному аналізі.

Аналітична міцелярна екстракція: класичні та сучасні підходи

Міцелярна екстракція запропонована Ватанабе і Танакою [7] як перспективний, екологічно привабливий метод екстракції. Вона ґрунтується на властивості міцелярних розчинів нейонних ПАР до утворення нової фази при досягненні

певної критичної температури, відомої як температура помутніння (cloud point temperature). Використання катіонних та аніонних ПАР для утворення міцелярних фаз є менш поширеним. Міцелярна екстракція застосовується для попереднього концентрування як неорганічних, так і органічних аналітів, і легко поєднується з різними спектроскопічними [3, 8] та хроматографічними [8] методами детектування аналітичного сигналу.

Окрім переваг міцелярної екстракції потрібно звернути увагу на деякі недоліки методу, які не стільки обмежують її використання, скільки окреслюють напрямки її подальшого розвитку.

В першу чергу потрібно відмітити необхідність термічного ініціювання утворення міцелярної фази, що суттєво обмежує коло аналітів, які можуть бути зконцентровані методом міцелярної екстракції [9]. До того ж, потрібно брати до уваги той факт, що вміст великої кількості ПАР в отриманій міцелярній фазі ускладнює її використання для прямого вимірювання аналітичного сигналу, а при розведенні концентрату зменшується чутливість відповідної комбінованої аналітичної методики.

Останні дослідження спрямовані на використання мікрооб'ємів розчинів ПАР. Для цього висококонцентрований розчин ПАР вводять до зразка, що дозволяє досягти критичної концентрації міцелоутворення [10–12].

Низька спорідненість полярних аналітів до екстракційних фаз на основі типових нейногенних ПАР спонукає до синтезу нових ПАР і супрамолекулярних систем на їх основі для підвищення ефективності процесу попереднього концентрування цільових аналітів. Наприклад, відомим є підхід, заснований на одержанні псевдонейонних ПАР шляхом взаємодії катіонних та аніонних ПАР [13–15].

До того ж у 2018 році був представлений підхід, який отримав назву інверсійного міцелярно-екстракційного концентрування. На відміну від класичної методології міцелярної екстракції, водна фаза є екстрагентом гідрофільних аналітів, тоді як міцелярна фаза використовувалась для видалення матриці зразка [16]. Запропоновано техніку міцелярної екстракції з реекстракцією. Аналіти вилучаються міцелярною фазою, на першому етапі процесу розділення, а потім реекстрагуються у водний розчин на наступному. На другому етапі зазвичай використовують кислоти, такі як соляна кислота, азотна кислота тощо [17]. Міцелярна екстракція з реекстракцією позбавлена потенційного впливу матриці [18–19].

Змішані міцелярні середовища також ефективно використовуються в методах міцелярної екстракції за рахунок синергетичної дії йонних і нейонних ПАР, що сприяє покращенню ефективності вилучення заряджених аналітів. [20]. В якості ПАР використовують бромід (хлорид) цетилтриметиламонію [21–24], додецилсульфат натрію [24–25] і бромід (хлорид) цетилпіридинію [26] та інші. Для того, щоб нейтралізувати заряд аналіту, зробити його гідрофобним використовують ПАР з протилежним зарядом.

Додатково спрощуються підходи до детектування аналіту в міцелярно-збагаченій фазі. Наприклад, для визначення вмісту фенілаланіну [27] та різних барвників [28] запропоновано поєднати міцелярну екстракцію з детектуванням кольорометричних функцій за допомогою офісного сканера.

Цікаво відмітити, що при відповідному виборі реагентів і експериментальних параметрів відкривається можливість відділення концентрату без центрифугування [29–31]. Зазначимо, що на сьогоднішній день такий підхід не знайшов широкого застосування, про що свідчить відсутність інших досліджень. На нашу думку це обумовлено тривалістю розділення фаз. Можна виділити підходи до низькотемпературної міцелярної екстракції, які ґрунтуються на ініціюванні утворення міцелярної фази шляхом утворення «in situ» ароматичних карбонових кислот. У досліджуваній розчин, який містить неіоногенну ПАВ Тритон X-100, цільовий аналіт або гідрофобний хелат та натрієву або амонійну сіль ароматичної карбонової кислоти (бензойної, саліцилової тощо) додають розчин мінеральної кислоти. Внаслідок останнього в розчині утворюється вільна ароматична карбонова кислота, яка сприяє дегідратації ПАВ та ініціює утворення міцелярної фази, а також виступає компонентом відповідної буферної системи, котра підтримує потрібну кислотність середовища [2]. Вдосконаленою модифікацією традиційної міцелярної екстракції є прискорена синергетична міцелярна екстракція (rapidly synergistic cloud point extraction), яка була запропонована Веном із співробітниками [1, 2]. В цій модифікації міцелярної екстракції в якості синергетичних реагентів виступають деякі спирти (н-октанол, н-пентанол, тощо), що дозволяє знизити температуру помутніння неіоногенної ПАВ та реалізувати стадію попереднього концентрування при кімнатній температурі без нагрівання. Механізм дії синергетичних реагентів не описаний та не обговорюється. Методи міцелярної екстракції з інтенсифікацією (або ініціацією) утворення міцелярної фази за рахунок висолювання, дії ультразвукового або мікрохвильового випромінювання останні роки є менш поширеними ніж на початку 2000-х років [2].

Аналіз тенденцій використання аналітичного міцелярно-екстракційного концентрування

Під час аналізу даних використовували базу даних Scopus за період з 2010 по 2024 рік, здійснювали пошук інформації щодо застосування міцелярно-екстракційного концентрування, удосконалення процесу утворення міцелярної фази, інтеграції з методами детектування аналітичного сигналу. Для цього використовували ключові слова, такі як «cloud point extraction», «micellar extraction», «surfactant-mediation extraction» та інші.

На основі аналізу даних, що знаходяться в базі даних Scopus, було побудовано графік, що відображає кількість публікацій у наукових журналах, які містять ключові слова «міцелярна екстракція (cloud point extraction)» (рис. 1а), а також відповідну логістичну криву (рис. 1б).

Аналіз даних, представлених на рис. 1а, свідчить про зростання інтересу до розвитку міцелярної екстракції щороку. Важливо зауважити, що більше висновків можна зробити, використовуючи логістичну криву, зображену на рис. 1б. Логістична крива не досягає плато, що свідчить про активний розвиток даного методу аналітичного концентрування. Детальний аналіз публікацій (Таблиця) дозволив виявити основні типи аналізованих зразків та методів детектування аналітичного сигналу для неорганічних і органічних аналітів (рис. 2. та рис. 3).

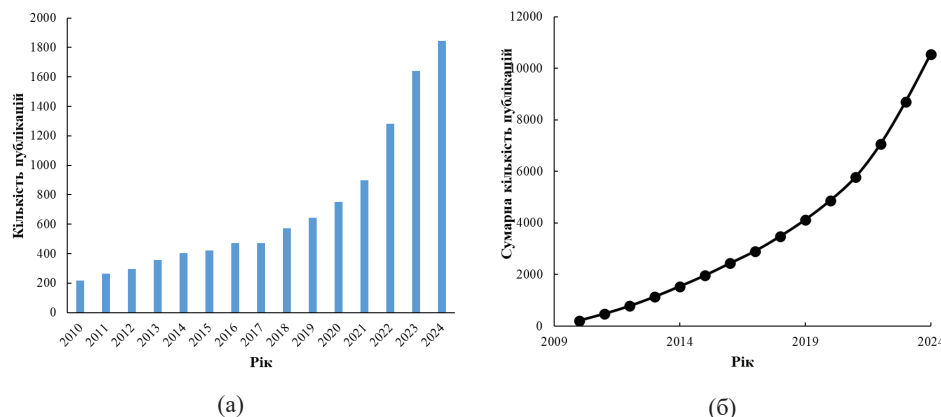


Рис. 1. Кількість публікацій з аналітичного міцелярно-екстракційного концентрування (а) та відповідна логістична крива (б): на основі інформації з бази даних Scopus станом на грудень 2024.

Fig. 1. Number of publications on analytical cloud point extraction (a) and corresponding logistic curve (b): based on information from the Scopus; accessed December 2024.

Аналіз рис. 2 вказує на те, що для неорганічних аналітів найбільш використовуваними є спектроскопічні методи, зокрема атомно-абсорбційна спектроскопія та спектрофотометрія, у той час як хроматографічні та електрохімічні методи використовуються менше.

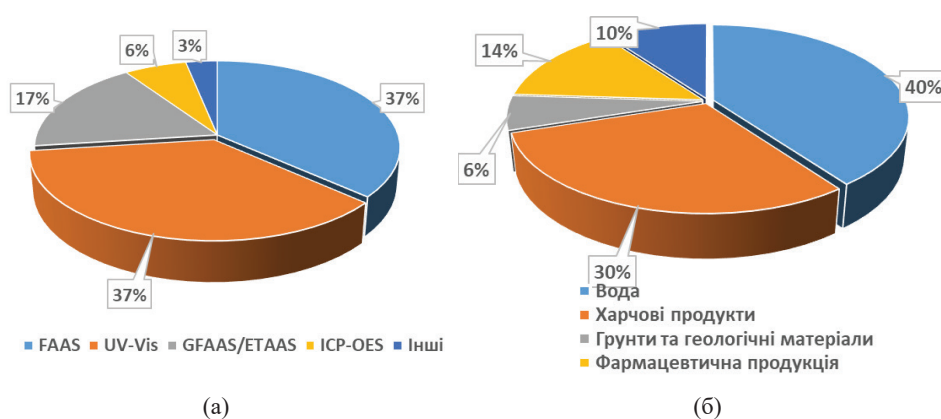


Рис. 2. Методи детектування аналітичного сигналу у випадку міцелярно-екстракційного концентрування неорганічних аналітів (а) та найпоширеніші об'єкти аналізу (б).

Fig. 2. Methods for detecting the analytical signal in the case of cloud point extraction of inorganic analytes (a) and the most common objects of analysis (b).

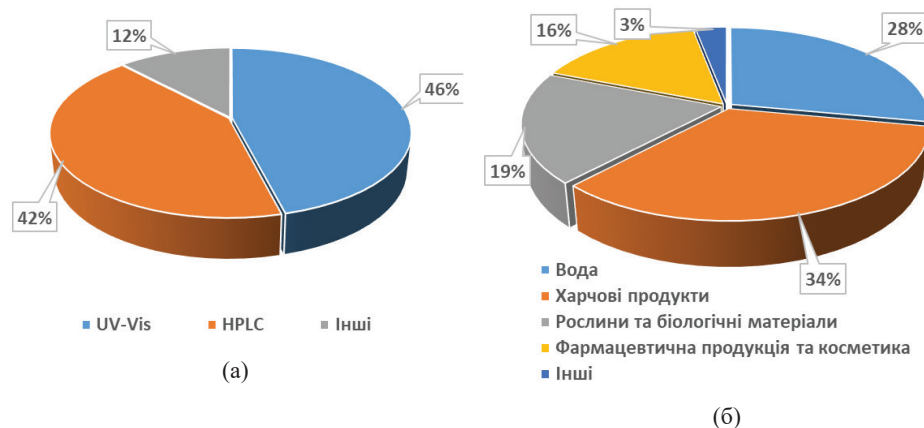


Рис. 3. Методи детектування аналітичного сигналу у випадку міцелярно-екстракційного концентрування органічних аналітів (а) та найпоширеніші об'єкти аналізу (б).

Fig. 3. Methods for detecting the analytical signal in the case of cloud point extraction of organic analytes (a) and the most common objects of analysis (b).

Щодо органічних аналітів (рис. 3.а), хроматографічні методи, особливо ВЕРХ та спектрофотометрія, є більш поширеними. У розрізі об'єктів аналізу (рис. 2б, рис. 3б), можна зауважити, що для обох груп аналітів найчастіше аналізуються зразки харчових продуктів та вод різних категорій. Геологічні та біологічні матеріали, а також фармацевтична продукція рідше використовуються для аналізу. Для фармацевтичної продукції це можна пояснити відносною простотою матриць та відсутністю необхідності концентрування слідових кількостей аналітів чи їх вилучення.

FAAS – атомно-абсорбційна спектроскопія з атомізацією в полум'ї, ETAAS – електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, HPLC – вискоєфективна рідинна хроматографія, HR-CS-GF-AAS – атомно-абсорбційна спектроскопія високої роздільної здатності з джерелом безперервного випромінювання з графітовою пічкою, ICP-MS – мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, SERS – підсилена поверхнею раманівська спектроскопія, ICP-OES – оптична емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою, HGAAS – атомно-абсорбційна спектроскопія з генерацією гідридів, DRIFT – спектроскопія інфрачервоного дифузного відбиття, HGAFS – атомна флуоресцентна спектрометрія з генерацією гідридів.

ВИСНОВКИ

В цілому можна зазначити, що міцелярна екстракція є перспективним підходом до концентрування і розділення речовин в аналізі, а її основними перевагами є висока ефективність вилучення, екологічна привабливість ("зеленість"), економічність, можливість поєднання з широким спектром методів детектування аналітичного сигналу та придатність для визначення слідових кількостей аналітів

Таблиця 1

Вибрані приклади застосування аналітичної міцелярної екстракції

Table 1

Selected examples of analytical cloud point extraction applications

Аналіт	Об'єкт аналізу	Метод аналізу	Діапазон лінійності	LOD	RSD, %	PF/EF	Літ.
Zn(II), Cd(II)	Харчові продукти	UV-Vis; FAAS	0.25–700; 0.25–400 ppm	0.035; 0.042ppm	1.2; 2.1	250; 180	[18]
V(V)	Вода, капуста, морква, м'ята, томат.	ICP-OES	0.4–750.0 нг/л	0.12 нг/л	2.5	49.5	[30]
Cu(II)	Проби води, фізіологічний розчин	UV-Vis	4.5–254 нг/мл	1.34 нг/мл	-	-	[31]
Fe(II), Fe(III)	Зразки навколишнього середовища	FAAS	-	1.22 мкг/л	4.2	-	[32]
Fe(II), Fe(III)	Пиво	FAAS	5.0–112 мкг/л	0.8; 1.0 мкг/л	2.0–2.6	-	[33]
Pb(II)	Водні розчини	FAAS	7.5 нг/л–3.5 мкг/л	5.27 нг/л	1.6	30	[34]
Cr(VI), Cr(III)	Сироватка крові	GFAAS	-	0.02 мкг/л	2.6	83.5	[35]
Hg(II)	Питна вода, прісна вода	UV-Vis	10–1000 мкг/л	1.65 мкг/л	1.85	-	[36]
Формальдегід	Пиво	HPLC	172–385 нг/л	0.7 нг/л	4.2–5.5	-	[37]
Pb(II)	Вода	FAAS	-	4.3 мкг/л	-	39	[38]
Cd(II)	Рис, ламінарії, водорості.	FAAS	-	0.90 нг/л	4.2	-	[39]
Естрогени	Сеча людини	HPLC	5–1000 нг/мл	0.1–0.2 нг/мл	2.36–5.27	-	[40]
Cd(II)	Іранський рис, вода	FAAS	1–100 нг/л	0.44 нг/л	0.99	20	[41]
Pb(II)	Тютюн, вода	FAAS	-	1.9 нг/мл	1.0	50	[42]
Нітриди	М'ясні продукти, річкова вода	UV-Vis	8–120 нг/л	6.0 нг/л	3.40	-	[43]
Бензімідазольні антигелімінтики	Зразки води та молока	HPLC	0.1–100 мкг/л	0.005–0.1 мкг/л	2.0 та 7.0	164	[44]

Аналіт	Об'єкт аналізу	Метод аналізу	Діапазон лінійності	LOD	RSD, %	RF/EF	Літ.
Cu(II), Hg(II)	Річна, водопровідна та мінеральна вода	ICP-OES	5–120 та 10–100 нг/л відповідно	0.48 та 1.1 нг/л відповідно	1.8 та 3.2 відповідно	82.7; 51.3	[45]
Mn(VII)	Зразки ґрунту, овочів, м'яса	UV-Vis	0.2–3 нг/л	0.086 нг/л	1.07	200	[46]
Cd(II), Ni(II), Zn(II)	Прісна вода, розчини для гемодіалізу, зразки тунцю	FAAS	5.0–80; 2.5–160; 5.0–80 нг/л відповідно	0.37; 2.6; 2.3 нг/л відповідно	-	40–43	[47]
Cu(II)	Продукти харчування, вода, біологічні зразки	UV-Vis	4.0–115 нг/л	1.20 нг/л	-	125	[48]
Малахітовий зелений	Вода	SERS	0.5–35.0 мкг/л 2.5–40.0 мкг/л	0.10 мкг/л 0.7 мкг/л	2.0–2.5 1.9–3.2	-	[49]
Se(IV)	Рис	GFAAS	-	0.08 мкг/л	2.1	82	[50]
Ag(I)	Вода, витяги з лейкопластирів	ETAAS	-	2 нг/л	-	242	[51]
Cr(VI), Cr(III)	Вода, вино, пиво	ETAAS	5–100 нг/л	2 нг/л	-	-	[52]
Sb(III), Sb(V)	Плазма та сироватка крові, напої	FAAS	1–250; 10–400 мкг/л	0.25; 5.15 мкг/л	0.24–2.35	76.3; 48.3	[53]
Mn(II)	Вода, харчові продукти	UV-Vis	5.0–200 нг/л	0.80 нг/л	1.35	50	[54]
Бісфенол А, бісфенол АФ, тетрабромбісфенол	Вода	HPLC	0.05–25 мг/л	0.71–0.98 мкг/л	1.6–4.7	-	[55]
Пропілгалат, третинний бутілгідроксид, гідроксиднізол бутірат, гідроксидолуен бутірат	Тонер, молочко для обличчя.	HPLC	1–1000 мкг/л	1.4–8.5 нг/л	<4.8	-	[56]
Pd(II), Ag(I), Au(III)	Вода, геологічні проби	ETAAS	0–125; 0–50; 0–100 мкг/л відповідно	0.12; 0.08; 0.30 мкг/л відповідно	3.4; 4.7; 2.2 відповідно	52; 46; 56	[57]

Аналіт	Об'єкт аналізу	Метод аналізу	Діапазон лінійності	LOD	RSD, %	PF/EF	Літ.
As(V)	Джерельна вода, напої, рис	UV-Vis	4–450 мкг/л	1.14 мкг/л	-	65	[58]
5-гідроксиметилфурфурол	Мед, кислі напої	UV-Vis	6.5–275 мкг/л	1.96 мкг/л	2.10–3.65	-	[59]
Адреналін	Сеча людини	FLD	0.01–500 нмоль/л	0.003 нмоль/л	-	-	[60]
Cu(II), Cu(VI)	Вода	FAAS	0–200.0; 0–100.0 мкг/л відповідно	3.2; 1.1 мкг/л відповідно	3.7–5.8; 3.0–5.5	5	[61]
Sb(III)	Річкова, дощова, колодзяна вода, протилейш-маніозний препарат	UV-Vis	5–50 мкг/л	1.8 мкг/л	-	-	[62]
U(VI), V(V)	Зразки води	UV-Vis	0.1–0.75; 0.05–0.6 мкг/л	17.03; 5.51 мкг/л відповідно	6.48; 2.43 відповідно	11.81 15.0	[63]
Кармін	Зразки харчових продуктів	UV-Vis	0.04–5.0 мкг/л	0.012 мкг/л	4.8	-	[64]
Cd(II)	Сеча та кров людини	GFAAS	0.15–200 мкг/л	0.04 мкг/л	1.85–2.08	61	[65]
Ga(III), In(II), Tl(III)	Рідкокристалічні дисплеї, зразки осаду	FAAS	6–150; 2–150; 2–100 нг/л відповідно	3.50; 1.25; 0.92 мкг/л відповідно	1.55; 1.40; 1.82	50	[66]
Ag(I), Cd(II), Ni(II)	Вода	ETAAS	10–150; 5–100; 10–200 мкг/л відповідно	0.27–1.12 мкг/л	<2.5 відповідно	41–58	[67]
Діамантовий бланкетний FCF; жовтий захід FCF	Харчові продукти	UV-Vis	16.0–1300; 25.0–1300 нг/л відповідно	3.0; 6.0 нг/л відповідно	4.57	-	[68]
Ag(I), Cd(II)	Сушені горіхи та овочі	FAAS	0.08–90; 3–250 мкг/л відповідно	0.02; 0.9 мкг/л відповідно	<3.6	-	[69]
Mo(VI), V(V)	Молоко, овочі та продукти харчування	FAAS	3–340; 5–250 мкг/л відповідно	0.86; 1.55 мкг/л відповідно	<3.5	145; 115 відповідно	[70]

Аналіт	Об'єкт аналізу	Метод аналізу	Діапазон лінійності	LOD	RSD, %	RF/EF	Літ.
Sb(III), Sn(IV)	Продукти харчування, напої	FAAS	0.1–140; 0.1–225 мкг/л відповідно	0.03; 0.03 мкг/л відповідно	2.3–5.2; 2.6–5.4	-	[71]
Sb(III), Se(IV)	Природні води, напої, харчові продукти.	HGAAS	12–250; 8–300 нг/л відповідно	3.60; 2.45 нг/л відповідно	5.3	120; 155 відповідно	[72]
Th(IV)	Вода, ґрунт	UV-Vis	5.0–100 нг/л	1.40 нг/л	-	-	[73]
Малахітовий зелений, кристалічний фіолетовий, родамін В	Вода	UV-Vis	0.06–0.60; 0.10–0.80; 0.03–0.30 мкг/л відповідно	2.2–5.1 мкг/л	-	29.26; 85.47; 28.36	[74]
Co(II), Ni(II)	Вода, харчові продукти	FAAS	5.0–100; 5.0–150 нг/л відповідно	1.4; 1.0 нг/л відповідно	1.90–2.50; 2.10–2.30	100; 100 відповідно	[75]
Метиленовий блакитний	Вода	UV-Vis	2.0–350 мкг/л	0.65 мкг/л	1.05; 1.65	100.0	[76]
Ni(II)	Вода, харчові продукти	FAAS	2–200 мкг/л	0.6 мкг/л	-	-	[77]
Cr(VI)	Харчові продукти	DRIFT	1–100 мкг/л	1.22 мкг/л	-	-	[78]
Cd(II)	Вода	FAAS	59–69 мкг/г	1.5 мкг/л	-	25	[79]
Алюра червоний, Кармуазін	Харчові продукти	UV-Vis	0.06–2.0; 0.05–1.5 мкг/мл відповідно	0.016; 0.015 мкг/мл	3.5; 2.8 відповідно	-	[80]
Клоназепам	Фармацевтичні препарати	UV-Vis	0.3–25 мкг/мл	0.11 мкг/мл	2.5	-	[81]
Cr(III), Cr(VI)	Штучні екстракти слини, нохальний потіон	ETAAS	-	0.04 мкг/л	<5	60	[82]
Fe(III)	Сеча	FAAS	0.25–3.0 мкг/л	0.25 мкг/л	3.071	-	[83]
сульфадіазин	Вода, сеча, молоко, фармацевтичні препарати	UV-Vis	10–800 мкг/л	2.8 мкг/л	4.7	-	[84]

Аналіт	Об'єкт аналізу	Метод аналізу	Діапазон лінійності	LOD	RSD, %	RF/EF	Літ.
Кармуазін	Харчові продукти	UV-Vis	0.05–5.0 мкг/мл	7.2 мкг/л	5.0	-	[85]
As(III), As(V)	Природна вода	ICP-OES	2.0–50.0 нг/л	0.72 нг/л	3.5	-	[86]
Ag(I)	Вода	FAAS	1–500 нг/л	0.3 нг/л	3.6	33	[87]
Zn(II), Co(II), Ni(II)	Овочі, харчові продукти	FAAS	2–120; 2–220; 2–180 мкг/кг відповідно	0.5; 0.6; 0.6 мкг/кг	<3.1 відповідно	-	[29]
Ni(II)	Вода	ETAAS	0.1–5.5 нг/мл	0.031 нг/л	2.1	200	[88]
Пестициди	Вода	HPLC	0.005–0.7 мкг/л	0.0003–0.002 мкг/л	1.92–4.54	20–333	[89]
Mo(VI)	Вода, шипшина, фарм. препарати	UV-Vis	0.16–1.8 мкг/л	0.05 мкг/л	2.6–4.8	-	[90]
Ni(II), Co(II)	Молоко	FAAS	2–160; 3–180 мкг/л відповідно	0.56; 0.78 мкг/л відповідно	1.8–3.6; 2.2–3.8	53.9; 48.6	[91]
Pb(II)	Стічна вода	FAAS	7–250 нг/мл	5.0 нг/мл	1.9	50	[92]
Hg(II)	Вода	UV-Vis	0.25–3 мкг/мл	0.02 мкг/мл	1.6	20	[93]
Gd(III)	Сеча, вода, руда.	ICP-OES	0.1–200 мкг/л	0.03 мкг/л	2.6	49.2	[94]
Алкілфеноли	Вода	HPLC	0.6–200 мкг/л	0.17–0.39 мкг/л	<4.98	-	[95]
Cu(II)	Напої	UV-Vis	2–300 мкг/л	0.6 мкг/л	2.5–3.9	-	[96]
V(V), V(IV)	Рослині олії, оцет	UV-Vis	2–180; 1–40 мкг/л	0.53; 0.26 мкг/л	-	-	[97]
Hg(II), CH ₃ Hg	Вода, прісноводна риба	ETAAS	0.40–15.0 мкг/л	0.23 мкг/л	4.85	17.8	[98]
Ag(I)	Гриби, овочі	UV-Vis	10–350; 4–160 мкг/л	4.28; 1.21 мкг/л	<5.1	70	[99]
Бета-каротин	Фруктові соки	UV-Vis	0.04–10 мг/мл	0.01 мг/мл	-	-	[100]

Аналіт	Об'єкт аналізу	Метод аналізу	Діапазон лінійності	LOD	RSD, %	PF/EF	Літ.
Th(IV)	Вода	UV-Vis	10.0–100.0 нг/мл	0.77 нг/мл	-	-	[101]
Метилпарагін	Мед	Voltammetry	0.1–2.0 ммоль/л	0.006 ммоль/л	-	6.1	[102]
Фосфати	Вода	UV-Vis	1.58–63 мкг/л	0.47 мкг/л	3.5–4.8	-	[103]
Te(IV), Te(VI)	Зразки води, ґрунту та донних відкладень	ETAAS	-	1.1; 1.7 нг/л	3.9; 5.0 нг/л	87	[104]
Cr(VI)	Органічне добриво	UV-Vis; FAAS	1.50–250; 1.85–1000 мкг/л	0.41; 0.55 мкг/г	-	5; 10	[105]
Монотерпенові глікозиди	Квіти <i>Raeonia suffruticosa</i>	HPLC	0.1–100 нг/мл	0.1 нг/мл	-	-	[106]
Фенольні кислоти	Кульбаба	HPLC	0.15–26.2 мг/л	0.005–0.008 мг/л	1.3–1.6	-	[107]
Полярні феноли	Вода	HPLC	0.25–250 мкг/л	0.061 мкг/л	1.7	7.7	[108]
V(V)	Озерна вода, відпрацьовані каталізатори	UV-Vis	2.6–510 нг/мл	0.8 нг/мл	-	10.4	[109]
Fe(III)	Вода, фрукти	UV-Vis	0.5–500 мкг/л	0.15 мкг/л	1.3	-	[110]
Ag(I)	Вода	UV-Vis	0.1–100 мкг/л	0.050 мкг/л	0.2–3.9	200	[111]
Co(II)	Дошова вода, вітамін B12, розчини для інфузій, сталь, стоматологічний сплав	UV-Vis	5.4–189 нг/мл	1.64 нг/мл	2.4–27	-	[112]
Fe(III)	Овочі, фрукти	UV-Vis	0.1–1.0 мг/л	0.03 мг/л	0.9–2.3	-	[113]
Міллаципран	Фармацевтичні препарати	UV-Vis	0.2–4.0 мкг/мл	0.06 мкг/мл	1.70	30	[114]
Тетрацикліни	Молоко, яйце, мед, внутрішні органи курки	HPLC-UV	2.63–1000 нг/мл	1.06–3.19 нг/мл	< 10	-	[115]
Каптоприл	Фармацевтичні препарати	UV-Vis	1–12 мкг/мл	0.051 мкг/л	0.076–0.18	-	[116]

різної природи. Аналіз тенденцій розвитку підходів до міцелярно-екстракційного концентрування свідчить про зростаючий інтерес до їх використання в аналізі, а вдосконалення методу спрямоване на підвищення селективності, зниження меж виявлення та розширення асортименту використовуваних поверхнево-активних речовин.

Проведено наукометричне дослідження щодо використання міцелярно-екстракційного концентрування в аналітичній практиці та показано, що найбільш поширеними є системи з нейногенними поверхнево-активними речовинами. Відзначено, що одним з недоліків методу залишається необхідність тривалого нагрівання розчинів, що суттєво обмежує коло аналітів та окреслено шляхи подолання цього недоліку: хімічно-ініційована низькотемпературна міцелярна екстракція, синергетична міцелярна екстракція тощо.

Таким чином, можна констатувати, що підходи до міцелярно-екстракційного концентрування активно модифікуються та модернізуються, що сприяє покращенню аналітичних характеристик сучасних комбінованих методів аналізу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Mortada W.* Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review // *Microchem. J.* – 2020. – Vol. 57. – An 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
2. *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>
3. *Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V.* Liquid-phase microextraction // *Appl. Spectrosc. Rev.* – 2020. – Vol. 55, N11. – P. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
4. *Налимов В. В.* Наукометрия: изучение развития науки как информационного процесса. М.: Наука, 1966. – 192 с.
5. *Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И. С.* Анализ тенденций развития метода химической цветометрии // *Методы и объекты химического анализа.* – 2014. – Т. 9, № 1. – С. 4–11.
6. *Золотов Ю.А.* Наукометрические исследования // *Журн. аналит. химии.* – 2003 – Т.58, № 10. – С. 1013.
7. *Watanabe H., Tanaka H.* A Non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol // *Talanta.* – 1978. – Vol. 25, N10. – P. 585–589. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80151-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80151-9)
8. *Azooz E.A., Moslim J.R., Jawad S.K.* Cloud point extraction methodology for separation, extraction and preconcentration of Mn(VII) coupled with spectroscopy for determination in different samples // *Biochem. Cell. Arch.* – 2020. – Vol. 20, N1. – P. 2641–2648.
9. *Azooz E.A., Shabaa G.J., Badder Al-Muhanna E.H., Al-Mulla E.A.J., Mortada W.I.* Displacement cloud point extraction procedure for preconcentration of iron(III) in water and fruit samples prior to spectrophotometric determination // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2023. – Vol. 37, N1 – P. 1–10. <https://doi.org/10.4314/BCSE.V37I1.1>
10. *Arya S., Kaimal A.M., Chib M., Sonawane S.K., Show P.L.* Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing // *J. Food Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 56. – P. 524–534. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
11. *Torrent L., Iglesias M., Hidalgo M., Marguí E.* Determination of silver nanoparticles in complex aqueous matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with cloud point extraction // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2018. – Vol. 33, N3. – P. 383–394. <https://doi.org/10.1039/C7JA00335H>
12. *Kaykhaii M., Ghasemi E.* Micro-cloud point extraction for preconcentration of Aspirin in commercial tablets prior to spectrophotometric determination // *J. Anal. Chem.* – 2016. – Vol. 71, N8. – P. 844–848. <https://doi.org/10.1134/S1061934816080074>
13. *Kumar K.R., Shyamala P.* Catanionic mixed micellar cloud point extraction of metal ions in coal fly ash samples and their determination by CS-ETAAS // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7, N3. – An 103119. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103119>

14. Zengin H., Gürkan R. Novel amide- and imide-co-polymers modified with sulfathiazole as efficient chelator for selective extraction, pre-concentration and determination of trace inorganic antimony (as Sb(III)) from edible vegetable oils by ultrasound assisted-cloud point extraction coupled to micro-volume UV-spectrophotometry // *J. Food Compos. Anal.*– 2023. – Vol. 115. – An 104931. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104931>
15. Sohaimi N.M., Saleh N.M., Ariffin M.M., Beh S.Y., Ahmad R. An environmentally friendly method for extraction of parabens in various samples using low viscosity and low cloud point temperature surfactant // *Malaysian J. Anal. Sci.*– 2018. – Vol. 22, N3. – P. 365–374. <https://doi.org/10.17576/mjas-2018-2203-01>
16. Asman S., Abas N.A. Triton X-100/ β -cyclodextrin cloud point extraction for removal of phenol using different of sodium salts as inducing phase separation agent // *Asian J. Chem.*– 2018. – Vol. 30, N6. – P. 1299–1305. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21228>
17. Yu J., Huang J., Long F., Ma A., Pan J. “Inverse” cloud point extraction coupled with large volume injection ion-pair chromatography: a green route integrating extraction, challenging sample cleanup and on-column concentration into fast simple operation // *Talanta.*– 2018. – Vol. 190. – P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.074>
18. Wannas F.A., Azooz E.A., Ridha R.K., Jawad S.K. Separation and micro determination of zinc(II) and cadmium(II) in food samples using cloud point extraction method // *Iraqi J. Sci.*– 2023. – Vol. 64, N3. – P. 1046–1061. <https://doi.org/10.24996/ijcs.2023.64.3.2>
19. Xie M., Hao X., Jiang X., Liu W., Liu T., Zheng H., Wang M. Ultrasound-assisted dual-cloud point extraction with high-performance liquid chromatography hydride-generation atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation analysis in environmental water and soil samples // *J. Separ. Sci.*– 2021. – Vol. 44, N12. – P. 2457–2464. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100088>
20. Jawad S.K., Kadhum M.U., Azooz E.A. Separation and spectrophotometric determination of iron(III) and mercury(II) via cloud point extraction with new azo-derivative // *Eurasian J. Anal. Chem.*–2018. – Vol. 13. – Anem48. <https://doi.org/10.29333/ejac/94973>
21. Pacheco-Fernandez I., Gonzalez-Martín R., e Silva F.A., Freire M.G., Pino V. Insights into coacervative and dispersive liquid-phase microextraction strategies with hydrophilic media – A review // *Anal. Chim. Acta.*–2021. – Vol. 1143. –P. 225–249. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.08.022>
22. Mortada W., Kenawy I., El-Gamal G., Moalla S. A micro mixed micelle-mediated preconcentration procedure for spectrophotometric determination of uranium in real and synthetic samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*– 2017. – Vol. 313, N1. – P. 69–77. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5281-3>
23. Elnagar M.M., Hashem M.A., Hassanien M.M., Ismail M.A. pH-controlled mixed micelle cloud point extraction for selective removal of trace levels of iron from titanium concentrates // *Sep. Purif. Technol.*– 2021. – Vol. 265. – An 118534. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118534>
24. Saha A., Neogy S., Rao D.R.M., Deb S.B., Saxena M.K., Tomar B.S. Colorimetric and visual determination of ultratrace uranium concentrations based on the aggregation of amidoxime functionalized gold nanoparticles // *Microchim. Acta.*– 2019. – Vol. 186. – An 183. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3292-1>
25. Blanchet-Chouinard G., Larivière D. Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether // *Talanta.*– 2018. – Vol. 179. – P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>
26. Biata N.R., Mashile G.P., Ramontja J., Mketi N., Nomngongo P.N. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination // *J. Food Compos. Anal.*– 2019. – Vol. 76. – P. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.11.004>
27. Melnyk A., Namiesnik J., Wolska L. Theory and recent applications of coacervate-based extraction techniques // *TrAC, Trends Anal. Chem.*– 2015. – Vol. 71. – P. 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.013>
28. Shokrollahi A., Refahi M. Development of cloud point extraction-scanometry, for the preconcentration and determination of colorless species: application for the determination of phenylalanine // *Quim. Nova.*– 2019. – Vol. 42, N1. – P. 36–41. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170303>
29. Altunay N., Elik A., Bulutlu C., Gürkan R. Application of simple, fast and eco-friendly ultrasound-assisted-cloud point extraction for pre-concentration of zinc, nickel and cobalt from foods and vegetables prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations // *Int. J. Environ. Anal. Chem.*– 2018. – Vol. 98, N7. – P. 655–675. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1487063>
30. Mortada W.I., El-Defrawy M.M., Erfan E., El-Asmy H.A. Cloud point extraction coupled with back-extraction for speciation of inorganic vanadium in water and determination of total vanadium in food samples by ICP-OES // *J. Food Compos. Anal.*– 2022. – Vol. 108. – An 104445. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104445>
31. Racheva P.V., Milcheva N.P., Genc F., Gavazov K. B. A centrifuge-less cloud point extraction-spectrophotometric determination of copper(II) using 6-hexyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol // *Spectrochim. Acta A.*– 2021. – Vol. 262. –An120106. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120106>

32. Duran C., Özdes D., Çelenk Kaya E., Kantekin H., Numan Bulut V., Tüfekçi M. Optimization of a new cloud point extraction procedure for the selective determination of trace amounts of total iron in some environmental samples // Turk. J. Chem.– 2012. – Vol. 36, N3. – P. 445–456. <https://doi.org/10.3906/kim-1108-10>
33. Filik H., Giray D. Cloud point extraction for speciation of iron in beer samples by spectrophotometry // Food Chem.– 2011. – Vol. 130, N1. – P. 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.008>
34. Mohammadi S. Z., Shamspur T., Afzali D., Taher M. A., Baghelani Y. M. Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry // Arabian J. Chem.– 2016. – Vol. 9, Supl. 1. – P. S610-S615. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.07.003>
35. Suna M., Wub. Q. Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) in human serum samples // J. Pharm. Biomed. Anal.– 2012. – Vol. 60. – P. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.10.034>
36. Ulusoy H. I., Gürkan R., Ulusoy S. Cloud point extraction and spectrophotometric determination of mercury species at trace levels in environmental samples // Talanta.– 2012. – Vol. 88. – P. 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.026>
37. Wanga T., Gao X., Tong J., Chen L. Determination of formaldehyde in beer based on cloud point extraction using 2,4-dinitrophenylhydrazine as derivative reagent // Food Chem.– 2011. – Vol. 131, N4 – P. 1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.021>
38. Wen X., Deng Q., Ji S., Yang S., Peng L. Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination // Microchem. J.– 2012. – Vol. 100. – P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.08.005>
39. Xiang G., Wena S., Wub X., Jiang X., He L., Liu Y. Selective cloud point extraction for the determination of cadmium in food samples by flame atomic absorption spectrometry // Food Chem.– 2012. – Vol. 132. – P. 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.053>
40. Zou Y., Li Y., Jin H., Tang H., Zou D., Liu M., Yang Y. Determination of estrogens in human urine by high-performance liquid chromatography/diode array detection with ultrasound-assisted cloud-point extraction // Anal. Biochem.– 2012. – Vol. 421, N2. – P. 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2011.10.007>
41. Golbedaghi R., Jafari S., Yafian M. R., Azadbakht R., Salehzadeh S., Jaleh B. Determination of cadmium(II) ion by atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // J. Iranian Chem. Soc.– 2012. – Vol. 9, N3. – P. 251–256. <https://doi.org/10.1007/s13738-011-0018-7>
42. Soylak M., Yilmaz E., Ghaedi M., Montazerzohori M., Sheibani M. Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Lead(II) in Environmental and Food Samples // J. AOAC Int.– 2011. – Vol. 95, N6. – P. 1797–1802. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.10-370>
43. Pourreza N., Fat'hi M. R., Hatami A. Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products // Microchem. J.– 2012. – Vol. 104. – P. 22–25. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.026>
44. Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S. A simplified ultrasound-assisted cloud-point extraction method coupled with high performance liquid chromatography for residue analysis of benzimidazole anthelmintics in water and milk samples // Anal. Methods.– 2012. – N11. – P. 3864–3873. <https://doi.org/10.1039/c2ay25569c>
45. Shoaee H., Roshdi M., Khanlarzadeh N., Beiraghi A. Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Spectrochim. Acta A.– 2012. – Vol. 98. – P. 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.027>
46. Khammas Z. A. A., Jawad S. K., Ali I. R. A New Approach for Extraction and Determination of Manganese in Environmental Samples Using Cloud-Point Extraction Coupled with Spectrophotometry // Chem. Sci. Trans.– 2014. – Vol. 3, N1. – P. 255–267.
47. Galbeiro R., Garcia S., Gaubeur I. A green and efficient procedure for the preconcentration and determination of cadmium, nickel and zinc from freshwater, hemodialysis solutions and tuna fish samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry // J. Trace Elem. Med. Biol.– 2013. – Vol. 28, N2. – P. 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2013.12.004>
48. Gouda A. A., Amin A. S. Cloud-point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples // Spectrochim. Acta A.– 2013. – Vol. 120. – P. 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.146>
49. Jin Y., Ma P., Liang F., Gao D., Wang X. Determination of malachite green in environmental water using cloud point extraction coupled with surface-enhanced Raman scattering // Anal. Methods.– 2013. – N5. – P. 5609–5614. <https://doi.org/10.1039/c3ay41128a>

50. Sun M., Liu G., Wuc Q. Speciation of organic and inorganic selenium in selenium-enriched rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // *Food Chem.*– 2013. – Vol. 141, N1. – P. 66–71. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.002>
51. López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M. Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.*– 2014. – Vol. 101. – P. 93–97. <http://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.017>
52. López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M. Non-chromatographic speciation of chromium at sub-ppb levels using cloud point extraction in the presence of unmodified silver nanoparticles // *Talanta.*– 2015. – Vol. 132. – P. 23–28. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.036>
53. Altunay N., Gurkan R. A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry // *Food Chem.*– 2014. – Vol. 175. – P. 507–515. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.012>
54. Gouda A.A. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese(II) in water and food samples // *Spectrochim. Acta A.*– 2014. – Vol. 131. – P. 138–144. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.075>
55. Li Y., Yang C., Ninga J., Yang Y. Cloud point extraction for the determination of bisphenol A, bisphenol AF and tetrabromobisphenol A in river water samples by high-performance liquid chromatography // *Anal. Methods.*– 2014. – N10. – P. 3285–3290. <https://doi.org/10.1039/c3ay42191k>
56. Liu C., Wang J., Yang Y. High-performance liquid chromatography determination of antioxidants in cosmetics after cloud point extraction using dodecylpolyoxyethylene ether // *Anal. Methods.*– 2014. – N15. – P. 6038–6043. <https://doi.org/10.1039/c4ay01007h>
57. Mortada W.I., Hassanien M.M., El-Asmy A.A. Cloud point extraction of some precious metals using Triton X-114 and a thioamide derivative with a salting-out effect // *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*– 2014. – Vol. 1, N3–4. – P. 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2014.07.001>
58. Gürkan R., Kir U., Altunay N. Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV-Vis spectrophotometry // *Food Chem.*– 2015. – Vol. 180. – P. 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.142>
59. Gürkan R., Altunay N. Quantification of 5-hydroxymethylfurfural in honey samples and acidic beverages using spectrophotometry coupled with ultrasonic assisted cloud point extraction // *J. Food Composition Anal.*– 2015. – Vol. 42. – P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.03.012>
60. Davletbaeva P., Falkova M., Safonova E., Moskvina L., Bulatov A. Flow method based on cloud point extraction for fluorometric determination of epinephrine in human urine // *Anal. Chim. Acta.*– 2016. – Vol. 911. – P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.045>
61. Diniz K.M., Tarley C.R.T. Speciation Analysis of Chromium in Water Samples Through Sequential Combination of Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction Using Mesoporous Amino-Functionalized Fe₃O₄/SiO₂ Nanoparticles and Cloud Point Extraction // *Microchem. J.*– 2015. – Vol. 123. – P. 185–195. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2015.06.011>
62. Frizzarin R.M., Portugal L.A., Estela J.M., Rocha F.R.P., Cerdà V. On-line lab-in-syringe cloud point extraction for the spectrophotometric determination of antimony // *Talanta.*– 2016. – Vol. 148. – P. 694–699. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.076>
63. Ghasemi E., Kaykhali M. Developing a New Micro Cloud Point Extraction Method for Simultaneous Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Uranium and Vanadium in Brine // *Anal. Sci.*– 2015. – Vol. 31. – P. 407–411. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.407>
64. Heydari R., Hosseini M., Zarabi S. A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection // *Spectrochim. Acta A.*– 2015. – Vol. 150. – P. 786–791. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.032>
65. Mortada W.I., Hassanien M.M., Donia A.F., Shokeir A.A. Application of Cloud Point Extraction for Cadmium in Biological Samples of Occupationally Exposed Workers: Relation Between Cadmium Exposure and Renal Lesion // *Biol. Trace Elem. Res.*– 2015. – Vol. 168, N2 – P. 303–310. <https://doi.org/10.1007/s12011-015-0365-9>
66. Mortada W.I., Kenawy I.M., Hassanien M.M. A cloud point extraction procedure for gallium, indium and thallium determination in liquid crystal display and sediment samples // *Anal. Methods.*– 2015. – N5. – P. 2114–2120. <https://doi.org/10.1039/c4ay02926g>
67. Khan N., Kazi T.G., Tuzen M. Development of novel simultaneous single step and multistep cloud point extraction method for silver, cadmium and nickel in water samples // *J. Ind. Eng. Chem.*– 2015. – Vol. 35. – P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.022>

68. Heydari R., Hosseini M., Alimoradi M., Zarabi S. A Simple Method for Simultaneous Spectrophotometric Determination of Brilliant Blue FCF and Sunset Yellow FCF in Food Samples after Cloud Point Extraction // *Agric. Food Sci., Chem.*– 2016. – Vol. 38, N3. – P. 438–445.
69. Gürkan R., Altunay N., Yıldırım E. Combination of Ultrasonic-Assisted Cloud Point Extraction with Flame AAS for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Silver and Cadmium in Dried Nut and Vegetable Samples // *Food Anal. Methods.*– 2016. – Vol. 9, N11. – P. 3218–3229. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0505-7>
70. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry // *Talanta.*– 2016. – Vol. 155. – P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.012>
71. Altunay N., Gürkan R., Yıldırım E. A New Ultrasound Assisted-Cloud Point Extraction Method for the Determination of Trace Levels of Tin and Antimony in Food and Beverages by Flame Atomic Absorption Spectrometry // *Food Anal. Methods.*– 2016. – Vol. 9, N10. – P. 2960–2971. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0487-5>
72. Altunay N., Gürkan R. Separation/preconcentration of ultra-trace levels of inorganic Sb and Se from different sample matrices by charge transfer sensitized ion-pairing using ultrasonic-assisted cloud point extraction prior to their speciation and determination by hydride generation AAS // *Talanta.*– 2016. – Vol. 159. – P. 344–355. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.054>
73. El-Hay S. S. A., Gouda A. A. Determination of thorium(IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction // *J. Radioanal. Nucl., Chem.*– 2016. – Vol. 310, N1. – P. 191–200. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4780-y>
74. Ghasemi E., Kaykhaii M. Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples // *Spectrochim. Acta A.*– 2016. – Vol. 164. – P. 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.04.001>
75. Gouda A.A., Summan A. M., Amin A. H. Development of cloud-point extraction method for preconcentration of trace quantities of cobalt and nickel in water and food samples // *RSC Adv.*– 2016. – N6. – P. 94048–94057. <https://doi.org/10.1039/c6ra20900a>
76. Nekouei F., Kargarzadeh H., Nekouei S., Keshtpour F., Makhlof A. S.H. Efficient method for determination of methylene blue dye in water samples based on a combined dispersive solid phase and cloud point extraction using Cu(OH)₂ nanoflakes: central composite design optimization // *Anal. Bioanal. Chem.*– 2017. – Vol. 409, N4. – P. 1079–1092. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0026-7>
77. Rahnama R., Najafi M. The use of rapidly synergistic cloud point extraction for the separation and preconcentration of trace amounts of Ni(II) ions from food and water samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination // *Environ. Monit. Assess.*– 2016. – Vol. 188, N3. – An 150. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5146-1>
78. Tiwari S., Deb M.K., Sen B.K. Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium(VI): a probe to adulteration in food stuffs // *Food Chem.*– 2017. – Vol. 221. – P. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.034>
79. Sürme Y., Bişgin A. T., Uçan M., Narin İ. Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cd(II) in Industrial and Environmental Samples // *J. Anal. Chem.*– 2018. – Vol. 73, N2. – P. 140–144. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020120>
80. Amraei A., Niazi A., Alimoradi M., Hosseini M. Cloud Point Extraction and Simultaneous Spectrophotometric Determination of Allura Red and Carmoisine Using Wavelet Orthogonal Signal Correction–Partial Least Squares Method // *J. Anal. Chem.*– 2019. – Vol. 74, N2. – P. 93–99. <https://doi.org/10.1134/S1061934819020023>
81. Abdullah H. H. Cloud-point extraction and spectrophotometric determination of clonazepam in pharmaceutical dosage forms // *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.*– 2017. – Vol. 31, N3. – P. 373–382. <https://doi.org/10.4314/bcse.v31i3.2>
82. Akhtar A., Kazi T. G., Afridi H. I., Khan M., Bilal M., Khan N. Application of modified cloud point extraction method for the chromium speciation in artificial saliva extracts of different snuff products // *J. Ind. Eng. Chem.*– 2018. – Vol. 59. – P. 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.038>
83. Khudhair A.F., Hassan M.K. Cloud Point Extraction and Determination of Trace Iron(III) in Urine Samples by Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry // *Asian J. Chem.*– 2017. – Vol. 29, N12. – P. 2725–2733. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20848>
84. Kazemi E., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., Fattahi M.R., Khodaveisi J. Indirect spectrophotometric determination of sulfadiazine based on localized surface plasmon resonance peak of silver nanoparticles after cloud point extraction // *Spectrochim. Acta A.*– 2017. – Vol. 187. – P. 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.023>

85. Karatepe A., Akalin Ç., Soylak M. Spectrophotometric determination of carmoisine after cloud point extraction using Triton X-114 // *Turk. J. Chem.*– 2017. – Vol. 41, N2. – P. 256–262. <https://doi.org/10.3906/kim-1606-45>
86. Wena S., Zhu X. Speciation of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) by a facile dual-cloud point extraction coupled with inductively plasma-optical emission spectrometry // *Talanta.*– 2018. – Vol. 181. – P. 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.083>
87. Yang X., Jia Z., Yang X., Li G., Liao X. Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples // *Saudi J. Biol. Sci.*– 2017. – Vol. 24, N3. – P. 589–594. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.01.030>
88. Han Q., Huo Y., Yang L., Yang X., He Y., Wu J. Determination of Trace Nickel in Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Mixed Micelle-Mediated Cloud Point Extraction // *Mol.*– 2018. – Vol. 23, N10. – An 2597. <https://doi.org/10.3390/molecules23102597>
89. Kachangoon R., Vichapong J., Burakham R., Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S. Ultrasonically Modified Amended-Cloud Point Extraction for Simultaneous Pre-Concentration of Neonicotinoid Insecticide Residues // *Mol.*– 2018. – Vol. 23, N5. – An 1165. <https://doi.org/10.3390/molecules23051165>
90. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // *Microchem. J.*– 2018. – Vol. 142. – P. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
91. Temel N.K., Sertakan K., Gürkan R. Preconcentration and Determination of Trace Nickel and Cobalt in Milk-Based Samples by Ultrasound-Assisted Cloud Point Extraction Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry // *Biol. Trace Elem. Res.*– 2018. – Vol. 186, N2. – P. 597–607. <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1337-7>
92. Kamel A.H., Amr A.E.E., Al-Omar M.A., Elsayed E.A. Pre-Concentration Based on Cloud Point Extraction for Ultra-Trace Monitoring of Lead (II) Using Flame Atomic Absorption Spectrometry // *Appl. Sci.*– 2019. – Vol. 9, N22. – An 4752. <https://doi.org/10.3390/app9224752>
93. Beiraghi A., Shirkhani A.R., Halimehjani A.Z. Separation, Preconcentration and determination of Hg(II) Ion in Water Samples by Cloud Point Extraction Technique Coupled with UV–VIS Spectrophotometry using a New Complexing Agent // *Int. J. New Chem.*– 2019. – Vol. 6, N3. – P. 163–177. <https://doi.org/10.22034/ijnc.2019.35367>
94. Khalifa M.E., Mortada W.I., El-defrawy M.M., Awad A.A. Selective separation of gadolinium from a series of f-block elements by cloud point extraction and its application for analysis of real samples // *Microchem. J.*– 2019. – Vol. 151. – An 104214. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104214>
95. Luo X., Hong J., Zheng H., Qin J., Wang M., Yang B. A rapid synergistic cloud point extraction for nine alkylphenols in water using high performance liquid chromatography and fluorescence detection // *J. Chromatogr. A.*– 2020. – Vol. 1611. – An 460606. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460606>
96. Temela N.K., Gürkan R. Application of Ultrasound-Assisted Cloud-Point Extraction and Spectrophotometry for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper(II) in Beverages // *J. Anal. Chem.*– 2019. – Vol. 74, N12. – P. 1174–1183. <https://doi.org/10.1134/S1061934819120128>
97. Temela N.K., Kuş B., Gürkan R. A new ion-pair ultrasound assisted-cloud point extraction approach for determination of trace V(V) and V(IV) in edible vegetal oils and vinegar by spectrophotometry // *Microchem. J.*– 2019. – Vol. 150. – An 104139. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104139>
98. Thongsaw A., Sananmuang R., Udnan Y., Ross G. M., Chaiyasith W. C. Dual-cloud point extraction for speciation of mercury in water and fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.*– 2019. – Vol. 160. – An 105685. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105685>
99. Zengin H.B. Use of new polymeric composites for preconcentration of trace Ag⁺ ions from the selected mushroom/vegetables by ultrasound-assisted cloud-point extraction coupled to microvolume UV–Vis spectrophotometry // *Int. J. Environ. Anal. Chem.*– 2019. – Vol. 101, N14. – P. 1–25. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1691186>
100. Safdarian M., Hashemi P., Ghiasvand A. A fast and simple method for determination of β-carotene in commercial fruit juice by cloud point extraction-cold column trapping combined with UV–Vis spectrophotometry // *Food Chem.*– 2021. – Vol. 343. – An 128481. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128481>
101. Akl Z.F., Hegazy M.A. Selective cloud point extraction of thorium (IV) using tetraazonium based ionic liquid // *Egypt J. Env. Chem. Eng.*– 2020. – Vol. 8, N5. – An 104185. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104185>
102. de Sousa P.A.R., Squizzato A.L., Munoz R.A.A., Coelho L.M., de Meloc E.I., da Silva R.A.B. Cloud-point extraction associated with voltammetry: preconcentration and elimination of the sample matrix for trace determination of methyl parathion in honey // *Anal. Methods.*– 2020. – Vol. 48. – P. 5801–5814. <https://doi.org/10.1039/d0ay02057e>

103. Snigur D., Chebotarev A., Bulat K., Duboviy V. Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples // *Anal. Biochem.*– 2020. – Vol. 597. – An 113671. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>
104. Llaver M., Wuilloud R. G. Studying the effect of an ionic liquid on cloud point extraction technique for highly efficient preconcentration and speciation analysis of tellurium in water, soil and sediment samples // *Talanta.*– 2020. – Vol. 212. – An 120802. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120802>
105. de Sá I. P., de Souza G. B., de Araujo Nogueira A. R. Chromium speciation in organic fertilizer by cloud point extraction and optimization through experimental Doehlert design as support for legislative aspects // *Microchem. J.*– 2021. – Vol. 160, Part A. – An 105618. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105618>
106. Wang Q. f., Zhao Y. Q., Sun J. B., Zhou J. Simultaneous separation and determination of five monoterpene glycosides in *Paonia suffruticosa* flower samples by ultra-high-performance liquid chromatography with a novel reinforced cloud point extraction based on ionic liquid // *Microchem. J.*– 2021. – Vol. 168. – An 106457. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106457>
107. Ji Y., Wu L., Lv R., Wang H., Song S., Cao M. Facile Cloud Point Extraction for the Separation and Determination of Phenolic Acids from *Dandelion* // *ACS Omega.*– 2021. – Vol. 6, N20. – P. 13508–13515. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01768>
108. Liu W., Xie M., Hao X., Xu Q., Jiang X., Liu T., Wang M. Rapid synergistic cloud point extraction for simultaneous determination of five polar phenols in environmental water samples via high performance liquid chromatography with fluorescence detection // *Microchem. J.*– 2021. – Vol. 164. – An 105963. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105963>
109. Milcheva N. P., Genç F., Racheva P. V., Delchev V. B., Andruch V., Gavazov K. B. An environmentally friendly cloud point extraction–spectrophotometric determination of trace vanadium using a novel reagent // *J. Mol. Liq.*– 2021. – Vol. 334. – An 116086. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116086>
110. Azooz E. A., Shabaa G. J., Al-Muhamma E. H. B., Al-Mulla E. A. J., Mortada W. I. Displacement cloud point extraction procedure for preconcentration of iron(III) in water and fruit samples prior to spectrophotometric determination // *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.*– 2022. – Vol. 37, N1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.4314/bcse.v37i1.1>
111. Azooz E. A., Shabaa G. J., Al-Mulla E. A. J. Methodology for Preconcentration and Determination of Silver in Aqueous Samples using Cloud Point Extraction // *Brazil. J. Anal. Chem.*– 2022. – Vol. 9, N35. – P. 39–48. <http://doi.org/10.30744/brjac.2179–3425.AR-61–2021>
112. Gavazov K. B., Racheva P. V., Milcheva N. P., Divarova V. V., Kiradzhiyska D. D., Genç F., Saravanska A. D. Use of a Hydrophobic Azo Dye for the Centrifuge-Less Cloud Point Extraction–Spectrophotometric Determination of Cobalt // *Mol.*– 2022. – Vol. 27, N15. – An 4725. <https://doi.org/10.3390/molecules27154725>
113. Supharoek S., Weerasuk B., Siriangkhawut W., Ponhong K. G. K. Ultrasound-Assisted One-Pot Cloud Point Extraction for Iron Determination Using Natural Chelating Ligands from *Dipterocarpus intricatus* Dyer Fruit // *Mol.*– 2022. – Vol. 27, N17. – An 5697. <https://doi.org/10.3390/molecules27175697>
114. Garoub M. M., Gouda A. A., ElSheikh R., Fawzy E., ElToukhi W. E. Utilization of cloud point extraction for enhancement the efficiency of spectrophotometric estimation of milnacipran HCl as anti-depression drug in dosage forms and application to its tablets uniformity testing // *J. Umm Al-Qura University Appl. Sci.*– 2022. – Vol. 9, N1. – P. 29–39. <https://doi.org/10.1007/s43994-022-00012-7>
115. Phomai K., Supharoek S., Vichapong J., Grudpan K., Ponhong K. One-pot co-extraction of dispersive solid phase extraction employing iron-tannic nanoparticles assisted cloud point extraction for the determination of tetracyclines by high-performance liquid chromatography // *Talanta.*– 2023. – Vol. 252. – An 123852. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123852>
116. Hamad M. W., Aljuraissy A. M., Al-Samarray S. Y. Novel Method for Determination of Captopril in Pharmaceutical Formulations by Cloud – Point Extraction // *HIV Nursing.*– 2023. – Vol. 23, N2. – P. 1202–1207.

Стаття надійшла до редакції 07.03.2025

D. V. Snigur, A. V. Demchuk

Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Zmiienska Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: snigur@onu.edu.ua

TRENDS IN DEVELOPMENT AND APPLICATION OF CLOUD POINT EXTRACTION (REVIEW)

The work is dedicated to the review of trends in the development and peculiarities of analytical application of micellar extraction concentration: the features of using scientometric approaches as a tool for quantitative assessment of development trends are studied, the trends in the development of micellar extraction concentration are analyzed scientometrically, data on examples of analytical application of micellar extraction concentration in chemical analysis are summarized, principles, advantages, disadvantages and application of innovative extraction approaches at the cloud point, which are less known within the specified period (2018–2024) are considered.

Cloud point extraction is a promising approach to preconcentration in analysis, and its main advantages are high extraction efficiency, environmental attractiveness, cost-effectiveness, the possibility of coupling with a wide range of detecting methods and is suitable for determination trace amounts of various analytes. Analysis of trends in the development of approaches to cloud point extraction indicates a growing interest in their use in analysis, and the improvement of the method is aimed at increasing selectivity, reducing detection limits and expanding the range of surfactants used. A scientometric study was conducted on the use of cloud point extraction in analytical practice and it was shown that systems with nonionic surfactants are the most common. It is noted that one of the disadvantages of the method is the need for prolonged heating of solutions, which significantly limits the range of analytes, and ways to overcome this disadvantage are outlined: ultrasonic cloud point extraction, chemically initiated cloud point extraction, synergistic cloud point extraction, etc. Thus, it can be stated that approaches to cloud point extraction preconcentration are actively modified and modernized, which contributes to improving the analytical characteristics of modern combined methods of analysis.

Keywords: cloud point extraction, micellization, surfactants, analytical methods, supramolecular solvents.

REFERENCES

1. Mortada W. *Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review*. Microchem. J., 2020, vol. 57, an 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>.
2. 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>
3. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. *Liquid-phase microextraction*. Appl. Spectrosc. Rev., 2020, vol. 55, no 11, pp. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
4. Nalimov V.V. *Naukometriya: izuchenie razvitiya nauki kak informatsionnogo protsessa*. Налимов В.В. [Scientometrics: the study of the development of science as an information process] Moscow, Nauka, 1966, 192 p. (in Russian).
5. Chebotarjov A.N., Snigur D.V., Bevzjuk E.V., Efimova I.S. *Analiz tendencij razvitiya metoda himicheskoj cvetometrii*. [The trends analysis of chemical chromativity method evaluation], Metody i ob'ekty himicheskogo analiza, 2014, vol. 9, no 1, pp. 4–11. (in Russian).
6. Zolotov Yu.A. *Naukometricheskie issledovaniya*. [Scientometric research] Zhurn. analit. himii, 2003, vol. 58, no 10, pp. 1013. (in Russian).
7. Watanabe H., Tanaka H. *A Non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*. Talanta, 1978, vol. 25, pp. 585–589. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80151-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80151-9)

8. Azooz E.A., Moslim J.R., Jawad S.K. *Cloud point extraction methodology for separation, extraction and preconcentration of Mn(VII) coupled with spectroscopy for determination in different samples*. Biochem. Cell. Arch., 2020, vol. 20, no 1, pp. 2641–2648.
9. Azooz E.A., Shabaa G.J., Badder Al-Muhanna E.H., Al-Mulla E.A.J., Mortada W.I. *Displacement cloud point extraction procedure for preconcentration of iron(III) in water and fruit samples prior to spectrophotometric determination*. Bull. Chem. Soc. Ethiop., 2023, vol. 37, no 1, pp. 1–10. <https://doi.org/10.4314/BCSE.V37I1.1>
10. Arya S., Kaimal A.M., Chib M., Sonawane S.K., Show L. *Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing*. J. Food Sci. Technol., 2019, vol. 56, pp. 524–534. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
11. Torrent L., Iglesias M., Hidalgo M., Marguá E. *Determination of silver nanoparticles in complex aqueous matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with cloud point extraction*. J. Anal. At. Spectrom., 2018, vol. 33, no 3, pp. 383–394. <https://doi.org/10.1039/C7JA00335H>
12. Kaykhani M., Ghasemi E. *Micro-cloud point extraction for preconcentration of Aspirin in commercial tablets prior to spectrophotometric determination*. J. Anal. Chem., 2016, vol. 71, no 8, pp. 844–848. <https://doi.org/10.1134/S1061934816080074>
13. Kumar K.R., Shyamala P. *Catanionic mixed micellar cloud point extraction of metal ions in coal fly ash samples and their determination by CS-ETAAS*. J. Environ. Chem. Eng., 2019, vol. 7, no 3, an 103119. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103119>
14. Zengin H., Gürkan R. *Novel amide-and imide-co-polymers modified with sulfathiazole as efficient chelator for selective extraction, pre-concentration and determination of trace inorganic antimony (as Sb (III)) from edible vegetable oils by ultrasound assisted-cloud point extraction coupled to micro-volume UV-spectrophotometry*. J. Food Compos. Anal., 2023, vol. 115, an104931. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104931>
15. Sohaimi N.M., Saleh N.M., Ariffin M.M., Beh S.Y., Ahmad R. *An environmentally friendly method for extraction of parabens in various samples using low viscosity and low cloud point temperature surfactant*. Malaysian. J. Anal. Sci., 2018, vol. 22, no 3, pp. 365–374. <https://doi.org/10.17576/mjas-2018-2203-01>
16. Asman S., Abas N.A. *Triton X-100/ β -cyclodextrin cloud point extraction for removal of phenol using different of sodium salts as inducing phase separation agent*. Asian J. Chem., 2018, vol. 30, no 6, pp. 1299–1305. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21228>
17. Yu J., Huang J., Long F., Ma A., Pan J. *“Inverse” cloud point extraction coupled with large volume injection ion-pair chromatography: a green route integrating extraction, challenging sample cleanup and on-column concentration into fast simple operation*. Talanta, 2018, vol. 190, pp. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.074>
18. Wannas F.A., Azooz E.A., Ridha R.K., Jawad S.K. *Separation and micro determination of zinc(II) and cadmium(II) in food samples using cloud point extraction method*. Iraqi J. Sci., 2023, vol. 64, no 3, pp. 1046–1061. <https://doi.org/10.24996/ijis.2023.64.3.2>
19. Xie M., Hao X., Jiang X., Liu W., Liu T., Zheng H., Wang M. *Ultrasound-assisted dual-cloud point extraction with high-performance liquid -chromatography hydride generation atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation analysis in environmental water and soil samples*. J. Separ. Sci., 2021, vol. 44, no 12, pp. 2457–2464. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100088>
20. Jawad S.K., Kadhium M.U., Azooz E.A. *Separation and spectrophotometric determination of iron (III) and mercury (II) via cloud point extraction with new azo-derivative*. Eurasian J. Anal. Chem., 2018, vol. 13, no 5, em48. <https://doi.org/10.29333/ejac/9497>
21. Pacheco-Fernandez I., Gonzalez-Martín R., e Silva F.A., Freire M.G., Pino V. *Insights into coacervative and dispersive liquid-phase microextraction strategies with hydrophilic media – A review*. Anal. Chim. Acta, 2021, vol. 1143, pp. 225–249. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.08.022>
22. Mortada W., Kenawy I., El-Gamal G., Moalla S. *A micro mixed micelle-mediated preconcentration procedure for spectrophotometric determination of uranium in real and synthetic samples*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2017, vol. 313, no 1, pp. 69–77. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5281-3>
23. Elnagar M.M., Hashem M.A., Hassanien M.M., Ismail M.A. *pH-controlled mixed micelle cloud point extraction for selective removal of trace levels of iron from titanium concentrates*. Sep. Purif. Technol., 2021, vol. 265, an 118534. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118534>
24. Saha A., Neogy S., Rao D.R.M., Deb S.B., Saxena M.K., Tomar B.S. *Colorimetric and visual determination of ultratrace uranium concentrations based on the aggregation of amidoxime functionalized gold nanoparticles*. Microchim. Acta, 2019, vol. 186, pp. 183. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3292-1>
25. Blanchet-Chouinard G., Larivière D. *Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether*. Talanta, 2018, vol. 179, pp. 300. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>

26. Biata N.R., Mashile G.P., Ramontja J., Mketo N., Nomngongo P.N. *Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination*. J. Food Compos. Anal., 2019, vol. 76, pp. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.11.004>
27. Melnyk A., Namiesnik J., Wolska L. *Theory and recent applications of coacervate-based extraction techniques*. TrAC, Trends Anal. Chem., 2015, vol. 71, pp. 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.013>
28. Shokrollahi A., Refahi M. *Development of cloud point extraction-scanometry, for the preconcentration and determination of colorless species: application for the determination of phenylalanine*. Quim. Nova, 2019, vol. 42, no 1, pp. 36–41. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170303>
29. Altunay N., Elik A., Bulutlu C., Gürkan R. *Application of simple, fast and eco-friendly ultrasound-assisted-cloud point extraction for pre-concentration of zinc, nickel and cobalt from foods and vegetables prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations*. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2018, vol. 98, no 7, pp. 655–675. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1487063>
30. Mortada W.I., El-Defrawy M.M., Erfan E., El-Asmy H.A. *Cloud point extraction coupled with back-extraction for speciation of inorganic vanadium in water and determination of total vanadium in food samples by ICP-OES*. J. Food Compos. Anal., 2022, vol. 108, an 104445. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104445>
31. Racheva P.V., Milcheva N.P., Genc F., Gavazov K. B. *A centrifuge-less cloud point extraction-spectrophotometric determination of copper(II) using 6-hexyl-4-(2-thiazolylazo)resorcinol*. Spectrochim. Acta A, 2021, vol. 262, an 120106. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120106>
32. Duran C., Özdes D., Çelenk Kaya E., Kantekin H., Numan Bulut V., Tüfekçi M. *Optimization of a new cloud point extraction procedure for the selective determination of trace amounts of total iron in some environmental samples*. Turk J Chem, 2012, vol. 36, no 3, pp. 445–456. <https://doi.org/10.3906/kim-1108-10>
33. Filik H., Giray D. *Cloud point extraction for speciation of iron in beer samples by spectrophotometry*. Food Chem., 2011, vol. 130, no 1, pp. 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.008>
34. Mohammadi S.Z., Shamspur T., Afzali D., Taher M.A., Baghelani Y.M. *Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry*. Arabian J. Chem., 2016, vol. 9, suppl. 1, pp. 610–615. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.07.003>
35. Suna M., Wub. Q. *Cloud point extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) in human serum samples*. J. Pharm. Biomed. Anal., 2012, vol. 60, pp. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.10.034>
36. Ulusoy H.I., Gürkan R., Ulusoy S. *Cloud point extraction and spectrophotometric determination of mercury species at trace levels in environmental samples*. Talanta, 2011, vol. 88, pp. 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.026>
37. Wanga T., Gao X., Tong J., Chen L. *Determination of formaldehyde in beer based on cloud point extraction using 2,4-dinitrophenylhydrazine as derivative reagent*. Food Chem., 2011, vol. 131, no 4, pp. 1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.021>
38. Wen X., Deng Q., Ji S., Yang S., Peng L. *Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination*. Microchem. J., 2011, vol. 100, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.08.005>
39. Xiang G., Wena S., Wub X., Jiang X., He L., Liu Y. *Selective cloud point extraction for the determination of cadmium in food samples by flame atomic absorption spectrometry*. Food Chem., 2011, vol. 132, pp. 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.053>
40. Zou Y., Li Y., Jin H., Tang H., Zou D., Liu M., Yang Y. *Determination of estrogens in human urine by high-performance liquid chromatography/diode array detection with ultrasound-assisted cloud-point extraction*. Anal. Biochem., 2011, vol. 421, no 2, pp. 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2011.10.007>
41. Golbedaghi R., Jafari S., Yafthian M.R., Azadbakht R., Salehzadeh S., Jaleh B. *Determination of cadmium(II) ion by atomic absorption spectrometry after cloud point extraction*. J. Iranian Chem. Soc., 2012, vol. 9, no 3, pp. 251–256. <https://doi.org/10.1007/s13738-011-0018-7>
42. Soylak M., Yilmaz E., Ghaedi M., Montazerzohori M., Sheibani M. *Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Lead(II) in Environmental and Food Samples*. J. AOAC Int., 2011, vol. 95, no 6, pp. 1797–1802. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.10-370>
43. Pourreza N., Fat'hi M. R., Hatami A. *Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products*. Microchem. J., 2012, vol. 104, pp. 22–25. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.026>
44. Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S. *A simplified ultrasound-assisted cloud-point extraction method coupled with high performance liquid chromatography for residue analysis of benzimidazole anthelmintics in water and milk samples*. Anal. Methods, 2012, no 11, pp. 3864–3873. <https://doi.org/10.1039/c2ay25569c>

45. Shoaee H., Roshdi M., Khanlarzadeh N., Beiraghi A. *Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochim. Acta A., 2012, vol. 98, pp. 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.027>
46. Khammas Z. A. A., Jawad S. K., Ali I. R. *A New Approach for Extraction and Determination of Manganese in Environmental Samples Using Cloud-Point Extraction Coupled with Spectrophotometry*. Chem. Sci. Trans., 2014, vol. 3, no 1, pp. 255–267.
47. Galbeiro R., Garcia S., Gaubeur I. *A green and efficient procedure for the preconcentration and determination of cadmium, nickel and zinc from freshwater, hemodialysis solutions and tuna fish samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry*. J. Trace Elem. Med., 2013, vol. 28, no 2, pp. 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2013.12.004>
48. Gouda A. A., Amin A. S. *Cloud-point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples*. Spectrochim. Acta A, 2013, vol. 120, pp. 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.146>
49. Jin Y., Ma P., Liang F., Gao D., Wang X. *Determination of malachite green in environmental water using cloud point extraction coupled with surface-enhanced Raman scattering*. Anal. Methods, 2013, no 5, an 5609. <https://doi.org/10.1039/c3ay41128a>
50. Sun M., Liu G., Wuc Q. *Speciation of organic and inorganic selenium in selenium-enriched rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction*. Food Chem., 2013, vol. 141, no 1. pp. 66–71. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.002>
51. López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M. *Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta B. 2014, vol. 101, pp. 93–97. <http://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.017>
52. López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M. *Non-chromatographic speciation of chromium at sub-ppb levels using cloud point extraction in the presence of unmodified silver nanoparticles*. Talanta, 2014, vol. 132, pp. 23–28. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.036>
53. Altunay N., Gurkan R. *A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry*. Food Chem., 2014, vol. 175, pp. 507–515. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.012>
54. Gouda A. A. *Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese(II) in water and food samples*. Spectrochim. Acta A, 2014, vol. 131, pp. 138–144. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.075>
55. Li Y., Yang C., Ninga J., Yang Y. *Cloud point extraction for the determination of bisphenol A, bisphenol AF and tetrabromobisphenol A in river water samples by high-performance liquid chromatography*. Anal. Methods, 2014, no 10, pp. 3285–3290. <https://doi.org/10.1039/c3ay42191k>
56. Liu C., Wang J., Yang Y. *High-performance liquid chromatography determination of antioxidants in cosmetics after cloud point extraction using dodecylpolyoxyethylene ether*. Anal. Methods, 2014, no 15, pp. 6038–6043. <https://doi.org/10.1039/c4ay01007h>
57. Mortada W.I., Hassanien M.M., El-Asmy A.A. *Cloud point extraction of some precious metals using Triton X-114 and a thioamide derivative with a salting-out effect*. Egypt J. Basic Appl. Sci. 2014, vol. 1, no 3–4, pp. 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2014.07.001>
58. Gürkan R., Kır U., Altunay N. *Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV-Vis spectrophotometry*. Food Chem., 2015, vol. 180, pp. 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.142>
59. Gürkan R., Altunay N. *Quantification of 5-hydroxymethylfurfural in honey samples and acidic beverages using spectrophotometry coupled with ultrasonicassisted cloud point extraction*. J. Food Composition Anal. 2015, vol. 42, pp. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.03.012>
60. Davletbaeva P., Falkova M., Safonova E., Moskvina L., Bulatov A. *Flow method based on cloud point extraction for fluorometric determination of epinephrine in human urine*. Anal. Chim. Acta, 2015, vol. 911, pp. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.045>
61. Diniz K.M., Tarley C.R.T. *Speciation Analysis of Chromium in Water Samples Through Sequential Combination of Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction Using Mesoporous Amino-Functionalized Fe₃O₄/SiO₂ Nanoparticles and Cloud Point Extraction*. Microchem. J., 2015, vol. 123, pp. 185–195. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2015.06.011>
62. Frizzarin R.M., Portugal L.A., Estela J.M., Rocha F.R.P., Cerdà V. *On-line lab-in-syringe cloud point extraction for the spectrophotometric determination of antimony*. Talanta, 2015, vol. 148, pp. 694–699. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.076>

63. Ghasemi E., Kaykhali M. *Developing a New Micro Cloud Point Extraction Method for Simultaneous Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Uranium and Vanadium in Brine*. Anal. Sci., 2015, vol. 31, pp. 407–411. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.407>
64. Heydari R., Hosseini M., Zarabi S. *A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection*. Spectrochim. Acta A, 2015, vol. 150, pp. 786–791. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.032>
65. Mortada W.I., Hassanien M.M., Donia A.F., Shokeir A.A. *Application of Cloud Point Extraction for Cadmium in Biological Samples of Occupationally Exposed Workers: Relation Between Cadmium Exposure and Renal Lesion*. Biol. Trace Elem. Res., 2015, vol. 168, no 2, pp. 303–310. <https://doi.org/10.1007/s12011-015-0365-9>
66. Mortada W.I., Kenawy I.M., Hassanien M.M. *A cloud point extraction procedure for gallium, indium and thallium determination in liquid crystal display and sediment samples*. Anal. Methods, 2015, no 5, pp. 2114–2120. <https://doi.org/10.1039/c4ay02926g>
67. Khan N., Kazi T.G., Tuzen M. *Development of novel simultaneous single step and multistep cloud point extraction method for silver, cadmium and nickel in water samples*. J. Ind. Eng. Chem., 2015, vol. 35, pp. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.022>
68. Heydari R., Hosseini M., Alimoradi M., Zarabi S. *A Simple Method for Simultaneous Spectrophotometric Determination of Brilliant Blue FCF and Sunset Yellow FCF in Food Samples after Cloud Point Extraction*. Agric. Food Sci., Chem., 2016, vol. 38, no 3, pp. 438–445.
69. Gürkan R., Altunay N., Yıldırım E. *Combination of Ultrasonic-Assisted Cloud Point Extraction with Flame AAS for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Silver and Cadmium in Dried Nut and Vegetable Samples*. Food. Anal. Methods, 2016, vol. 9, no 11, pp. 3218–3229. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0505-7>
70. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. *Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2016, vol. 155, pp. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.012>
71. Altunay N., Gürkan R., Yıldırım E. *A New Ultrasound Assisted-Cloud Point Extraction Method for the Determination of Trace Levels of Tin and Antimony in Food and Beverages by Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Food Anal. Methods, 2016, vol. 9, pp. 2960–2971. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0487-5>
72. Altunay N., Gürkan R. *Separation/preconcentration of ultra-trace levels of inorganic Sb and Se from different sample matrices by charge transfer sensitized ion-pairing using ultrasonic-assisted cloud point extraction prior to their speciation and determination by hydride generation AAS*. Talanta, 2016, vol. 159, pp. 344–355. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.054>
73. El-Hay S.S.A., Gouda A.A. *Determination of thorium(IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2016, vol. 310, no 1, pp. 191–200. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4780-y>
74. Ghasemi E., Kaykhali M. *Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples*. Spectrochim. Acta A, 2016, vol. 164, pp. 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.04.001>
75. Gouda A.A., Summan A.M., Amin A.H. *Development of cloud-point extraction method for preconcentration of trace quantities of cobalt and nickel in water and food samples*. RSC Adv., 2016, no 6, pp. 94048–94057. <https://doi.org/10.1039/c6ra20900a>
76. Nekouei F., Kargarzadeh H., Nekouei S., Keshtpour F., Makhlof A.S.H. *Efficient method for determination of methylene blue dye in water samples based on a combined dispersive solid phase and cloud point extraction using Cu(OH)₂ nanoflakes: central composite design optimization*. Anal. Bioanal. Chem., 2016, vol. 409, no 4, pp. 1079–1092. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0026-7>
77. Rahnema R., Najafi M. *The use of rapidly synergistic cloud point extraction for the separation and preconcentration of trace amounts of Ni(II) ions from food and water samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination*. Environ. Monit. Assess., 2016, vol. 188, no 3, an 150. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5146-1>
78. Tiwari S., Deb M.K., Sen B.K. *Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium(VI): a probe to adulteration in food stuffs*. Food Chem., 2017, vol. 221, pp. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.034>
79. Sürme Y., Bişgin A.T., Uçan M., Narin İ. *Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cd(II) in Industrial and Environmental Samples*. J. Anal. Chem., 2018, vol. 73, no 2, pp. 140–144. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020120>
80. Amraei A., Niazi A., Alimoradi M., Hosseini M. *Cloud Point Extraction and Simultaneous Spectrophotometric Determination of Allura Red and Carmoisine Using Wavelet Orthogonal Signal Correction-Partial Least Squares Method*. J. Anal. Chem. 2019, vol. 74, no 2, pp. 93–99. <https://doi.org/10.1134/S1061934819020023>

81. Abdullah H. H. *Cloud-point extraction and spectrophotometric determination of clonazepam in pharmaceutical dosage forms*. Bull. Chem. Soc. Ethiopia. 2017, vol. 31, no 3, pp.373–382. <https://doi.org/10.4314/bcse.v31i3.2>
82. Akhtar A., Kazi T. G., Afridi H. I., Khan M., Bilal M., Khan N. *Application of modified cloud point extraction method for the chromium speciation in artificial saliva extracts of different snuff products*. J. Ind. Eng. Chem., 2017, vol. 59, pp. 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.038>
83. Khudhair A. F., Hassan, M. K. *Cloud Point Extraction and Determination of Trace Iron(III) in Urine Samples by Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Asian J. Chem., 2017, vol. 29, no 12, pp. 2725–2733. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20848>
84. Kazemi E., Dadfarnia S., Shabani A. M. H., Fattahi M. R., Khodaveisi J. *Indirect spectrophotometric determination of sulfadiazine based on localized surface plasmon resonance peak of silver nanoparticles after cloud point extraction*. Spectrochim. Acta A, 2017, vol. 187, pp. 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.023>
85. Karatepe A., Akalin Ç., Soylak M. *Spectrophotometric determination of carmoisine after cloud point extraction using Triton X-114*. Turk. J. Chem., 2017, vol. 41, no 2, pp. 256–262. <https://doi.org/10.3906/kim-1606-45>
86. Wena S., Zhu X. *Speciation of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) by a facile dual-cloud point extraction coupled with inductively plasma-optical emission spectrometry*. Talanta, 2017, vol. 181, pp. 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.083>
87. Yang X., Jia Z., Yang X., Li G., Liao X. *Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples*. Saudi J. Biol. Sci., 2017, vol. 24, no 3, pp. 589–594. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.01.030>
88. Han Q., Huo Y., Yang L., Yang X., He Y., Wu J. *Determination of Trace Nickel in Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Mixed Micelle-Mediated Cloud Point Extraction*. Mol., 2018, vol. 23, no 10, an 2597. <https://doi.org/10.3390/molecules23102597>
89. Kachangoon R., Vichapong J., Burakham R., Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S. *Ultrasonically Modified Amended-Cloud Point Extraction for Simultaneous Pre-Concentration of Neonicotinoid Insecticide Residues*. Mol., 2018, vol. 23, no 5, an 1165. <https://doi.org/10.3390/molecules23051165>
90. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyy V., Barbalat D., Bevziuk K. *Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI)*. Microchem. J., 2018, vol. 142, pp. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
91. Temel N. K., Sertakan K., Gürkan R. *Preconcentration and Determination of Trace Nickel and Cobalt in Milk-Based Samples by Ultrasound-Assisted Cloud Point Extraction Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Biol. Trace Elem. Res., 2018, vol. 186, no 2, pp. 597–607. <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1337-7>
92. Kamel A. H., Amr A. E. E., Al-Omar M. A., Elsayed E. A. *Pre-Concentration Based on Cloud Point Extraction for Ultra-Trace Monitoring of Lead (II) Using Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Appl. Sci., 2019, vol. 9, no 22, an 4752. <https://doi.org/10.3390/app9224752>
93. Beiraghi A., Shirkhani A. R., Halimehjani A. Z. *Separation, Preconcentration and determination of Hg(II) Ion in Water Samples by Cloud Point Extraction Technique Coupled with UV-VIS Spectrophotometry using a New Complexing Agent* International. J. New Chem., 2019, vol. 6, no 3, pp. 163–177. <https://doi.org/10.22034/ijnc.2019.35367>
94. Khalifa M. E., Mortada W. I., El-defrawy M. M., Awad A. A. *Selective separation of gadolinium from a series of f-block elements by cloud point extraction and its application for analysis of real samples*. Microchem. J., 2019, vol. 151, an 104214. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104214>
95. Luo X., Hong J., Zheng H., Qin J., Wang M., Yang B. *A rapid synergistic cloud point extraction for nine alkylphenols in water using high performance liquid chromatography and fluorescence detection*. J. Chromatogr. A, 2019, vol. 1611, an 460606. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460606>
96. Temela N. K., Gürkan R. *Application of Ultrasound-Assisted Cloud-Point Extraction and Spectrophotometry for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper(II) in Beverages*. J. Anal. Chem., 2019, vol. 74, no 12, pp. 1174–1183. <https://doi.org/10.1134/S1061934819120128>
97. Temela N. K., Kuş B., Gürkan R. *A new ion-pair ultrasound assisted-cloud point extraction approach for determination of trace V(V) and V(IV) in edible vegetal oils and vinegar by spectrophotometry*. Microchem. J., 2019, vol. 150, an 104139. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104139>
98. Thongsaw A., Sananmuang R., Udnan Y., Ross G. M., Chaiyasith W. C. *Dual-cloud point extraction for speciation of mercury in water and fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta B, 2019, vol. 160, an 105685. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105685>
99. Zengin H. B. *Use of new polymeric composites for preconcentration of trace Ag⁺ ions from the selected mushroom/vegetables by ultrasound-assisted cloud-point extraction coupled to microvolume UV-Vis spectrophotometry*. Int. J. Environ. Anal. Chem. 2019, vol. 101, no 14, pp. 1–25. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1691186>

100. Safdarian M., Hashemi P., Ghiasvand A. *A fast and simple method for determination of β -carotene in commercial fruit juice by cloud point extraction-cold column trapping combined with UV-Vis spectrophotometry*. Food Chem., 2020, pp. 343, an 128481. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128481>
101. Akl Z.F., Hegazy M.A. *Selective cloud point extraction of thorium (IV) using tetraazonium based ionic liquid*. Egypt J. Environ. Chem. Eng., 2020, vol. 8, no 5, an 104185. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104185>
102. de Sousa P.A.R., Squizzato A.L., Munoz R.A.A., Coelho L.M., de Meloc E.I., da Silva R.A.B. *Cloud-point extraction associated with voltammetry: preconcentration and elimination of the sample matrix for trace determination of methyl parathion in honey*. Anal. Methods, 2020, vol. 48, pp. 5801–5814. <https://doi.org/10.1039/d0ay02057e>
103. Snigur D., Chebotarev A., Bulat K., Duboviy V. *Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples*. Anal. Biochem., 2020, vol. 597, an 113671. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>
104. Llaver M., Wuilloud R.G. *Studying the effect of an ionic liquid on cloud point extraction technique for highly efficient preconcentration and speciation analysis of tellurium in water, soil and sediment samples*. Talanta, 2020, vol. 212, an 120802. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120802>
105. de Sá I.P., de Souza G.B., de Araujo Nogueira A.R. *Chromium speciation in organic fertilizer by cloud point extraction and optimization through experimental Doehlert design as support for legislative aspects*. Microchem. J., 2020, vol. 160, part A, an 105618. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105618>
106. Wang Q.f., Zhao Y.Q., Sun J.B., Zhou J. *Simultaneous separation and determination of five monoterpene glycosides in Paeonia suffruticosa flower samples by ultra-high-performance liquid chromatography with a novel reinforced cloud point extraction based on ionic liquid*. Microchem. J., 2021, vol. 168, an 106457. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106457>
107. Ji Y., Wu L., Lv R., Wang H., Song S., Cao M. *Facile Cloud Point Extraction for the Separation and Determination of Phenolic Acids from Dandelion*. ACS Omega, 2021, vol. 6, no 20, pp. 13508–13515. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01768>
108. Liu W., Xie M., Hao X., Xu Q., Jiang X., Liu T., Wang M. *Rapid synergistic cloud point extraction for simultaneous determination of five polar phenols in environmental water samples via high performance liquid chromatography with fluorescence detection*. Microchem. J., 2021, vol. 164, an 105963. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105963>
109. Milcheva N.P., Genç F., Racheva P.V., Delchev V.B., Andrich V., Gavazov K.B. *An environmentally friendly cloud point extraction–spectrophotometric determination of trace vanadium using a novel reagent*. J. Mol. Liq., 2021, vol. 334, an 116086. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116086>
110. Azooz E.A., Shabaa G.J., Al-Muhanna E.H.B., Al-Mulla E.A.J., Mortada W.I. *Displacement cloud point extraction procedure for preconcentration of iron(III) in water and fruit samples prior to spectrophotometric determination*. Bull. Chem. Soc. Ethiopia, 2022, vol. 37, no 1, pp. 1–10. <https://doi.org/10.4314/bcse.v37i1.1>
111. Azooz E.A., Shabaa G.J., Al-Mulla E.A.J. *Methodology for Preconcentration and Determination of Silver in Aqueous Samples using Cloud Point Extraction*. Brazil. J. Anal. Chem., 2022, vol. 9, no 35, pp. 39–48. <http://doi.org/10.30744/brjac.2179–3425.AR-61–2021>
112. Gavazov K.B., Racheva P.V., Milcheva N.P., Divarova V.V., Kiradzhyska D.D., Genç F., Saravanska A.D. *Use of a Hydrophobic Azo Dye for the Centrifuge-Less Cloud Point Extraction–Spectrophotometric Determination of Cobalt*. Mol., 2022, vol. 27, no 15, an 4725. <https://doi.org/10.3390/molecules27154725>
113. Supharoek S., Weerasuk B., Siriengkawut W., Ponghong K.G.K. *Ultrasound-Assisted One-Pot Cloud Point Extraction for Iron Determination Using Natural Chelating Ligands from Dipterocarpus intricatus Dyer Fruit*. Mol., 2022, vol. 27, no 17, an 5697. <https://doi.org/10.3390/molecules27175697>
114. Garoub M.M., Gouda A.A., ElSheikh R., Fawzy E., ElToukhi W.E. *Utilization of cloud point extraction for enhancement the efficiency of spectrophotometric estimation of milnacipran HCl as anti-depression drug in dosage forms and application to its tablets uniformity testing*. J. Umm Al-Qura University Appl. Sci., 2022, vol. 9, no 1, pp. 29–39. <https://doi.org/10.1007/s43994-022-00012-7>
115. Phomai K., Supharoek S., Vichapong J., Grudpan K., Ponghong K. *One-pot co-extraction of dispersive solid phase extraction employing iron-tannic nanoparticles assisted cloud point extraction for the determination of tetracyclines by high-performance liquid chromatography*. Talanta, 2022, vol. 252, an 123852. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123852>
116. Hamad M.W., Aljuraisy A.M., Al-Samarray S.Y. *Novel Method for Determination of Captopril in Pharmaceutical Formulations by Cloud – Point Extraction*. HIV Nursing, 2023, vol. 23, no 2, pp. 1202–1207.

УДК 544.723:546.791.6

О. В. Перлова, Д. Д. Кравчук

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ВИСОКООСНОВНОГО АНІОНІТУ АВ-17–8 НА КІНЕТИКУ ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

Побічні продукти виробництва товарних іонітів, які характеризуються різним ступенем дисперсності частинок, є перспективними адсорбентами для вилучення іонів важких металів, зокрема, урану, з водних середовищ. У роботі встановлено вплив дисперсності високоосновного аніоніту АВ-17–8 в СІ-формі на ефективність, кінетику та механізм вилучення урану з модельних карбонатних розчинів. Проведено дисперсійний аналіз трьох фракцій аніоніту АВ-17–8 та встановлено, що досліджувані фракції є полідисперсними системами з ефективними діаметрами 31–122 мкм (фракція 1), 14–80 мкм (фракція 2), 5–70 мкм (фракція 3). Вивчено кінетику адсорбції урану залежно від дисперсності адсорбенту та температури. Розраховано енергію активації адсорбційного процесу, яка складає (кДж/моль): 45,1 (фракція 1), 11,6 (фракція 2) і 7,5 (фракція 3), і встановлено, що адсорбція урану протікає в перехідній області (фракція 1) або в дифузійній області (фракції 2 і 3). Здійснено моделювання кінетики адсорбції урану та розраховано основні кінетичні характеристики процесу адсорбції урану з використанням кінетичних моделей (псевдо-першого та псевдо-другого порядку) та дифузійних моделей (зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда). Встановлено, що кінетика адсорбції урану підпорядковується моделі псевдодругого порядку і перебігає у змішанодифузійному режимі, але зовнішня дифузія в більшому ступені лімітує загальну швидкість процесу.

Ключові слова: адсорбція; уран; кінетика; моделювання кінетики адсорбції; зовнішня дифузія; внутрішня дифузія.

Функціонування об'єктів атомної та теплової енергетики, розширення уранового виробництва, зокрема, видобутку та переробки уранових руд і вторинної урановмісної сировини [1–4], супроводжується накопиченням величезної кількості різноманітних токсичних відходів, що призводить до забруднення значних територій України та інших країн і супрЯжене з необхідністю очищення великих обсягів шахтних, стічних та виробничих вод від невеликих кількостей урану. Вилучення урану із зазначених водних середовищ є необхідним як з економічної (утилізація цінного компоненту), так і з екологічної (гранично-допустима концентрація урану у питній воді складає 0,015 мг/л [5–6]) точок зору. Отже, видобуток урану є однією з найважливіших еколого-хімічних проблем і зумовлює необхідність розробки ефективних і економічно доцільних технологій та удосконалення існуючих методів очищення великих об'ємів шламів, забруднених вод, ґрунтів. Для розширення можливостей очищення водних розчинів від урану активно розробляється адсорбційний метод, який відкриває перспективи стійкого та екологічного підходу до розробки уранових родовищ. Актуальною задачею є пошук доступних та ефективних адсорбентів низької вартості. Обираючи адсорбенти для вилучення урану, слід приділяти увагу їх ефективності та селективності, швидкості вилучен-

ня та вартості адсорбційних матеріалів, надаючи перевагу доступним адсорбентам невисокої вартості, зокрема, відходам або побічним продуктам виробництва. В цьому плані привертають увагу побічні продукти виробництва товарних іонітів, які характеризуються різним ступенем дисперсності частинок.

Мета роботи: дослідити вплив дисперсності високоосновного аніоніту АВ-17-8 в Cl-формі на ефективність, кінетику та механізм вилучення урану (VI) з модельних карбонатних розчинів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження були модельні карбонатні розчини урану (VI), що містили $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,02 моль/л NaHCO_3 . Значення pH розчинів дорівнювали 8. В цих розчинах уран знаходився у вигляді суміші аніонних бі- та трикарбонатних комплексів $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (87%) та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (13%) [7].

Як сорбент використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 в Cl-формі (ДСТУ 20301-74). Аніоніт АВ-17-8 – гелева аніонообмінна смола на основі кополімеру стиролу та дивінілбензолу з бензилтриметиламонійними функціональними групами [8]. Товарний продукт уявляє собою сферичні зерна від світло-жовтого до темно-коричневого кольору з розміром 0,315–1,25 мм, питомим об'ємом $3,0 \pm 0,3 \text{ см}^3/\text{г}$. Повна статична обмінна ємність складає $1,15 \text{ ммоль}/\text{см}^3$, рівноважна статична обмінна ємність – $1,0 \text{ ммоль}/\text{см}^3$, динамічна обмінна ємність – $0,7 \text{ ммоль}/\text{см}^3$ [8]. Відомо [8], що обмінна ємність АВ-17-8 зменшується під дією змішаного випромінювання ядерного реактору. Опромінення АВ-17-8 супроводжується зменшенням набухання, подрібненням зерен і появою в аніоніті первинних, вторинних і третинних аміногруп.

Для імітації побічних продуктів виробництва різного ступеня дисперсності, аніоніт попередньо подрібнювали механічним способом, відбирали фракції 1, 2 та 3 (для цього використовували ситовий аналіз). Вивчення розподілу частинок кожної фракції за розмірами проводили за мікрофотографіями, отриманими за допомогою мікроскопа марки Sigeta MB-508, оснащеного камерою Горяєва і приєднаного до комп'ютера, при збільшенні в 10 разів. Для аналізу довільно обирали три поля зору, переміщуючи зразок під мікроскопом за допомогою мікрометричних гвинтів предметного столика.

Вилучення урану з модельних карбонатних розчинів здійснювали у статичному режимі при температурах 293, 303 та 313 К. У скляну колбу ємністю 100 мл, що містила 50 мл термостатованого карбонатного розчину урану (VI), вводили 30 мг попередньо замоченого протягом доби у дистильованій воді аніоніту певної фракції, поміщали в термостат і витримували в ньому певний час при перемішуванні. Потім фази розділяли фільтруванням і визначали вміст урану у фільтраті. Концентрацію урану у розчинах після адсорбції визначали спектрофотометричним методом [9] з використанням як реагенту арсеназо III при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 1 см.

Оптичну густину вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. В роботі використовували електронні аналітичні терези OHAUS AR3130. Значення pH розчинів визначали за допомогою універсального йоніміру І-160 МІ зі скляним електродом.

Про ефективність адсорбційного вилучення урану (VI) судили за ступенем вилучення (S) урану:

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

де C_0 і C – відповідно вихідна та залишкова концентрація урану (VI) у розчині, та величиною питомої адсорбції (A)

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

де V – об'єм досліджуваного розчину; m – маса сорбенту.

Середню відносну похибку (ARE) розраховували за рівнянням [10]:

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{A_{i, \text{мод}} - A_{i, \text{експ}}}{A_{i, \text{експ}}} \right|, \quad (3)$$

де $A_{\text{експ}}$ – експериментальні значення адсорбції; $A_{\text{мод}}$ – значення адсорбції, розраховані за допомогою обраної моделі; N – число дослідів.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі досліджень був проведений дисперсійний аналіз фракцій аніоніту. Проведені дослідження показали (рис. 1–2), що фракції іоніту, що досліджуються, є полідисперсними системами і містять частинки неправильної форми з ефективними діаметрами від 31 до 122 мкм (фракція 1), від 14 до 80 мкм (фракція 2), від 5 до 70 мкм (фракція 3).

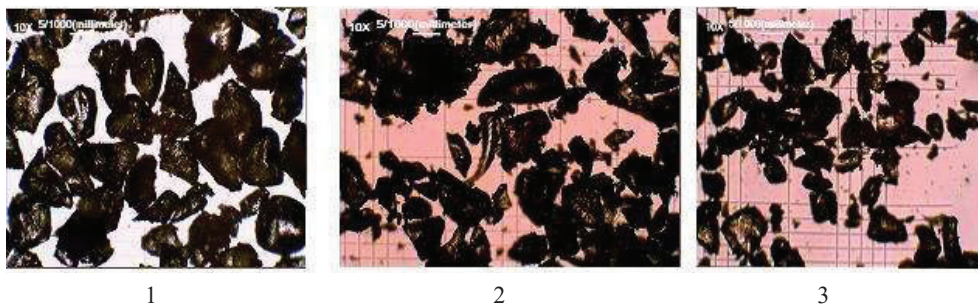


Рис. 1. Мікрофотографії фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8.

Fig. 1. Microphotographs of the anion exchanger AB-17-8 fractions 1, 2, and 3 particles.

З рис. 2 видно, що у фракціях 1, 2 і 3 аніоніту АВ-17-8 найчастіше зустрічаються частинки з ефективним діаметром 63, 29 та 10 мкм відповідно. Таким чином, при переході від фракції 1 до фракцій 2 та 3 розмір частинок іоніту зменшується.

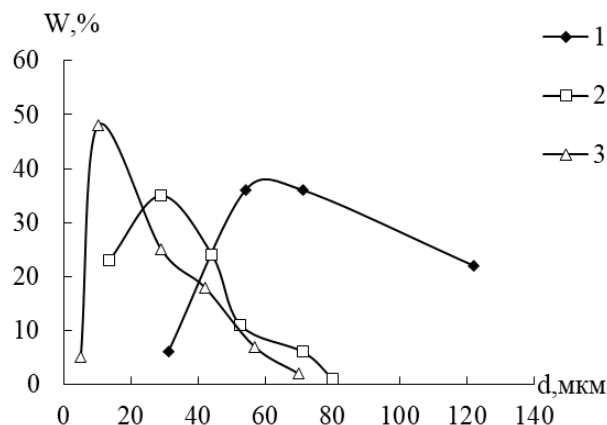


Рис. 2. Криві розподілу частинок фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 за розмірами.

Fig. 2. Particle size distribution curves for fractions 1, 2, and 3 of the anion exchanger AB-17-8.

Для встановлення механізму процесу адсорбції та стадії, яка його лімітує, в сучасній науковій літературі здійснюється аналіз інтегральних кінетичних кривих адсорбції та їх моделювання за допомогою уявлень формальної кінетики, моделей дифузійної та хімічної кінетики. Отримані відомості можуть бути використані для вирішення низки практичних питань щодо оптимізації адсорбційних процесів, спрямованих на розв'язання екологічних та технологічних задач.

На рис. 3 наведено інтегральні кінетичні криві адсорбції урану частинками аніоніту АВ-17-8 різних фракцій.

З отриманих залежностей можна побачити, що незалежно від дисперсності аніоніту та температури можна вилучити карбонатні комплекси уранілу з розбавлених розчинів практично повністю (на 99,5%). Але слід зазначити, що час досягнення сорбційної рівноваги і швидкість сорбції суттєво залежать від розміру частинок аніоніту та температури (для фракцій 1 і 2). Так, при сорбції урану при 293 К найбільшими за розміром частинками сорбенту (фракція 1) час досягнення сорбційної рівноваги складає 40 хв. При використанні менших за розміром частинок він зменшується до 30 хв (фракція 2) і 20 хв (фракція 3). За перші 5 хв проведення сорбції уран можна вилучити на 10% при використанні фракції 1 сорбенту, на 40% при використанні фракції 2 і на 73% при використанні фракції 3. Наведені результати свідчать про збільшення початкової швидкості сорбції зі зменшенням розміру частинок адсорбенту. Збільшення температури до 313 К призводить до зменшення часу встановлення адсорбційної рівноваги при використанні фракцій 1 і 2 до 20 хв (у 2 та 1,5 рази відповідно), тоді як при використанні фракції 3 температура практично не впливає на ефективність та швидкість адсорбційного процесу. Збільшення швидкості процесу адсорбції зі зменшенням розміру частинок адсорбенту пояснюється, вочевидь, збільшенням площі питомої поверхні адсорбенту, а отже, і зростанням площі контакту фаз, що, безумовно, сприяє підвищенню швидкості процесу.

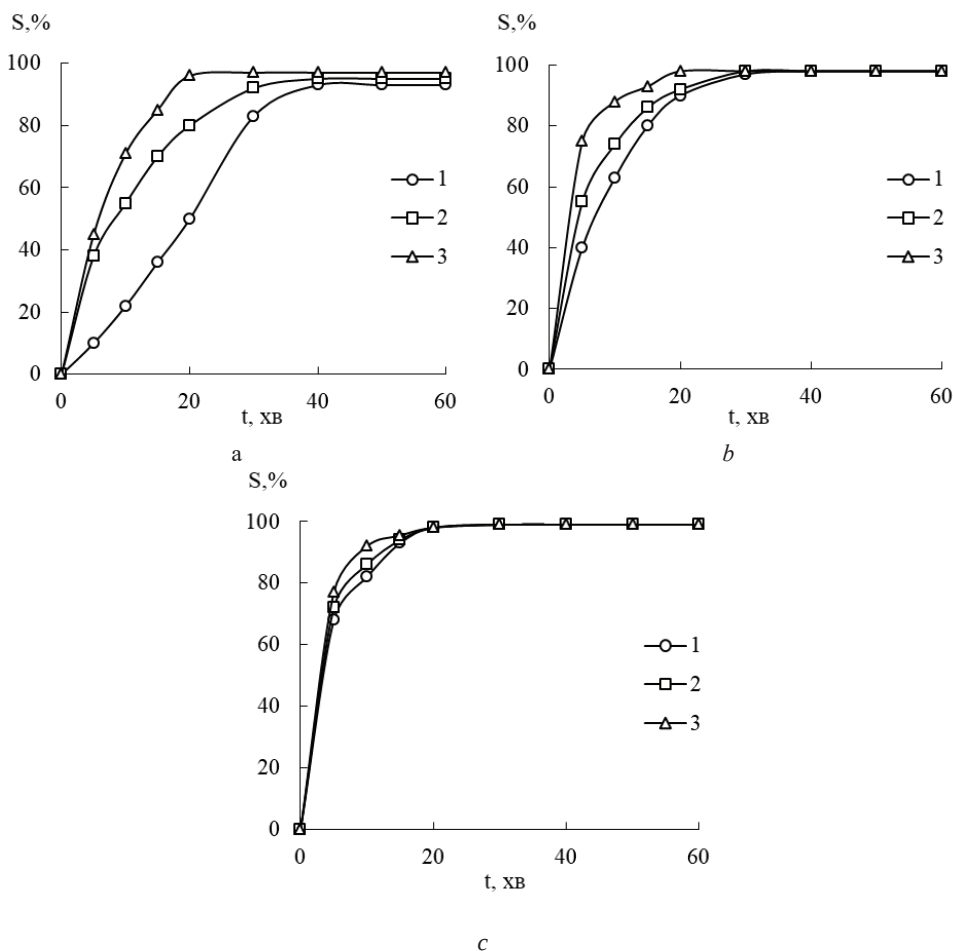


Рис. 3. Вплив часу (t) контакту фаз на ступінь вилучення (S) урану частинками фракцій 1 (a), 2 (b) та 3 (c) аніоніту АВ-17-8. Температура, К: 293 (1); 303 (2); 313 (3).

Fig. 3. Effect of phase contact time (t) on the uranium recovery (S) by anion exchanger AB-17-8 fractions 1 (a), 2 (b) and 3 (c) particles. Temperature, K: 293 (1), 303 (2), 313 (3).

Для моделювання інтегральних кінетичних кривих адсорбції з позицій формальної кінетики використовували кінетичне рівняння, аналогічне рівнянню першого порядку [11]:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t, \quad (4)$$

де C_0 і C – концентрація (моль/л) урану в розчині до адсорбції та після проведення адсорбції протягом часу t ; k – константа швидкості адсорбції, хв^{-1} .

Константи швидкості адсорбції знаходили графічним шляхом (рис. 4). Результати розрахунків наведено у табл. 1. З табл. 1 видно, що константи швид-

кості адсорбції урану збільшуються при зменшенні розміру частинок адсорбенту і збільшенні температури. Одержані значення констант швидкості за різних температур були використані для знаходження уявної енергії активації процесу адсорбції (E) за рівнянням Арреніуса [11]:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad . (5)$$

Результати розрахунків наведено у табл. 1.

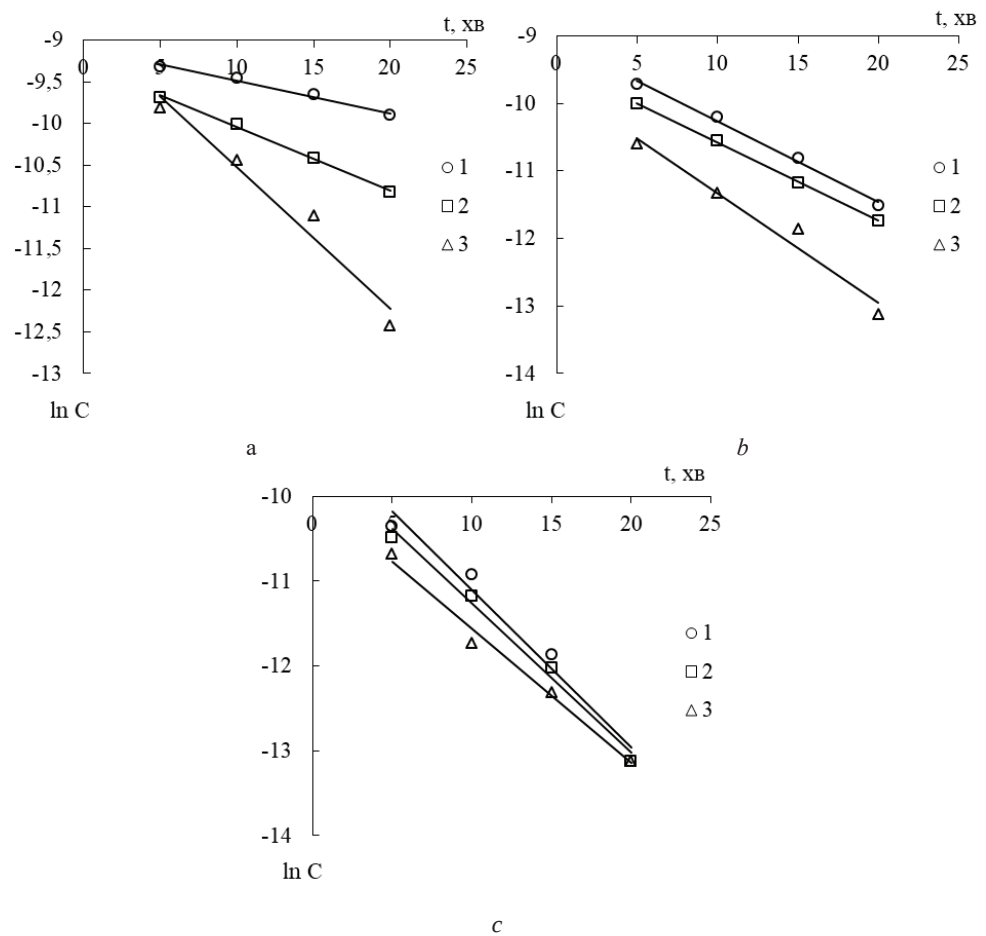


Рис. 4. Вплив часу (t) контакту фаз на залишкову концентрацію ($\ln C$) урану в розчині після адсорбції частинками фракцій 1 (а), 2 (б) та 3 (в) аніоніту АВ-17-8. Температура, К: 293 (1); 303 (2); 313 (3).

Fig. 4. Effect of phase contact time (t) on the residual concentration ($\ln C$) of uranium in solution after adsorption by fractions 1 (a), 2 (b) and 3 (c) particles of the anion exchanger AB-17-8. Temperature, K: 293 (1), 303 (2), 313 (3).

З табл. 1 видно, що зі зменшенням розміру частинок адсорбенту енергія активації адсорбції урану аніонітом АВ-17–8 суттєво зменшується (більш ніж у 4 рази) при переході від фракції 1 до фракції 2, тоді як при переході від фракції 2 до фракції 3 також зменшується, але незначно (менше ніж на 50%). Аналізуючи одержані значення уявної енергії активації адсорбційного процесу, можна зазначити, що при використанні фракції 1 адсорбція урану протікає в перехідній області, тобто швидкості процесів дифузії та хімічної реакції на поверхні адсорбенту співставні, а при використанні фракцій 2 і 3 – в дифузійній області, тобто швидкість адсорбції лімітується швидкістю дифузії [11].

Таблиця 1

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17–8 моделлю формальної кінетики

Table 1

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17–8 using the formal kinetics model

Фракція аніоніту	Температура, К			Е, кДж/моль
	293	303	313	
	k, хв ⁻¹			
1	0,039	0,076	0,170	45,1
2	0,110	0,120	0,162	11,6
3	0,127	0,139	0,163	7,5

Для встановлення впливу хемосорбції на загальну швидкість процесу були використані моделі [10] псевдо-першого порядку

$$A = A_p(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t \quad (7)$$

і псевдо-другого порядку:

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

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t, \quad (9)$$

де A_p – рівноважна адсорбція, моль/г; k_1 – константа швидкості моделі псевдо-першого порядку, хв⁻¹; k_2 – константа швидкості моделі псевдо-другого порядку, г·(моль·хв)⁻¹

в інтегральній (рівняння (6) і (8)) та лінійній (рівняння (7) і (9)) формах.

Результати розрахунків з використанням моделей хімічної кінетики наведено у табл. 2, 3. Встановлено, що модель псевдо-першого порядку непридатна для

моделювання кінетики адсорбції урану, оскільки лінійна залежність спостерігається на обмежених ділянках кінетичних кривих (хоча і з високими коефіцієнтами лінійної кореляції), чисельні значення рівноважної сорбції, знайдені експериментально і розраховані за допомогою моделі, суттєво відрізняються між собою (табл. 2), а також надвисока середня відносна похибка, яка максимальна для другої фракції (58,7–98,1%).

Таблиця 2

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17–8 моделлю псевдо-першого порядку

Table 2

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17–8 using pseudo-first order model

T, K	$A_p \cdot 10^5$, експ., моль/г	Рівняння лінії тренду	R ²	$A_p \cdot 10^5$, розрах., моль/г	k_1 , хв ⁻¹	ARE, %
Фракція 1						
293	9,3	$y = -0,0439x - 9,1459$	0,9838	10,6	0,04	54,7
303	9,5	$y = -0,1179x - 8,9781$	0,9701	12,6	0,12	46,3
313	9,7	$y = -0,1466x - 9,1178$	0,999	1,1	0,15	17,4
Фракція 2						
293	9,8	$y = -0,1743x - 8,7057$	0,9563	16,6	0,17	98,1
303	9,8	$y = -0,2395x - 8,4653$	0,8728	21,1	0,23	82,1
313	9,8	$y = -0,1526x - 9,9403$	0,9972	4,8	0,15	58,7
Фракція 3						
293	9,9	$y = -0,2115x - 9,2209$	0,9144	9,89	0,21	5,6
303	9,9	$y = -0,2072x - 9,3975$	0,9515	8,29	0,20	19,5
313	9,9	$y = -0,1926x - 9,9197$	0,9552	4,92	0,19	43,6

Моделювання псевдо-другого порядку краще описує експериментальні кінетичні криві адсорбції урану (табл. 3). При її використанні експериментальні і модельні чисельні значення рівноважної сорбції близькі між собою, а середня відносна похибка невелика (табл. 3), особливо для фракції 3.

При використанні усіх моделей хімічної кінетики зі зменшенням розміру частинок адсорбенту, тобто зі збільшенням ступеня дисперсності, спостерігається зростання швидкості адсорбційного процесу (табл. 2, 3).

Одержані залежності підтверджують максимально швидку хемосорбційну та іонообмінну взаємодію функціональних груп аніоніту АВ-17–8 з ураном при використанні фракцій 2 і 3, які містять менші за розмірами частинки адсорбенту.

Моделювання за допомогою дифузійних моделей має особливий інтерес відносно мети даної роботи, оскільки відомо, що константи швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії є функціями розміру частинок адсорбенту [12]:

$$k_{\text{зовн}} = \frac{3D_{\text{зовн}}}{r \cdot \delta \cdot K_p}, \quad (10)$$

$$B = \frac{D \cdot \pi^2}{r^2}, \quad (11)$$

де r – радіус частинок адсорбенту; δ – товщина плівки розчину навколо частинки; K_p – коефіцієнт розподілу; $D_{\text{зовн}}$ і D – коефіцієнти зовнішньої та внутрішньої дифузії.

Таблиця 3

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 моделлю псевдо-другого порядку

Table 3

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17-8 using pseudo-second order model

T, K	$A_p \cdot 10^5$, експ, моль/г	Рівняння лінії тренду	R ²	$A_p \cdot 10^5$, розрах., моль/г	k_2 , г/ (моль·хв)	ARE, %
Фракція 1						
283	9,3	$y = 9586,7x + 62184$	0,9902	10,43	1174,76	7,6
303	9,5	$y = 8912,3x + 79110$	0,9943	11,22	923,41	3,5
313	9,7	$y = 9417,4x + 40803$	0,9941	10,62	1790,34	6,2
Фракція 2						
283	9,8	$y = 8981,8x + 56978$	0,9909	11,13	1282,1	6,3
303	9,8	$y = 9517,3x + 31799$	0,9972	10,5	2297,28	3,7
313	9,8	$y = 9947,6x + 11808$	0,9996	10,05	6186,6	1,9
Фракція 3						
289	9,9	$y = 9761,7x + 15873$	0,9993	10,24	4602,24	2,8
303	9,9	$y = 9816,8x + 13257$	0,9996	10,18	5510,39	1,8
313	9,9	$y = 9904,5x + 9075,7$	0,9997	10,09	8049,11	2,3

Константа швидкості зовнішньої дифузії обернено пропорційна розміру частинок адсорбенту (рівняння (10)), а константа швидкості внутрішньої дифузії обернено пропорційна квадрату розміру частинок адсорбенту (рівняння (11)).

Для визначення внеску дифузійних процесів у загальну швидкість сорбції використовували [10] модель зовнішньої дифузії

$$\ln(1 - A/A_p) = -k_{\text{зовн}} \cdot t, \quad (12)$$

модель внутрішньої дифузії Бойда

$$\ln(1 - A/A_p) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot t, \quad (13)$$

де A – адсорбція в момент часу t , моль/г; A_p – рівноважна адсорбція, моль/г; $k_{\text{зовн.}}$ – константа швидкості зовнішньої дифузії, хв^{-1} ; B – константа швидкості внутрішньої дифузії, хв^{-1} .

Результати розрахунків за моделлю зовнішньої дифузії наведено в табл. 4. З даних розрахунків видно, що константи швидкості зовнішньої дифузії при використанні різних фракцій адсорбенту при 293 К відносяться одна до одної наступним чином:

$$k_{\text{зовн.,1}} : k_{\text{зовн.,2}} : k_{\text{зовн.,3}} = 0,04 : 0,117 : 0,177 = 1 : 3 : 4$$

Водночас, найбільш вірогідні розміри частинок адсорбенту відносяться один до одного таким чином:

$$d_1 : d_2 : d_3 = 63 : 29 : 10 \sim 6 : 3 : 1,$$

а зворотні розміри – таким:

$$\frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} = 0,016 : 0,034 : 0,1 \sim 1 : 2 : 6$$

Таблиця 4

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих сорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 моделлю зовнішньої дифузії

Table 4

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17-8 using external diffusion model

T, K	$k_{\text{зовн.}}, \text{хв}^{-1}$	Рівняння лінії тренду	R^2	ARE, %
Фракція 1				
293	0,04	$y = -0,0439x + 0,137$	0,9838	4,2
303	0,09	$y = -0,0895x - 0,0204$	0,9936	3,1
313	0,15	$y = -0,1466x + 0,123$	0,999	6,2
Фракція 2				
293	0,11	$y = -0,117x + 0,0872$	0,9938	5,7
303	0,13	$y = -0,1276x - 0,1673$	0,9975	7,8
313	0,17	$y = -0,1666x - 0,6166$	1	1,3
Фракція 3				
293	0,09	$y = -0,0899x - 0,9675$	1	4,0
303	0,11	$y = -0,1141x - 0,8891$	1	3,3
313	0,29	$y = -0,2963x - 0,0225$	1	0,4

Враховуючи полідисперсність досліджуваних фракцій, можна вважати, що спостерігається досить гарна кореляція між відношеннями констант швидкості зовнішньої дифузії та зворотними розмірами частинок адсорбентів. Це, на наш погляд, дозволяє зробити висновок про підпорядкування кінетики адсорбції урану моделі зовнішньої дифузії при 293 К.

Підвищення температури до 303 і 313 К нівелює вплив різниці в розмірах частинок адсорбентів на швидкість зовнішньої дифузії (табл. 4), особливо при 313 К:

$$303 \text{ К } k_{\text{зовн.,1}} : k_{\text{зовн.,2}} : k_{\text{зовн.,3}} = 0,09:0,128:0,153=1:1,4:1,7$$

$$313 \text{ К } k_{\text{зовн.,1}} : k_{\text{зовн.,2}} : k_{\text{зовн.,3}} = 0,147:0,167:0,184=1:1,14:1,25.$$

Одержані результати узгоджуються з наведеним раніше аналізом інтегральних кінетичних кривих сорбції урану (рис. 3) різними фракціями аніоніту АВ-17-8.

Внутрішня дифузія спостерігається на невеликих ділянках кінетичних кривих до того часу, як настає адсорбційна рівновага. Її константи швидкості (табл. 5) незначно зростають при подрібненні частинок адсорбенту; обернено пропорційна залежність між константою швидкості внутрішньої дифузії і квадратом розміру частинок адсорбенту не спостерігається. Для усіх фракцій адсорбенту константи швидкості внутрішньої дифузії мають у 1,5–3,3 рази більші чисельні значення, ніж константи швидкості зовнішньої дифузії.

Таблиця 5

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 моделлю внутрішньої дифузії Бойда

Table 5

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17-8 using the Boyd's internal diffusion model

T, К	B, хв ⁻¹	Рівняння лінії тренду	R ₂	ARE, %
Фракція 1				
293	0,29	y = -0,2917x + 3,6044	0,9999	1,9
303	0,18	y = -0,1809x + 0,6633	0,9999	3,9
313	0,36	y = -0,3584x + 2,5719	0,9999	0,2
Фракція 2				
293	0,36	y = -0,3584x + 3,6807	0,9999	4,7
303	0,32	y = -0,3178x + 2,0698	0,9999	2,4
313	0,14	y = -0,1386x - 0,8961	0,9999	1
Фракція 3				
293	0,36	y = -0,3584x + 2,5719	0,9999	1,2
303	0,26	y = -0,2565x + 0,6438	0,9999	0,8
313	0,25	y = -0,2506x + 0,4159	0,9999	0,5

Сукупність наведених фактів свідчить про те, що переважно зовнішня дифузія є лімітуючою стадією адсорбційного процесу і визначає загальну швидкість процесу. Наявність ділянок внутрішньої дифузії з більшими, але співставними значеннями константи швидкості, дозволяє припустити змішанодифузійний характер процесу для всіх досліджуваних зразків.

В цілому слід зазначити, що дифузійні моделі краще описують кінетику адсорбції урану при даних умовах дослідів порівняно з кінетичними моделями.

ВИСНОВКИ

Для імітації побічних продуктів виробництва різного ступеня дисперсності досліджено три фракції аніоніту АВ-17–8. Встановлено, що усі фракції були полідисперсними системами з ефективними діаметрами 31–122 мкм (фракція 1), 14–80 мкм (фракція 2), 5–70 мкм (фракція 3) і найвірогіднішими діаметрами частинок 63, 29 та 10 мкм, відповідно. Вивчено кінетику адсорбції урану залежно від дисперсності адсорбенту та температури. Знайдено, що час досягнення адсорбційної рівноваги при 293 К складає 40 хв (фракція 1), 30 хв (фракція 2) і 20 хв (фракція 3), а при 313 К – 20 хв незалежно від розміру частинок адсорбенту. З позицій формальної кінетики розраховано константи швидкості та енергію активації адсорбційного процесу, яка складає (кДж/моль): 45,1 (фракція 1), 11,6 (фракція 2) і 7,5 (фракція 3). Встановлено, що адсорбція урану протікає в перехідній області (фракція 1) або в дифузійній області (фракції 2 і 3). Здійснено моделювання кінетики адсорбції урану та розраховано основні кінетичні характеристики процесу адсорбції урану з використанням кінетичних моделей (псевдо-першого та псевдо-другого порядку) та дифузійних моделей (зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда). Встановлено, що кінетика адсорбції урану підпорядковується моделі псевдо-другого порядку, що свідчить про максимально швидку хемосорбційну та іонообмінну взаємодію функціональних груп аніоніту АВ-17–8 з ураном, особливо при використанні фракцій 2 і 3. Показано, що при 293 К спостерігається кореляція між відношеннями констант швидкості зовнішньої дифузії та зворотними розмірами частинок адсорбентів. Зроблено висновок, що переважно зовнішня дифузія є лімітуючою стадією адсорбційного процесу. Наявність ділянок внутрішньої дифузії з більшими, але співставними значеннями константи швидкості, вказує на змішанодифузійний характер процесу для всіх досліджуваних зразків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К.: Лібра, 2011. – 156 с.
2. Шаталов М.М. Уран надр України: геохімія урану та історія створення мінерально-сировинної бази // Вісник НАН України. – 2015. – № 10. – С. 50–59.
3. Сорокін О. Проблеми розвитку уранової промисловості. Презентація в рамках Міжнародної конференції «Український ядерний форум 2019: ядерна енергетика – стан та тенденції розвитку». Київ, 3–4 липня 2019.
4. Закон України Про видобування і переробку уранових руд від 19.11.1997 р. (чинна редакція від 01.01.2024 р.) // Відомості Верховної Ради України. – 1998. – № 11–12. – Ст. 39.
5. WHO. Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies. – Geneva, 2024. – 220 p.

6. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Hapich H. A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine // J. Environ. Radioact. – 2023. – Vol. 268–269. – An. 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
7. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Vol. 85, N6. – P. 849–855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
8. Державне підприємство “Смоли”. Український виробник іонообмінних смол. <http://smoly.com.ua/silnoosnovnyiy-anionit-17-8>.
9. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М.: Атомиздат, 1966. – 256 с.
10. Солдаткіна Л.М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод): практикум для студентів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти. – Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова, 2021. – 100 с.
11. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: підручник. Вид. 3-є. – Вінниця: Нова Книга, 2014. – 496 с.
12. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник. А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик; під ред. А.К. Запольського. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

Стаття надійшла до редакції 28.05.2025

O. V. Perlova, D. D. Kravchuk

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

EFFECT OF THE STRONGLY BASIC ANION EXCHANGER AB-17-8 DISPERSION ON THE KINETICS OF URANIUM (VI) REMOVAL FROM MODEL SOLUTIONS

The by-products of commercial ion exchange resins are characterized by varying degrees of particle dispersion. They are potential adsorbents for the removal of heavy metal ions, including uranium, from aqueous media. The effect of the strongly basic anion exchanger AB-17-8 in the Cl-form dispersion on the efficiency, kinetics and mechanism of uranium removal from model carbonate solutions was investigated. Dispersion analysis was conducted for three fractions of anion exchanger AB-17-8. The studied fractions are polydisperse systems with effective diameters of 31–122 μm (fraction 1), 14–80 μm (fraction 2), and 5–70 μm (fraction 3). The kinetics of uranium adsorption was studied as a function of adsorbent dispersion and temperature. It was found that the uranium adsorption rate increases with decreasing adsorbent particle size and increasing temperature. The activation energy of the adsorption process was calculated (kJ/mol): 45.1 (fraction 1), 11.6 (fraction 2) and 7.5 (fraction 3). It was found that uranium adsorption occurs in the transition region (fraction 1) or in the diffusion region (fractions 2 and 3). The kinetics of uranium adsorption was modelled and the main kinetic characteristics of the uranium adsorption process were calculated using kinetic models (pseudo-first and pseudo-second order) and diffusion models (external diffusion and internal Boyd's diffusion). It was found that the kinetics of uranium adsorption follows a pseudo-second-order model and proceeds in a mixed-diffusion regime, but external diffusion limits the overall process rate to a greater extent.

Keywords: adsorption; uranium; kinetics; modelling of adsorption kinetics; external diffusion; internal diffusion.

REFERENCES

1. Kornilovych B. Yu., Sorokin O.H., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.Y. *Pryrodookhoronni tekhnolohiy v uranovydobuvnyi ta pererobnyi promyslovosti*, Libra, Kyiv, 2011. 156 p. (in Ukrainian)
2. Shatalov M.M. *Uran nadr Ukrainy: heohimiya uranu ta istoriya stvorennia mineralno-syrovynnoy bazy*. Visnyk NAN Ukrainy, 2015, no 10, pp. 50–59. (in Ukrainian)
3. Sorokin O. *Problemy rozvytku uranovoy promyslovosti. Prezentatsiya v ramkakh Mizhnarodnoy konferentsiyi «Ukrainskyi yadernyi forum 2019: yaderna enerhetyka – stan ta tendentsii rozvytku»*. Kyiv, 3–4 lypnia 2019. (in Ukrainian)
4. *Zakon Ukrainy Pro vydobuvannya i pererobku uranovykh rud* vid 19.11.1997 (chynna redaktsiya vid 01/01/2024). Vidomosti Verkhovnoyi Rady Ukrainy, 1998, no 11–12, st. 39. (in Ukrainian)
5. WHO. *Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies*. Geneva, 2024. 220 p.
6. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Hapich H. *A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine*. J. Environ. Radioact., 2023, vol. 268–269, 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
7. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. *Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 6, pp. 849–855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
8. Derzhavne pidpriemstvo “Smoly”. Ukrainskyi vyrobnyk ionoobminnykh smol. <http://smoly.com.ua/silnoosnovnyi-anionit-av-17-8>
9. Savvin S.B. *Arsenazo III. Metody fotometricheskoho opredeleniya redkih i aktinidnykh elementov*, Atomizdat, Moskva, 1966, 256 p. (in Russian)
10. Soldatkina L.M. *Adsorbenty ta adsorbtsiyni protsesy (ochystka pryrodnykh ta stichnykh vod): praktykum dlia studentiv himichnykh spetsialnostei zakladiv vyshchoy osvity*. Odes. nats. un-t im. I.I. Mechnykova, Odesa, 2021, 100 p. (in Ukrainian)
11. Homonai V.I. *Fizychna ta koloidna khimiia: pidruchnyk*. Vyd. 3- ye. Vynnytsia. Nova Knyha, 2014. 496 s.
12. Zapolskyi A.K. *Fizyko-khimichni osnovy tekhnolohii ochyshchennia stichnykh vod: pidruchnyk*. A. K. Zapolskyi, N.A. Mishkova-Klymenko, I.M. Astrelin, M.T. Bryk; pid red. A. K. Zapolskoho. K.: Libra, 2000. 552 s.

УДК 546.26+546.56+546.72-121

**Ю. А. Шафорост, Р. Л. Галаган, О. А. Жабковська, О. С. Погребняк,
О. П. Шевченко, В. В. Смалиус**

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
ННІ природничих та аграрних наук, кафедра хімії та наноматеріалознавства,
бул. Шевченка, 81, м. Черкаси, 18031, Україна; e-mail: zdoryulia@ukr.net

СИНТЕЗ БІМЕТАЛКАРБОНОВОГО НАНОКОМПОЗИТУ NiAg@C З ВИКОРИСТАННЯМ ГІДРОЗОЛЮ СРІБЛА

Синтезовано наноккомпозит NiAg@C шляхом піролізу осаду, утвореного при взаємодії гідрозолу срібла з іонами нікелю у присутності рутину. Композит охарактеризовано методами рентгенофазового, спектрального аналізів, визначено електропровідність, магнітні властивості. Виявлено наявність аморфного вуглецю як матриці наноккомпозиту. Вперше синтезовано біметалкарбонівий наноккомпозит шляхом взаємодії готового гідрозолу наночастинок срібла стабілізованих органічною сполукою з іонами Ni^{2+} з наступним піролізом одержаного осаду.

Ключові слова: біметалкарбоніві наноккомпозити, NiAg@C, піроліз, електропровідність, каталізатори.

ВСТУП

Метал- і біметалкарбоніві наноккомпозити знаходять широке застосування в каталізі органічного синтезу, протирадарному захисті військової техніки, створенні електродів паливних елементів та інших галузях. Актуальність розширення номенклатури таких наноккомпозитів з новими електричними, магнітними та механічними властивостями підтверджується постійним зростанням кількості наукових публікацій у галузі хімічного матеріалознавства.

Існує низка методів синтезу таких композитів: електродуговий плазмовий синтез, піроліз металкарбонівих сполук, хімічне осадження з газової фази тощо [1, 2]. Кристалічні форми карбону, що формуються за участю металів VIII групи побічної підгрупи (Fe, Co, Ni), представлені графеном, нанотрубками, фулереноподібними структурами або карбонівими волокнами. Для металів I групи побічної підгрупи (Cu, Ag, Au) характерніше утворення аморфної карбонівової матриці. Зазвичай під час піролізу металкарбонівих сполук використовуються солі органічних кислот або комплексні сполуки катіонів з органічними лігандами, наприклад, ацетилацетонатні комплекси. Особливістю проведеного нами синтезу було те, що метал I групи з самого початку був у вигляді наночастинок взятих у формі гідрозолу одержаного хімічним відновлення іонів Ag^+ природнім флавоноїдом рутинном.

Аналіз літературних джерел свідчить, що композити з наночастинками перехідних металів (зокрема нікелю) у поєднанні з елементами I групи (наприклад, сріблом) активно досліджуються завдяки їх універсальним властивостям [3–5]. Проте, у науковій літературі практично відсутні відомості про синтез наноккомпозитів NiAg@C з використанням готового гідрозолу наночастинок срібла. Саме

тому, нами вперше запропонований такий підхід для синтезу біметалкарбонових нанокompозитів.

Металкарбонові композити широко використовуються як каталізатори в органічному синтезі [6], в екотехнологіях [3–5], у тому числі для очищення стічних вод від токсичних сполук, таких як 4-нітрофенол, 2-нітроанілін, родамін В, метиленовий синій тощо [4]. Біметалкарбонові нанокompозити також знаходять застосування в електрохімічному добуванні водню [7], у паливних елементах, суперконденсаторах, як матеріали з великою питомою поверхнею, у клінічній хімії для виявлення метаболітів (наприклад, глюкози) [8], та в медицині завдяки бактерицидним властивостям срібла [9]. У контексті розвитку «зелених» підходів до синтезу наноматеріалів перспективним є використання біоорганічних відновників. Зокрема, продемонстровано ефективність застосування ваніліну як одночасно відновника і стабілізатора у процесі одержання наночастинок золота [10].

Окрема сфера практичного застосування МКНК – військова промисловість. В розвинених країнах світу (США, ЄС, Китай та ін.) ведуться активні дослідження з удосконалення стелс-технологій, суть яких полягає у зменшенні видимості об'єктів у радіолокаційному та інфрачервоному діапазонах. Основними компонентами таких технологій є спеціальна геометрія об'єкта і матеріали з нанокompозитними покриттями, що поглинають радіохвилі. Такі покриття використовуються не лише в авіа- та суднобудуванні, але й для наземної техніки. Зокрема, в Україні до таких зразків можна віднести катери «Гюрза-М» і «Кентавр» ВМС ЗСУ.

З огляду на актуальність досліджень нанокompозитів, що містять метали перехідної та І групи, метою цієї роботи є синтез нанокompозиту NiAg@C з використанням готового гідрозолу наночастинок срібла та вивчення його фізико-хімічних властивостей. Для досягнення мети було реалізовано наступні етапи: введення іонів нікелю до складу гідрозолу наночастинок срібла, осадження нікель-срібного осаду, піроліз утвореного продукту в атмосфері водню, а також дослідження структури і фазового складу отриманого композиту методами рентгеноспектрального та дифрактометричного аналізу.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для виконання роботи використовували наступні методи: препаративний синтез нікельсрібної системи з гідрозолу наночастинок срібла; піролітичний розклад нікельсрібної системи в атмосфері водню; визначення середнього розміру наночастинок за методом Шерера; виявлення нікелю у продукті рентгеноспектральним аналізом.

Гідрозоль наночастинок срібла з масовою концентрацією срібла 26,8 г/дм³, синтезований за методикою, викладеною у [11, 12]. Для цього наважку рутину 61,0 мг (0,1 ммоль) вносили до конічної колби місткістю 150 см³, додавали 34,0 см³ дистильованої води і 3,3 см³ розчину NaOH з концентрацією 1,0 моль/дм³. Вміст колби нагрівали на водяній бані до температури $\approx 40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$. До нагрітого розчину при перемішуванні додавали 12,5 см³ розчину AgNO₃ з $c(\text{Ag}^+) = 0,2\text{ моль/дм}^3$ і залишали у спокої на 24 години.

В ході приготування вихідного продукту – осаджених іонами Ni²⁺ наночастинок срібла для відділення осаду від маточного розчину було використано від-

смоктування рідини за допомогою перистальтичного насосу, редиспергування осаду у 500 мл дистильованої води і його повторне осадження на центрифугі при 3000 об/хв.

Піроліз нікельвмісного осаду здійснювали в трубчатій електропечі СУОЛ-0.4/12.5 при постійному пропусканні водню у робочий простір. Піч забезпечує максимальну робочу температуру 1200 °С та точність підтримання температури ± 1 °С. Газоподібний водень для створення відновної атмосфери у робочій камері добували шляхом електролізу 20% розчину NaOH з залізними електродами.

Протокол синтезу NiAg@C. У хімічному стакані до 80 см³ гідрозолу наночастинок срібла з масовою концентрацією 26,8 г/дм³ додавали при інтенсивному перемішуванні 20 см³ 1 М розчину Ni(NO₃)₂. Суспензію, що утворилася (Ni-коагулят AgNP), залишали у спокої на кілька хвилин щоб по кольору верхнього шару переконатися, що осаджувач додано в надлишку і залишали для відстоювання протягом доби. Далі проводили декантацію маточного розчину шляхом обережного відсмоктування рідини за допомогою перистальтичного насосу. Осад редиспергували в 400 см³ дистильованої води і центрифугували при 3000 об/хв протягом 10 хвилин. З центрифужної посудини осад вимивали у чашку Петрі, використовуючи 50–80 см³ води і ставили на випаровування в сушильну шафу.

Сухий осад у вигляді чорно-зелених лусочок, що мав металічний блиск переміщували у керамічний тигель-човник та розміщували у кварцовій трубі нагрівальної камери печі СУОЛ. Після герметизації труби через неї починали пропускати водень контролюючи його чистоту після пропускання кожних 200 см³ газу. Після повного витіснення повітря з робочого простору вмикали нагрівання печі і задавали бажану температуру. Зразок знаходився при заданій температурі 30 хв, після чого нагрівання вимикали і зразок охолоджувався до кімнатної температури при постійному потоці водню через робочу камеру.

Одержаний нанокompозит було охарактеризовано методами рентгенівської дифракції та рентгеноспектрального аналізу. Дифрактограми знімали на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням характеристичного випромінювання FeK α з $\lambda = 1,934$ Å.

Спектри рентгенівської флуоресценції одержували на приладі з енергодисперсійним детектором в діапазоні енергії від 2 до 10 кеВ. Реєстрація і обробка спектрів здійснювалась з використанням програмного забезпечення ElvaX. Також було проведено тести на електропровідність та магнітні властивості порошку нанокompозиту та проведено якісне виявлення аморфного карбону після розчинення металів у нітратній кислоті.

Одержані дифрактограми нанокompозитів не містять рефлексів пов'язаних з тою чи іншою кристалічною формою Карбону. Тому, можна зробити висновок, що Карбон, який на початку входив до складу продуктів окиснення рутину при піролізі утворив аморфну речовину, яка тонким шаром розділяє окремі металічні частинки. Наявність аморфного Карбону можна зафіксувати після розчинення металічних частинок у концентрованій нітратній кислоті при кип'ятінні з наступним охолодженням до кімнатної температури. Для повного видалення металу цю операцію повторювали тричі.

Чорну суспензію, що утворилась, виливали у стакан з водою, нагрівали до кипіння, декантували воду і знову заливали свіжу. Цю процедуру повторювали двічі, щоб добре промити порошок від кислоти. Далі порошок переносили до чашки Петрі і висушували при температурі 100 °С. Сухий порошок перевіряли на електропровідність.

Середній розмір металевих частинок у нанокompозиті визначали за допомогою методу Шерера, розраховуючи ширину дифракційних піків на половині їх висоти.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідний гідрозоль, синтезований співробітниками кафедри хімії та наноматеріалознавства, містив приблизно 20 г/дм³ срібла. Для точного визначення вмісту срібла було застосовано потенціометричне титрування.

До аликвоти гідрозолу срібла об'ємом 5,0 см³ у високому стакані додали 100 мг калій нітрату та 5 см³ концентрованої нітратної кислоти. Цю суміш нагрівали до кипіння. Після випаровування рідини осад прожарювали до сухих солей та почорніння. Знявши з плитки, охолоджували і додавали ще 5 см³ нітратної кислоти і знову гріли, випарюючи до мокрих солей. Після охолодження додавали воду, для розчинення солей, щоб переконатися у відсутності каламуті, яка є ознакою неповного окиснення органічних речовин присутніх у вихідному гідрозолі.

У разі присутності каламуті операцію повторювали декілька разів до зникнення органічних речовин. Після цього у стакан додавали воду, змиваючи зі стінок всі залишки та доводили об'єм розчину до 150 см³.

Наступний етап – власне титрування. У розчин клали магніт мішалки, вмикали мілівольтметр рН-150 в режимі вимірювання потенціалу, до якого були під'єднані електроди, занурені у розчин, що титрується. Робочий електрод – це відрізок срібної дротинки, а електрод порівняння – хлоридсрібний, який був з'єднаний з титрованим розчином за допомогою сольового містка концентрованим розчином калій нітратом. Робочий розчин 0,1000 моль/дм³ калій хлорид додавали порціями по 0,50 см³ вимірюючи при цьому різницю потенціалу.

Обробку даних здійснювали в Excel і MathCAD. Первинні результати відображено графічно (рис. 1, а), а чисельне диференціювання (dE/dn) проведено для визначення кількості срібла в зразку за максимумом на диференціальній кривій (рис. 1, б).

До 80 см³ гідрозолу срібла, попередньо розбавленого дистильованою водою до об'єму 400 см³, додавали при перемішуванні 20 см³ 1 М розчину нікель(II) нітрату. При цьому утворювався темно-коричневий осад (Ni-коагулят наночастинок), який повільно осідав протягом доби. Зв'язок іонів нікелю з поверхнею носить іонний характер. В таких гідрозолях поверхня частинок вкрита захисною оболонкою, яка складається з продуктів окиснення органічного відновника, рутину. Ці продукти містять дисоційовані гідроксо- та карбоксигрупи з якими зв'язуються катіони Ni²⁺.

Через добу проводили відділення коагуляту від маточного розчину і промивання осаду. Такий підхід до синтезу біметалкарбонових нанокompозитів є новим і дозволяє рівномірно розподілити іони осаджувача по поверхні срібних наночастинок.

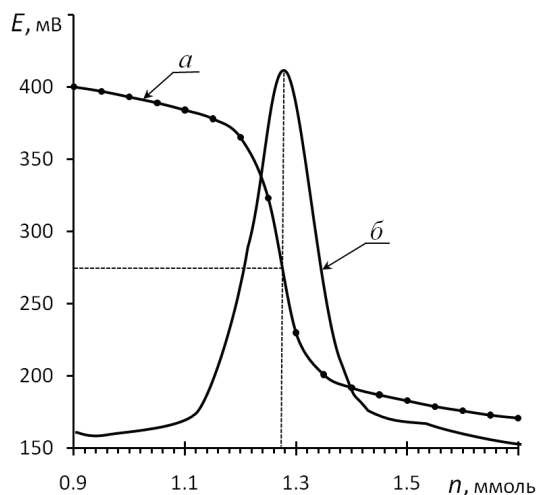


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування (а) та диференціальна залежність (б).

Fig.1. Potentiometric titration curve (a) and differential dependence (b).

Осад із центрифужних посудин переносили у чашку Петрі і висушували при температурі 105 °С. Далі проводили піроліз висушеного осаду.

Робота з електропіччю здійснювалась згідно з технічною інструкцією з безпечної експлуатації [13]. Після подачі напруги вмикали температурний регулятор і встановлювали заданий температурний режим за допомогою панелі керування. Час витримки зразка при номінальній температурі становив 30 хвилин. По завершенні процесу піч переводили в режим охолодження, підтримуючи постійний потік водню до зниження температури нижче 100 °С. Лише після цього припиняли подачу газу.

Піроліз Ni-коагуляту наночастинок срібла проводили при 600 °С, 700 °С і 800 °С у атмосфері чистого водню (рис. 2, 3, 4). Кожен зразок (маса 0,5 г) витримували при відповідній температурі протягом 30 хвилин, охолодження здійснювали також у потоці водню.

Для рентгенодифрактометричного аналізу порошок наносили на скляну пластинку з допомогою полівінілацетатної емульсії як зв'язувального компонента. Дифрактограми записували на приладі ДРОН-3 з фокусуванням за Бреггом-Брентано, використовуючи характеристичне випромінювання FeK α ($\lambda = 0,1394$ нм).

Отримані дифрактограми зразків після піролізу використовували для ідентифікації типу кристалічної ґратки та розрахунку середнього розміру наночастинок методом Шерера.

Результати дифрактометричних (XRD) вимірювань наведені в таблиці.

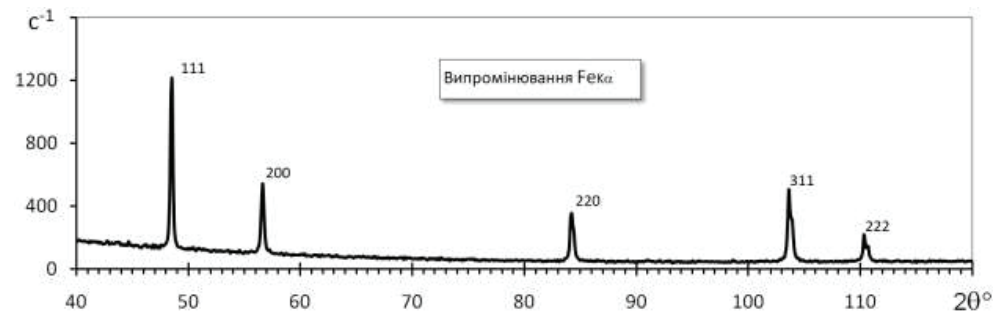


Рис. 2. Дифрактограма нанокompозиту, одержаного при 600 °C.

Fig. 2. Diffractogram of a nanocomposite obtained at 600 °C.

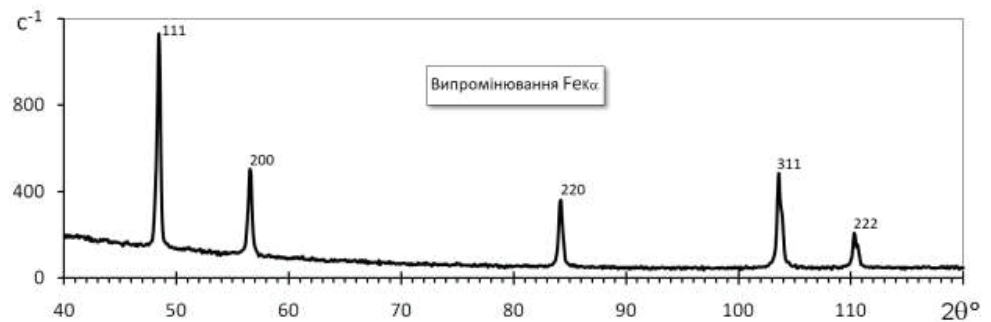


Рис. 3. Дифрактограма нанокompозиту, одержаного при 700 °C.

Fig. 3. Diffractogram of a nanocomposite obtained at 700 °C.

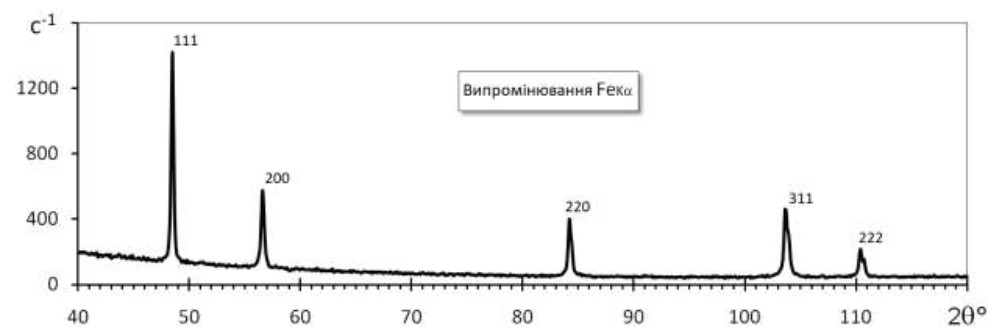


Рис. 4. Дифрактограма нанокompозиту, одержаного при 800 °C.

Fig. 4. Diffractogram of a nanocomposite obtained at 800 °C.

Дані XRD вимірювань для Ni-коагуляту AgNP та нанокompозитів

Таблиця

Table

Ni-coagulum AgNP and nanocomposites XRD data

Температура піролізу, °C	Кут падіння променя (2θ °max)	Напівширина піка (β _{1/2} , °)	Діаметр частинок, нм
20 (коагулят)	48,46	0,45	27,0
600	48,34	0,32	35,8
700	48,45	0,25	48,5
800	48,50	0,26	46,8

Середній розмір металічних частинок у нанокompозиті визначали за дифрактограмою по ширині дифракційних піків на половині їх висоти. Використовували формулу Шерера:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos\theta}$$

де: D – середній діаметр наночастинок, нм; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм; $\beta_{1/2}$ – напівширина дифракційного піка, рад; θ – кут падіння променя на зразок у точці максимуму піка, рад. Як бачимо з таблиці розмір частинок зростає з підвищенням температури.

Для встановлення елементного складу одержаних нанокompозитів були одержані спектри рентгенівської флуоресценції зразків композитів та Ni-коагуляту AgNP.

Спектри одержували на РФЛ спектрометрі з енергодиспесійним детектором, а їх візуалізація і обробка проводились у програмному забезпеченні ElvaX. Використовувались ті ж самі зразки, що і для дифрактометрії.

На рис. 5 наведено РФЛ спектр нанокompозиту одержаного за температури 800 °C і Ni-коагуляту AgNP, які показують, що кількісне співвідношення між елементами залишилося незмінним. Інші спектри, включаючи спектр коагуляту, виявилися очікувано подібними між собою наведеному спектру на рис. 5.

Проведені дослідження показали, що середній розмір металічних наночастинок збільшується при підвищенні температури піролізу. Це може бути наслідком плавлення найдрібніших НЧ, які відповідають лівому хвосту розмірного розподілу. У ході міграції, яка полегшується внаслідок газовиділення у ході реакції, ці частинки контактують з НЧ більшого розміру і їх атоми вбудовуються в гранично-центрировану кубічну ґратку більшої частинки.

На дифрактограмах всіх трьох нанокompозитів ми бачимо лише одну систему рефлексів від ГЦК ґратки при кутах, які відповідають фазі металічного срібла. Оскільки у вихідному Ni-коагуляті AgNP атомне відношення Ag/Ni дуже велике, то фаза металічного нікелю не може сформуватись у вигляді кристалічної структури. Наночастинки нікелю не сформувались достатнього розміру, щоб утворилась кристалічна структура, тому піки нікелю на дифрактограмах відсутні.

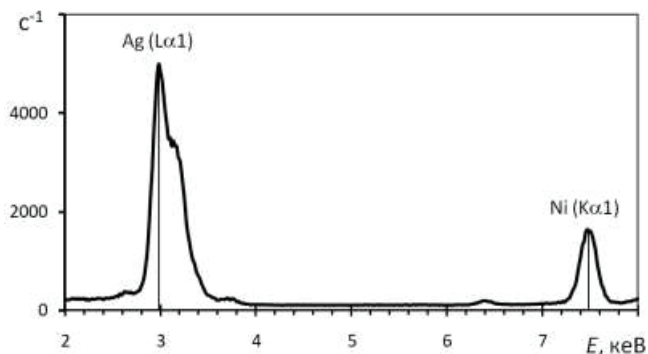


Рис. 5. Спектр рентгенівської флуоресценції нанокompозиту одержаного за температури 800 °С.

Fig. 5. Spectrum of X-ray fluorescence of nanocomposite obtained at a temperature of 800 °C.

Використаний рентгенівський спектрометр не надавав можливості виявити легкі атоми, такі як Оксиген чи Карбон, тому по Карбону було проведено окреме дослідження. Воно полягало у розчиненні металів Ni та Ag, які складають основу композиту, у концентрованій нітратній кислоті. Можна стверджувати, що карбоновий матеріал, який розділяє металічні наночастинки у композитах перебуває в аморфному стані, оскільки на дифрактограмах піки від будь-яких кристалічних форм C відсутні.

Структура аморфного карбону містить атоми C в усіх можливих станах гібридизації (sp^3 , sp^2 , sp^1). Саме цією обставиною пояснюється той факт, що більшість його аморфних модифікацій мають досить високу електропровідність.

Нами також проведено тест на електропровідність, який підтвердив наявність цієї властивості у карбонового матеріалу, виділеного з синтезованих нанокompозитів.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень методом піролізу у відновлювальній атмосфері отримано нанокompозит NiAg@C на основі гідрозолі наночастинок срібла з початковим середнім діаметром частинок близько 27 нм. Осадження наночастинок із гідрозолі здійснювалося за участі іонів Ni^{2+} , що спричиняло коагуляцію. За результатами досліджень авторами встановлено, що зі зростанням температури піролізу від 600 °C до 800 °C розмір наночастинок металічної фази збільшується від 36 до 47 нм, що підтверджено методом рентгенівської дифракції. Водночас, кристалічні фази нікелю у діапазоні досліджуваних температур не виявлено. Рентгенодифрактометричний аналіз також не зафіксував кристалічних форм Карбону, проте після кислотної обробки зразків з них був виділений аморфний вуглецевий компонент.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Литвин В. А. Гібридні функціональні металовмісні нанокompозити на основі гумінових речовин: монографія. – Черкаси: Видав. Чабаненко Ю. А., 2021. – 284 с.
2. Литвин В. А. Перспективи використання синтетичних гумінових речовин та наноматеріалів на їх основі. – Черкаси: Видав. Кристаль І. Л., 2022. – 189 с.
3. Gopiraman M., Kim I. S. Carbon Nanocomposites: Preparation and Its Application in Catalytic Organic Transformations // In: Nanocomposites. Ed. S. Sivasankaran. – 2018. – Chapter 2. – P. 17–43. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.81109>
4. Sachi R., Singh A. P., Thirumal M. Fabrication of AgNi Nano-alloy-Decorated ZnO Nanocomposites as an Efficient and Novel Hybrid Catalyst to Degrade Organic Pollutants // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – P. 34771–34782.
5. Wojtaszek K., Cebula F., Rutkowski B. Synthesis and Catalytic Study of NiAg Bimetallic Core–Shell Nanoparticles // Mater. – 2023. – Vol. 16. – P. 659–675. <https://doi.org/10.3390/ma16020659>
6. Wang Q. X., Yuan M. T., Shen H. Y., Zhang H. Y. Fabrication of polyaniline-supported bimetal AgNi nanoparticles and the enhanced performance towards formate oxidation // Sol. St. Electrochem. – 2021. – Vol. 25. – P. 1197–1205.
7. Chen D., Han C., Sun Q., Ding J. Bimetallic AgNi nanoparticles anchored onto MOF-derived nitrogen-doped carbon nanostrips for efficient hydrogen evolution // Green Energy Environ. – 2021. – P. 134–142.
8. Akbar F., Tariq M., Khan H. U., Khan J., Uddin M. K., Ahmed S. S., Rahim A. Development of Ag–Ni NPs loaded on MWCNTs for highly sensitive, selective and reproducible nonenzymatic electrochemical detection of glucose // J. Mater. Sci. – 2021. – Vol. 32. – P. 16166–16181. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06164-2>
9. Kichukova D., Spassova I., Kostadinova A., Staneva A., Kovacheva D. Facile Synthesis Cu–RGO and Ag–RGO Nanocomposites with Potential Biomedical Applications // Nanomater. – 2022. – Vol. 12. – P. 2096–2112. <https://doi.org/10.3390/nano12122096>
10. Литвин В. А., Галаган Р. Л., Романенко Е. О., Шафорост Ю. А., Лут О. А. Одержання наночастинок золота з використанням ваніліну // Укр. журн. природн. наук. – 2024. – № 8. – С. 140–147. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.8.2024.15>
11. Пат. 94989 Україна, МПК6 C08G 8/00. Спосіб одержання синтетичних гумінових кислот та їх застосування у синтезі наночастинок срібла / Р. Л. Галаган, В. А. Литвин. – Заявл. 11.05.2010; Опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.
12. Пат. 80074 Україна, МПК6 A61K 33/38, A61K 31/765. Спосіб отримання колоїдного розчину металічного срібла, стабілізованого синтетичними фульватами / Р. Л. Галаган, В. А. Литвин. – Заявл. 10.08.2007; Опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7.
13. TermoLab®. Електропіч СУОЛ-0.4/12.5: паспорт та інструкція з використання. – Бориспіль: TermoLab, 2021.

Стаття надійшла до редакції 07.05.2025

**Yu. A. Shaforost, R. L. Galagan, O. A. Zabkovska, O. S. Pogrebnyak,
O. P. Shevchenko, V. V. Smalyus**

Bohdan Khmelnytskyi National University of Cherkasy,
Institute of Natural and Agrarian Sciences, Department of Chemistry and Nanomaterials,
81 Shevchenko Blvd, Cherkasy, 18031, Ukraine; e-mail: zdoryulia@ukr.net

SYNTHESIS OF BIMETALLIC CARBON NANOCOMPOSITE NiAg@C USING SILVER HYDROSOL

The article details the successful synthesis of a bimetal-carbon nanocomposite named NiAg@C, achieved through the pyrolysis of a precipitate formed by the interaction of a silver hydrosol with nickel ions in the presence of rutin. The research includes comprehensive spectral and X-ray phase analyses and evaluations of the composite's electrical and magnetic properties, which are crucial for its functionality in advanced technological systems.

Amorphous carbon within the composite was confirmed, serving as a matrix for embedding metal particles. This characteristic structure is integral to the composite's potential in diverse applications such as catalysis, electrode engineering, analytical chemistry, materials science, and defense technologies, promising breakthroughs in various high-tech sectors

and sustainable solutions. The interdisciplinary nature of these applications highlights the material's versatility and broad utility. The synthesis process utilized involves innovative methods like pyrolysis and chemical precipitation. These techniques facilitate the development of composites hosting metallic nanoparticles with enhanced electrical and magnetic properties. Rutin, a natural flavonoid, is a key component in this process, acting dually as a reducing and stabilizing agent for silver nanoparticles, while also providing an additional carbon source within the nanocomposite. In practical terms, the produced material exhibits remarkable physicochemical properties. The amorphous carbon contributes to high surface activity and resilience against aggressive environments, making the composite suitable for demanding operational contexts, where stability and performance under extreme conditions are paramount.

Furthermore, its adaptability extends to eco-friendly water purification technologies, where its resilience and reactivity are advantageous. This broad spectrum of potential applications underscores the composite's significance in industrial and scientific domains, particularly where innovative solutions to complex challenges are required.

Keywords: bimetallic carbon nanocomposites, NiAg@C, pyrolysis, electrical conductivity, catalysts.

REFERENCES

1. Lytvyn V.A. *Hibridni funktsionalni metalovmisni nanokompozyty na osnovi huminovykh rechovyn* [Hybrid functional metal-containing nanocomposites based on humic substances]. Cherkasy, Chabanenko Yu.A. Publ., 2021. 284 p. (in Ukrainian)
2. Lytvyn V.A. *Perspektyvy vykorystannia syntetychnykh huminovykh rechovyn ta nanomaterialiv na yikh osnovi* [Prospects for the use of synthetic humic substances and nanomaterials based on them]. Cherkasy, Kristal I.L. Publ., 2022. 189 p. (in Ukrainian)
3. Gopiraman M., Kim I.S. *Carbon nanocomposites: preparation and its application in catalytic organic transformations*. In: Nanocomposites. Ed. S. Sivasankaran. 2018, Chapter 2, pp. 17–43. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81109>
4. Sachi R., Singh A.P., Thirumal M. *Fabrication of AgNi nano-alloy-decorated ZnO nanocomposites as an efficient and novel hybrid catalyst to degrade organic pollutants*. ACS Omega, 2021, vol. 6, pp. 34771–34782. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05086>
5. Wojtaszek K., Cebula F., Rutkowski B. *Synthesis and catalytic study of NiAg bimetallic core-shell nanoparticles*. Mater., 2023, vol. 16, pp. 659–675. <https://doi.org/10.3390/ma16020659>
6. Wang Q.X., Yuan M.T., Shen H.Y., Zhang H.Y. *Fabrication of polyaniline-supported bimetal AgNi nanoparticles and the enhanced performance towards formate oxidation*. Sol. St. Electrochem., 2021, vol. 25, pp. 1197–1205. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04874-4>
7. Chen D., Han C., Sun Q., Ding J. *Bimetallic AgNi nanoparticles anchored onto MOF-derived nitrogen-doped carbon nanostrips for efficient hydrogen evolution*. Green Energy Environ., 2021, pp. 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.01.008>
8. Akbar F., Tariq M., Khan H.U., Khan J., Uddin M.K., Ahmed S.S., Rahim A. *Development of Ag–Ni NPs loaded on MWCNTs for highly sensitive, selective and reproducible nonenzymatic electrochemical detection of glucose*. J. Mater. Sci., 2021, vol. 32, pp. 16166–16181. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06164-2>
9. Kichukova D., Spassova I., Kostadinova A., Staneva A., Kovacheva D. *Facile synthesis Cu–RGO and Ag–RGO nanocomposites with potential biomedical applications*. Nanomater., 2022, vol. 12, pp. 2096–2112. <https://doi.org/10.3390/nano12122096>
10. Lytvyn V.A., Halahan R.L., Romanenko E.O., Shaforost Yu.A., Lut O.A. *Oderzhannia nanochastynok zolota z vykorystanniam vanilinu* [Synthesis of gold nanoparticles using vanillin]. Ukr. zhurn. pryrodn. nauk – Ukrainian Journal of Natural Sciences, 2024, no 8, pp. 140–147. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.8.2024.15>
11. Halahan R.L., Lytvyn V.A. *Sposib oderzhannia syntetychnykh huminovykh kyslot ta yikh zastosuvannia u synthezi nanochastynok sriubla* [Method for obtaining synthetic humic acids and their application in the synthesis of silver nanoparticles]. Patent UA, no 94989, 2011.
12. Halahan R.L., Lytvyn V.A. *Sposib otrymannia koloidnoho rozchynu metalichnoho sriubla, stabilizovanoho syntetychnymy fulvatamy* [Method for producing a colloidal solution of metallic silver stabilized by synthetic fulvates]. Patent UA, no 80074, 2007.
13. TermoLab®. Elektropich SUOL-0.4/12.5: pasport ta instruktsiia z vykorystannia [TermoLab® Electric Furnace SUOL-0.4/12.5: Passport and Instruction for Use]. Boryspil: TermoLab, 2021.

УДК 615.07:543.544

А. В. Єгорова¹, Ю. В. Скрипинець¹, І. І. Чеботарська¹, Д. І. Александрова¹,
Н. М. Сухоставська², Г. В. Кіріяк², С. М. Кашуцький²

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

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

ВАЛІДАЦІЯ ВЕРХ-МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ПОРІВНЯЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ СТАБІЛЬНОСТІ ПРИ ВИВЧЕННІ ДОСТАВКИ ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ ТИКАГРЕЛОРУ ЧЕРЕЗ НАЗОГАСТРАЛЬНИЙ ЗОНД (*in vitro*)

Ентеральне введення ліків через зонд є кращим методом для пацієнтів, які не можуть безпечно ковтати. Слід враховувати фактори, які можуть призвести до закупорювання зондів, зниження ефективності препаратів. Тому необхідно продемонструвати, що генеричний лікарський засіб є терапевтично еквівалентним до референтного при введенні через назогастральний зонд.

Для моніторингу стабільності лікарських засобів після суспендування розтертих таблеток у запропонованому середовищі та доставки через назогастральний зонд проводять визначення супровідних домішок.

Валідовано методику визначення супровідних домішок методом ВЕРХ з УФ-детектуванням, придатну для моніторингу стабільності лікарського засобу Тикагрелор ІС, таблетки, вкриті плівковою оболонкою, по 90 мг, при проходженні через назогастральний (НГ) зонд. Методику валідовано за показниками: специфічність, лінійність, правильність, прецизійність, межа виявлення, межа кількісного визначення, робастність та стабільність розчинів. Нормування вмісту ідентифікованих та неідентифікованих домішок встановлено згідно з вимогами керівництва ICH Q3B.

Ключові слова: вискоєфективна рідинна хроматографія, назогастральний зонд, супровідні домішки, стабільність, тикагрелор.

Ентеральне введення ліків через зонд є кращим методом для пацієнтів, які не можуть харчуватися перорально (не можуть безпечно ковтати). Однак при застосуванні ентерального введення слід враховувати фактори, які можуть призвести до закупорювання зондів, зниження ефективності препаратів, посилення побічних ефектів або несумісності лікарської форми з матеріалом зонду. Тому необхідно продемонструвати, що генеричний лікарський засіб є терапевтично еквівалентним до референтного при введенні методом ентерального вводу через НГ зонд [1].

Для ентерального введення перевагу віддають рідким препаратам, особливо суспензіям. Перед введенням твердих лікарських форм через зонд слід визначити, чи придатні ліки для маніпуляцій, таких як подрібнення таблетки або відкриття капсули. Ліки не слід додавати безпосередньо до ентеральної суміші, а зонди для годування слід належним чином промивати водою до та після введення кожного препарату. Необхідно вживати запобіжних заходів, щоб запобігти оклюзії трубки, а в разі закупорки потрібне негайне втручання. Успішна доставка ліків через зонди для ентерального годування вимагає врахування розміру та розміщення трубки, ретельного вибору та відповідного введення лікарських форм ліків, а також

розробці аналітичних методик кількісного визначення для проведення моніторингу ефективності доставки лікарських препаратів через НГ зонд.

У порівняльних випробуваннях *in vitro* потрібно провести дослідження, виконуючи по 12 або 6 тестів для досліджуваного та референтного лікарських засобів, суспендованих в обраному середовищі в початковій точці (0 хвилин) та протягом максимально допустимого обраного часу змочування відповідно.

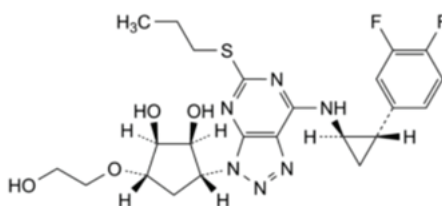
Для моніторингу стабільності лікарських засобів після суспендування розтертих таблеток у середовищі (деіонізований воді) та доставки через НГ зонд проводять визначення супровідних домішок.

Відповідно до вимог Керівництва ICH M9 [2] при тестуванні *in vitro* має бути продемонстровано адекватну стабільність лікарської речовини у середовищі розчинення. Порогове значення вмісту домішок встановлюється на рівні не більше 10%.

Нормування вмісту ідентифікованих та неідентифікованих домішок встановлено згідно з вимогами керівництва ICH Q3B [3].

В результаті валідації методики вивчали такі характеристики як: специфічність, лінійність, правильність, прецизійність, межа виявлення, межа кількісного визначення, робастність та стабільність розчинів.

Тикагрелор (ТГ) – антиагрегант, пригнічує процес активації тромбоцитів, що призводить до зниження схильності тромбоцитів прилипати один до одного та до пошкодженого ендотелію судин.



(1S,2S,3R,5S)-3-[7-[(1R,2S)-2-(3,4-дифторфеніл)циклопропіл]аміно]-5-(пропілсульфаніл)-3Н-[1,2,3]тріазоло[4,5-*d*]піримідин-3-іл]-5-(2-гідроксиетокси)циклопентан-1,2-діол

Попереднє дослідження вилучення *ex vivo* показало, що таблетки тикагрелору, дисперговані у воді та введені через НГ трубку (8 French NG), доставляють майже весь (>98%) вміст тикагрелору, що вказує на низький ризик обструкції трубки [4]. Але в роботі не доведено стабільність при проведенні цих досліджень.

Метою роботи було експериментальне вирішення наукової задачі вивчення біоеквівалентності препарату-генерика, що виявляється у оптимізації та валідації методики визначення супровідних домішок для оцінки стабільності тикагрелору при введенні його лікарського засобу через назогастральний зонд (*in vitro*).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

В роботі використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Для приготування розчинів застосовували деіонізовану воду (воду для хроматографії).

У роботі використовували робочий стандартний зразок (РСЗ) тикагрелору (ТДВ «ІНТЕРХІМ»).

Визначення супровідних домішок проводили методом рідинної хроматографії, відповідно до вимог Державної фармакопеї України (ДФУ) [5].

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

Воду для хроматографії отримували з використанням системи очищення води arium® pro UV фірми Sartorius.

pH розчинів вимірювали на pH-метрі серії Seven Easy фірми Mettler Toledo.

Об'єктом дослідження був препарат Тикагрелор ІС, таблетки по 90 мг (виробник – ТДВ «ІНТЕРХІМ», Україна) та референтний препарат Брилінта (виробник – AstraZeneca, Швеція).

Умови проведення дослідження стабільності вказані у FDA Draft Guidance on Ticagrelor [1], інструкції для медичного застосування референтного препарату Брилінта: кількість таблеток – 2 шт; дозування – 90 мг; середовище для суспендування – вода для хроматографії; об'єм – 50,0 мл; друга часова точка – час змочування 120 хв; пероральний шприц – трьохкомпонентний одноразовий стерильний з поліпропілену. Назогастральний зонд: матеріал полівінілхлорид, трубка розмір – 8; внутрішній діаметр – 2,7 мм; довжина 1200 мм.

Хроматограми реєстрували на рідинному хроматографі 1260 Infinity з УФ-детектором (Agilent Technologies, США).

Випробовуваний розчин 1. Готують суспензію, подрібнивши 2 таблетки (по 90 мг) і суспендують їх в 50 мл води для хроматографії (подрібнюють таблетки протягом 60 сек за допомогою ступки та товкача, додають середовище для суспендування в ступку та перемішують протягом 120 сек за допомогою товкача); набирають та проштовхують суспензію через шприц в трубку НГ зонду до повного її заповнення, залишають на 120 хв в горизонтальному положенні у стані спокою. Промивні води (60 мл) наливають у ступку з товкачем та залишають на 120 хв. По закінченню часу ретельно струшують шприц з суспензією протягом 15 сек, проштовхують її через шприц в трубку НГ зонду, далі в контейнер для збору (мірна колба місткістю 200,0 мл), промивні води зі ступки набирають у шприц, проштовхують через шприц в трубку НГ зонду для додаткового промивання, переносять промивні води в контейнер для збору (загальна кількість використаної води – 110 мл).

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ

Випробовуваний розчин. До випробовуваного розчину 1 додають 70 мл ацетонітрилу, перемішують протягом 25 хв на магнітній мішалці, доводять об'єм розчину водою для хроматографії до об'єму 200,0 мл та перемішують.

10,0 мл одержаного розчину доводять сумішню розчинників до 20,0 мл та перемішують. Одержаний розчин фільтрують крізь мембранний фільтр (0,20 мкм; RC25).

Розчин порівняння (а). 1,0 мл випробованого розчину доводять сумішню розчинників до 100,0 мл та перемішують.

2,0 мл одержаного розчину доводять сумішню розчинників до 10,0 мл та перемішують.

Розчин порівняння (b). 4,5 мг РСЗ тикагрелору для перевірки придатності хроматографічної системи (який містить домішки А, В і D) розчиняють у суміші розчинників і доводять до 10 мл тим самим розчинником та перемішують.

Суміш розчинників: ацетонітрил – вода (35:65 об/об).

Буферний розчин: розчин 156 г/л натрію дигідрофосфату, доведений до рН 3,0 фосфорною кислотою.

Розчини використовують свіжоприготованими.

Хроматографування проводили за таких умов: колонка з нержавіючої сталі розміром 0,15 м × 4,6 мм, заповнена силікагелем для хроматографії октадецилсилільним (1,8 мкм); рухома фаза А: змішують 1 об'єм буферного розчину та 89 об'ємів води для хроматографії та додають 10 об'ємів ацетонітрилу для хроматографії; рухома фаза В: змішують 1 об'єм буферного розчину та 29 об'ємів води для хроматографії та додають 70 об'ємів ацетонітрилу для хроматографії; використовували градієнт; детектування за довжини хвилі 242 нм; температура колонки 55°C; швидкість рухомої фази 1,0 мл/хв; об'єм інжекції 5 мкл; час утримування піка тикагрелору близько 15 хв.

Використовують наступну програму градієнта:

Час, хв	Рухома фаза А (% об/об)	Рухома фаза В (% об/об)
0–2	90	10
2–9	90 → 35	10 → 65
9–17	35	65
17–18	35 → 0	65 → 100
18–25	0	100

Хроматографують випробовуваний розчин та розчини порівняння (a, b).

Ідентифікація домішок: використовують хроматограму РСЗ тикагрелору для перевірки придатності системи та хроматограму розчину порівняння (b) для ідентифікації піків домішок А, В і D.

Відносний час утримування до тикагрелору (час утримування – близько 15 хв): домішка А – близько 0,5; домішка В – близько 1,1; домішка D – близько 1,5.

Придатність хроматографічної системи: розчин порівняння (b):

– ступінь розділення: не менше 4,0 між піками тикагрелору та домішки В.

Розрахунок вмісту домішок, у відсотках: для кожної домішки використовують концентрацію тикагрелору в розчині порівняння (a).

Нормування:

- неспецифіковані домішки: не більше 0,2% кожної домішки;
- сума домішок: не більше 0,5%;
- порогове значення: 0,1%, не враховують піки домішок А, В і D.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Специфічність методу заснована на можливості вибіркового розділення можливих домішок та основної речовини.

При розробці методики було враховано можливий вплив компонентів рухомої фази та плацебо (натрію кроскармелоза, целюлоза мікрокристалічна, кремнію діоксид колоїдний безводний, магнію стеарат, гіпромелоза, триацетин, полісорбат).

На хроматограмі плацебо (рис. 1) відсутні піки, які заважають визначенню домішок основної речовини.

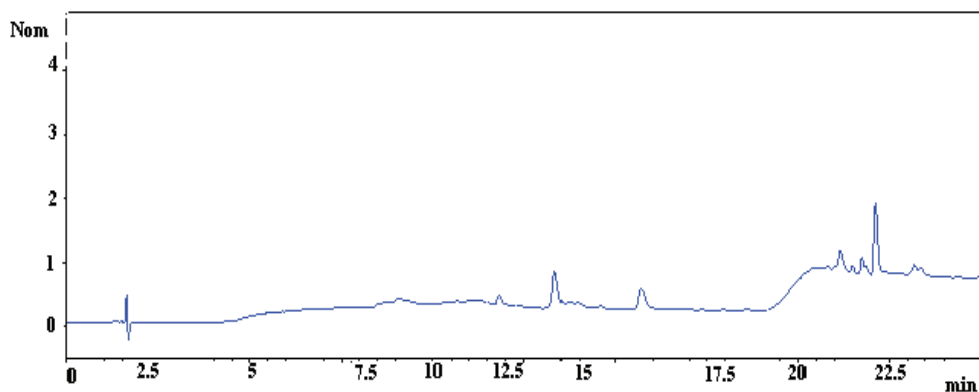


Рис. 1. Хроматограма розчину плацебо

Fig. 1. Chromatogram of placebo solution

Методика характеризується хорошою роздільною здатністю та відтворюваністю – відносне стандартне відхилення для площі піка тикагрелору нижче 2,0%.

Хроматограми розчинів порівняння (а, б), а також випробовуваного розчину, наведені на рис. 2–4.

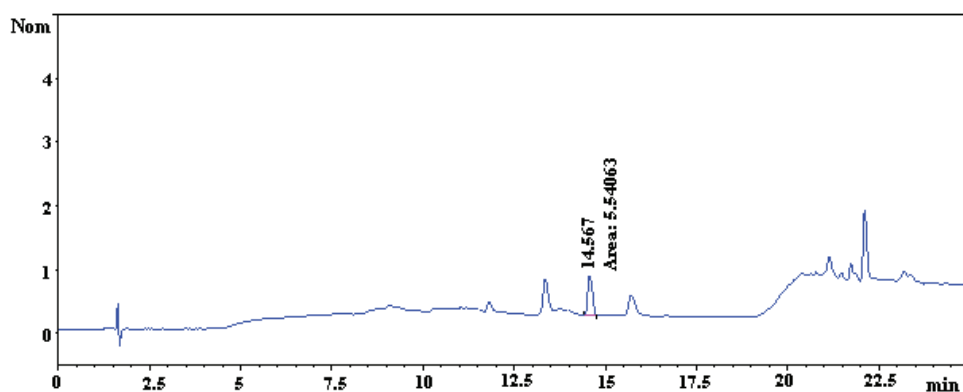


Рис. 2. Хроматограма розчину порівняння (а)

Fig. 2. Chromatogram of the reference solution (a)

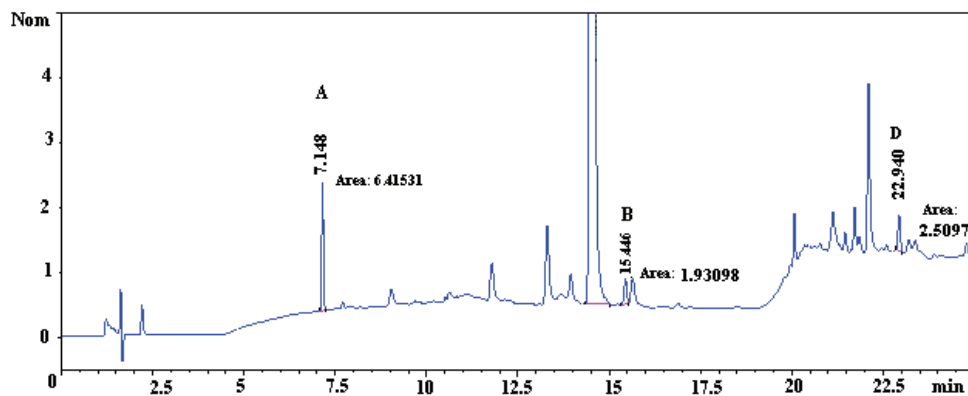


Рис. 3. Хромотограма розчину порівняння (b)

Fig. 3. Chromatogram of the reference solution (b)

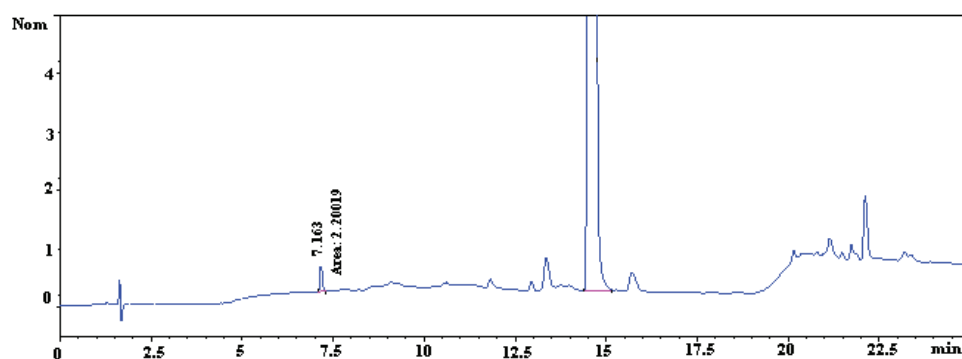


Рис. 4. Хромотограма випробовуваного розчину

Fig. 4. Chromatogram of the test solution

Лінійна залежність метода характеризує здатність отримання аналітичних сигналів, прямо пропорційних вмісту визначуваних речовин у випробовуваному зразку. Лінійність методики для супровідних домішок оцінювали у діапазоні концентрацій 50–150%.

В якості 100% точки обрана концентрація 0,9 мкг/мл, що відповідає 0,2%.

Побудова градуювального графіку

Вихідний розчин. Наважку 45,0 мг РСЗ тикагрелору поміщують у мірну колбу місткістю 100,0 мл, додають 70 мл суміші розчинників, перемішують протягом 25 хв на магнітній мішалці, доводять об'єм розчину тим самим розчинником до позначки та перемішують.

1,0 мл одержаного розчину доводять сумішшю розчинників до 100,0 мл та перемішують.

Випробовувані розчини. У мірні колби місткістю 10,0 мл вносять по 1,0; 1,2; 1,4; 1,8; 2,0; 2,4; 2,6; 2,8 та 3,0 мл вихідного розчину, доводять об'єми розчинів сумішшю розчинників до позначки та перемішують. Одержані розчини фільтрують крізь мембранний фільтр (0,20 мкм; RC25).

Результати представлені графічно у вигляді залежності площі піка тикагрелору на хроматограмах випробовуваних розчинів від концентрації визначуваної речовини в нормалізованих координатах.

На рис. 5 представлена лінійна залежність для визначення тикагрелору, яка описується рівнянням:

$$S = 0,01601 + 0,99933 \cdot x,$$

де: x – вміст тикагрелору в розчині, у відсотках;

S – площа піка тикагрелору, у відсотках.

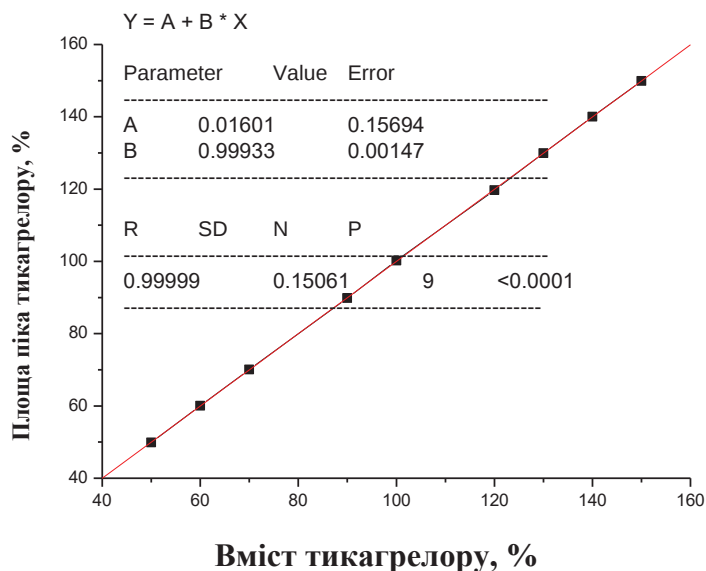


Рис. 5. Лінійна залежність площі піка тикагрелору від концентрації тикагрелору в нормалізованих координатах

Fig. 5. Linear range of the ticagrelor peak area on the concentration of ticagrelor in normalized coordinates

Представлені експериментальні дані (рис. 5) та результати обробки (таблиця 1) вказують:

- на пряmolінійну залежність між площами піка тикагрелору та концентраціями тикагрелору в широкому інтервалі вмістів;
- на відповідність коефіцієнтів **a**, **b** та **R** нормованим значенням;
- на відсутність статистично значущих систематичних помилок.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики лінійності методики

Table 1

Metrological characteristics of the linearity of the method

Величина	Значення	Допуски		Висновок
a	0,01601	статистич.	$\leq 0,30$	відповідає
		практич.	$\leq 3,20$	відповідає
b	0,99933	Близько до 1		відповідає
R	0,99999	$\geq 0,99734$		відповідає

За отриманими результатами перевірки лінійної залежності площі піка тикагрелору, від його вмісту в нормалізованих координатах було розраховано межу виявлення (МВ) та межу кількісного визначення (МКВ):

$$MB (\%) = 3,3 \cdot 0,15694/0,99933 = 0,52\% \leq 10\%$$

$$MKV (\%) = 10 \cdot 0,15694/0,99933 = 1,57\% \leq 32\%$$

Отримані значення МВ і МКВ відповідають критеріям прийнятності [5].

Розраховані значення МВ та МКВ, виражені у відсотках від номінального значення (0,2%): МВ,% – 0,001%; МКВ,% – 0,003%.

Отримані значення МВ та МКВ підтверджують, що методика дозволяє кількісно з регламентованими метрологічними характеристиками визначати вміст су-провідних домішок.

За умовами методики домішки А, В і D ідентифікуються за відносним часом утримування до тикагрелору. В усіх випробовуваних розчинах домішки В і D відсутні, тому правильність визначали за домішкою А.

Правильність оцінювали за результатами аналізу таблеток (три наважки по три паралельних визначення) з різних наважок. Отримані результати наведені в таблиці 2.

Як видно з приведених розрахунків усі вимоги до статистичної та практичної незначущості систематичної похибки виконуються. Таким чином, правильність методики задовольняє необхідним вимогам.

Внутрішньолaboratorна прецизійність була оцінена за результатами визначення та метрологічними характеристиками методики кількісного визначення домішок тикагрелору, зроблена в різні дні одним аналітиком, (табл. 3).

Для результатів, наведених в табл 3:

$$m=2; f=10; t=2,23$$

$$S_0 = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-6} + 2,0 \cdot 10^{-6}}{2}} = 0,0013$$

$$|0,0785 - 0,0790| \leq \sqrt{2} \cdot 2,23 \cdot \frac{0,0013}{\sqrt{6}}$$

Наведені розрахунки свідчать про задовільну внутрішньолабораторну прецизійність.

Визначення супровідних домішок тикагрелору на виході із трубки НГ зонду (час змочування – 120 хв) наведені в табл. 4.

Таблиця 2

Результати вивчення правильності

Table 2

The results of the study of accuracy

№ визначення	Наважки порошку розтертих таблеток, X_i		Знайдено вміст домішки А, $Y_i\%$		$Z_i = Y_i/X_i \cdot 100\%$
	мг	%	мкг	%	
1	79,54	50,01	61,2	48,92	97,82
2	79,51	49,99	62,8	50,20	100,42
3	79,50	49,99	62,8	50,20	100,42
4	159,08	100,02	122,5	97,91	97,89
5	159,11	100,04	127,3	101,75	101,71
6	159,10	100,03	124,1	99,19	99,16
7	238,56	149,99	183,7	146,83	97,89
8	238,51	149,96	190,8	152,50	101,69
9	238,50	149,96	190,8	152,50	101,69
середнє $\bar{Z}, \%$					99,85
$S_z, \%$					1,70
$\delta\% = \bar{Z} - 100 $					0,15
Величина	Значення		Критерій		Висновок
$\delta\%$	0,15		Статистич.	$\leq 1,05$	відповідає
			Практич.	$\leq 1,60$	відповідає

Таблиця 3

Результати перевірки внутрішньолaboratorної прецизійності

Table 3

The results of testing intra-laboratory precision

№ п/п	$x_i, \%$	$\bar{X}, \%$	S^2	S	$\Delta\bar{X}, \%$	$\varepsilon = \frac{\Delta\bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100, \%$
1 день	0,077	0,0785	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	1,84
	0,080					
	0,078					
	0,079					
	0,077					
	0,080					
2 день	0,078	0,0790	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	1,68
	0,078					
	0,079					
	0,078					
	0,080					
	0,081					

Таблиця 4

Визначення супровідних домішок тикагрелору на виході із трубки НГ зонду

Table 4

Determination of accompanying impurities of ticagrelor at the outlet of the NG tube

Препарат	Номер проби	Сума домішок, %
Досліджуваний	1	0,105
	2	0,101
	3	0,098
	4	0,108
	5	0,094
	6	0,094
Референтний	1	0,061
	2	0,072
	3	0,068
	4	0,065
	5	0,065
	6	0,063

Як видно з таблиці вміст супровідних домішок не перевищує нормування за ІСН М9 (не більше 10%) та регламентації: сума домішок не більше 0,5%.

ВИСНОВКИ

За результатами валідації встановлено, що наведена методика є специфічною, характеризується коректною правильністю, прецизійністю, лінійною залежністю в вивченому діапазоні концентрацій, що дозволяє використовувати її для проведення порівняльних досліджень стабільності при вивченні доставки лікарського засобу тикагрелору через назогастральний зонд *in vitro*.

Суспензії досліджуваного та референтного лікарських засобів продемонстрували хімічну стабільність після 120 хв змочування та контактування з матеріалом перорального шприца та назогастрального зонду.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Oral drug products administered via enteral feeding tube: in vitro testing and labeling recommendations guidance for industry. DRAFT GUIDANCE. June 2021, Pharmaceutical Quality.
2. ICH Biopharmaceutics Classification System-based Biowaivers M9.
3. ICH guideline Q3B (R2) Impurities in New Drug Products, 2006.
4. Crean B., Finnie C., Crosby A. Evaluation of Crushed Ticagrelor Tablet Doses: Recovery Following Crushing and Naso-gastric Tube Passage Ex Vivo. // Drugs RD. – 2013. – Vol. 13 – P. 153–157. <https://doi.org/10.1007/s40268-013-0018-4>
5. Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. Доповнення 4. – Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2020.

Стаття надійшла до редакції 05.04.2025

A. V. Yegorova¹, Yu. V. Skrypynets¹, I. I. Chebotarska¹, D. I. Aleksandrova¹,
N. M. Sukhostavska², G. V. Kiriak², S. N. Kashutsky²

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Liustdorska Rd, Odesa, 65080, Ukraine

²"INTERCHEM", 86 Liustdorska Rd, Odesa, 65080, Ukraine

VALIDATION OF HPLC METHOD FOR COMPARATIVE STABILITY DETERMINATION IN STUDYING THE DELIVERY OF THE DRUG TICAGRELOR VIA NASOGASTRIC TUBE (*in vitro*)

Enteral administration of drugs via a tube is the preferred method for patients who cannot swallow safely. Factors that may lead to tube blockage and reduced drug efficiency should be considered. Therefore, it is necessary to demonstrate that the generic drug is therapeutically equivalent to the reference drug when administered via a nasogastric tube.

To monitor the stability of drugs after suspension of crushed tablets in a proposed medium and delivery via a nasogastric tube, the determination of related substances is performed.

In this work, the drug ticagrelor was studied, which is an antiplatelet agent and reduces the process of platelet activation. This drug is often administered through nasogastric tubes.

A method for the determination of related substances by HPLC with UV detection has been validated, suitable for monitoring the stability of the drug Ticagrelor IC, film-coated tablets, 90 mg, when passing through a NG tube.

The method was validated for the following criteria: specificity, linearity, accuracy, precision, limit of detection, limit of quantification, robustness and stability of solutions.

In our developed method there is no need to use special chemical reagents, high percentage of organic solvent, high flow rate, additional guard column. Chromatographic system consists of ODS column (150 mm × 4.6 mm × 1.8 μm). Mobile phase A was prepared by mixing a solution of 156 g / L NaH₂PO₄; water: acetonitrile (1:89:10), mobile phase B was prepared by mixing a solution of 156 g / L NaH₂PO₄; water: acetonitrile (1:29:70), gradient was used; flow rate 1.0 ml / min, detection wavelength 242 nm, using an injection volume of 5 μl. The linearity of the method for supranatural houses was assessed in the concentration range of 50–150%.

The concentration of 0.9 μg/mL was selected as the 100% point, which corresponds to 0.2%. The method demonstrated satisfactory regression linearity (0.99999) with a good repeatability range (1.68–1.84%) with LOD and LOQ; 0.52% and 1.57%, respectively.

The standardization of the content of identified and unidentified impurities is established in accordance with the requirements of the ICH Q3B guideline.

Keywords: high-performance liquid chromatography, nasogastric tube, related substances, stability, ticagrelor.

REFERENCES

1. *Oral drug products administered via enteral feeding tube: in vitro testing and labeling recommendations guidance for industry*. DRAFT GUIDANCE. June 2021, Pharmaceutical Quality.
2. *ICH Biopharmaceutics Classification System-based Biowaivers M9*.
3. *ICH guideline Q3B (R2) Impurities in New Drug Products*, 2006.
4. Crean B., Finnie C., Crosby A. *Evaluation of Crushed Ticagrelor Tablet Doses: Recovery Following Crushing and Naso-gastric Tube Passage Ex Vivo*. *Drugs RD.*, 2013, vol. 13, pp. 153–157. <https://doi.org/10.1007/s40268-013-0018-4>
5. *Derzhavna Farmakopeia Ukrainy*: v 3 t. Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv». 2-e vyd. Dopovnennia 4. – Kharkiv: Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv», 2020. (*in Ukrainian*)

УДК 615.2:615.3;632.151

Л. В. Еберле^{1,2}, Я. В. Рожковський¹, О. В. Устянська^{1,2}, С. І. Богату¹,
Б. В. Приступа¹, І. В. Улізко¹, Д. Г. Тодорова¹

¹Одеський національний медичний університет, фармацевтичний факультет,
кафедра загальної і клінічної фармакології та фармакогнозії;
вул. Софіївська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
факультет хімії та фармації, кафедра загальної та клінічної фармації,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;

¹e-mail: lidaeberle@gmail.com

ОЦІНКА ПОЛІФЕНОЛЬНОГО СКЛАДУ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕКСТРАКТУ *ARMORACIA RUSTICANA*

Дослідження методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) водно-етанольного екстракту з кореневища *Armoracia rusticana* показало присутність в сировині шести груп поліфенольних сполук, серед яких домінуюче місце займали катехіноподібні речовини та фенольні кислоти. В незначних кількостях були ідентифіковані групи флавонолів, флаванонів, катехинів та флавонів. За результатами дослідження встановлено, що загальний вміст поліфенолів в екстракті *Armoracia rusticana* становив 271,86 мкг/мл.

Токсикологічні дослідження, проведені методом *in vivo* показали, що екстракт відноситься до помірно токсичних сполук (III клас токсичності). Це свідчить про перспективи використання *Armoracia rusticana* як джерела біологічно активних речовин для подальших фармакологічних досліджень та впровадження в фітотерапії.

Ключові слова: поліфенольні сполуки, високоефективна рідинна хроматографія, екстракт *Armoracia rusticana*, гостра токсичність.

Зростання інтересу до натуральних продуктів веде до збільшення попиту на фітозасоби, які є більш безпечними та мають менше побічних ефектів порівняно з синтетичними ліками, що робить їх популярними для широкого кола споживачів.

Рослинні екстракти є корисними не лише для лікування, але й для профілактики різних захворювань. А детальне дослідження їх хімічного складу дозволяє створювати препарати з високою біодоступністю та ефективністю. Виготовлення фітозасобів на основі рослин сприяє збереженню екологічної чистоти та підтримує сталий розвиток, адже рослини є відновлювальним ресурсом. Крім того, вивчення нових рослинних джерел стимулює інновації у медицині та фармацевтиці, що дозволяє вдосконалювати традиційні методи терапії.

Серед різноманітного рослинного світу України особливу увагу заслуговує *Armoracia rusticana* (хрін звичайний) багаторічна трав'яниста рослина з роду *Armoracia* родини *Brassicaceae*, яка розповсюджена на всій території країни.

Згідно літературних даних, *Armoracia rusticana* містить ряд біологічно активних речовин, серед яких основними є алілгірчична олія та глікозиди, зокрема синігрин, що відповідають за пекучий смак рослини та вважається головним компонентом, що забезпечує рослину протизапальними, антисептичними властивостями [1]. Важливими компонентами є також флавоноїди, такі як кемпферол та

кверцетин, що мають антиоксидантну активність [2]. Вітаміни, зокрема вітамін С, сприяють зміцненню імунної системи та підтримці загального здоров'я. Відомо, що у складі присутні мінерали, зокрема калій, кальцій та магній, які підтримують нормальне функціонування організму. Комплекс активних речовин надають *Armoracia rusticana* широкий спектр фармакологічних властивостей, що робить його перспективним об'єктом для подальших поглиблених досліджень та потенційного впровадження в фітотерапевтичну практику [3–4].

Метою роботи було дослідження поліфенольного складу екстракту з кореневища *Armoracia rusticana* та встановлення його токсикологічної характеристики *in vivo*.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження поліфенольних сполук проводили в кореневищі *Armoracia rusticana*, яке попередньо екстрагували 50% водно-етанольною сумішшю в співвідношенні рослинної сировини до екстрагенту 1:8 та подрібненні розміром до 5 мм. Екстракцію сировини проводили протягом двох тижнів методом мацерації в темному місці без потрапляння сонячного проміння.

Ідентифікація поліфенольних сполук була виконана за допомогою вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) на обладнанні Shimadzu (Японія), що включає автоматичну подачу проб Auto sampler SIL-20A/20AC, модуль рухомої фази LC-20 AD, колонний модуль CTO-20A/20AC, дегазатор DGU-20A3/DGU-20A5 та діодний ультрафіолетовий детектор SPD-20A/SPD-20AV. Хроматографічне розділення проводилось на зворотно-фазовій колонці Microsorb-MV C18 (150×4,6 мм, з розміром зерна сорбенту 5 мкм). Для аналізу використовували реактиви, розчинники та чисті речовини виробників Fluka, Merck, Lab-Scan.

Як рухому фазу обрали суміш «метанол-0,9%-й розчин ортофосфорної кислоти» у співвідношенні 1:9. Ця система була обрана на основі методичних рекомендацій для отримання чітких піків стандартних речовин, що дозволяють точно визначити сумарний вміст окремих фенольних сполук. Швидкість подачі елюента становила 0,5 мл/хв, температура колонки – 40 °С, об'єм проби – 5 мкл.

Ідентифікація сполук у екстрактах здійснювалась за часом утримання та спектральними характеристиками, порівнюючи їх з характеристиками стандартів.

Статистична обробка результатів ВЕРХ проводилась за допомогою програми STATISTICA 8. Для порівняння результатів використовувався параметричний критерій Ст'юдента, де статистично значущими вважались різниці з рівнем значущості $p < 0,05$ (95%) [5, 6].

Дослідження токсичності екстракту *Armoracia rusticana* проводили на здорових статевозрілих білих щурах масою тіла 170–190 г, які пройшли карантин в умовах віварію протягом 14 діб. Кожна експериментальна група складалася з 10 тварин.

Гостру токсичність (LD_{50}) досліджуваного екстракту проводили при однократному та багаторазовому (впродовж 4 тижнів) пероральному введенні в дозах 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 мг/кг маси тіла. Введення екстракту проводили щодня натще, реєструючи зовнішній стан тварин, особливості поведінки, інтенсивність і характер рухів, стан волосяного покриву і слизових оболонок.

Для обробки отриманих результатів та визначення середньої летальної дози (LD_{50}) використовували метод Спірмена-Кербера.

$$M = M_1 - d * (P_1 - 0,5) \quad (1)$$

M – середня доза ефекту

M_1 – мінімальна d , яка викликає ефект у 100%

d – різниця між дозами

P_1 – сумарна частка реагуючих на дози індивідів.

$$Sm = d * \sqrt{2P_2P - P_1^2 - P_1 - 0,83} \quad (2)$$

Sm – середнє квадратичне відхилення;

P_2 – сума накопичених часток індивідів, що реагують на попередні дози.

$$m = \frac{Sm}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

m – відхилення від середнього значення;

n – кількість тварин в кожній групі.

Під час роботи з лабораторними тваринами дотримані вимоги нормативних документів з доклінічного вивчення потенційних лікарських засобів, біоетики відповідно до «Загальних етичних принципів експериментів на тваринах», затверджених Першим національним конгресом України з біоетики (Київ, 2001 р.), положень «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються для експериментальних та інших наукових цілей» (Страсбург, 1986 р.), Закону України від 21.02.2006 № 3447-IV «Про захист тварин від жорстокого поводження» [7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз водно-етанольного екстракту з кореневища *Armoracia rusticana*, методом вискоєфективної рідинної хроматографії, зареєстрував присутність шести груп поліфенольних сполук (фенольні кислоти, катехіноподібні, катехіни, флавоноли, флаванони, флаволи).

Найбільшу частину зареєстрованих сполук складали катехіноподібні речовини, кількісний вміст яких становив 178,99 мкг/мл. Друге місце посідали фенольні кислоти, становлячи 46,24 мкг/мл. Серед них були ідентифіковані хлорогенова кислота в кількості 1,22 мкг/мл, галова кислота – 2,31 мкг/мл, та в незначній кількості ферулова кислота – 0,48 мкг/мл (табл. 1, рис. 1).

Катехіноподібні речовини та фенольні кислоти разом становили майже 83% від загальної кількості усіх поліфенольних сполук, що були зафіксовані в дослідному зразку екстракту, що свідчить про унікальний та особливий склад рослинної сировини.

В незначних концентраціях екстракт з кореневища *Armoracia rusticana* містив сполуки груп флаванонів та флавонолів, сумарна кількість яких складала 5,75 мкг/мл та 4,78 мкг/мл, відповідно. Зокрема, серед флаванонів було зареєстровано присут-

ність нарингину (1,24 мкг/мл) та гесперидину (1,17 мкг/мл), а серед флавонів – лютеолін (1,53 мкг/мл). Усі інші групи поліфенольних сполук, (флаваноїди, катехіни та флавоноли) були виявлені в низьких концентраціях в межах від 0,30 до 1,86 мкг/мл. (табл. 1, рис. 1).

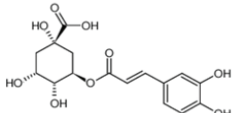
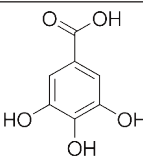
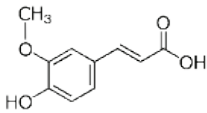
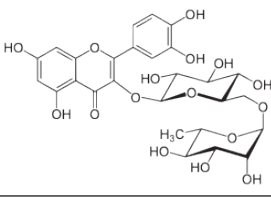
Згідно проведеної хроматографії, сумарний вміст поліфенольних сполук в кореневищі *Armoracia rusticana* складав 271,86 мкг/мл, де на долю не ідентифікованих речовин приходилось 34,15 мкг/мл (табл. 1).

Таблиця 1

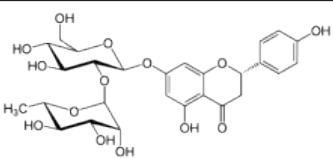
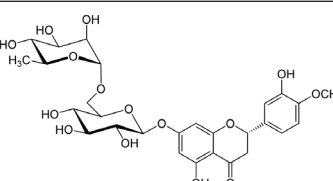
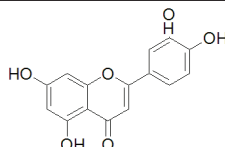
**Аналіз вмісту поліфенольних сполук екстракту
з кореневища *Armoracia rusticana***

Table 1

**Analysis of the content of polyphenolic compounds
in the extract from the rhizome of *Armoracia rusticana***

Група поліфенолів	Вміст, (мкг/мл)	Окремі речовини	Вміст, мкг/мл	Структурна формула
Фенольні кислоти	46,24	хлорогенова кислота	1,22	
		кавова кислота	-	Не ідентифіковано
		галова кислота	2,31	
		ферулова кислота	0,48	
		корична кислота	-	Не ідентифіковано
Катехіни	1,56	(+) катехін	-	Не ідентифіковано
Катехіноподібні*	178,99	—		
Флавоноли	0,30	рутин	0,10	
		кверцетин	-	Не ідентифіковано
		глікозид мірицитина	-	Не ідентифіковано

Продовження таблиці 1

Група поліфенолів	Вміст, (мкг/мл)	Окремі речовини	Вміст, мкг/мл	Структурна формула
Флаванони	5,75	нарингін	1,24	
		нарингенін	-	Не ідентифіковано
		гесперидин	1,17	
		гесперетин	-	Не ідентифіковано
Флаволи	4,78	глікозид лютеоліна	-	Не ідентифіковано
		лютеолін	1,53	
		глікозид апігеніна	-	Не ідентифіковано
		апігенін	-	Не ідентифіковано
Не ідентифіковані				34,15
Загальний вміст поліфенолів				271,86

Слід зауважити, що такі речовини, як кавава кислота, корична кислота, кверцетин, глікозид мірицитина, нарингенін, гесперетин, глікозид лютеоліна, апігенін та глікозид апігеніна в екстракті з кореневища *Armoracia rusticana* зафіксованими не були.

Присутність в екстракті великої кількості катехіноподібних речовин та фенольних кислот свідчить про високий рівень антиоксидантної активності екстракту. Катехіноподібні сполуки, зокрема катехіни, сприяють зниженню оксидативного стресу, захищаючи клітини від пошкоджень та зменшуючи ризик розвитку захворювань, пов'язаних з окислювальними процесами. Фенольні кислоти, в свою чергу, мають виражену протизапальну та кардіопротекторну активність, що робить екстракт корисним для підтримки здоров'я серцево-судинної системи. Високий вміст цих сполук також вказує на потенціал екстракту для боротьби з хронічними запаленнями та підтримки нормального метаболізму.

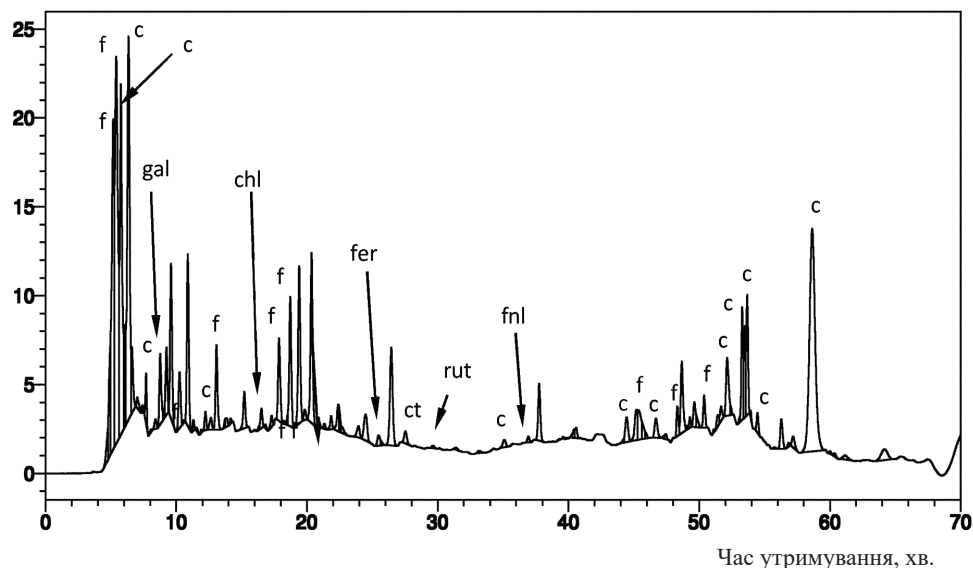


Рис. 1. Хроматограма спиртового екстракту хрину за умов сканування при довжині хвилі 255 нм.

Примітка: f – фенольні кислоти, c – катехіноподібні, gal – галова кислота, chl – хлорогенова кислота, caf – кавова кислота, fer – ферулова кислота, ct – катехіни, fnl – флавоноли, rut – рутин.

Fig. 1. Chromatogram of horseradish alcohol extract under scanning conditions at a wavelength of 255 nm.

Note: f – phenolic acids, c – catechinlike, gal – gallic acid, chl – chlorogenic acid, caf – caffeic acid, fer – ferulic acid, ct – catechins, fnl – flavonols, rut – rutin.

Наступним етапом роботи було встановлення токсикологічної характеристики (LD_{50}) екстракту з кореневища *Armoracia rusticana* за умов перорального введення.

Згідно результатів дослідження показано, що однократне пероральне введення екстракту *Armoracia rusticana* в обраних концентраціях (в межах від 150 до 500 мг/кг маси тіла) не чинило жодних впливів на фізіологічний стан та поведінку піддослідних щурів. Аналогічна картина відзначалась і при щоденному однократному введенні екстракту впродовж двох тижнів, де усі тварини мали однаковий рівень активності, слизові оболонки та шкіра були світло-рожевого кольору, а шерстяний покрив був гладким та блискучим без симптомів подразнення.

Наприкінці третього тижня експерименту у деяких тварин відмічався пригнічений стан, без звичної для щурів рухової активності та відмова від їжі. Подальше введення екстракту з кореневища *Armoracia rusticana* сприяло збільшенню продукції слини та призводило у поодиноких випадках до підвищення температури тіла, що можливо було реакцією на інтоксикацію. Тварини почали агресивно реа-

гувати на зовнішні подразники (звуки та дотик), особливо при повторних введеннях екстракту, в поведінці відмічалась дезорієнтація та млявість.

В період з 26 по 28 добу дослідження були зареєстровані перші летальні випадки серед тварин, які отримували концентрації екстракту у великих дозах 450 та 500 мг/кг маси тварин. Проведене дослідження свідчить про негативні впливи високих концентрацій екстракту за умов щоденного тривалого застосування. Тоді як концентрації екстракту *Armoracia rusticana* в діапазоні від 150 до 350 мг/кг маси тіла не викликали подразнюючого впливу та добре переносились тваринами (табл. 2).

Таблиця 2

**Гостра токсичність (LD_{50}) екстракту *Armoracia rusticana*
за умов тривалого перорального введення**

Table 2

**Acute toxicity (LD_{50}) of *Armoracia rusticana* extract
under conditions of prolonged oral administration**

Токсична характеристика		Вижило		Загинуло	
		Кількість тварин	%	Кількість тварин	%
Кількість введеного екстракту мг/кг маси тіла тварин	150	10	100	-	-
	200	10	100	-	-
	250	10	100	-	-
	300	10	100	-	-
	350	10	100	-	-
	400	8	80	2	20
	450	7	70	3	30
	500	5	50	5	50
Середня доза ефекту (M)				475	
Середнє квадратичне відхилення (Sm)				57,37	
Відхилення від середнього значення (m)				18,15	

Згідно розрахунків за правилом Спірмена-Кербера LD_{50} для екстракту з кореневища *Armoracia rusticana* становило $475 \pm 18,15$ мг/кг маси тіла тварин. За класифікацією токсичності речовин за Стефановим О. В. дослідний зразок екстракту відноситься до III класу сполук – помірно токсичні сполуки.

Отже, згідно проведених досліджень, екстракт з кореневища *Armoracia rusticana* може слугувати новим джерелом біологічно активних сполук поліфенольної природи та в подальшому може бути використаний як компонент у розробці нових фітопрепаратів з комплексною дією.

ВИСНОВКИ:

1. Аналіз високоефективної рідинної хроматографії показав присутність в екстракті з *Armoracia rusticana* шести груп поліфенольних сполук (фенольні кислоти, катехіни, катехіноподібні речовини, флавоноли, флаванони, флаволи, флаванолі).

2. Встановлено, що сумарний вміст поліфенольних сполук в кореневищі *Armoracia rusticana* L. складав 271,86 мкг/мл, де на долю не ідентифікованих речовин приходилось 34,15 мкг/мл

3. Показано, що серед сполук поліфенольної природи найбільша кількість (83%) виявлених фенолів приходиться на долю катехіноподібних речовин та фенольних кислот.

4. Методом *in vivo* встановлено, що згідно класифікації токсичності речовин О.В. Стефанова, екстракт *Armoracia rusticana* відноситься до III класу сполук – помірно токсичні сполуки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Крусір Г.В., Присяжнюк К.О., Севастьянова О.В., Пилипенко Л.М., Сагдєєва О.О. Виділення та дослідження молекулярної маси та складу лізоциму *Armoracia rusticana* методом фермент-субстратної хроматографії. // J. Chem. Technol.– 2022. – Vol. 30, N1. – P. 132–138. <http://dx.doi.org/10.15421/jchemtech.v30i1.255480>
2. Kroener E.M., Buettner A. Sensory Analytical Comparison of the Aroma of Different Horseradish Varieties (*Armoracia rusticana*). // Front. Chem.– 2018. – Vol. 30, N3. – P. 149–157. <http://doi.org/10.3389/fchem.2018.00149>.
3. Мельник Л., Вашкеба, Е., Лихацький, П., Фіра, Л. Вивчення хімічного складу надземної частини хрону звичайного // Фармац. час.– 2009.– № 1. – С. 10–12. <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2009.1.2937>
4. Anam Y., Qayyum F., Ahmad Mugha A., Amjad O. Phytochemical and biological investigation of *Armoracia rusticana*. // J. Pharm. Integr. Health Sci.– 2020. – Vol. 1, N1. –P. 58–75. <https://doi.org/10.56536/ijpihs.v1i1.9>
5. Еберле Л.В., Цісак А. О., Радасєва І. М., Казанцева А. С. Аналіз фенольних сполук у екстракті плодів чорного горіха (*Juglans nigra* L.) за допомогою високоефективної рідинної хроматографії // Фармац. журн.– 2023. – Т. 78, № 2. – С. 49–57. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.2.23.06>
6. Еберле Л.В., Цісак А.А., Смокіна Ю.І. Оптимізація екстракції та аналіз фенольних сполук у плодах *Ficus carica* L. методом високоефективної рідинної хроматографії. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2023. – Т. 28, № 3(86). – С. 93–100. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297829)
7. Закон України «Про захист тварин від жорстокого поводження» від 21 лютого 2006 року № 3447-IV. Відомості Верховної Ради України.– 2006.– № 27. – Ст. 230.
8. European Convention for the Protection of Vertebrate Animals used for Experimental and Other Scientific Purposes. Strasbourg: Council of Europe. // Eur. Treaty Series.– 1986. – N123.– 11 p.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2025

L. V. Eberle^{1,2}, Y. V. Rozhkovskiy¹, O. V. Ustianska^{1,2}, S. I. Bohatu¹,
B. V. Prystupa¹, I. V. Ulizko¹, D. G. Todorova¹

¹ Odesa National Medical University, 2 Sofiivska St, Odesa, 65082, Ukraine

² Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: lidaberle@gmail.com

POLYPHENOL COMPOSITION AND TOXICOLOGICAL CHARACTERISTICS OF *ARMORACIA RUSTICANA* EXTRACT EVALUATION

High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of the aqueous-ethanolic extract of *Armoracia rusticana* rhizome revealed the presence of six main groups of polyphenolic compounds in the raw material, among which catechin-like substances and phenolic acids were the dominant ones. These components are known for their ability to deactivate free radicals, prevent the development of oxidative stress and slow down the aging process of cells.

Flavanols, flavanones, catechins and flavones were also found in small concentrations, which have anti-inflammatory, antibacterial and antioxidant effects. All of these bioactive substances can play an important role in strengthening the immune system, maintaining cardiovascular health and preventing chronic diseases.

According to the results of quantitative analysis, it was found that the total content of polyphenolic compounds in the *Armoracia rusticana* extract was 271.86 µg/ml. This indicator indicates a high biological activity of the extract, which allows us to consider it as a promising source of natural antioxidants for use in the pharmaceutical industry and phytotherapy.

Toxicological studies conducted by the in vivo method on laboratory animals showed that the extract belongs to moderately toxic compounds (III toxicity class). This corresponds to the permissible limits of toxicity and indicates the relative safety of the agent for further study and clinical application.

The results obtained indicate the prospect of using *Armoracia rusticana* as a plant source of biologically active substances with a wide spectrum of action. This opens up opportunities for the development of new phytotherapeutic drugs that meet modern medical requirements for effectiveness and safety.

Key words: polyphenolic compounds, high-performance liquid chromatography, *Armoracia rusticana* extract, acute toxicity.

REFERENCES

1. Krusir G. V., Prysyazhnyuk K. O., Sevastyanova O. V., Pylypenko L. M., Sagdeeva O. O. *Isolation and study of the molecular weight and composition of Armoracia rusticana lysozyme by enzyme-substrate chromatography*. J. Chem. Eng. Technol., 2022, vol. 30, no 1, pp. 132–138. <http://dx.doi.org/10.15421/jchemtech.v30i1.255480> (in Ukrainian)
2. Kroener E. M., Buettner A. *Sensory Analytical Comparison of the Aroma of Different Horseradish Varieties (Armoracia rusticana)*. Front. Chem, 2018, vol. 30, no 3, pp. 149–157. <http://doi.org/10.3389/fchem.2018.00149>
3. Melnyk L., Vashkeba, E., Likhatsky, P., Fira, L. *Study of the chemical composition of the above-ground part of horseradish*. Pharmac. J., 2009, no 1, pp. 10–12. <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2009.1.2937> (in Ukrainian)

4. Anam Y., Qayyum F., Ahmad Mugha A., Amjad O. *Phytochemical and biological investigation of Armoracia rusticana*. J. Pharm. Integr. Health Sci., 2020, vol. 1, no 1, pp. 58–75. <https://doi.org/10.56536/ijpihs.v1i1.9>
5. Eberle L. V., Tsisak A. O., Radayeva I. M., Kazantseva A. S. *Analysis of phenolic compounds in the extract of black walnut fruits (Juglans nigra L.) using high-performance liquid chromatography*. Pharm. J., 2023, vol. 78, no 2, pp. 49–57. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.2.23.06> (in Ukrainian)
6. Eberle L. V., Tsisak A. A., Smokina Y. I. *Optimization of extraction and analysis of phenolic compounds in the fruits of Ficus carica L. by high-performance liquid chromatography*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 3(86), pp. 93–100. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297829) (in Ukrainian)
7. Law of Ukraine “On the Protection of Animals from Cruelty” dated February 21, 2006 No. 3447-IV. Bulletin of the Verkhovna Rada of Ukraine. 2006, no 27, an. 230. (in Ukrainian)
8. European Convention for the Protection of Vertebrate Animals used for Experimental and Other Scientific Purposes. Strasbourg: Council of Europe. Eur. Treaty Series. 1986, no 123, 11 p.

УДК 661.183:620.3

Д. В. Маслов, М. В. Малюк, О. А. ГолубНаціональний університет «Києво-Могилянська академія»,
факультет природничих наук, кафедра хімії,
вул. Г. Сковороди, 2, м. Київ, 04070, Україна; e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua**НАНОКОМПОЗИТНИЙ ПРЕПАРАТ З ЛІДОКАЇНОМ
ДЛЯ КОНТРОЛЮ БОЛЮ В УМОВАХ РАНОВОГО ПРОЦЕСУ**

У роботі досліджено нанокompозит на основі пірогенного кремнезему з лідокаїном гідрохлоридом як знеболювальним компонентом. Вивчено кінетику вивільнення активної речовини методами класичної дифузії та комірки Франца. Встановлено термочутливий контрольований вивільнювальний механізм, що забезпечує пролонговану знеболювальну дію при місцевому застосуванні.

Ключові слова: лідокаїн, нанокремнезем, кінетика десорбції, знеболювання.

Ефективне лікування інфікованих та хронічних ран вимагає комплексного підходу, що включає боротьбу з мікробною контамінацією, контроль над запальними процесами, зменшення болю та прискорення регенерації тканин [1]. Одним із перспективних напрямів сучасної фармації є створення нанокompозитних препаратів, які дозволяють поєднувати ці функції у межах однієї лікарської форми [2].

У даному дослідженні розглянуто застосування вискодисперсного пірогенного діоксиду силіцію (нано-SiO₂) як базового компонента для створення нанокompозиту з лідокаїном гідрохлоридом. Такий нанокompозит буде мати знеболювальні властивості за рахунок вивільнення в рановий ексудат лідокаїну гідрохлориду, потужного анестетика місцевої дії. Лідокаїн гідрохлорид (рис. 1) є розчинною формою анестетика лідокаїн, який має місцеву анестезувальну дію внаслідок блокування потенціал залежних натрієвих каналів та перешкоджання генерації імпульсів в чутливих нервових закінченнях й проходженню імпульсів по нервових волокнах. Анестезувальна дія лідокаїну продовжується протягом 75 хвилин, а при місцевому застосуванні розширює судини та не чинить місцевої подразнювальної дії [3].

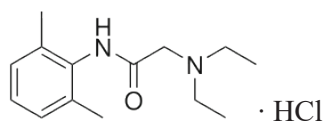


Рис. 1. Графічна формула лідокаїну гідрохлориду

Fig. 1. Lidocaine hydrochloride graphical formula

З іншого боку нано-SiO₂ володіє розвиненою поверхнею, що забезпечує високу сорбційну здатність. Це дозволяє ефективно видаляти токсини, білкові деструкти, гнійні маси та мікробні забруднення з ранової поверхні, одночасно створює

сприятливе середовище для зволоження рани та початку процесів загоєння [4]. Окрім того, діоксид силіцію, як носій для місцевого анестетика, забезпечує його рівномірне розподілення та контрольоване вивільнення, що сприятиме пролонгованому знеболювальному ефекту [5].

Для оцінки швидкості переходу активного компонента у внутрішньо рановий розчин та можливого прогнозування його знеболювальної дії в часовому інтервалі, а також фармакотехнологічних характеристик нанокompозиту, було досліджено кінетику вивільнення лідокаїну гідрохлориду за різних значень рН, температури та осмотичного тиску розчину.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

З метою вивчення кінетики вивільнення лідокаїну гідрохлориду було синтезовано зразки з вмістом активної речовини 0,05 г/г SiO_2 (0,19 ммоль/г), які готували просочуванням 1 г вискодисперсного силіцій діоксиду ($S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) розчином лідокаїну гідрохлориту 0,05 г в 20 мл води. Після ультразвукової гомогенізації протягом 0,5 години осад висушували за допомогою лабораторної ліофільної сушки протягом доби. Одержаний таким чином сухий порошок використовували в подальших дослідженнях.

Було застосовано два експериментальні підходи: класичний дифузійний метод у водному середовищі, який відтворює умови відкритого ранового процесу, де препарат безпосередньо контактує з рановим ексудатом та тканинами [6] та метод вертикальної дифузійної комірки Франца, який дозволяє моделювати процес проникнення через шкіряний бар'єр, що важливо для оцінки потенціалу препарату в трансдермальному застосуванні [7].

В класичному методі дифузії у середовищі води для хроматографії Р, або при рН 4,5 та 6,8 (використовували стандартний фосфатний буферний фізіологічний розчин [8], рН контролювали за допомогою рН-метра Mettler Toledo SevenMulti) в касету (Pharma Test PTWS1220) з 12 стаканами поміщали по 1,05 г композита в кожний, додавали 1000 мл води або розчину при відповідній температурі (25°C або 35 °C) зі швидкістю перемішування 50 об/хв. Відбір проб здійснювали в часові точки: 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 хв. Отримані проби аналізували методом УФ-спектрофотометрії (Shimadzu UV-1800) при 262 нм за фармацевтичною статтею визначення лідокаїну гідрохлориду [9].

Метод з використанням комірки Франца (Vertical Diffusion Cell System: HDT 1000 – Copley Scientific) – система дифузії через напівпроникну мембрану, що імітує шкіряний бар'єр. Досліджувані зразки наносили на донорську камеру, а приймальне середовище (рН 4,5 або 6,8, які встановлювали стандартним фосфатним буферним розчином з рН-метричним контролем) використовували для відбору проб у ті ж часові точки.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Нижче представлено результати порівняльного аналізу кінетики вивільнення лідокаїну гідрохлориду за обома методами, що дозволяє краще зрозуміти механізми дії досліджуваної системи доставки.

Отримані результати показали, що кінетика вивільнення лідокаїну гідрохлориду з нанокмпозитного порошку в класичному методі дифузії практично не залежить від осмотичного тиску розчину (рис. 2) та рН (рис. 3), але значною мірою залежна від температури (рис. 4). Протягом перших 5 хвилин відбувалося швидке вивільнення 60–78% активної речовини, після чого процес сповільнювався, досягаючи рівноважного стану протягом 15–25 хвилин, що може відображати вивільнення анестетика у відкритій рані (рис. 2–4).

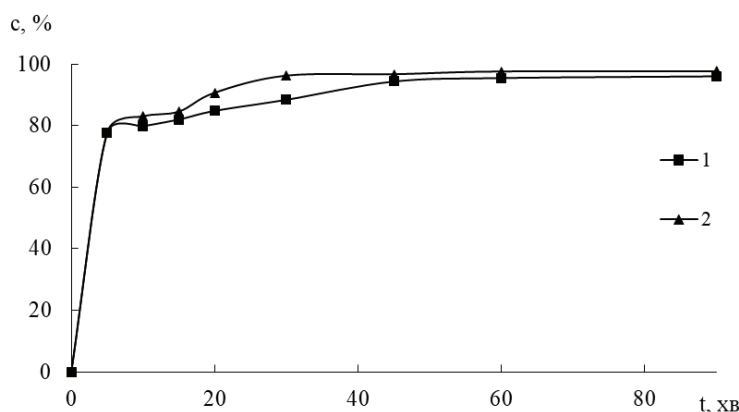


Рис. 2. Профілі вивільнення лідокаїну гідрохлориду встановлені методом класичної дифузії: в середовищі рН 6,8 (1) та у середовищі води для хроматографії Р (2) при 35 °С.

Fig. 2. Lidocaine hydrochloride release profiles were established by the classical diffusion method: in a pH 6,8 medium (1) and in a water for chromatography P medium (2) at 35 °C.

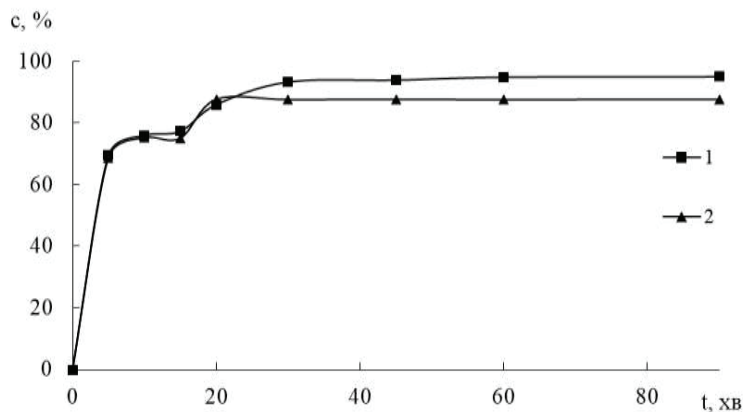


Рис. 3. Профілі вивільнення лідокаїну гідрохлориду встановлені методом класичної дифузії при 35 °С. рН: 4,5 (1), 6,8 (2)

Fig. 3. Lidocaine hydrochloride release profiles were established by the classical diffusion method at 35 °C. pH: 4,5 (1), 6,8 (2)

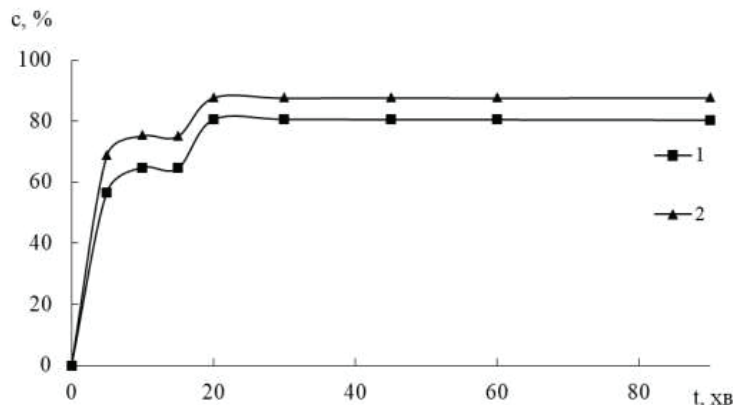


Рис. 4. Профілі вивільнення лідокаїну гідрохлориду встановлені методом класичної дифузії при pH 4,5. Т, °C: 25 (1), 35 (2).

Fig. 4. Lidocaine hydrochloride release profiles were established by the classical diffusion method at pH 4,5. T, °C: 25 (1), 35 (2).

Спостерігаємо три ділянки різної швидкості вивільнення. Перша ділянка відповідає незв'язаному з поверхнею анестетику, або слабо зв'язаному за рахунок слабких міжмолекулярних взаємодій. Друга ділянка горизонтальна, без помітного додаткового розчинення лідокаїну відповідає зв'язаному водневими зв'язками з поверхневими силанольними групами. Причому затримка з вивільненням адсорбату, яка спостерігається для всіх систем в класичному методі, може бути пояснена гідратацією молекул водневозв'язаного лідокаїну протягом біля 15 хвилин і утворенням опосередкованого через молекули води водневого зв'язку. Гідратований лідокаїн далі повільно вивільняється з поверхні до псевдостационарного стану, який відповідає особливо міцно зв'язаному лідокаїну, що пролонговано вивільнятиметься протягом десятків годин. Це можна пояснити утримуванням молекул лідокаїну гідрохлориду у міжчастинкових мікро порах, які утворюються в результаті конгломерації наночастинок силіки.

Для підтвердження можливості утворення водневих зв'язків, був змодельований водневий зв'язок [10, 11] між лідокаїном і поверхневими силанолами методом молекулярної механіки ММ+ за допомогою комп'ютерної програми Avogadro [12] (рис. 5). Розрахована енергія такого водневого зв'язку складає порядок 30 кДж/моль за різницею енергій зв'язаних водневим зв'язком і сумою енергій незв'язаних лідокаїну і силікоксидного кластеру.

Як видно молекула лідокаїну знаходиться досить близько до поверхні і молекулам води для гідратації водневого зв'язку потрібен час на дифузію до зв'язаного силанолу, що і визначає час необхідний для подальшого розчинення водневозв'язаного лідокаїну.

Метод комірки Франца продемонстрував більш поступове і стабільне вивільнення, що відповідає умовам реального проникнення через шкірний бар'єр. Початкова ділянка швидкого виділення пов'язана з тим, що в цьому методі зона

контакту з порошком нанокмпозиту лише на поверхні мембрани комірки Франца і подальше вивільнення пов'язане з капілярними явищами змочування, які є визначальними для перебігу розчинення активного компонента.

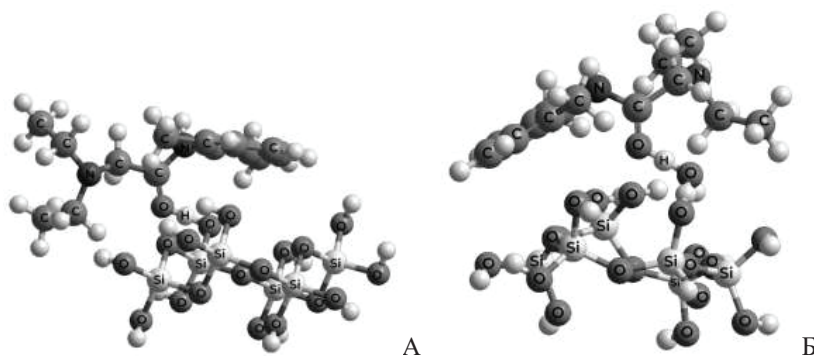


Рис. 5. Молекулярні моделі (MM+, кластерне наближення) утворення водневого зв'язку карбонільної групи лідокаїну з силанолом поверхні нанокремнезему (А), та опосередковано через молекулу води після дифузії і сольватації молекули лідокаїну (Б).

Fig. 5. Molecular models (MM+, cluster approximation) hydrogen bond formation between the carbonyl group of lidocaine and the silanol of the nanosilica surface (A), and indirectly through a water molecule after diffusion and solvation of the lidocaine molecule (B).

Як і в класичному методі, спостерігається температурна залежність вивільнення лідокаїну гідрохлориду та практично відсутня залежність від pH розчину (рис. 6).

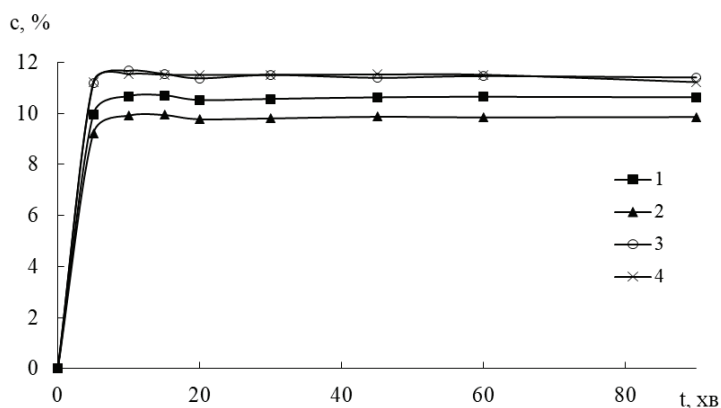


Рис. 6. Профілі вивільнення лідокаїну гідрохлориду у комірі Франца. pH: 4,5 (2, 3), 6,8 (1, 4). T, °C: 25 (3, 4), 35 (1, 2).

Fig. 6. Lidocaine hydrochloride release profiles in Franz cell. pH: 4,5 (2, 3), 6,8 (1, 4). T, °C: 25 (3, 4), 35 (1, 2).

Таким чином класичний метод дозволяє отримати оцінку кінетики вивільнення в умовах надлишкового розчинника, наближених до відкритої рани, однак не відображає реального процесу проникнення через шкіру або слизові оболонки. Цілком можна прогнозувати відчуття знеболювального ефекту у відкритій рані вже з самого початку застосування нанокompозитного препарату.

Оскільки знеболювальна дія має місце протягом певного часу, то вона може бути продовжена за рахунок поступового вивільнення воднево зв'язаного лідокаїну ще до 30 хвилин. При достатніх концентраціях анестетика, знеболювання може бути продовжене на набагато довші періоди часу за рахунок особливо міцно зв'язаного лідокаїну в конгломератах частинок наноносія. Така пролонгованість дії може бути вельми допоміжною при неможливості частоті зміни перев'язувальних матеріалів, зокрема в польових умовах.

Комірка Франца забезпечує більш точне моделювання умов трансдермального вивільнення і проникнення, що важливо для розробки трансдермальних або місцевих лікарських засобів та знеболювання по краях рани. Причому вже в перші хвилини можна очікувати знеболювальну дію, а потім, за рахунок повільного вивільнення активного компонента на стаціонарній ділянці кривих (рис. 6), слід очікувати пролонгованого знеболювального ефекту.

Отримані результати цілком підтверджують приналежність лідокаїну гідрохлориду до III класу згідно з біофармацевтичною класифікаційною системою (BCS), що зумовлено його високою розчинністю у водному середовищі та порівняно низькою проникністю через біологічні бар'єри.

Аналіз профілів вивільнення свідчить про нерівномірне десорбування з композиції, що пов'язано з неоднорідною взаємодією між молекулами лідокаїну гідрохлориду та поверхнею наноносія. Така гетерогенність може зумовлювати варіабельність у швидкості вивільнення залежно від умов застосування та визначати пролонгованість знеболювальної дії. Як продемонстровано за допомогою методу молекулярної механіки, така гетерогенність може бути пояснена утворенням досить міцних водневих зв'язків молекул лідокаїну з гідроксилами поверхні силіцій діоксиду.

Вочевидь, рН і осмотичний тиск майже не впливають на вивільнення лідокаїну гідрохлориду. Однак підвищення температури, за рахунок пришвидшення гідратації зв'язаного водневим зв'язком лідокаїну, помітно прискорює вивільнення активної речовини, що може мати значення для продовження знеболювальної дії при місцевому охолодженні.

Результати дослідження підтверджують доцільність застосування нанокompозитного носія як платформи для досягнення як швидкого, так і пролонгованого анестезувального ефекту. Це набуває особливої клінічної значущості в умовах, коли часта зміна перев'язувальних матеріалів є утрудненою або неможливою. Представлена робота формує наукове підґрунтя для подальшого створення високоефективних місцевих фармацевтичних форм, заснованих на нанотехнологічних підходах.

Подяки: дане дослідження було частково підтримане грантом Фонду Саймонсів (Simons Foundation SFI-PD-Ukraine-00014577, О.Г.)

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Langer R., Peppas N.A. Advances in Biomaterials, Drug Delivery, and Bionanotechnology // *AIChE J.* – 2003. – Vol. 49, N12. – P. 2990–3006. <https://doi.org/10.1002/aic.690491202>
2. Torchilin V.P. Nanoparticles as drug delivery systems // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2006. – Vol. 58, N14. – P. 1532–1555. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.009>
3. Becker D.E. Local anesthetics: review of pharmacological considerations // *Anesth. Prog.* – 2012. – Vol. 59, N2. – P. 90–101. <https://doi.org/10.2344/0003-3006-59.2.90>
4. Slowing I.I., Vivero-Escoto J.L., Wu C.-W., Lin V.S.-Y. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2008. – Vol. 60, N11. – P. 1278–1288. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.012>
5. Zhao X., Ng S., Heng P.W.S. Recent advances in novel drug delivery systems for silica-based materials // *Expert Opin. Drug Deliv.* – 2010. – Vol. 7, N8. – P. 879–893. <https://doi.org/10.1517/17425247.2010.497935>
6. Державна Фармакопея України. – 2-ге вид., Доп. 1. – Харків: ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2020. – Розділ 2.9.3.
7. Franz T.J. Percutaneous absorption. On the relevance of in vitro data // *J. Invest. Dermatol.* – 1975. – Vol. 64, N3. – P. 190–195. <https://doi.org/10.1111/1523-1747.ep12533356>
8. British Pharmacopoeia Commission. *British Pharmacopoeia*. – London: The Stationery Office, 2020.
9. European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM). *European Pharmacopoeia 10.0*, monograph “Lidocaine hydrochloride”. – Strasbourg: Council of Europe, 2020.
10. Golub A.A., Zubenko A.I., Zhmud B.V. γ -APTES Modified Silica Gels: The Structure of the Surface Layer. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. – Vol. 179, № 2. – P. 482–487. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0241>
11. Hermans J. Hydrogen Bonds In Molecular Mechanics Force Fields. // *Adv. Protein Chem.* 2005. – Vol. 72. – P. 105–119 [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(05\)72004-0](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(05)72004-0)
12. Snyder H.D., Kucukkal T.G. Computational Chemistry Activities with Avogadro and ORCA. // *J. Chem. Educ.* 2021. – Vol. 98, N4. – P. 1335–1341 <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00959>

Стаття надійшла до редакції 18.04.2025

D. V. Maslov, M. V. Maliuk, O. A. Golub

National University of Kyiv-Mohyla Academy,

Faculty of Natural Sciences, Department of Chemistry,

2 H. Skovorody St, Kyiv, 04070, Ukraine; e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

NANOCOMPOSITE PREPARATION WITH LIDOCAINE FOR PAIN CONTROL IN WOUND PROCESS CONDITIONS

The article presents the results of a study on a nanocomposite preparation for local pain control in wound healing based on highly dispersed pyrogenic silicon dioxide with immobilized lidocaine hydrochloride. A synthesis method for the nanocomposite was developed by impregnating silica nanoparticles with a lidocaine hydrochloride solution followed by ultrasound homogenization and lyophilization. To study the properties of the preparation, the release kinetics of the active substance were analyzed using the classical diffusion method in an aqueous medium and the vertical Franz diffusion cell method, simulating conditions of transdermal penetration through the skin. Under conditions of excess aqueous medium, rapid release of up to 78% of lidocaine was observed within the first 5 minutes, ensuring a possibility of immediate analgesic effect. The subsequent slowdown of release was attributed to the formation of hydrogen bonds between lidocaine molecules and the silanol groups on the silica surface. Molecular modeling confirmed the existence of such hydrogen bonds with an energy of approximately 30 kJ/mol. The Franz diffusion cell method demonstrated a more gradual and controlled release of the active substance, corresponding to transdermal drug delivery applications. It was found that the temperature significantly affects the desorption rate of lidocaine hydrochloride, whereas pH and osmotic pressure have minimal impact. The nanocomposite was shown to provide both an immediate analgesic effect due to the

rapid release of unbound lidocaine hydrochloride and a prolonged effect resulting from the gradual release of hydrogen-bonded molecules. This mechanism of action makes the nanocomposite suitable for clinical situations where both immediate and long-lasting pain relief are important, particularly when frequent dressing changes are limited, including in field conditions. The presented study confirms the potential of nanotechnology-based approaches for the development of topical drug delivery systems aimed at controlled anesthesia. The obtained results may be utilized for the further development of efficient pharmaceutical forms based on highly dispersed carriers with controlled active substance release, which is particularly relevant in the context of modern personalized medicine and pharmacy focused on minimizing adverse effects. The study expands scientific understanding of the desorption kinetics of anesthetics from nanocomposite systems and substantiates further directions for nanocarrier modification to optimize therapeutic outcomes.

Key words: lidocaine, nanosilica, desorption kinetics, analgesia.

REFERENCES

1. Langer R., Peppas N.A. *Advances in Biomaterials, Drug Delivery, and Bionanotechnology*. AICHE J., 2003, vol. 49, no 12, pp. 2990–3006. <https://doi.org/10.1002/aic.690491202>
2. Torchilin V.P. *Nanoparticles as drug delivery systems*. Adv. Drug Deliv. Rev., 2006, vol. 58, no 14, pp. 1532–1555. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.009>
3. Becker D.E. *Local anesthetics: review of pharmacological considerations*. Anesth. Prog., 2012, vol. 59, no 2, pp. 90–101. <https://doi.org/10.2344/0003-3006-59.2.90>
4. Slowing I.I., Vivero-Escoto J.L., Wu C.-W., Lin V.S.-Y. *Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers*. Adv. Drug Deliv. Rev., 2008, vol. 60, no 11, pp. 1278–1288. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.012>
5. Zhao X., Ng S., Heng P.W.S. *Recent advances in novel drug delivery systems for silica-based materials*. Expert Opin. Drug Deliv., 2010, vol. 7, no 8, pp. 879–893. <https://doi.org/10.1517/17425247.2010.497935>
6. *Derzhavna Farmakopeia Ukrainy*. ed. 2, dop. 1. Kharkiv, DP «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv», 2020, Chap. 2.9.3. (in Ukrainian).
7. Franz T.J. *Percutaneous absorption. On the relevance of in vitro data*. J. Invest. Dermatol., 1975, vol. 64, no 3, pp. 190–195. <https://doi.org/10.1111/1523-1747.ep12533356>
8. *British Pharmacopoeia Commission*. British Pharmacopoeia. London, The Stationery Office, 2020.
9. *European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM)*. European Pharmacopoeia 10.0, monograph “Lidocaine hydrochloride”. Strasbourg, Council of Europe, 2020.
10. Golub A.A., Zubenko A.I., Zhmud B.V. *γ -APTES Modified Silica Gels: The Structure of the Surface Layer*. J. Colloid Interface Sci., 1996, vol. 179, no 2, pp. 482–487. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0241>
11. Hermans J. *Hydrogen Bonds In Molecular Mechanics Force Fields*. Adv. Protein Chem., 2005, vol. 72, pp. 105–119. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(05\)72004-0](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(05)72004-0)
12. Snyder H.D., Kucukkal T.G. *Computational Chemistry Activities with Avogadro and ORCA*. J. Chem. Educ., 2021, vol. 98, no 4, pp. 1335–1341. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00959>

УДК 581.192

K.A. Atayalla*, M.A. Acka

Sebha University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Sebha, Libya;

*e-mail: khamis.ali.atayalla@gmail.com

NOVEL PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF THE ENDEMIC LIBYAN PLANT “*ONOPORDUM CYRENAICUM* MAIRE & WEILLER” AND ITS ANTIBACTERIAL ACTIVITY

Raw plant extracts are considered the best source for herbal medicines and their derivative products. *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller, a species within the *Onopordum* genus of the *Asteraceae* family, is a medicinal plant endemic to Libya. This study seeks to explore, for the first time, the phytochemical components and antibacterial properties of this plant. A slightly modified maceration technique was employed to extract the bioactive components successively using three different solvents (petroleum ether, chloroform, and methanol). Phytochemical analysis identified the presence of several phytochemical components, including terpenoids, tannins, glycosides, flavonoids, saponins, and alkaloids. Remarkably, the methanol extract exhibited exceptional antibacterial activity, outperforming the other extracts, with inhibition zones of 28 mm for *S. aureus*, 22 mm for MRSA, and 30 mm for *S. epidermidis*, while the minimum inhibitory concentrations (MIC) were 6.25, 50, and 3.75 mg/ml, respectively.

Keywords: *Onopordum cyrenaicum*, phytochemicals, inhibition zone, antibacterial properties.

1. INTRODUCTION

Plants have long been known as a provider of food and medicine [1]. Ancient civilizations relied on plants to treat ailments; even today, they remain a cornerstone of traditional medicine [2]. The secret to their efficacy lies in a wide range of chemical compounds known as phytochemicals [3]. *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller belongs to the genus *Onopordum*, tribe *Cardueae* within the family *Asteraceae* [4]. The genus *Onopordum* (*Asteraceae*), containing approximately 50 species [5], includes perennial spermatophyte plants that are extensively used as a traditional therapies of many human ailments [6]. These plants considered a significant supplier of bioactive compounds with a broad range of therapeutic applications [7]. This species is native to Libya with its unique morphological properties and ecological roles, and contributes considerably to both natural ecosystems and cultural practices as it can be seen in figure (1) [8, 9].

The vital role of plant's efficacy due to the wide range of chemical compounds known as phytochemicals, which, classified generally into primary and secondary metabolites [10, 11]. Extraction of phytochemical components from plants is a method of separating bioactive compounds from inactive material using a suitable solvent and ordinary extraction technique. Although primary metabolites, like sugars and amino acids are essential for the plant's basic functions [12, 13], phytochemical components, such as alkaloids, flavonoids, and terpenoids, play roles in defense, attraction, and communication [14]. Phytochemical analysis aims to identify these compounds, exploring their functions and potential applications in medicine, agriculture, and



Fig. 1. The important plant areas in Libya

environmental science [15, 16]. Among the 50 species of *Onopordum Cyrenaicum* Maire & Weiller which native to Libya, has not yet been explored before, and that is the aim of this work.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Plant material

A sample of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller weighted 2 kg was collected from the valley of Souf El Jeen in Bani Waleed city, during 2024. The botanical identification was performed by Dr. Hana M. Abdi at the Department of Botany, Bani Waleed University, Libya. The plant sample was cleaned under running tap water and then by distilled water [17]. The cleaned plant sample was dried at 38 °C in the shade for 14 days, then the dried sample were crushed in a blender to gain a powder sample [18]. Finally, the powder of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller sample was stored at −4 °C for further analysis.

2.2. Extraction of the plant material

The powdered plant sample was extracted using a classic process called maceration. 20 g of preserved plant material and 200 ml of petroleum ether were mixed at room temperature (around 40 °C in the summer). The mixture was manually shaken for three minutes to ensure homogenization. The mixture stirred for 48 hours then filtered and repeated three times in order to improve extraction. The plant material which had been filtered was further extracted by chloroform 3 × 200 ml and methanol individually. Eventually, a rotary evaporator was used to remove the extraction solvents, yielding a dry extracts which then stored at −4 °C for upcoming investigation.

2.3. Phytochemical analysis

Qualitative methods were employed to identify the phytochemical components found in *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller. The procedures was described in ref [19].

2.4. Quantifying the total phenols content

The quantity of phenol in the crude extracts were measured by Folin-Ciocalteu reagent technique with a slight modification. Different concentrations (100, 200, 400, 600 µg/ml) of pyrogallol solution were used as a standard solutions. 1.5 ml of 10% FCR and 1

ml of 2% of Na₂CO₃ were added to 0.5 ml of the each standard solution separately, and kept for 20 minutes at 40 °C. Finally, a JASCO UV–VIS equipment was used to measure the samples' absorbance at 760 nm. This process was repeated to each crude extract. The TPC of the extracts were reported as mg pyrogallol per g of dried plant [20].

2.5. Quantifying the total flavonoid content

The quantity of flavonoids in the crude extracts were measured by using a slightly modified aluminum chloride method. Several concentrations of quercetin (100, 200, 400, and 600 µg/ml) were prepared as standard solutions. 1 ml of each standard was placed in a 10 ml conical flask containing 0.2 ml of 5% NaNO₂ and mixed for 2 minutes. 0.2 ml of a 10% AlCl₃ was added to the obtained mixture and mixed for 2 more minutes. Then, 0.5 ml of 0.1 M CH₃COOK was added to the flask, then the volume was continued to 10 ml with DI water and kept away for 20 minutes at 40 °C. Finally, a JASCO UV–VIS equipment was used to measure the samples' absorbance at 415 nm. The TFC of the extracts were reported as mg quercetin per g of dried plant sample [21].

2.6. Antibacterial Activity Testing

The bacteria used in this study were *S. epidermidis*, *S. aureus*, and MRSA. These bacterial strains were carefully gained from Tripoli Teaching Hospital in Tripoli, Libya. The bacteria were incubated at 37 °C for 24 hours to provide the ideal conditions for their culture to grow. [22].

2.6.1. Disk Diffusion Method

Bacterial cultures were standardized to the 0.5 McFarland scale and evenly spread onto Mueller-Hinton agar plates using sterile swabs. After a 15-minute drying period, the plates were prepared for sensitivity testing. Disks, 6 mm in diameter, saturated with the respective extracts, were placed on the agar surface. Additionally, Klacid antibiotic was used as a positive control. The plates, arranged with wells spaced 5 cm apart, were incubated at 37 °C for 24 hours. Subsequent to the incubation, the plates were inspected for the occurrence of clear inhibition zones around the wells, which were measured to determine the antibacterial effect.

2.7. Statistical analyses

The measurements were done in triplicate and reported as the mean ± SD, and the obtained data was analyzed using one-way ANOVA in Excel 2019. The correlation coefficients (R) between TPC and TFC were computed to assess their relationship.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Phytochemical analysis

Table 1

Summary of phytochemical constituents of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller extracts

Extracts	Alkaloids	Glycosides	Flavonoids	Saponins	Tannins	Terpenoids
petroleum ether	-	-	-	-	-	+
Methanol	+	+	+	+	+	+
Chloroform	-	-	+	-	+	-

(+): existence; (-): nonexistence.

Table 1 Demonstrates the phytochemical investigation of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller extracts. The results exposed the existence of bioactive components among the three extracts. The methanol extract indicates the presence of tannins and flavonoids, although saponins, alkaloids, glycosides, and terpenoids were absent. Methanol extract revealed the attendance of all the phytochemicals, although petroleum ether extract indicated only terpenoids. The investigation of the plant extracts showed the existence of a variety of phytochemicals that are identified as clinically and physiologically active. Such as tannins, which are polyphenolic substances known for their antibacterial properties [23].

Flavonoids have a polyphenolic structure with hydroxyl groups, typically produced by plants to deal with microbial infections [24]. Their effectiveness depending on the capability of creating complexes with bacterial cell walls. Terpenoids have antibacterial activity due to their aromatic qualities [25]. Saponins have been shown to inhibit the growth of the gram-positive bacterium, *S. aureus* [26]. Consequently, the phytochemical analysis indicated that the methanol extract contains chemical compounds with antibacterial properties, which may explain the results observed in the antibacterial investigation.

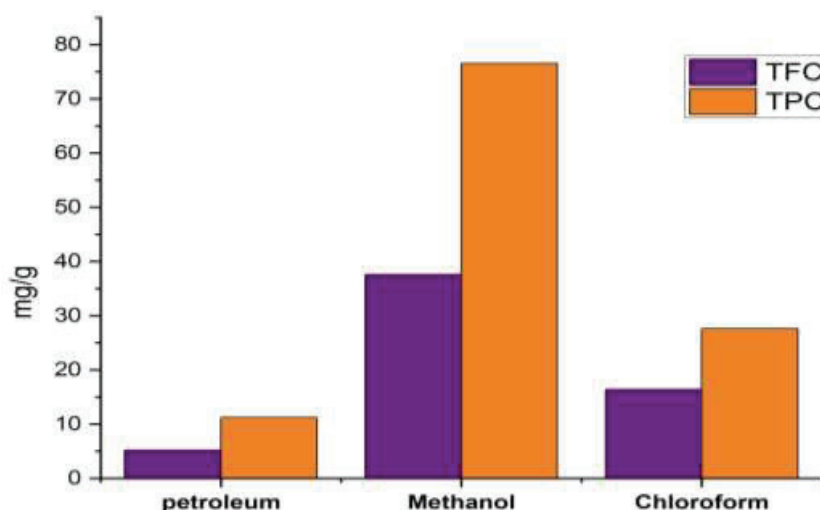


Fig. 2. Illustrates TPC and TFC in the *Onopordum Cyrenaicum* Maire & Weiller extracts

The methanol extract indicated the highest TPC value of 76.56 ± 0.3 mg GAE/g, while the lowest value of TPC was found in the petroleum ether extract with 11.21 ± 0.1 mg GAE/g, despite the fact that the chloroform extract contained 27.63 ± 0.2 GAE/g. Nevertheless, the TFC of the OCMW extracts was similar to the latter, with the highest value in methanol extract (37.63 ± 0.2 mg QE/g) followed by the chloroform extract (16.41 ± 0.1 mg QE/g), while petroleum ether extract contains the lowest TFC with 5.20 ± 0.3 mg QE/g.

3.2. Antibacterial Activity



Fig. 3. Shows the inhibition zones of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller extracts and Klacid antibiotic (4, water; 5 petroleum ether; 6 chloroform and 7 methanol)

Table 2

Inhibition zones in mm for *Onopordum Cyrenaicum* Maire & Weiller extracts

Bacterial types	Extracts inhibitory zones (mm)			Antibiotic (Klacid)	MIC (mg/ml)
	petroleum ether	Chloroform	Methanol		
<i>S. aureus</i> (MRSA)	-	03	22	30	50
<i>S. epidermidis</i>	-	06	30	32	3.75
<i>S. aureus</i>	-	06	28	32	6.25

In the current study, three different extracts of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller were tested to determine their inhibitory effect against standard bacteria, MRSA, *S. aureus*, and *S. epidermidis*. The results in Table 2 demonstrated that the petroleum ether and the chloroform extracts showed no antibacterial activity against the bacteria tested. In contrast, the notable effectiveness of the plant methanol extract against all bacterial strains emphasizes its potential as a natural substitute for traditional antibiotics. Specifically, the extract exhibited strong inhibitory activity against MRSA, achieving an inhibition zone of 22 ± 0.5 mm and 50 ± 1 mg/ml (MIC).

Its activity was even more pronounced against non-resistant *S. aureus* and *S. epidermidis*, with a higher inhibition zone and lower MIC value (28 ± 0.5 mm inhibition zone and an MIC of 6.25 ± 0.1 mg/ml for the former, while 30 ± 0.5 mm inhibition zone and an MIC of 3.75 ± 0.1 mg/ml for the latter). The activity of the methanol extract is because of the high concentrations of flavonoids and terpenoids, as revealed by the first phytochemical analysis, which indicates that the bioactive compounds of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller may employ various mechanisms of action, potentially targeting multiple critical pathways in bacterial physiology. The significant activity observed against resistant strains highlights the need of isolating and characterizing the responsible compounds, intending to develop them as innovative natural antibiotics.

CONCLUSION

The present work shows that the *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weille has some important phytochemicals such as terpenoids, alkaloids, glycosides, flavonoids, saponins, and tannins according to the qualitative phytochemical investigation. *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weille species contains a large number of bioactive components with therapeutic importance. The variety of phytochemicals in *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weille makes it a potential source for developing medications to treat various ailments. Although the observed antibacterial effect of *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weille chloroform extract suggests the presence of bioactive compounds, this study did not identify the specific bioactive compounds responsible for the antibacterial activity, which may encourage researchers and pharmacists to develop antibiotics from this plant.

REFERENCES

1. *Bandekar S.S., Namdeo A. G.* Eating and Healing: Traditional Food as Medicine. In Role of Herbal Medicines. Singapore, Springer, 2024. – P. 479–495.
2. *Noureddine C., Lahcen Z.* Plant-Derived Natural Products: A Source for Drug Discovery and Development // *Drugs Drug Candidates*.– 2024. – Vol. 3, N1. – P. 184–207. <https://doi.org/10.3390/ddc3010011>
3. *Jamal A.* Embracing nature's therapeutic potential: Herbal medicine // *Int. J. Multidisciplinary Sci. Arts*.– 2023. – Vol. 2, N1. – P. 117–126. <http://dx.doi.org/10.47709/ijmdsa.v2i1.2620>
4. *Abdalrhim M.A.* Niches and different Ecological habitats in the area along the Al Marj-Al Baida motorway, Libya. // *North African J. Sci. Publishing*.– 2024. – Vol. 1, N1. – P. 73–79.
5. *Garsiya E.R., Kononov D.A., Shamilov A.A., Glushko M.P., Orynbasarova K. K.* Traditional medicine plant, *Onopordum acanthium* L.(Asteraceae): chemical composition and pharmacological research. // *Plants*.– 2019. – Vol. 8, N2. – P. 40. <https://doi.org/10.3390/plants8020040>
6. *Mouffouk C., Heba H.* Traditional use, phytochemistry and pharmacological properties of the genus *onopordum* // *Curr. Chem. Biol*.– 2023. – Vol. 17, N2. – P. 124–139. <http://dx.doi.org/10.2174/2212796817666230102092008>
7. *El-Saadony M.T., Zabermawi N.M., Burollus M.A., Shafi M.E., Alagawany M., Abd El-Hack M.E.* Nutritional aspects and health benefits of bioactive plant compounds against infectious diseases: a review // *Food Rev. Int*.– 2023. – Vol. 39, N4. – P. 2138–2160. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1944183>
8. *El-Darier S.M., El-Mogaspi F.M.* Ethnobotany and relative importance of some endemic plant species at El-Jabal El-Akhdar Region (Libya). // *World J. Agric. Sci*.– 2009. – Vol. 5, N3. – P. 353–360.
9. *Kouki R., Giannelli F., Annabi K., Dhen N., Sayadi A., Essaidi I., Al Mohandes D.* DdRAD sequencing and morphometric data analysis reveal a clear differentiation among the Tunisian populations of *Onopordum nervosum* ssp. *platylepis* // *Murb. Genet. Res. Crop Evol*.– 2024. – Vol. 1, N1. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1007/s10722-024-02235-5>
10. *Ahmed S. Jamil S., Siddiqui M.* Secondary metabolites-God gifted arsenal for plants // *J. Pharmacognosy Phytochem*.– 2024. – Vol. 13, N1. – P. 38–43. <https://doi.org/10.22271/phyto.2024.v13.i1a.14811>
11. *Ofoedum A.F., Uyanwa N. C., Chikelu E. C., Iroagba L. N., Ugwoezuonu J. N., Anaeke E. J., Nwuka M. U.* Primary and Secondary Metabolites as Products of Microbial Metabolism: Uses and Application in Foods, Pharmaceutical and Allied Industries. A Review // *Eur. J. Appl. Sci. Eng. Technol*.– 2024. – Vol. 2, N2. – P. 4–16. [http://dx.doi.org/10.59324/ejaset.2024.2\(2\).01](http://dx.doi.org/10.59324/ejaset.2024.2(2).01)
12. *Suliman A.M., Ibrahim S. M., Alshammari M., Abdulaziz F., Idriss H.* Zingiber officinale Uncovered: Integrating Experimental and Computational Approaches to Antibacterial and Phytochemical Profiling // *Pharm*.– 2024. – Vol. 17, N11. – P. 1551. <https://doi.org/10.3390/ph17111551>
13. *Akbar R., Sun J., Bo Y., Khattak W., Khan A.A., Jin C., Du D.* Understanding the Influence of Secondary Metabolites in Plant Invasion Strategies: A Comprehensive Review // *Plants*.– 2024. – Vol. 13, N22. – An 3162. <https://doi.org/10.3390/plants13223162>
14. *Chihomvu P., Ganesan A., Gibbons S., Woollard K., Hayes M.A.* Phytochemicals in Drug Discovery – A Confluence of Tradition and Innovation // *Int. J. Mol. Sci*.– 2024. – Vol. 25, N16. – An 8792. <https://doi.org/10.3390/ijms25168792>

15. Bolaji O., Abolade Y.A., Aduwa S., Isiaka A.B., Durodola O. Potential health and environmental benefits of the identified phytochemicals screening of (*Azadirachta indica*) neem leaves in Bauchi Metropolis, Bauchi State, Nigeria // GSC Biol. Pharm. Sci.– 2024. – Vol. 26, N3. – P. 068–083. <http://dx.doi.org/10.30574/gscbps.2024.26.3.0037>
16. Niazi P. Isolation and Characterization of a (Surfactin-Like Molecule) Produced by *Bacillus subtilis*: Antagonistic Impact on Root-Knot Nematodes // Sci. Res. Commun.– 2024. – Vol. 4, N2. – P. 133–134.
17. Nnaebue N.D., Anaukwu C.G., Anyaoha V.I. Comparative Phytochemical Constituents of Extracts of *Bryophyllum pinnatum* Grown in Anambra State, Nigeria // Int. J. Appl. Sci. Biotechnol.– 2024. – Vol. 12, N1. – P. 1–7. <http://dx.doi.org/10.3126/ijasbt.v12i1.64330>
18. Akbar R., Faheem B., Aziz T., Ali A., Sun J. Evaluating the Efficacy of Plant Extracts in Managing the Bruchid Beetle, *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera: Bruchidae) // Insects.– 2024. – Vol. 15, N9. – An 691. <https://doi.org/10.3390/insects15090691>
19. Banu K.S., Cathrine L. General techniques involved in phytochemical analysis // Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.– 2015. – Vol. 2, N4. – P. 25–32.
20. Blainski A., Lopes G.C., De Mello J.C. Application and analysis of the folin ciocalteu method for the determination of the total phenolic content from *Limonium brasiliense* L. // Mol.– 2013. – Vol. 16, N8. – P. 6852–6865. <https://doi.org/10.3390/molecules18066852>
21. Do Q.D., Angkawijaya A.E., Tran-Nguyen P.L., Huynh L.H., Soetaredjo F.E., Ismadji S., Ju Y.H. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica* // J. Food Drug Anal.– 2014. – Vol. 22, N3. – P. 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2013.11.001>
22. Yousufi M.K. To study antibacterial activity of *Allium sativum*, *Zingiber officinale* and *Allium cepa* by Kirby-Bauer method // IOSR J. Pharm. Biol. Sci.– 2012. – Vol. 4, N5. – P. 6–8. <http://dx.doi.org/10.9790/3008-0450608>
23. Mandal S.M., Dias R.O., Franco O.L. Phenolic compounds in antimicrobial therapy // J. Med. Food, 2017. – Vol. 20, N10. – P. 1031–1038. <https://doi.org/10.1089/jmf.2017.0017>
24. Górniak I., Bartoszewski R., Króliczewski J. Comprehensive review of antimicrobial activities of plant flavonoids // Phytochem. Rev.– 2019. – Vol. 18, N1. – P. 241–272. <https://doi.org/10.1007/s11101-018-9591-z>
25. Guimarães A., Meireles L.M., Lemos M.F., Guimarães M.C., Endringer D.C., Fronza M., Scherer R. Antibacterial activity of terpenes and terpenoids present in essential oils // Mol.– 2019. – Vol. 24, N13. – An 2471. <https://doi.org/10.3390/molecules24132471>
26. Khan M.I., Ahmed A., Shin J.H., Baek J.S., Kim M.Y., Kim J.D. Green tea seed isolated saponins exerts antibacterial effects against various strains of gram positive and gram negative bacteria, a comprehensive study *in vitro* and *in vivo* // Evidence-Based Complementary Alternative Med.– 2018. – Vol. 2018, N1. – An 3486106 <https://doi.org/10.1155/2018/3486106>

Стаття надійшла до редакції 06.03.2025

К. А. Атаялла*, М. А. Ака

Університет Себха, факультет природничих наук, кафедра хімії, Себха, Лівія;

*e-mail: khamis.ali.atayalla@gmail.com

НОВИЙ ФІТОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЕНДЕМІЧНОЇ ЛІВІЙСЬКОЇ РОСЛИНИ «*ONOPORDUM CYRENAICUM MAIRE & WEILLER*» ТА ЇЇ АНТИБАКТЕРІАЛЬНА АКТИВНІСТЬ

Рослинні екстракти вважаються найкращим джерелом для лікарської рослинної сировини та похідних продуктів. *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weiller, вид з роду *Onopordum* родини *Asteraceae*, є лікарською рослиною, ендеміком Лівії. Це дослідження мало на меті вперше вивчити фітохімічні компоненти та антибактеріальні властивості даної рослини. Для послідовного вилучення біологічно активних компонентів з використанням трьох різних розчинників (петролейного етеру, хлороформу та метанолу) застосовували модифіковану техніку мацерації. Кількість фенольних сполук в екстрактах визначали за застосуванням реактиву Фоліна-Чокальтеу, результати вказані як кількість мг пірогалолу на грам висушеної рослини. Кількість флавоноїдів в екстрактах вимірювали

за допомогою модифікованого методу з хлоридом алюмінію, результати вказані як кількість мг кверцетину на грам висушеної рослини.

Фітохімічний аналіз виявив наявність ряду біологічно активних компонентів, включаючи терпеноїди, дубильні речовини, глікозиди, флавоноїди, сапоніни та алкалоїди. Слід відмітити, що метанольний екстракт продемонстрував винятково високу антибактеріальну активність, перевершуючи інші екстракти, із зонами інгібування 28 мм для *S. aureus*, 22 мм для MRSA та 30 мм для *S. epidermidis*, тоді як мінімальні інгібуючі концентрації (МІК) становили 6,25, 50 і 3,75 мг/мл відповідно.

Велика кількість біологічно активних речовин у *Onopordum cyrenaicum* Maire & Weille робить його потенційним джерелом в розробці фармацевтичних препаратів для лікування та профілактики різноманітних захворювань. Хоча спостережуваний антибактеріальний ефект досліджених рослинних екстрактів свідчить про наявність в їх складі біологічно активних сполук, це дослідження не виявило конкретних біологічно активних сполук, відповідальних за антибактеріальну дію. Однак значна активність екстрактів, що спостерігається проти резистентних штамів бактерій, підкреслює необхідність виділення та характеристики відповідних індивідуальних сполук, з метою розробки на їх основі інноваційних природних антибіотиків.

Ключові слова: *Onopordum cyrenaicum*, фітохімічні речовини, зона інгібування, антибактеріальні властивості.

REFERENCES

1. Bandekar S.S., Namdeo A. G. *Eating and Healing: Traditional Food as Medicine*. In Role of Herbal Medicines, Singapore, Springer, 2024, pp. 479–495.
2. Nouredine C., Lahcen Z. *Plant-Derived Natural Products: A Source for Drug Discovery and Development*. Drugs Drug Candidates, 2024, vol. 3, no 1, pp. 184–207. <https://doi.org/10.3390/ddc3010011>
3. Jamal A. *Embracing nature's therapeutic potential: Herbal medicine*. Int. J. Multidisciplinary Sci. Arts, 2023, vol. 2, no 1, pp. 117–126. <http://dx.doi.org/10.47709/ijmdsa.v2i1.2620>
4. Abdalrhim M.A. *Niches and different Ecological habitats in the area along the Al Marj-Al Baida motorway, Libya*. North African J. Sci. Publishing, 2024, vol. 1, no 1, pp. 73–79.
5. Garsiya E.R., Kononov D.A., Shamilov A.A., Glushko M.P., Orynbasarova K. K. *Traditional medicine plant, Onopordum acanthium L. (Asteraceae): chemical composition and pharmacological research*. Plants, 2019, vol. 8, no 2, p. 40. <https://doi.org/10.3390/plants8020040>
6. Mouffouk C., Heba H. *Traditional use, phytochemistry and pharmacological properties of the genus onopordum*. Curr. Chem. Biol., 2023, vol. 17, no 2, pp. 124–139. <http://dx.doi.org/10.2174/2212796817666230102092008>
7. El-Saadony M.T., Zabermawi N.M., Burollus M.A., Shafi M.E., Alagawany M., Abd El-Hack M. E. *Nutritional aspects and health benefits of bioactive plant compounds against infectious diseases: a review*. Food Rev. Int., 2023, vol. 39, no 4, pp. 2138–2160. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1944183>
8. El-Darier S.M., El-Mogaspi F.M. *Ethnobotany and relative importance of some endemic plant species at El-Jabal El-Akhdar Region (Libya)*. World J. Agric. Sci., 2009, vol. 5, no 3, pp. 353–360.
9. Kouki R., Giannelli F., Annabi K., Dhen N., Sayadi A., Essaidi I., Al Mohandes D. *DdRAD sequencing and morphometric data analysis reveal a clear differentiation among the Tunisian populations of Onopordum nervosum ssp. platylepis*. Murb. Genet. Res. Crop Evol., 2024, vol. 1, no 1, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1007/s10722-024-02235-5>
10. Ahmed S. Jamil S., Siddiqui M. *Secondary metabolites-God gifted arsenal for plants*. J. Pharmacognosy Phytochem. 2024, vol. 13, no 1, pp. 38–43. <https://doi.org/10.22271/phyto.2024.v13.i1a.14811>
11. Ofoedum A.F., Uyanwa N.C., Chikelu E.C., Iroagba L.N., Ugwoezuonu J.N., Anaeke E.J., Nwuka M. U. *Primary and Secondary Metabolites as Products of Microbial Metabolism: Uses and Application in Foods, Pharmaceutical and Allied Industries. A Review*. Eur. J. Appl. Sci. Eng. Technol., 2024, vol. 2, no 2, pp. 4–16. [http://dx.doi.org/10.59324/ejaset.2024.2\(2\).01](http://dx.doi.org/10.59324/ejaset.2024.2(2).01)
12. Sulieman A.M., Ibrahim S.M., Alshammari M., Abdulaziz F., Idriss H. *Zingiber officinale Uncovered: Integrating Experimental and Computational Approaches to Antibacterial and Phytochemical Profiling*. Pharm., 2024, vol. 17, no 11, p. 1551. <https://doi.org/10.3390/ph17111551>

13. Akbar R., Sun J., Bo Y., Khattak W., Khan A.A., Jin C., Du D. *Understanding the Influence of Secondary Metabolites in Plant Invasion Strategies: A Comprehensive Review*. Plants, 2024, vol. 13, no 22, an 3162. <https://doi.org/10.3390/plants13223162>
14. Chihomvu P., Ganesan A., Gibbons S., Woollard K., Hayes M.A. *Phytochemicals in Drug Discovery – A Confluence of Tradition and Innovation*. Int. J. Mol. Sci., 2024, vol. 25, no 16, an 8792. <https://doi.org/10.3390/ijms25168792>
15. Bolaji O., Abolade Y.A., Aduwa S., Isiaka A.B., Durodola O. *Potential health and environmental benefits of the identified phytochemicals screening of (Azadirachta indica) neem leaves in Bauchi Metropolis, Bauchi State, Nigeria*. GSC Biol. Pharm. Sci., 2024, vol. 26, no 3, pp. 068–083. <http://dx.doi.org/10.30574/gscbps.2024.26.3.0037>
16. Niazi P. *Isolation and Characterization of a (Surfactin-Like Molecule) Produced by Bacillus subtilis: Antagonistic Impact on Root-Knot Nematodes*. Sci. Res. Commun., 2024, vol. 4, no 2, pp. 133–134.
17. Nnaebue N.D., Anaukwu C.G., Anyaoha V.I. *Comparative Phytochemical Constituents of Extracts of Bryophyllum pinnatum Grown in Anambra State, Nigeria*. Int. J. Appl. Sci. Biotechnol., 2024, vol. 12, no 1, pp. 1–7. <http://dx.doi.org/10.3126/ijasbt.v12i1.64330>
18. Akbar R., Faheem B., Aziz T., Ali A., Sun J. *Evaluating the Efficacy of Plant Extracts in Managing the Bruchid Beetle, Callosobruchus maculatus (Coleoptera: Bruchidae)*. Insects, 2024, vol. 15, no 9, an 691. <https://doi.org/10.3390/insects15090691>
19. Banu K.S., Cathrine L. *General techniques involved in phytochemical analysis*. Int. J. Adv. Res. Chem. Sci. 2015, vol. 2, no 4, pp. 25–32,
20. Blainski A., Lopes G.C., De Mello J.C. *Application and analysis of the folin ciocalteu method for the determination of the total phenolic content from Limonium brasiliense L.* Mol. 2013, vol. 16, no 8, pp. 6852–6865. <https://doi.org/10.3390/molecules18066852>
21. Do Q.D., Angkawijaya A.E., Tran-Nguyen P.L., Huynh L.H., Soetaredjo F.E., Ismadji S., Ju Y.H. *Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of Limnophila aromatica*. J. Food Drug Anal., 2014, vol. 22, no 3, pp. 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2013.11.001>
22. Yousufi M.K. *To study antibacterial activity of Allium sativum, Zingiber officinale and Allium cepa by Kirby-Bauer method*. IOSR J. Pharm. Biol. Sci., 2012, vol. 4, no 5, pp. 6–8. <http://dx.doi.org/10.9790/3008-0450608>
23. Mandal S.M., Dias R.O., Franco O.L. *Phenolic compounds in antimicrobial therapy*. J. Med. Food, 2017, vol. 20, no 10, pp. 1031–1038. <https://doi.org/10.1089/jmf.2017.0017>
24. Górniak I., Bartoszewski R., Króliczewski J. *Comprehensive review of antimicrobial activities of plant flavonoids*. Phytochem. Rev., 2019, vol. 18, no 1, pp. 241–272. <https://doi.org/10.1007/s11101-018-9591-z>
25. Guimarães A., Meireles L.M., Lemos M.F., Guimarães M.C., Endringer D.C., Fronza M., Scherer R. *Antibacterial activity of terpenes and terpenoids present in essential oils*. Mol. 2019, vol. 24, no 13, an 2471. <https://doi.org/10.3390/molecules24132471>
26. Khan M.I., Ahhmed A., Shin J.H., Baek J.S., Kim M.Y., Kim J.D. *Green tea seed isolated saponins exerts antibacterial effects against various strains of gram positive and gram negative bacteria, a comprehensive study in vitro and in vivo*. Evidence-Based Complementary Alternative Med., 2018, vol. 2018, no 1, an 3486106 <https://doi.org/10.1155/2018/3486106>

УДК 547.892:615.214.22

Н. О. Буренкова, С. Ю. БачинськийФізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, м.Одеса, 65080, Україна; e-mail:bachinskysergey@gmail.com**АФІНІТЕТ НОВИХ ПОТЕНЦІЙНИХ ЛІГАНДІВ ГАМК_A-
РЕЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСУ ТА TSPO РЕЦЕПТОРІВ
ЦНС – *цис*-3-АРИЛІДЕН-7-БРОМ-5-АРИЛ-1,2-ДИГІДРО-3*H*-1,4-
БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНІВ**

З метою вивчення зв'язку структура-афінітет лігандів ГАМК_A-рецепторного комплексу (ГАМК_AP) та TSPO рецепторів ЦНС синтезовано ряд нових *цис*-3-ариліден-7-бром-5-арил-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів (**3–11**). Методом радіолігандного аналізу в експериментах *in vitro* вивчено афінітет синтезованих сполук до ГАМК_AP та TSPO рецепторів ЦНС.

Ключові слова: 3-ариліден-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-они, афінітет, бензодіазепіни, ГАМК_A-рецепторний комплекс (ГАМК_AP), периферичні бензодіазепінові рецептори (ПБДР), центральні бензодіазепінові рецептори (ЦБДР), TSPO рецептори.

Основною мішенню дії 1,4-бензодіазепін-2-онів є ГАМК_A рецептори (ГАМК_AP). ГАМК_A рецептори є частиною глікопротеїнового гетеропентамерного ГАМК_A-хлоріонофорного каналу, розташованого на постсинаптичній мембрані нейронів [1]. Іонотропні ГАМК_A-рецептори входять до суперсімейства Cys-петельних ліганд-керованих каналів [2], яке включає також нікотинові ацетилхолінові рецептори [3], гліцинові рецептори [4], цинк-активовані іонні канали [5] і серотонінові 5-HT₃ рецептори [6]. Всі ці ліганд-керовані іонні канали є пентамерами і складаються з п'яти ідентичних субодиниць (гомомерів), або п'яти різних субодиниць (гетеромерів) [7, 8].

Агоністи ГАМК_A-рецепторів мають виражений анксиолітичний, протисудомний, снодійний, міорелаксантий та інші види дії [1].

Спочатку одним із підтипів ГАМК_A-рецепторів вважали периферичні бензодіазепінові рецептори (ПБДР), проте пізніше вони були виділені в окремий клас рецепторів, завдяки їх унікальній структурі, клітинній локалізації та опосередкованим фізіологічним функціям [9–11]. ПБДР мають іншу структурно-функціональну організацію, тому у 2006 році з урахуванням нових досліджень їх структури і молекулярних функцій було вирішено назвати ці рецептори – TSPO рецептори (Translocator protein receptor) [12].

TSPO рецептори широко поширені в органах і тканинах організму (включаючи ЦНС) людини і тварин, і залучені в регуляцію багатьох фізіологічних процесів у нормі та при патології. TSPO рецептори це 5-трансмембранні 169-амінокислотні поліпептиди з молекулярною масою 18 кДа, які локалізуються переважно на зовнішній мітохондріальній мембрані периферичних тканин та гліальних клітин ЦНС [9–12].

TSPO рецептори асоційовані з різними біологічними функціями організму людини та тварин, включаючи біосинтез гема, транспорт холестерину та порфірину,

мітохондріальне окиснення, апоптоз, проліферацію клітин, імунотимуляцію, стероїдогенез та інші [9–12].

Однією з найбільш добре вивчених функцій TSPO рецепторів є їхня участь у біосинтезі стероїдів та нейростероїдів. TSPO рецептори опосередковують доставку холестерину на внутрішню мембрану мітохондрій, де він окиснюється цитохромом P450_{scc} (scc – side chain cleavage) до прегненолону – початкової сполуки ендогенних стероїдів [10–16]. Деякі нейростероїди: pregnenolone sulfate, 3 α -hydroxy-5 α -pregnan-20-one (3 α ,5 α -THPROG), 3 α ,21-dihydroxy-5 α -pregnan-20-one (3 α ,5 α -THDOC), і dehydroepiandrosterone, відомі як модулятори ГАМК- та глутаматергічної нейротрансмісії [12, 15–17].

У ряді робіт було показано, що ліганди TSPO рецепторів збільшують *in vivo* рівень нейростероїдів у передньому мозку та гіпокампі щурів, що супроводжується проявом антиконфліктних та анксиолітичних властивостей, які не виявляються у присутності антагоніста ГАМК_AР флумазенілу [18–21]. Більшість авторів вважає, що в основі нейрохімічного механізму прояву такої дії лежить здатність нейростероїдів викликати позитивну модуляцію ГАМК_A рецепторного комплексу [22].

Сучасні дослідження свідчать, що такі нейропатологічні стани, як розсіяний склероз, стрес, епілепсія, хвороби Альцгеймера та Хантінгтона, травми мозку, асоційовані з експресією TSPO рецепторів [9, 11, 15, 23–25].

У деяких лініях новоутворень спостерігається дуже високе селективне збільшення щільності TSPO рецепторів порівняно з нетрансформованою тканиною [26, 27]. У деяких випадках експресія TSPO рецепторів корелює зі ступенем злоякісності пухлини та смертністю пацієнтів [27, 28]. TSPO рецептори – нова внутрішньоклітинна мішень дії [29]. Ліганди TSPO рецепторів розглядають як діагностичні радіологічні засоби [30], і рецепторно-індуковані переносники ліків (receptor-mediated drug carriers) [31, 32], які можуть селективно доставляти протипухлинні засоби [33, 34].

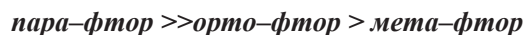
Ліганди TSPO рецепторів є перспективними лікарськими засобами для діагностики та лікування різноманітних патологій та можуть допомогти у встановленні як патогенетичних основ розвитку психоневрологічних та онкологічних захворювань, так і фундаментальних механізмів ліганд-рецепторної взаємодії.

Відомі ліганди TSPO рецепторів різних хімічних класів: 1,4-бензодіазепіни, ізохінолінкарбоксаміди, індолацетаміди, імідазопіридини, N-феноксифеніл-N-ізопропоксибензилацетаміди, піролобензтіазепіни, піролобензоксазепіни піразолопіримідини, феноксифенілацетаміди і деякі інші [35].

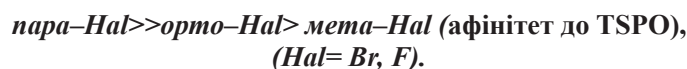
Раніше в дослідженні [36] нами було показано, що деякі 3-ариліден-7-бром-5-(2'-хлор)феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-они є селективними лігандами TSPO рецепторів. Серед них особливий інтерес викликає селективний ліганд TSPO рецепторів 3-(4'-хлорариліден)-7-бром-5-(2'-хлор)феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (**9**). Наявність у *para*-положенні 3-ариліденового фрагмента атома хлору або броміду відіграє важливу роль у прояві афінітету та селективності до TSPO рецепторів, порівняно з ГАМК_AР [36].

В дослідженні [37] нами було показано, що сполука 1-гідразинокarbonілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он селективно та афінно зв'язується з ГАМК_AР. Також в дослідженні [37] нами було

встановлено, що *para*-положення атома фтору у 3-бензиліденовому радикалі молекули 1,4-бензодіазепін-2-ону є найбільш важливим дескриптором, що визначає їх афінитет до TSPO рецепторів:



Ці дані збігаються з даними у дослідженні [36], де нами було встановлено, що основним структурним фрагментом, що визначає тропність зв'язування 3-бензиліденпохідних з TSPO рецепторами є наявність у *para*-положенні бензиліденового фрагменту електронегативних замісників:

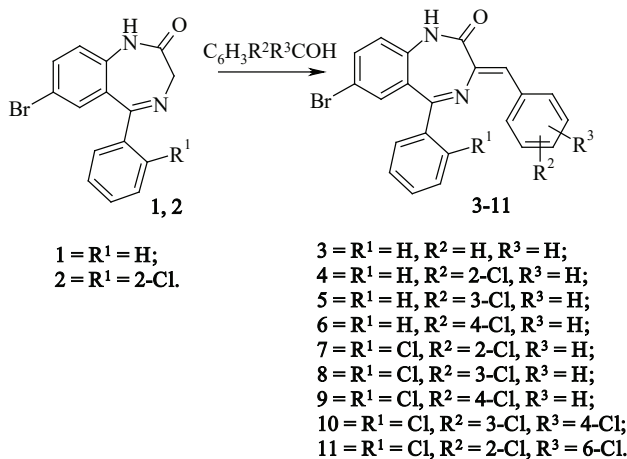


Дане дослідження представляє собою продовження досліджень [36, 37], направлене на вивчення впливу положення атома хлору в у 3-бензиліденовому радикалі похідних *cis*-3-ариліден-7-бром-5-арил-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів (**3–11**) на афінитет до ГАМК_AР та TSPO рецепторів ЦНС головного мозку щурів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сполуки **3–11** синтезовані за схемою наведеною нижче. Синтез та властивості сполук **3–11** описані раніше [36].

Конденсацією 1,4-бензодіазепін-2-онів (**1**, **2**) з ароматичними альдегідами в умовах, описаних в роботі [36] були отримані сполуки **3–11**. Хід реакцій та чистоту отриманих сполук контролювали методом ТШХ.



Схема

Синтез *cis*-3-ариліден-7-бром-5-арил-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів

Scheme

Synthesis of *cis*-3-arylidene-7-bromo-5-aryl-1,2-dihydro-3*H*-1,4-benzodiazepine-2-ones

Афінитет сполук **3–11** до ГАМК_AР та TSPO рецепторів ЦНС визначали *in vitro* методом радіолігандного аналізу та оцінювали за здатністю досліджуваних сполук конкурентно витіснити радіоліганди: [³H]флумазеніл і [³H]РК11195 з місць їх специфічного зв'язування з ГАМК_AР та TSPO рецепторів синаптосомальної та мітохондріальної фракцій мембран головного мозку щурів, відповідно. Дані радіолігандного аналізу наведено у табл. 1.

Як впливає з експериментальних даних, представлених у таблиці, базова сполука 7-бром-5-феніл-3-бензиліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (**3**) виявляє невисокий афінитет до обох типів рецепторів. Ця сполука в концентрації $1 \cdot 10^{-6}$ М інгібує специфічне зв'язування радіолігандів [³H]флумазенілу та [³H]РК11195 з ГАМК_AР та TSPO рецепторами та на 61,9% та 37,2%, відповідно (табл. 1) [36].

Згідно з даними літератури [40–42], важливою умовою високого афінитету похідних 1,4-бензодіазепін-2-онів до ГАМК_AР є наявність у положенні 5 ароматичного (феніл, *о*-галогенфеніл) або гетероароматичного (піридил та ін.) замісника. Заміщення в *орто*-положенні є важливим, невеликі електроноакцепторні замісники (наприклад, F і Cl) мають позитивний вплив, в той час як введення замісників у *мета*- і *пара*-положення призводить до зниження афінитету до ГАМК_AР.

Як впливає з експериментальних даних, представлених у таблиці, наявність атома хлору в *орто*-положення 5-фенільного радикалу молекули 7-бром-5-феніл-3-(2'-хлорариліден)-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-ону (**4**) призводить до отримання більш афінної до ГАМК_AР сполуки (**7**), здатність до пригнічення специфічного зв'язування радіоліганду з ГАМК_AР збільшується при цьому на 30,3%. Така ж тенденція збільшення афінитету до ГАМК_AР спостерігається для пари сполук (**5** і **8**) (69,1%). Для сполук, що містять *пара*-хлорариліденовий фрагмент **6** та **9**, заміна фенільного на *орто*-хлорфенільний радикал призводить до зниження афінитету до ГАМК_AР на 34,9% (рис. 1).

Слід зазначити, що введення атома хлору в *орто*-положення 5-фенільного радикалу молекули 3-ариліден-1,4-бензодіазепін-2-ону впливає на афінитет до TSPO рецепторів, про що свідчить підвищення величини % інгібування специфічного зв'язування радіоліганду [³H]РК 11195 з TSPO рецепторами на 32,9% (**4** та **7**), на 16,9% (**5** та **8**), і незначне зниження – на 3,7% (**6** та **9**) (рис. 2).

Варіювання положення атома хлору в 3-ариліденовому фрагменті молекули 7-бром-5-(2'-хлорфеніл)-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-ону дозволило встановити наступну тенденцію зміни афінитету цих сполук до ГАМК_AР та TSPO рецепторів ЦНС. Сполуки, що містять у 3-му положенні бензодіазепінового циклу *пара*-хлорариліденовий замісник (**9**), активніше зв'язуються з TSPO рецепторами ЦНС, порівняно з *орто*- і *мета*-хлорарилідензаміщеними похідними (рис. 3).

Встановлено, що найбільш активні сполуки **6** і **9**, що містять *пара*-хлорариліденовий замісник в третьому положенні діазепінового циклу, мають величини інгібування (I,%) $78.2 \pm 7.6\%$ та $74.5 \pm 8.0\%$, відповідно. Для сполуки **9** визначено афінитет, $K_i = 245,5$ нМ.

У випадку сполук, афінних до ГАМК_AР, спостерігається інша картина: більш високу спорідненість виявляє сполука, що містить *мета*-хлорариліденовий за-

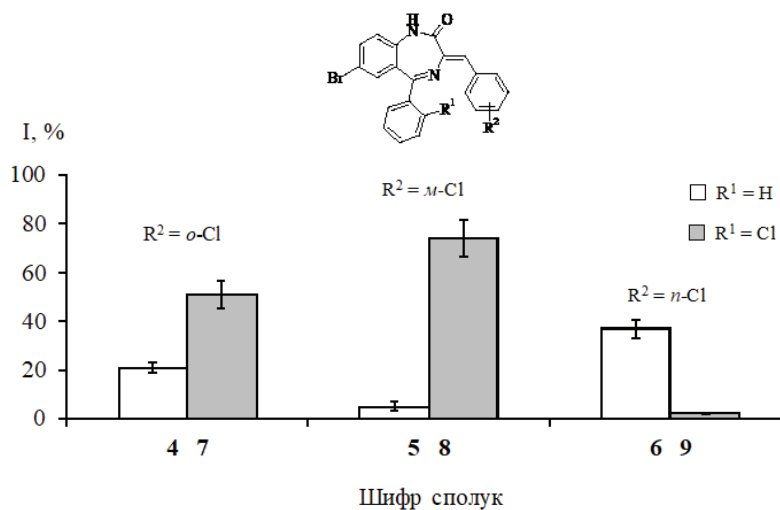


Рис. 1. Зміна афінитету до ГАМК_A рецепторів ЦНС *орто*-, *мета*-, *пара*-ізомерів 3-хлорариліденпохідних 7-бром-5-арил-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-ону

Fig. 1. Change of affinity for the GABA_A receptors of the CNS *ortho*-, *meta*-, *para*-isomers of 3-chloroarylidene derivatives of 7-bromo-5-aryl-1,2-dihydro-1,4-benzodiazepin-2-one

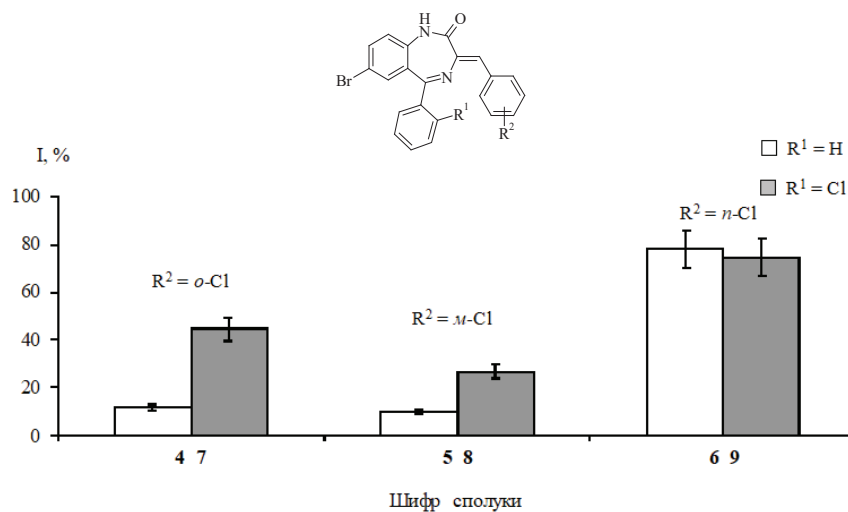


Рис. 2. Зміна афінитету до TSPO рецепторів ЦНС *орто*-, *мета*- і *пара*-ізомерів 3-хлорариліденпохідних 7-бром-5-арил-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-ону

Fig. 2. Change of affinity for the TSPO CNS receptors of *ortho*-, *meta*- and *para*-isomers of 3-chloroarylidene derivatives of 7-bromo-5-aryl-1,2-dihydro-1,4-benzodiazepin-2-one

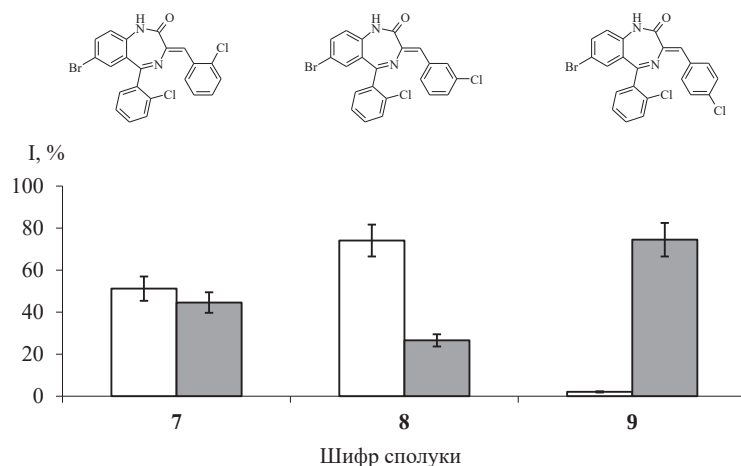


Рис. 3. Вплив положення атома хлору в 3-ариліденовому фрагменті похідних 7-бром-5-(2'-хлорфеніл)-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-ону на афінитет і селективність до ГАМК_A Р (□) та TSPO (■) рецепторів ЦНС

Fig. 3. Effect of the position of the chlorine atom in the 3-arylidene fragment of 7-bromo-5-(2'-chlorophenyl)-1,2-dihydro-1,4-benzodiazepin-2-one derivatives on the affinity and selectivity for GABA_A R (□) and TSPO (■) receptors of the CNS

місник у 3-му положенні молекули 7-бром-5-(*орто*-хлор)феніл-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-ону (**8**).

Встановлено, що дихлорариліденові похідні **10**, **11** значно відрізняються за афінитетом до ГАМК_A Р і TSPO рецепторів. Так, сполука **11**, що містить 2,6-дихлорариліденовий замісник, неселективно зв'язується з двома типами рецепторів зі значеннями % інгібування 56,2% і 60,1%, відповідно. В той же час, інше дихлорариліденове похідне **10**, що містить 3,4-дихлорариліденовий замісник, селективно зв'язується з TSPO рецепторами ЦНС (табл.).

Таким чином, можна відзначити, що в ряді досліджених 5-феніл- і 5-*орто*-хлорфеніл-3-ариліден-7-бром-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-онів простежуються наступні тенденції впливу положення атома хлору в ариліденовому фрагменті на афінитет до ГАМК_A Р та TSPO рецепторів:

мета – Cl >> орто – Cl > пара – Cl (афінитет до ГАМК_A Р)
пара – Cl >> орто – Cl > мета – Cl (афінитет до TSPO).

Найбільш висока здатність утворювати комплекс ліганд-рецептор (ГАМК_A Р) виявлена у сполук **8** та **10**. Сполуки **8** і **10** в концентрації $1 \cdot 10^{-6}$ М активно конкурують з комерційним радіолігандом за місця його специфічного зв'язування з ГАМК_A Р. Ці сполуки пригнічують специфічне зв'язування [³H]флумазенілу з ГАМК_A Р на 74,1% та 76,0%, відповідно. Ця група сполук характеризується низьким афінитетом до TSPO рецепторів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Контроль за ходом реакції та чистотою отриманих сполук здійснювали методом ТШХ на платівках “Silufol UV-254” у системі метанол: хлороформ (1:10), прояв в УФ-світлі ($\lambda = 254$ нм).

Сpektри ЯМР ^1H реєстрували для ~2% розчинів сполук CDCl_3 і $\text{DMSO } d_6$ на приладі Bruker (400 МГц), внутрішній стандарт TMS.

Мас-спектри сполук отримані методом електронного удару на мас-спектрометрі «7070-EQ, VG Analytical», іонізуюча напруга 70 еВ, температура камери іонізації 220 °С.

Цис-7-бром-5-феніл-3-(4-хлорбензиліден)-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (6).

Суміш 2 г (0.0064 моль) 7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-она **1**, 1.4 г (0.01 моль) *n*-хлорбензальдегіду, 0.2 г (0.0036 моль) гідроксиду калію та 15 мл бензолу кип'ятять протягом 24 годин. Контроль над перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Гарячу реакційну суміш фільтрують і упарюють у вакуумі насуху. Твердий залишок розчиняють у хлороформі і тричі промивають водою для видалення залишків луку. Далі хлороформ сушать над Na_2SO_4 , фільтрують і упарюють насуху. Сухий залишок кристалізують з етилового спирту. Вихід сполуки **6** становить 1.96 г (70%).

Аналогічно отримують сполуки **3–5**, **7–11**.

Вивчення афінитету до ГАМК_AР та TSPO рецепторів ЦНС

Усі експерименти на тваринах виконані відповідно до вимог експериментального протоколу з гуманного ставлення до тварин European Communities Council Directive of 24 November 1986 (86/609/EEC).

Експерименти були проведені на білих безпородних щурах-самцях масою 180–220г, що утримувалися в стандартних умовах віварію при вільному доступі до води та їжі. Попередньо анестезованих тварин декапітували, швидко на холоді виїмали кору головного мозку (cortex). Експеримент з радіолігандного зв'язування проводили з використанням синаптичної фракції мембран головного мозку щурів, отриманої аналогічно [43], і мітохондріальної фракції мембран головного мозку щурів, отриманої аналогічно [44].

Афінитет синтезованих сполук до TSPO ЦНС визначали методом радіолігандного аналізу *in vitro*. У якості радіоліганда використовували антагоніст ГАМК_AР [^3H]флумазеніл (3219 ТБк/моль, “PerkinElmer”) та антагоніст TSPO рецепторів [^3H]PK 11195 (2775 ТБк/моль, “Du Pont NEN”).

Аналіз взаємодії сполук **3–11** з ГАМК_AР та TSPO рецепторів проводили згідно з описаними раніше методиками [45, 46]. Афінитет оцінювали за здатністю сполук у концентрації 1 мкМ витіснити радіоліганди з місць їх специфічного зв'язування з рецепторами. Для найбільш активних сполук були визначені значення величин IC_{50} (концентрація, в якій сполука, що досліджується, на 50% інгібує специфічне зв'язування радіоліганду з рецептором).

Для визначення величини IC_{50} використовували 8 концентрацій в інтервалі 0,1 нМ – 10 мкМ. Кожну експериментальну точку було отримано в секстетах. Дані представлені як $M \pm m$, де M – середнє значення трьох незалежних експериментів, m – стандартна помилка середнього значення.

Розрахунок величин IC_{50} проводили лінеаризацією S-подібної кривої в координатах Клотца. Розрахунок константи інгібування K_i проводили за формулою Ченга-Прусоффа [47].

$$K_i = \frac{IC_{50}}{1 + \frac{[L]}{K_d}}$$

$[L]$ – початкова концентрація радіоліганду;

K_d – константа дисоціації радіоліганду.

ВИСНОВКИ

1. Методом радіолігандного аналізу в експериментах *in vitro* вивчено афінитет нових *цис*-3-ариліден-7-бром-5-арил-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів до ГАМК_AP і TSPO рецепторів ЦНС. Отримані дані дозволяють зробити висновок, що природа і положення замісників у 3-ариліденовому фрагменті 3-ариліден-7-бром-5-арил-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів, є важливим дескриптором, що визначає їх афінитет як до ГАМК_AP, так і до TSPO рецепторів ЦНС.

2. Порівняльний аналіз афінитету сполук, що містять 5-фенільний та 5-*орто*-хлорфенільний замісники, свідчить, що наявність 5-*орто*-хлорфенільного радикалу в молекулі *цис*-7-бром-3-ариліден-1,2-дигідро-1,4-бензодіазепін-2-ону сприяє кращому розпізнаванню його бензодіазепіновими рецепторами ЦНС.

3. Встановлено, що основним структурним фрагментом, що визначає тропність зв'язування 3-ариліденпохідних з TSPO рецепторами є наявність у *пара*-положенні бензиліденового фрагменту електронегативного замісника, що сходиться з відомими у літературі даними:

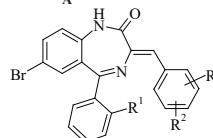
***пара*–Hal >> *орто*–Hal > *мета*–Hal (афінитет до TSPO),
(Hal= Br, F, Cl).**

Таблиця

**3-Ариліден-7-бром-5-арил-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-они (3–11)
та їх афінитет до ГАМК_A Р та TSPO рецепторів ЦНС**

Table

**3-Arylidene-7-bromo-5-aryl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepine-2-one (3–11)
and their affinity for GABA_A R and TSPO receptors of the CNS**



№	R ¹	R ²	R ³	Афінитет I,%** (K _i , нМ)	
				ГАМК _A Р	TSPO
3	H	H	H	61.9±5.1	37.2±3.4
4	H	2-Cl	H	20.9±2.0	11.7±1.4
5	H	3-Cl	H	5.0±1.7	9.7±1.1
6	H	4-Cl	H	37.0±3.9	78.2±7.6
7	Cl	2-Cl	H	51.2±5.8	44.6±4.9
8	Cl	3-Cl	H	74.1±7.6	26.6±2.9
9	Cl	4-Cl	H	2.1±0.3	74.5±8.0 (245.5±21.0)
10	Cl	3-Cl	4-Cl	76.0±8.1	2.8±0.3
11	Cl	2-Cl	6-Cl	56.2±5.7	60.1±6.3

I,%** – Інгібування сполуками **3–11** у концентрації 1 мкМ специфічного зв'язування [³H] флумазенілу з ГАМК_A Р та [³H]PK11195 з TSPO рецепторами синаптосомальної та мітохондріальної фракції мембран кори головного мозку щурів, відповідно (%%).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., W. Sieghart, 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, N2(2). – P. 291–313. <https://doi.org/10.1124/pr.108.00505>
2. Jensen M.L., Schousboe A., Ahring P.K. Charge selectivity of the Cys-loop family of ligand gated ion channels // J. Neurochem.– 2005. – Vol. 92, N2. – P. 217–225. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.2004.02883.x>
3. Corringer P.J., Nove`re N.L., Changeux J. P. Nicotinic receptors at the amino acid level // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.– 2000. – Vol. 40. – P. 431–458. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.pharmtox.40.1.431>
4. Breiteringer H.G., Becker C.M. The inhibitory glycine receptor-simple views of a complicated channel // Chembiochem.– 2002. – Vol. 3. – P. 1042–1053. [https://doi.org/10.1002/1439-7633\(20021104\)3:11%3C1042::aid-cbic1042%3E3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1439-7633(20021104)3:11%3C1042::aid-cbic1042%3E3.0.co;2-7)
5. Davies P.A., Wang W., Hales T.G., Kirkness E. F. A novel class of ligand-gated ion channel is activated by Zn²⁺ // J. Biol. Chem.– 2003. – Vol. 278. – P. 712–717. <https://doi.org/10.1074/jbc.M208814200>
6. Thompson A.J., Lummis S. C.R. 5-HT₃ receptors // Curr. Pharm. Des.– 2006. – Vol. 12. – P. 3615–3630. <https://doi.org/10.2174/138161206778522029>

7. Raftery M.A., Hunkapiller M.W., Strader C.D., Hood L.E. Acetylcholine receptor: complex of homologous subunits // *Sci.*– 1980. – Vol. 208. – P. 1454–1456. <https://doi.org/10.1126/science.7384786>
8. Nayeem N., Green T.P., Martin I.L., Barnard E.A. Acetylcholine receptor: complex of homologous subunits // *J. Neurochem.*– 1994. – Vol. 62. – P. 815–818. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)77390-X](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)77390-X)
9. Gavish M., Bachman I., Shoukrun R., Katz Y., Veenman L., Weisinger G., Weizman A. Enigma of the peripheral benzodiazepine receptor // *Pharmacol. Rev.*– 1999. – Vol. 51. – P. 629–650. [https://doi.org/10.1016/S0031-6997\(24\)01424-8](https://doi.org/10.1016/S0031-6997(24)01424-8)
10. Casellas P., Galiegue S., Basile A.S. Peripheral benzodiazepine receptors and mitochondrial function // *Neurochem. Int.*– 2002. – Vol. 40. – P. 475–468. [https://doi.org/10.1016/S0197-0186\(01\)00118-8](https://doi.org/10.1016/S0197-0186(01)00118-8)
11. Moshe Gavish, Leo Veenman *Adv. Regulation of Mitochondrial, Cellular, and Organismal Functions by TSPO* // *Pharmacol.*– 2018. – Vol. 82. – P. 103–136. <https://doi.org/10.1016/bs.apha.2017.09.004>
12. 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 (18 kDa): new nomenclature for the peripheral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function // *Trends Pharmacol. Sci.*– 2006. – Vol. 27, N8. – P. 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.tips.2006.06.005>
13. Lacapère J.-J., Papadopoulos V. Peripheral-type benzodiazepine receptor: structure and function of a cholesterol-binding protein in steroid and bile acid biosynthesis // *Steroids.*– 2003. – Vol. 68. – P. 569–585. [https://doi.org/10.1016/S0039-128X\(03\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0039-128X(03)00101-6)
14. Veenman L., Papadopoulos V., Gavish M. Channel-Like Functions of the 18-kDa Translocator Protein (TSPO): Regulation of Apoptosis and Steroidogenesis as Part of the Host-Defense Response // *Curr. Pharm. Des.*– 2007. – Vol. 13. – P. 2385–2405. <http://dx.doi.org/10.2174/138161207781368710>
15. Jamin N., Neumann J.-M., Ostuni M.A., Ngoc-Vu T.K., Yao Z.-X., Murail S., Robert J.-C., Giatzakis C., Papadopoulos V., Lacapère J.-J. Characterization of the cholesterol recognition amino acid consensus sequence of the peripheral-type benzodiazepine receptor // *Mol. Endocrinol.*– 2005. – 19. – P. 588–594. <http://dx.doi.org/10.1210/me.2004-0308>
16. Papadopoulos V., Lecanu L., Brown R.C., Han Z., Yao Z.-X. Peripheral-type benzodiazepine receptor in neurosteroid biosynthesis, neuropathology and neurological disorders // *Neurosci.*– 2006. – Vol. 138. – P. 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.neuroscience.2005.05.063>
17. Wu F., Gibbs T. T., Farb D. H. Pregnenolone Sulfate: A Positive Allosteric Modulator at the N-Methyl-D-aspartate Receptor // *Mol. Pharmacol.*– 1991. – Vol. 40. – P. 333–336. [https://doi.org/10.1016/S0026-895X\(25\)12923-4](https://doi.org/10.1016/S0026-895X(25)12923-4)
18. Korneyev A., Pan B. S., Polo A., Romeo E., Guidotti A., Costa E. Stimulation of brain pregnenolone synthesis by mitochondrial diazepam binding inhibitor receptor ligands *in vivo* // *J. Neurochem.*– 1993. – Vol. 61. – P. 1515–1524. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.1993.tb13647.x>
19. Costa E., Auta J., Guidotti A., Korneyev A., Romeo E. The pharmacology of neurosteroidogenesis // *J. Steroid. Biochem. Mol. Biol.*– 1994. – Vol. 49. – P. 385–389. [https://doi.org/10.1016/0960-0760\(94\)90284-4](https://doi.org/10.1016/0960-0760(94)90284-4)
20. Trapani G., Laquintana V., Denora N., Trapani A., Lopodota A., Latrofa A., Franco M., Serra M., Giuseppina M. P., Floris I., Sanna E., Biggio G., Liso G. Structure-activity relationships and effects on neuroactive steroid synthesis in a series of 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridineacetamide peripheral benzodiazepine receptors ligands // *J. Med. Chem.*– 2005. – Vol. 48. – P. 292–305. <http://dx.doi.org/10.1021/jm049610q>
21. Bitran D., Foley M., Audette D., Leslie N., Frye C. A. Activation of peripheral mitochondrial benzodiazepine receptors in the hippocampus stimulates allopregnanolone synthesis and produces anxiolytic-like effects in the rat // *Psychopharm. (Berl.)*– 2000. – Vol. 151. – P. 64–71. <https://doi.org/10.1007/s002130000471>
22. Barichello T., Simoes L. R., Collodel A., Giridharan V. V., Dal-Pizzol F., Macedo D., Quevedo J. The translocator protein (18 kDa) and its role in neuropsychiatric disorders // *Neurosci. Biobehavioral Rev.*– 2017. – Vol. 83. – P. 183–199. <https://doi.org/10.1016/j.neubiorev.2017.10.010>
23. Hazell A.S., Normandin L., Nguyen B., Kennedy G. Upregulation of ‘peripheral-type’ benzodiazepine receptors in the globus pallidus in a sub-acute rat model of manganese neurotoxicity // *Neurosci. Lett.*– 2003. – Vol. 349. – P. 13–16. [https://doi.org/10.1016/S0304-3940\(03\)00649-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3940(03)00649-9)
24. Meßmer K., Reynolds G. P. Increased peripheral benzodiazepine binding sites in the brain of patients with Huntington’s disease // *Neurosci. Lett.*– 1998. – Vol. 241. – P. 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0304-3940\(97\)00967-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3940(97)00967-1)
25. Banati R.B., Newcombe J., Gunn R.N., Cagnin A., Turkheimer F., Heppner F., Prince G. The peripheral benzodiazepine binding site in the brain in multiple sclerosis. Quantitative *in vivo* imaging of glia of microglia as a measure of disease activity // *Brain.*– 2000. – Vol. 123. – P. 2321–2337. <https://doi.org/10.1093/brain/123.11.2321>
26. Katz Y., Eitan A., Gavish M. Increase in peripheral benzodiazepine binding sites in colonic adenocarcinoma // *Oncology.*– 1990. – Vol. 47. – P. 139–142. <https://doi.org/10.1159/000226806>

27. Veenman L., Levin E., Weisinger G., Leschiner S., Spanier I., Snyder S.H., Weizman A., Gavish M. Peripheral-type benzodiazepine receptor density and *in vitro* tumorigenicity of glioma cell lines // *Biochem. Pharmacol.*— 2004. — Vol. 68. — P. 689–698. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2004.05.011>
28. 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. — P. 831–842.
29. Weissman B.A., Raveh L. Peripheral benzodiazepine receptors: on mice and human brain imaging // *J. Neurochem.*— 2003. — Vol. 84. — P. 432–437. <https://doi.org/10.1046/j.1471-4159.2003.01568.x>
30. Zhang M.-R., Maeda J., Ogawa M., Noguchi J., Ito T., Yoshida Y., Okauchi T., Obayashi S., Suhara T., Suzuki K. Development of a New Radioligand, N-(5-Fluoro-2-phenoxyphenyl)-N-(2-[¹⁸F]fluoroethyl-5-methoxybenzyl)acetamide, for PET Imaging of Peripheral Benzodiazepine Receptor in Primate Brain // *J. Med. Chem.*— 2004. — Vol. 47. — P. 2228–2235. <https://doi.org/10.1021/jm0304919>
31. Margiotta N., Ostuni R., Ranaldo R., Denora N., Laquintana V., Trapani G., Liso G., Natile G. Synthesis and characterization of a platinum (II) complex tethered to a ligand of the peripheral benzodiazepine receptor // *J. Med. Chem.*— 2007. — Vol. 50. — P. 1019–1027. <https://doi.org/10.1021/jm0612160>
32. Guo P., Ma J., Li S., Guo Z., Adams A.L., Gallo J.M. Targeted delivery of a peripheral benzodiazepine receptor ligand-gemcitabine conjugate to brain tumors in a xenograft model // *Cancer Chemother. Pharmacol.*— 2001. — Vol. 48. — P. 169–176. <https://doi.org/10.1007/s002800100284>
33. Kupczyk-Subotkowaka L., Siahaan T.J., Basile A., Friedman H.S., Higgins P.E., Song D., Gallo J.M. Modulation of Melphalan Resistance in Glioma Cells with a Peripheral Benzodiazepine Receptor Ligand-Melphalan Conjugate // *J. Med. Chem.*— 1997. — Vol. 40. — P. 1726–1730. <https://doi.org/10.1021/jm960592p>
34. Trapani G., Laquintana V., Latrofa A., Ma J., Reed K., Serra M., Biggio G., Liso G., Gallo J.M. Peripheral Benzodiazepine Receptor Ligand-Melphalan Conjugates for Potential Selective Drug Delivery to Brain Tumors // *Bioconjugate Chem.*— 2003. — Vol. 14. — P. 830–839. <https://doi.org/10.1021/bc034023p>
35. James M., Selleri S., Kassiou M. Development of Ligands for the Peripheral Benzodiazepine Receptor // *Curr. Med. Chem.*— 2006. — Vol. 13. — P. 1991–2001. <https://doi.org/10.2174/092986706777584979>
36. Павловський В.І., Бачинський С.Ю., Ткачук Н.А., Макан С.Ю., Андронаті С.А., Симонов Ю.А., Філіппова І.Г., Гданець М. Синтез, структура і афінитет к бенздіазепиновим рецепторам ЦНС 3-ариліден(гетариліден)-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепин-2-онів // *Хімія гетероц. соедин.*— 2007. — № 8. — С. 1213–1225. <https://doi.org/10.1007/7423>
37. Бачинський С.Ю., Буренкова Н.О., Андронаті С.А., Ішков Ю.В. Синтез та властивості нових 1-гідразінокарбонілметил-7-бром-5-феніл-3-ариліден-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепин-2-онів // *Вісник ОНУ. Хімія.*— 2023. — Т. 28, № 2(85). — С. 43–51. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286601](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286601)
38. Пат. RU2133248 C1, МПК C07D243/24, A61K31/55. Производные 1,4-бензодиазепина, обладающие селективной анксиолитической активностью. С. Б. Середенин, Ю. А. Бледнов, С. А. Андронаті, В. И. Павловский, А. С. Яворский; — № 95112132/04. Заявл. 12.07.1995; Опубл. 20.07.1999.
39. Пат. 41726 Україна, МПК (2009) C07C 225/00, C07C 221/00. Спосіб аміноалкілювання дифенолів та біс-гідроксидифенілів / О. С. Карпенко, С. А. Ляхов, Г. В. Мальцев; — № u200813065. Заявл. 10.11.2008; Опубл. 10.06.2009; Бюл. № 11.
40. He X., Zhang C., Cook J.M. Model of the BzR binding site: correlation of data from site-directed mutagenesis and the pharmacophore/receptor model // *Med. Chem. Res.*— 2001. — Vol. 10. — P. 269–308.
41. Андронаті С.А., Чепелев В.М., Якубовская Л.Н., Вальдман А.В., Воронина Т.А., Рожанец В.В., Жудин В.В., Коротков К.О. Связь между структурой, родством к бенздіазепиновому рецептору и свойствами 5-галогенофеніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепин-2-онів // *Біоорг. хімія.*— 1983. — Т. 9, № 10. — С. 1357–1361.
42. Андронаті С.А., Воронина Т.А. Успехи химии и фармакологии бенздіазепинов (обзор) // Изд. "Зинатне", Рига. Сб. "Целенаправленный поиск новых нейротропных препаратов".— 1983. — С. 94–109.
43. Dekermendjian K., Kahnberg P., Witt M.-R., Stierner O., Nielsen M., Liljefors T. Structure-Activity Relationships and Molecular Modeling Analysis of Flavonoids Binding to the Benzodiazepine Site of the Rat Brain GABA_A Receptor Complex // *J. Med. Chem.*— 1999. — Vol. 42. — P. 4343–4350. <https://doi.org/10.1021/jm991010h>
44. Anzini M., Cappelli A., Vomero S., Giorgi G., Langer T., Bruni G., Romeo M.R., Basile A.S. Molecular Basis of Peripheral vs Central Benzodiazepine Receptor Selectivity in a New Class of Peripheral Benzodiazepine Receptor Ligands Related to Alpidem // *J. Med. Chem.*— 1996. — Vol. 39. — P. 4275–4284. <https://doi.org/10.1021/jm960325j>
45. Макан С.Ю., Буренкова Н.А., Костенко Е.А., Андронаті С.А., Битенский В.С. Афінитет к бенздіазепиновим рецепторам ЦНС і нейротропні свойства нових 3-ариліден(гетариліден)производных 1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепина-2-она // *Вісн. психіатрії та психофармакотер.*— 2007. — Т. 2, № 12. — С. 118–122.

46. Бойко И.А., Макан С.Ю., Смольский С.П., Андронати С.А. Исследование аффинитета к бензодиазепиновым сайтам ГАМК_A рецепторов ЦНС и функциональной активности потенциального гипнотика – цинацепама // Вісник ОНУ. Хімія.– 2005. – Т. 10, № 1. – С. 49–57.
47. Cheng Y.C., Prusoff W.H. Relationship between the inhibition constant (K_i) and the concentration of inhibitor which causes 50% inhibition (I₅₀) of an enzymatic reaction // Biochem. Pharmacol.– 1973. – Vol. 2. – P. 3099–3108. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(73\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0006-2952(73)90196-2)

Стаття надійшла до редакції 12.05.2025

N.O. Burenkova, S. Yu. Bachinsky

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine,

86 Liustdorfka Rd, Odesa, 65080, Ukraine; e-mail: bachinskysergey@gmail.com

AFFINITY OF NEW POTENTIAL LIGANDS OF THE GABA_A - RECEPTOR COMPLEX AND TSPO RECEPTORS OF THE CNS – *cis*-3-ARYLIDENE-7-BROMO-5-ARYL-1,2-DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONES

1,4-Benzodiazepines are chemical compounds with various neurotropic properties. Previously, we synthesized a series of 3-arylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones and showed that some these compounds exhibit pronounced affinity for GABA_A receptors and TSPO receptors of the CNS. In this regard, we synthesized a series of new 3-arylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones **3–11** for the purpose of further studying the affinity for GABA_A receptors and TSPO receptors of the CNS.

The aim of this work was to study the affinity of 3-arylidene-7-bromo-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones **3–11** for GABA_A receptors and TSPO receptors, the synthesis and a number of pharmacological properties of which we have previously described. Compounds **3–11** were synthesized under Knoevenagel condensation conditions as a result of the reaction of 1,4-benzodiazepin-2-ones **1–2** with the corresponding aromatic aldehydes by boiling the components in toluene in the presence of catalytic amounts of dry potassium carbonate.

The affinity of the synthesized compounds for the GABA_A and TSPO receptors of the central nervous system was studied. The affinity of compounds **3–11** was determined *in vitro* by radioligand analysis based on their ability to displace commercial radioligands [³H]flumazenil and [³H]PK11195 from their specific binding sites in the GABA_A receptor complex and TSPO receptor complex of synaptic and mitochondrial fractions of rat brain membranes, respectively. It has been shown that the introduction of a chlorine atom into the *ortho* position of the 5-phenyl radical of the 7-bromo-5-phenyl-3-(2'-chloroarylidene)-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-one molecule (**4**) leads to the production of a compound (**7**) with a higher affinity for GABA_AR.

It was established that the compounds **6** and **9**, which contain a *para*-chloroarylidene substituent in the third position of the diazepine ring, have the highest affinity for GABA receptors and have inhibition values (I,%) of 78.2±7.6% and 74.5±8.0%, respectively. For compound **9**, the affinity for the GABA receptor was determined, K_i = 245.5 nM.

It should be noted that the introduction of a chlorine atom into the *ortho*-position of the 5-phenyl radical of the 3-arylidene-1,4-benzodiazepin-2-one molecule affects the affinity for TSPO receptors, as evidenced by an increase in the % inhibition of specific binding of the radioligand [³H]PK 11195 for TSPO receptors.

It was established that in the series of 5-phenyl- and 5-*ortho*-chlorophenyl-3-arylidene-7-bromo-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones studied, the following patterns of influence of the position of the chlorine atom in the arylidene fragment on the affinity for GABA_AR and TSPO receptors can be traced:

***meta* – Cl >> *ortho* – Cl > *para* – Cl (affinity for GABA_AR)**

Summarizing the results of our long-term research, it was established that the main structural fragment that determines the binding tropism of 3-arylidene-1,4-benzodiazepin-2-ones with TSPO receptors is the presence of an electronegative substituent in the *para*-position of the benzyldiene fragment:

para –Hal>> *ortho* –Hal> *meta* –Hal (affinity for TSPO),
(Hal= Br, F, Cl)

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

Keywords: 3-arylidene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones, affinity, benzodiazepines, GABA_A receptor complex (GABA_AR), peripheral benzodiazepine receptors (PBDR), central benzodiazepine receptors (CBR), TSPO receptors.

REFERENCES

1. Barnard E.A., Skolnick P., Olsen R.W., Mohler H., W. Sieghart, 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(2), pp. 291–313. <https://doi.org/10.1124/pr.108.00505>
2. Jensen M.L., Schousboe A., Ahring P.K. *Charge selectivity of the Cys-loop family of ligand gated ion channels*. J. Neurochem., 2005, vol. 92, pp. 217–225. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.2004.02883.x>
3. Corringer P.J., Nove' re N.L., Changeux J.P. *Nicotinic receptors at the amino acid level*. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol., 2000, vol. 40, pp. 431–458. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.pharmtox.40.1.431>
4. Breitingier H.G., Becker C.M. *The inhibitory glycine receptor-simple views of a complicated channel*. Chembiochem., 2002, vol. 3, pp. 1042–1053. [https://doi.org/10.1002/1439-7633\(20021104\)3:11%3C1042::aid-cbic1042%3E3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1439-7633(20021104)3:11%3C1042::aid-cbic1042%3E3.0.co;2-7)
5. Davies P.A., Wang W., Hales T.G., Kirkness E. F. *A novel class of ligand-gated ion channel is activated by Zn²⁺*. J. Biol. Chem., 2003, vol. 278, pp. 712–717. <https://doi.org/10.1074/jbc.M208814200>
6. Thompson A.J., Lummis S. C.R. *5-HT₃ receptors*. Curr. Pharm. Des., 2006, – vol. 12, pp. 3615–3630. <https://doi.org/10.2174/138161206778522029>
7. Raftery M.A., Hunkapiller M.W., Strader C.D., Hood L.E. *Acetylcholine receptor: complex of homologous subunits*. Sci., 1980, vol. 208, pp. 1454–1456. <https://doi.org/10.1126/science.7384786>
8. Nayeem N., Green T.P., Martin I.L., Barnard E.A. *Acetylcholine receptor: complex of homologous subunits*. J. Neurochem., 1994, vol. 62, pp. 815–818. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)77390-X](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)77390-X)
9. Gavish M., Bachman I., Shoukrun R., Katz Y., Veenman L., Weisinger G., Weizman A. *Enigma of the peripheral benzodiazepine receptor*. Pharmacol. Rev., 1999, vol. 51, pp. 629–650. [https://doi.org/10.1016/S0031-6997\(24\)01424-8](https://doi.org/10.1016/S0031-6997(24)01424-8)
10. Casellas P., Galiegue S., Basile A.S. *Peripheral benzodiazepine receptors and mitochondrial function*. Neurochem. Int., 2002, vol. 40, pp. 475–468. [https://doi.org/10.1016/S0197-0186\(01\)00118-8](https://doi.org/10.1016/S0197-0186(01)00118-8)
11. Moshe Gavish, Leo Veenman. *Regulation of Mitochondrial, Cellular, and Organismal Functions by TSPO*. Adv. Pharmacol., 2018, vol. 82, pp. 103–136. <https://doi.org/10.1016/bs.apha.2017.09.004>
12. 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 (18 kDa): new nomenclature for the peripheral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function*. Trends Pharmacol. Sci., 2006, vol. 27, no 8, pp. 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.tips.2006.06.005>
13. Lacapère J.-J., Papadopoulos V. *Peripheral-type benzodiazepine receptor: structure and function of a cholesterol-binding protein in steroid and bile acid biosynthesis*. Steroids., 2003, vol. 68, pp. 569–585. [https://doi.org/10.1016/S0039-128X\(03\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0039-128X(03)00101-6)
14. Veenman L., Papadopoulos V., Gavish M. *Channel-Like Functions of the 18-kDa Translocator Protein (TSPO): Regulation of Apoptosis and Steroidogenesis as Part of the Host-Defense Response*. Curr. Pharm. Des., 2007, vol. 13, pp. 2385–2405. <http://dx.doi.org/10.2174/138161207781368710>
15. Jamin N., Neumann J.-M., Ostuni M.A., Ngoc-Vu T.K., Yao Z.-X., Murail S., Robert J.-C., Giatzakis C., Papadopoulos V., Lacapère J.-J. *Characterization of the cholesterol recognition amino acid consensus sequence of the peripheral-type benzodiazepine receptor*. Mol. Endocrinol., 2005, vol. 19, pp. 588–594. <http://dx.doi.org/10.1210/me.2004-0308>
16. Papadopoulos V., Lecanu L., Brown R.C., Han Z., Yao Z.-X. *Peripheral-type benzodiazepine receptor in neurosteroid biosynthesis, neuropathology and neurological disorders*. Neurosci., 2006, vol. 138, pp. 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.neuroscience.2005.05.063>

17. Wu F., Gibbs T. T., Farb D. H. *Pregnenolone Sulfate: A Positive Allosteric Modulator at the N-Methyl-D-aspartate Receptor*. Mol. Pharmacol., 1991, vol. 40, pp. 333–336. [https://doi.org/10.1016/S0026-895X\(25\)12923-4](https://doi.org/10.1016/S0026-895X(25)12923-4)
18. Korneyev A., Pan B. S., Polo A., Romeo E., Guidotti A., Costa E. *Stimulation of brain pregnenolone synthesis by mitochondrial diazepam binding inhibitor receptor ligands in vivo*. J. Neurochem., 1993, vol. 61, pp. 1515–1524. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.1993.tb13647.x>
19. Costa E., Auta J., Guidotti A., Korneyev A., Romeo E. *The pharmacology of neurosteroidogenesis*. J. Steroid. Biochem. Mol. Biol., 1994, vol. 49, pp. 385–389. [https://doi.org/10.1016/0960-0760\(94\)90284-4](https://doi.org/10.1016/0960-0760(94)90284-4)
20. Trapani G., Laquintana V., Denora N., Trapani A., Lopodota A., Latrofa A., Franco M., Serra M., Giuseppina M. P., Floris I., Sanna E., Biggio G., Liso G. *Structure-activity relationships and effects on neuroactive steroid synthesis in a series of 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridineacetamide peripheral benzodiazepine receptors ligands*. J. Med. Chem., 2005, vol. 48, pp. 292–305. <http://dx.doi.org/10.1021/jm049610q>
21. Bitran D., Foley M., Audette D., Leslie N., Frye C. A. *Activation of peripheral mitochondrial benzodiazepine receptors in the hippocampus stimulates allopregnanolone synthesis and produces anxiolytic-like effects in the rat*. Psychopharm. (Berl.), 2000, vol. 151, pp. 64–71. <https://doi.org/10.1007/s002130000471>
22. Barichello T., Simoes L. R., Collodel A., Giridharan V. V., Dal-Pizzol F., Macedo D., Quevedo J. *The translocator protein (18 kDa) and its role in neuropsychiatric disorders*. Neurosci. Biobehav. Rev., 2017, vol. 83, pp. 183–199. <https://doi.org/10.1016/j.neubiorev.2017.10.010>
23. Hazell A. S., Normandin L., Nguyen B., Kennedy G. *Upregulation of 'peripheral-type' benzodiazepine receptors in the globus pallidus in a sub-acute rat model of manganese neurotoxicity*. Neurosci. Lett., 2003, vol. 349, pp. 13–16. [https://doi.org/10.1016/S0304-3940\(03\)00649-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3940(03)00649-9)
24. Mcßmer K., Reynolds G. P. *Increased peripheral benzodiazepine binding sites in the brain of patients with Huntington's disease*. Neurosci. Lett., 1998, vol. 241, pp. 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0304-3940\(97\)00967-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3940(97)00967-1)
25. Banati R. B., Newcombe J., Gunn R. N., Cagnin A., Turkheimer F., Heppner F., Prince G. *The peripheral benzodiazepine binding site in the brain in multiple sclerosis. Quantitative in vivo imaging of glia of microglia as a measure of disease activity*. Brain., 2000, vol. 123, pp. 2321–2337. <https://doi.org/10.1093/brain/123.11.2321>
26. Katz Y., Eitan A., Gavish M. *Increase in peripheral benzodiazepine binding sites in colonic adenocarcinoma*. Oncology., 1990, vol. 47, pp. 139–142. <https://doi.org/10.1159/000226806>
27. Veenman L., Levin E., Weisinger G., Leschiner S., Spanier I., Snyder S. H., Weizman A., Gavish M. *Peripheral-type benzodiazepine receptor density and in vitro tumorigenicity of glioma cell lines*. Biochem. Pharmacol., 2004, vol. 68, pp. 689–698. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2004.05.011>
28. 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, pp. 831–842.
29. Weissman B. A., Raveh L. *Peripheral benzodiazepine receptors: on mice and human brain imaging*. J. Neurochem., 2003, vol. 84, pp. 432–437. <https://doi.org/10.1046/j.1471-4159.2003.01568.x>
30. Zhang M.-R., Maeda J., Ogawa M., Noguchi J., Ito T., Yoshida Y., Okauchi T., Obayashi S., Suhara T., Suzuki K. *Development of a New Radioligand, N-(5-Fluoro-2-phenoxyphenyl)-N-(2-[18F]fluoroethyl-5-methoxybenzyl)acetamide, for PET Imaging of Peripheral Benzodiazepine Receptor in Primate Brain*. J. Med. Chem., 2004, vol. 47, pp. 2228–2235. <https://doi.org/10.1021/jm0304919>
31. Margiotta N., Ostuni R., Rinaldo R., Denora N., Laquintana V., Trapani G., Liso G., Natile G. *Synthesis and characterization of a platinum (II) complex tethered to a ligand of the peripheral benzodiazepine receptor*. J. Med. Chem., 2007, vol. 50, pp. 1019–1027. <https://doi.org/10.1021/jm0612160>
32. Guo P., Ma J., Li S., Guo Z., Adams A. L., Gallo J. M. *Targeted delivery of a peripheral benzodiazepine receptor ligand-gemcitabine conjugate to brain tumors in a xenograft model*. Cancer Chemother. Pharmacol., 2001, vol. 48, pp. 169–176. <https://doi.org/10.1007/s002800100284>
33. Kupczyk-Subotkowaka L., Siahaan T. J., Basile A., Friedman H. S., Higgins P. E., Song D., Gallo J. M. *Modulation of Melphalan Resistance in Glioma Cells with a Peripheral Benzodiazepine Receptor Ligand-Melphalan Conjugate*. J. Med. Chem., 1997, vol. 40, pp. 1726–1730. <https://doi.org/10.1021/jm960592p>
34. Trapani G., Laquintana V., Latrofa A., Ma J., Reed K., Serra M., Biggio G., Liso G., Gallo J. M. *Peripheral Benzodiazepine Receptor Ligand-Melphalan Conjugates for Potential Selective Drug Delivery to Brain Tumors*. Bioconjugate Chem., 2003, vol. 14, pp. 830–839. <https://doi.org/10.1021/bc034023p>
35. James M., Selleri S., Kassiou M. *Development of Ligands for the Peripheral Benzodiazepine Receptor*. Curr. Med. Chem., 2006, vol. 13, pp. 1991–2001. <https://doi.org/10.2174/092986706777584979>
36. Pavlovsky V. I., Bachinskii S. Yu., Tkachuk N. A., Makan S. Yu., Andronati S. A., Simonov Yu. A., Filippova I. G., Gdaniec M. *Synthesis, structure and affinity of 3-aryliden(hetaryliden)-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepine-2-*

- ones for the CNS benzodiazepine receptors. Chem. Heterocycl. Compd., 2007, vol. 43, pp. 1029–1037. <https://doi.org/10.1007/s10593-007-0161-3>
37. Bachinsky S. Yu., Burenkova N.O., Andronati S.A., Ishkov Yu.V. *Synthesis and properties of new 1-hydrazinocarbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-3-arylydene-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 2(85), pp. 43–51. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286601](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286601)
38. Seredenin S.B., Blednov Yu.A., Andronati S.A., Pavlovskii V.I., Yavorskii A.S. *1,4-Benzodiazepine derivatives showing selective anxiolytic activity*. Patent RF, no 2133248 C1, publ. 20.07.1999. (in Russian).
39. Maltsev H.V., Karpenko O.S., Liakhov S.A. *Process for the aminoalkylation of diphenols and bis-hydroxy diphenols sposib-aminoalkiluvannya-difenoliv-ta-bis-gidroksidifeniliv*. Patent UA, no 41726, publ. 10.06.2009. (in Ukrainian).
40. He X., Zhangand C., Cook J.M. *Model of the BzR binding site: correlation of data from site-directed mutagenesis and the pharmacophore/receptor model*. Med. Chem. Res., 2001, vol. 10, pp. 269–308.
41. Andronati S.A., Chepelev V.M., Yakubovskaya L.N., Valdman A.V., Voronina T.A., Rozhanets V.V., Zhudin V.V., Korotkov K. O. *Svyaz mezhdu strukturoi, srodstvom k benzodiazepinovomu retseptoru i svoistvami 5-galogenofenil-1,2-digidro-3H-1,4-benzodiazepin-2-onov*. Bioorganicheskaya khimiya., 1983, vol. 9, no 10, pp. 1357–1361. (in Russian)
42. Andronati S.A., Voronina T.A. *Uspekhi khimii i farmakologii benzodiazepinov (obzor)*. Sb. [Tselenapravlenii poisk novikh neirotropnikh preparatov]. Riga, Izd. "Zinatne", 1983, pp. 94–109. (in Russian)
43. Dekermendjian K., Kahnberg P., Witt M.-R., Sterner O., Nielsen M., Liljefors T. *Structure-Activity Relationships and Molecular Modeling Analysis of Flavonoids Binding to the Benzodiazepine Site of the Rat Brain GABA_A Receptor Complex*. J. Med. Chem., 1999, vol. 42, pp. 4343–4350. <https://doi.org/10.1021/jm991010h>
44. Anzini M., Cappelli A., Vomero S., Giorgi G., Langer T., Bruni G., Romeo M.R., Basile A.S. *Molecular Basis of Peripheral vs Central Benzodiazepine Receptor Selectivity in a New Class of Peripheral Benzodiazepine Receptor Ligands Related to Alpidem*. J. Med. Chem., 1996, vol. 39, pp. 4275–4284. <https://doi.org/10.1021/jm960325j>
45. Makan S. Yu., Burenkova N.A., Kostenko Ye.A., Andronati S.A., Bitenskii V.S. *Affinitet k benzodiazepinovim retseptoram TsNS i neirotropnie svoistva novikh 3-ariliden(getariliden)proizvodnikh 1,2-digidro-3H-1,4-benzodiazepina-2-ona*. Visnik psikiatrii ta psikhofarmakoterapii., 2007, vol. 2, no 12, pp. 118–122. (in Russian)
46. Boiko I.A., Makan S. Yu., Smulskii S.P., Andronati S.A. *Issledovanie affiniteta k benzodiazepinovim saitam GAMK_A retseptorov CNS i funktsionalnoi aktivnosti potentsialnogo gipnotika – tsinatsepama*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2005, vol. 10, no 1, pp. 49–57. (in Russian)
47. Cheng Y.C., Prusoff W.H. *Relationship between the inhibition constant (K_i) and the concentration of inhibitor which causes 50% inhibition (I₅₀) of an enzymatic reaction*. Biochem. Pharmacol., 1973, vol. 2, pp. 3099–3108. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(73\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0006-2952(73)90196-2)

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
факультет хімії та фармації, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: kiose@onu.edu.ua

ХЕМОСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ФЕРУМ(III) ХЛОРИДУ ТА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ УКРАЇНИ В РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ З КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Досліджено кінетику взаємодії діоксиду сульфуру в присутності кисню та пари води з композиціями на основі ферум(III) хлориду, закріпленими на природних носіях України; розраховані кінетичні та стехіометричні параметри реакції; визначені захисні властивості композицій. Встановлено, що хемосорбційно-каталітичні композиції на основі ферум(III) хлориду окиснюють діоксид сульфуру без встановлення стаціонарного режиму, але в більшості випадках дослідна кількість окисненого SO_2 ($Q_{\text{досл}}$) перевищує теоретично можливу ($Q_{\text{теор}}$), тобто стехіометричний коефіцієнт $n \gg 1$, що свідчить про хемосорбційно-каталітичний характер процесу.

Ключові слова: природні сорбенти, хемосорбційно-каталітичні композиції, час захисної дії, окиснення, діоксид сульфуру.

Діоксид сульфуру (SO_2) є одним із найпоширеніших токсичних забруднювачів атмосфери, що потрапляє в повітря внаслідок як природних, так і антропогенних процесів. Поширені технології його видалення ґрунтуються на адсорбційних процесах із застосуванням природних [1-3], синтетичних [4-6] цеолітів, активованого вугілля [7], вуглецевих матеріалів [8], а також на хемосорбції за участю оксидів металів [9-14]. Водночас ефективність більшості оксидних хемосорбентів, окрім сполук мангану [10], суттєво залежить від температури, і максимальні показники досягаються лише за нагрівання середовища до 800 °С. За нормальних температур перетворення SO_2 у сульфатну кислоту можливе в умовах наявності розчинених металокомплексних каталізаторів, що відкриває перспективи для розробки низькотемпературних технологій очищення газових потоків.

Попри значний інтерес до проблеми, застосування розчинних металокомплексних каталізаторів для окиснення SO_2 у технологіях очищення повітря залишається обмеженим. Головними перешкодами є складність механізмів цих реакцій та розбіжності у результатах, що виникають через різноманітність умов проведення досліджень.

Водночас накопичені літературні дані свідчать про здатність сполук 3d-металів, а саме купруму(II, III) [15-20], феруму(II, III) [16, 18, 19, 21-24], мангану(II) [18, 19, 25-30] та кобальту(II) [31] каталізувати окиснення SO_2 як у розчині, так і в каплі. Детальний порівняльний аналіз цих результатів наведено в роботах [32-35]. Ці дослідження мають величезне значення для теорії гомогенних каталітичних редокс-реакцій та розуміння механізмів перетворення SO_2 в атмосфері. Однак розчинені металокомплексні каталізатори окиснення SO_2 мають обмежене застосування в практиці очистки повітря.

Перспективним напрямом вважається використання металокомплексних сполук, закріплених на твердих носіях, однак їх активність у взаємодії з SO_2 вивчена недостатньо [36-40].

Мета роботи – оцінити захисні та сорбційні властивості хеморбційно-каталітичних композицій на основі ферум(III) хлориду, закріплених на носіях різного походження в процесі очистки повітря від діоксиду сульфуру при його концентрації в газоповітряній суміші 15 ГДК (150 мг/м^3).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі в якості сорбентів діоксиду сульфуру та носіїв композицій на основі ферум(III) хлориду використовували зразки природних мінералів різного походження – цеоліти, шаруваті алюмосилікати та дисперсні кремнеземи (табл. 1).

Зразки природних сорбентів, модифікованих ферум(III) хлоридом, отримували методом імпрегнування за вологоємністю: 10 г висушених при 110°C сорбентів П-Кл, П-Бент(Д) та П-Тр(К-П), із середнім розміром зерен $0,75 \text{ мкм}$ поміщали в чашку Петрі, а потім імпрегнували водним розчином солі FeCl_3 при заданих концентраціях. Вологі зразки сушили в термошафі в повітряному середовищі при температурі 110°C до сталої маси. Вміст FeCl_3 в композиціях розраховували на одиницю маси сухого носія.

Таблиця 1

Перелік зразків природних сорбентів різного походження

Table 1

List of samples of natural sorbents of various origins

Зразок	Родовище	Хімічний склад, мас. %			pH
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
Кліноптилоліт П-Кл	Сокирницьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	7,95
Бентоніт П-Бент(Д)	Дашуківське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2-00223941-006:2010	49,6	13,5	7,2	8,97
Трепел П-Тр(К-П)	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2-00374485-004:2005	75,8- 88,4	3,6-10	1,1-7,8	8,15

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні (CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 секунд у кожному пункті.

Газоповітряну суміш (ГПС), що містить SO_2 у концентрації 150 мг/м^3 , отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Початкову ($C_{\text{SO}_2}^{\text{П}}$) та кінцеву ($C_{\text{SO}_2}^{\text{К}}$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою

приладу “Газоаналізатор 667ЭХ08” (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Дослідження динаміки сорбції SO₂ природними та модифікованими сорбентами здійснювали в проточній за газом термостатованій при температурі 20 °С установці, у скляному реакторі з нерухомим шаром зразка масою 10 г при наступних умовах: об’ємна витрата ГПС – 1 л/хв, розмір зерен сорбенту – 0,75 мм, лінійна швидкість потоку ГПС – 4,2 см/с, відносна вологість ГПС – 76 %.

Константу швидкості реакції на час напівперетворення SO₂ ($\tau_{1/2}$) розраховували за формулою для реакції першого порядку щодо SO₂:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \quad (1)$$

Кількість SO₂ (Q_{досл}), що прореагувала, визначали з використанням експериментальної функції $\Delta C_{SO_2} - \tau$. Для оцінки захисних властивостей сорбентів та їх модифікованих форм використовували показник $\tau_{ГДК}$ – час досягнення ГДК (10 мг/м³), який отримав назву часу захисної дії.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено дифрактограми зразків природних кліноптилоліту (рис. 1а), бентоніту (рис. 1б) та трепелу (рис. 1в). Всі природні сорбенти не є істинними мінералами і характеризуються складним фазовим складом. У всіх зразках присутня кристалічна фаза α -кварцу, для якої положення самої інтенсивної смуги практично однакове $2\theta = 26,58^\circ$, $d = 3,351$ Å для П-Кл; $2\theta = 26,67^\circ$, $d = 3,340$ Å для П-Бент(Д). Кожний природний сорбент, залежно від походження, крім основної фази і α -кварцу містить властиві йому домішки інших фаз. Так кліноптилоліт (рис. 1а) містить фазу морденіту, крім того, в області більших кутів відбиття ($2\theta = 57,06^\circ$ і $64,17^\circ$) виявляється дуже низької інтенсивності відбиття фази гематиту (Fe₂O₃). Встановлено, що природний бентоніт, крім основної фази монтморилоніту (Mont), містить домішки кальциту, α -тридиміту і β -кристобаліту, рефлексів яких дуже слабкі. Основна фаза Mont ідентифікована за такими значеннями кутів відбиття і міжплощинних відстаней 2θ і (d , Å): $5,739^\circ$ (15,540) – $19,743^\circ$ (4,493) – $35,830^\circ$ (2,504) – $61,710^\circ$ (1,501).

Опираючись на відомі дані про фазовий склад природного трепелу, аналізуючи дифрактограми, виходимо з того, що природний трепел є поліфазним мінералом, що окрім фази α -SiO₂ містить такі фази: α -тридиміт (α -трид), β -кристобаліт (β -крист), α -кристобаліт (α -крист) і кальцит. Крім основних фаз, ідентифіковані наступні домішкові фази: кліноптилоліт, мікроклін і продукти руйнування глинистих мінералів. Вміст фаз у природному трепелі П-Тр(К-П) змінюється в наступному порядку: β -крист (36 %) > α -трид (29,2 %) > α -кварц (23,4 %) > кліноптилоліт (7,5 %) > кальцит (2,13 %) > мікроклін (1,5 %). Для мікрокліну та α -кварцу у природному зразку Тр(К-П) встановлено найбільший розмір кристалітів – 127 нм та 126 нм, тоді як для β -кристобаліта цей показник є найменшим і становить лише 9 нм.

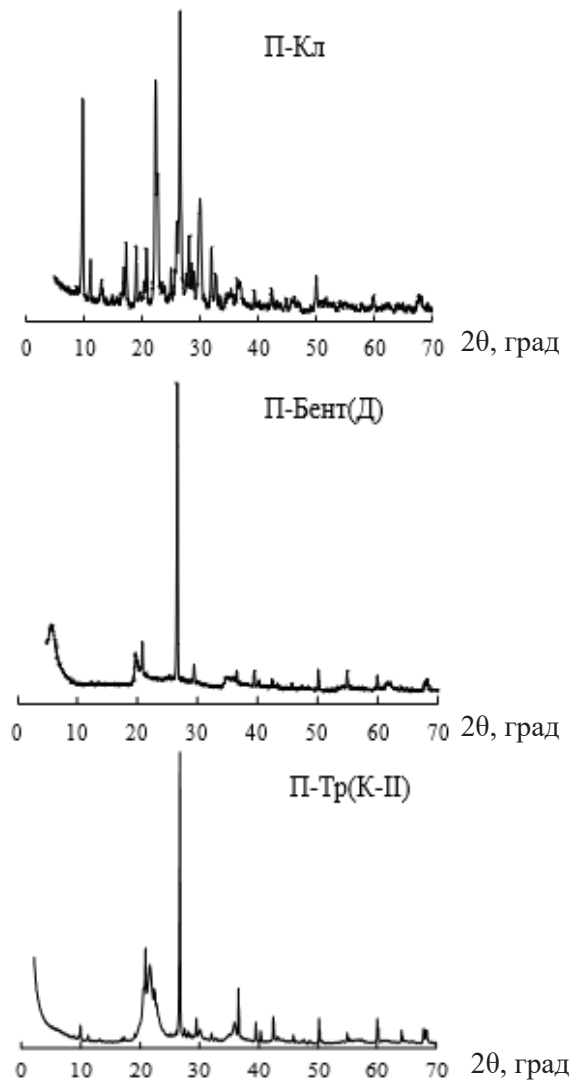


Рис. 1. Дифрактограми природних сорбентів

Fig. 1. Diffraction patterns of natural sorbents

Динамічні криві поглинання SO_2 повітряно-сухими зразками природних сорбентів за умови $C_{\text{SO}_2}^{\text{П}} = 150 \text{ мг/м}^3$ представлені на рис. 2 в координатах $C_{\text{SO}_2}^{\text{К}} - \tau$. Слід звернути увагу на те, що всі криві, крім П-Кл, виходять з початку координат; деякий час (τ_0) $C_{\text{SO}_2}^{\text{К}} = 0$, а потім кінцева концентрація діоксиду сульфуру поступово зростає та досягає вихідної. Як правило, після появи SO_2 на виході з реактору дуже

швидко досягається гранично допустима концентрація ($\Gamma\text{ДК}_{\text{SO}_2} = 10 \text{ мг/м}^3$), тому $\tau_0 \approx \tau_{\text{ГПК}}$ ($\tau_{\text{ГПК}}$ – час захисної дії сорбента). З даних рис. 2 видно, що найгірші адсорбційні характеристики показав кліноптилоліт (П-Кл).

Таблиця 2

Адсорбційні та захисні властивості природних сорбентів

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Table 2

Adsorption and protective properties of natural sorbents

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Сорбент	$\tau_0, \text{хв}$	$\tau_{\text{ГПК}}, \text{хв}$	$Q_{\text{SO}_2}, \text{мг}$	$Q_{\text{досл}} \times 10^4, \text{моль SO}_2$	pH	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$ (по H_2O)
П-Кл	-	-	0,56	0,09	7,95	100
П-Бент(Д)	10	15	7,07	1,11	8,97	202
П-Тр(К-ІІ)	5	10	6,12	0,96	8,15	87

Встановлено, що час захисної дії та поглинальна здатність сорбентів залежать від їх походження (мінералогічний склад сорбенту, родовище). Найбільші значення $\tau_{\text{ГПК}}$ і $Q_{\text{досл}}$ встановлені для П-Бент(Д). В табл. 2 наведені дані про рівноважне значення pH суспензії та питому площу поверхні за водою ($S_{\text{пит}}$) для вихідних зразків. Видно, що ці величини суттєво відрізняються, але кореляції між вказаними параметрами та захисними й адсорбційними характеристиками зразків не спостерігаються. Це свідчить про вплив додаткових чинників на адсорбційну спроможність природних сорбентів (хімічний та фазовий склад, структура, морфологія, розмір кристалітів та інше).

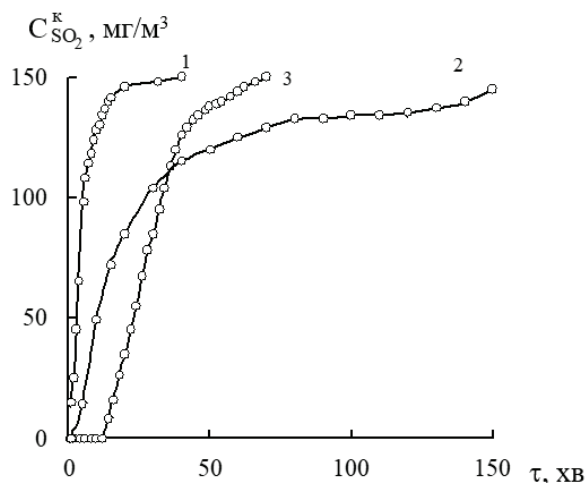


Рис. 2. Динаміка адсорбції діоксиду сульфуру повітряно-сухими зразками природних сорбентів різного мінералогічного складу: 1 – П-Кл; 2 – П-Бент(Д); 3 – П-Тр(К-ІІ)

Fig. 2. Dynamics of sulfur dioxide adsorption by air-dry samples of natural sorbents of different mineralogical composition: 1 – N-CLI; 2 – N-Bent(D); 3 – N-Tr(K-II)

Як приклад, на рис. 3 представлені результати зміни кінцевої концентрації SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$, мг/м^3) у часі (τ , хв) при варіюванні вмісту ферум(III) хлориду від $1,0 \cdot 10^{-8}$ до $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г в складі композиції $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-II)}$. В інших композиціях $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – П-Кл, П-Бент(Д)) концентрацію феруму(III) варіювали в зазначених межах. На кінетичних кривих можна виділити ділянки які відповідають повному поглинанню SO_2 і ділянки, на яких кінцева концентрація SO_2 збільшується та досягає початкову $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} = C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$. В жодному разі стаціонарне окиснення діоксиду сульфуру не спостерігається.

Кількісними характеристиками процесу



в присутності композицій $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ є τ_0 , хв – час досягнення проскоку SO_2 ; $\tau_{\text{ГДК}}$, хв – час захисної дії, впродовж якого кінцева концентрація SO_2 досягає гранично-допустиму для робочої зони ($\text{ГДК}_{\text{SO}_2} = 10 \text{ мг/м}^3$); $Q_{\text{досл.}}$ – кількість моль SO_2 , яка поглиналась в реакції; n – стехіометричний коефіцієнт, який у разі композиції $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ визначається з урахуванням реакції (2)

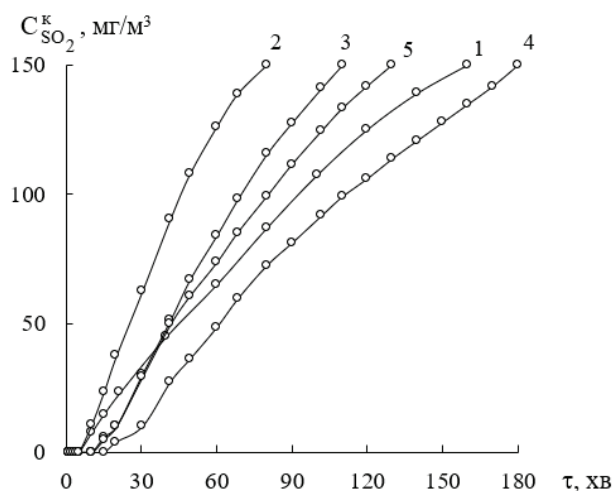


Рис. 3. Зміна $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ з часом у ході пропускання газоповітряної суміші через шар композиції $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-II)}$ при різному вмісті феруму(III): $C_{\text{FeCl}_3} \cdot 10^6$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1,0; 5 – 10,0. $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. Change in $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ with time during the passage of a gas-air mixture through a layer of the composition $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-II)}$ at different iron(III) contents: $C_{\text{FeCl}_3} \cdot 10^6$, mol/g: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1,0; 5 – 10,0. $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Порівняльні характеристики активності композицій $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-II)) наведені табл. 3. Видно, що зі збільшенням концентрації ферум(III) хлориду захисні (τ_0 і $\tau_{\text{ГПК}}$), сорбційні (q , $Q_{\text{експ}}$) і кінетичні ($\tau_{1/2}$) параметри процесу проходять через максимум при $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \times 10^{-6}$ моль/г. Константа першого порядку ($k_{1/2}$) розрахована за часом напівперетворення ($\tau_{1/2}$) SO_2 для всіх зразків в результаті варіювання концентрації феруму(III) не є постійною. Стехіометричний параметр реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем (n), розрахований на підставі стехіометрії реакції (2), набагато більше одиниці, що може свідчити про каталіз реакції сполукою феруму(III).

Таблиця 3

Вплив C_{FeCl_3} на захисні, стехіометричні, сорбційні та кінетичні параметри поглинання SO_2 композицією $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-II))

$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $m_k = 10 \text{ г}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Table 3

The influence of C_{FeCl_3} on the protective, stoichiometric, sorption and kinetic parameters of SO_2 absorption by the composition $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – N-CLI, N-Bent(D), N-Tr(K-II))

$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3$; $U = 4,2 \text{ cm/s}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

C _{FeCl₃} ·10 ⁶ , моль/г	τ ₀ , хв	τ _{ГПК} , хв	q,мг SO ₂	Q _{досл} ·10 ⁴	Q _{теор} ·10 ⁶	n	τ _{1/2} , с	k _{1/2} ·10 ³ , с ⁻¹
				моль SO ₂				
FeCl ₃ /П-Кл								
0	-	-	0,56	0,09	-	-	300	2,30
0,60	5	9	2,57	0,40	0,30	133	1260	0,55
1,00	10	15	2,84	0,44	0,50	88	1260	0,55
5,80	4	5	1,25	0,20	2,90	7	900	0,76
11,60	3	5	1,71	0,27	5,80	5	660	1,05
FeCl ₃ /П-Бент(Д)								
0	10	15	7,07	1,11	-	-	1920	0,36
0,30	15	25	10,02	1,57	0,15	1047	3600	1,92
1,00	25	30	10,3	1,57	0,50	314	3900	1,77
8,70	15	20	10,11	1,58	4,35	36	2700	2,56
17,50	10	20	7,88	1,23	8,75	14	3600	1,92
FeCl ₃ /П-Тр(К-II)								
0	5	10	6,12	0,96	-	-	3900	1,77
0,01	5	10	4,18	0,65	0,005	13000	2100	3,29
0,10	10	20	6,99	1,09	0,050	2180	3300	2,09
1,00	15	40	11,87	1,86	0,500	372	4800	1,44
10,00	10	20	8,05	1,26	5,000	25	3600	1,92

На рис. 4 представлені порівняльні результати кінетики поглинання SO_2 для вихідних носіїв ($\bar{S}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-II)) та композицій на їх основі $\text{FeCl}_3/\bar{S}$. Кінетичні криві (1', 2', 3') хемосорбційно-каталітичних композицій на основі ферум(III) хлориду характеризуються ділянками, на яких відбувається повне поглинання SO_2 , після чого $C_{\text{SO}_2}^{\text{K}}$ повільно зростає до початкової концентрації.

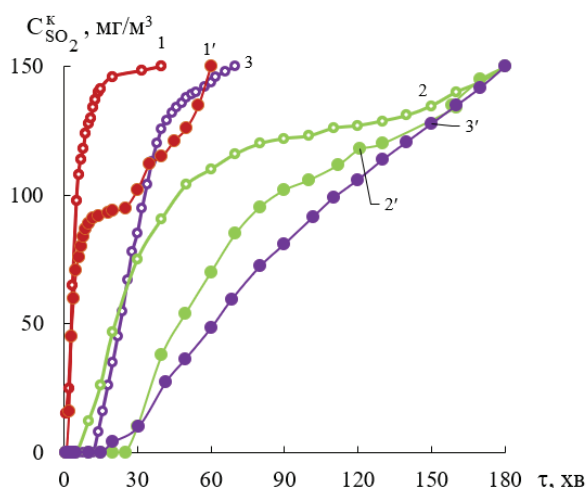


Рис. 4. Зміна $C_{\text{SO}_2}^{\text{K}}$ в часі у ході пропущення газоповітряної суміші через шар природних носіїв різного походження та композицій на їх основі:

1 – П-Кл; 1' – $\text{FeCl}_3/\text{П-Кл}$; 2 – П-Бент(Д);
2' – $\text{FeCl}_3/\text{П-Бент(Д)}$; 3 – П-Тр(К-II); 3' – $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-II)}$
 $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C

Fig. 4. Change in $C_{\text{SO}_2}^{\text{K}}$ change over time during the passage of a gas-air mixture through a layer of natural carriers of various origins and compositions based on them:

1 – N-CLI; 1' – $\text{FeCl}_3/\text{N-CLI}$;
2 – N-Bent(D); 2' – $\text{FeCl}_3/\text{N-Bent(D)}$; 3 – N-Tr(K-II); 3' – $\text{FeCl}_3/\text{N-Tr(K-II)}$
 $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/g; $C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s; $t = 20$ °C

З урахуванням результатів, узагальнених у табл. 4, можна зробити наступні висновки. Видно, що для всіх композицій $\text{FeCl}_3/\bar{S}$ ($\bar{S}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-II)) кількість SO_2 , що прореагувала, значно перевищує $Q_{\text{теор}}$; стехіометричний коефіцієнт $n \gg 1$, що свідчить про хемосорбційно-каталітичний процес. Активність композицій $\text{FeCl}_3/\bar{S}$ залежить від природи носія; параметри $\tau_{\text{ГДК}}$ і $Q_{\text{досл}}$ змінюються в наступній послідовності П-Кл < П-Бент(Д) < П-Тр(К-II).

Таблиця 4

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності природних кліноптілоліту, бентоніту, трепелу та композицій на їх основі

$$C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г; } C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; t = 20^\circ \text{C}$$

Table 4

Kinetic and stoichiometric parameters of the oxidation reaction of sulfur dioxide with oxygen in the presence of natural clinoptilolite, bentonite, trepelle and compositions based on them

$$C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g; } C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; U = 4,2 \text{ cm/s; } t = 20^\circ \text{C}$$

Зразки	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГДК}}$, хв	$\tau_{1/2}$, с	$Q_{\text{доел}} \cdot 10^4$, моль SO_2	$Q_{\text{теор}} \cdot 10^6$, моль SO_2	n
П-Кл	-	-	300	0,09	-	-
FeCl_3 /П-Кл	10	15	1260	0,44	0,5	88
П-Бент(Д)	10	15	2100	1,11	-	-
FeCl_3 /П-Бент(Д)	25	30	3900	1,57	0,5	314
П-Тр(К-II)	5	10	3900	0,96	-	-
FeCl_3 /П-Тр(К-II)	15	40	4800	1,86	0,5	372

Отже, встановлено, що активність закріплених на носіях різного походження композицій на основі солей ферум(III) хлориду у процесі поглинання діоксиду сульфуру визначається концентрацією іона металу та природою носія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbets for flue gas clean up // Fuel Process. Technol. – 2010. – Vol. 91, N 10. – P. 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
- Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 152, N 2-3. – P. 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
- Kubas G.J. Diagnostic features of transition-metal-sulfur dioxide coordination geometries // Inorg. Chem. – 1979. – Vol. 18, N 1. – P. 182–188.
- Hua D., Honghong Y., Xiaolong T., Haiyan L., Xuan Z. Interactive Effect for Simultaneous Removal of SO_2 , NO , and CO_2 in Flue Gas on Ion // Exch. Zeolites. – 2013. – Vol. 52, N 20. – P. 6778–6784
- Gupta A., Gaur V., & Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites. // Chem. Eng. Process.: Process Intensif. – 2004. – Vol. 43, N1. – P. 9-22. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00213-1)
- Hanif M.A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2020. – Vol. 27. – P. 27515-27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
- Anurov S.A. Physico-chemical aspects of sulfur dioxide adsorption by carbon adsorbents // Adv. Chem. – 1996. – Vol. 65, N 8. – P. 718–732.
- Boutillara Y., Tombeur J.L., De Weireld G., Lodewyckx P. In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl_2 and its application to SO_2 and H_2S capture by activated carbons // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol. 372. – P. 631-637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.183>
- Mathieu Y., Tzanis L., Soular M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review // Fuel Process. Technol. – 2013. – Vol. 144. – P. 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
- Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8, N 2. – P. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
- Jia Z., Liu Z., Zhao Y. Kinetics of SO_2 Removal from Flue Gas on $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Sorbent-Catalyst // Chem. Eng. Technol. – 2007. – Vol. 30, N 9. – P. 1221-1227. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700139>

12. Cheng W.P., Zhao J.Z., Yang J.G. Mg Al Fe Cu mixed oxides for SO₂ removal capacity: Influence of the copper and aluminum incorporating method // Catal. Commun. – 2012. – Vol. 23. – P.1-4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.038>
13. Macías-Pérez M.C., Lillo-Ródenas M.A., Bueno-López A., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano A. SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support // Fuel. – 2008. – Vol. 87, N 12. – P. 2544-2550. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.022>
14. Hui-Hsin T., Ming-Yen W. Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts // Carbon. – 2004. – Vol. 42, N 11. – P. 2269-2278. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.004>
15. Brimblecombe P., Spedding D.J. The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide – I: Oxidation in dilute solutions containing iron(III) // Atmos. Environ. – 1974. – Vol. 8, N 9. – P. 937-945. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90083-3)
16. Dasgupta P.K., Mitchell P.A., West P.W. Study of transition metal ion-S(IV) systems // Atmos. Environ. – 1979. – Vol. 13, N 12. – P. 775-782. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90336-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90336-6)
17. Barron C.H., O'Hern H.A. Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method // Chem. Eng. Sci. – 1966. – Vol. 21, N 5. – P. 397-404. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85050-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85050-9)
18. Cheng R.T., Corn M., Frohlinger J.O. Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO₂ in air at PPM concentrations // Atmos. Environ. – 1971. – Vol. 5, N 12. – P. 987-1008. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(71\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(71)90001-1)
19. Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions // Atmos. Environ. – 1991. – Vol. 25A, N 8. – P. 1591-1597. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90017-2)
20. Anast J.M., Margerum D.W. Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglycine reactions with sulfite // Inorg. Chem. – 1981. – Vol. 20, N 7. – P. 2319-2326. <https://doi.org/10.1002/chin.198140301>
21. Sato T., Gotto T., Okabe T. and Lawson F. The oxidation of iron(II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures // Bull. chem. Soc. Jpn. – 1984. – Vol. 57, N 8. – P. 2082-2086. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2082>
22. McElroy W.J., Waygood S. J. Kinetics of the reactions of the SO₄⁻ radical with SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, H₂O and Fe²⁺ // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1990. – Vol. 86, N 14. – P. 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>
23. Bal Reddy K., Eldik R. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution // Atmos. Environ. – 1992. – Vol. 26A, N 4. – P. 661- 665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-m](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-m)
24. Brandt C., Fabiján I., Eldik R. Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism // Inorg. Chem. – 1994. – Vol. 33, N 4. – P. 687-701. <https://doi.org/10.1021/ic00082a012>
25. Matteson M. J., Stober W., Luther H. Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide by aerosols by manganese sulfate // I & E.C. Fund. – 1969. – Vol. 8, N 4. – P. 677-687. <https://doi.org/10.1021/i160032a013>
26. Cains P.W., Carabine M.D. Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1977. – Vol. 74. – P. 2689-2702. <https://doi.org/10.1039/ft19787402689>
27. Crump J.G., Flagan R.C., Seinfeld J.H. An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols // Atmos. Environ. – 1983. – Vol. 17, N 7. – P. 1277-1289. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90402-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90402-x)
28. Ibusuki T., Barness H.M. Manganese(II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations // Atmos. Environ. – 1984. – Vol. 18, N 1. – P. 145-151. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90237-3)
29. Siskos P.A., Peterson N.C., Huie R.E. Kinetics of the manganese(III)-sulfur(IV) reaction in aqueous perchloric acid solutions // Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 23, N 8. – P. 1134-1137. <https://doi.org/10.1021/ic00176a024>
30. Berglund J., Elding L.I. Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase // Atmos. Environ. – 1995. – Vol. 29, N 12. – P. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
31. Coichev N., Eldik R. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of cobalt(II) in aqueous azide medium // Inorg. Chem. – 1991. – Vol. 30, N 10. – P. 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/ic00010a028>
32. Ermakov A.N., Purmal A.P. Catalytic mechanism of “non-catalytic” auto-oxidation of sulfite. // Kinet. and catal. – 2001. – Vol. 42, N 4. – P. 531-542.
33. Ermakov A.N., Purmal A.P. Catalysis of HSO₃⁻/HSO₃²⁻, oxidation by manganese ions. Kinet. and catal. – 2002. – Vol. 43, N 2. – P. 273-284.
34. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. On the catalysis of SO₂ oxidation in the atmosphere by iron ions. // Kinet. and catal. – 2003. – Vol. 44, N 4. – P. 524-537.
35. Dorfman Ya.A. Liquid phase catalysis. Alma-Ata: Science of the KazSSR, 1981. 364 p.

36. Ivanova E., Kuomanova B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 167, N 1-3 – P. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
37. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhys-PolA.133.1074>
38. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions // Solid State Phenom. – 2015. – Vol. 230, P. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
39. Hong A.P., Bahnmann D.W., Hoffmann M.R. Cobalt(II) Tetrasulfophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2. Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, N 24. – P. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
40. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen. // Chem. J. Moldova. 2021. Vol. 16, N 2. P. 91-101. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>

Стаття надійшла до редакції 30.05.2025

T. O. Kiose, T. L. Rakytska, L. A. Raskola

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

CHEMISORPTION-CATALYTIC PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON IRON(III) CHLORIDE AND NATURAL SORBENTS OF UKRAINE IN THE REACTION OF SULFUR DIOXIDE WITH ATMOSPHERIC OXYGEN

Sulfur dioxide is one of the most common toxic atmospheric pollutants that enters the air as a result of both natural and anthropogenic processes. Common technologies for its removal are based on adsorption processes using natural, synthetic zeolites, activated carbon, carbon materials, as well as chemisorption with the participation of metal oxides. Accumulated literature data indicate the ability of 3d-metal compounds to catalyze the oxidation of SO₂ both in solution and in a droplet. However, dissolved metal complex catalysts for the oxidation of SO₂ have limited application in air purification practice. The use of metal complex compounds fixed on solid supports is considered a promising direction, however, their activity in interaction with SO₂ has not been studied sufficiently. The aim of our work is to evaluate the protective and sorption properties of chemisorption-catalytic compositions based on iron(III) chloride, fixed on carriers of various origins in the process of air purification from sulfur dioxide at its concentration in the air of 15 MPC (150 mg/m³). In the work, samples of natural minerals of various origins were used as a sorbent for sulfur dioxide and a carrier for compositions based on iron(III) chloride - zeolites, layered aluminosilicates and dispersed silicas. It was established that the natural sorbents used in the work are not real minerals and are characterized by a complex phase composition. In natural clinoptilolite, in addition to the dominant phase of clinoptilolite (> 70%), impurity phases are contained α-quartz, mordenite, hematite; in natural bentonite, along with the main phase of montmorillonite, contains calcite, α-quartz, and amorphous SiO₂ in varying amounts; while tripoli is a crystalline mineral containing four main phases – α-SiO₂, α-tridymite, β-cristobalite and α-cristobalite. It was found that the effectiveness of chemisorption-catalytic compositions based on iron(III) chloride in the process of absorbing sulfur dioxide depends on the concentration of FeCl₃ and the nature of the carrier.

Keywords: natural sorbents, chemisorption-catalytic compositions, protective action time, oxidation, sulfur dioxide.

REFERENCES

1. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. *Recent developments in novel sorbets for flue gas clean up*. Fuel Process. Technol., 2010, vol. 91, no 10, pp. 1175-1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
2. Allen S. J., Ivanova E., Koumanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification*. Chem. Eng. J., 2009, vol. 152, no 2-3, pp. 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
3. Kubas G.J. *Diagnostic features of transition-metal-sulfur dioxide coordination geometries*. Inorg. Chem., 1979, vol. 18, no 1, pp. 182-188.
4. Hua D., Honghong Y., Xiaolong T., Haiyan L., Xuan Z. *Interactive Effect for Simultaneous Removal of SO₂, NO, and CO₂ in Flue Gas on Ion. Exch Zeolites*, 2013, vol. 52, no 20, pp. 6778-6784
5. Gupta A., Gaur V., Verma N. *Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites*. Chem. Eng. Process.: Process Intensif., 2004, vol. 43, no 1, pp. 9-22. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00213-1)
6. Hanif M.A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. *Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2020, vol. 27, pp. 27515-27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
7. Anurov S.A. *Physico-chemical aspects of sulfur dioxide adsorption by carbon adsorbents*. Adv. Chem., 1996, vol. 65, no 8, pp. 718-732. (in Russian)
8. Boutillara Y., Tombeur J. L., De Weireld G., Lodewyckx P. *In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl₂ and its application to SO₂ and H₂S capture by activated carbons*. Chem. Eng. J., 2019, vol. 372, pp. 631-637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.183>
9. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of SO_x by oxide materials: A review*. Fuel Process. Technol., 2013, vol. 144, pp. 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
10. Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. *Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, vol. 8, no 2, pp. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
11. Jia Z., Liu Z., Zhao Y. *Kinetics of SO₂ Removal from Flue Gas on CuO/Al₂O₃ Sorbent-Catalyst*. Chem. Eng. Technol., 2007, vol. 30, no 9, pp. 1221-1227. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700139>
12. Cheng W.P., Zhao J.Z., Yang J.G. *Mg Al Fe Cu mixed oxides for SO₂ removal capacity: Influence of the copper and aluminum incorporating method*. Catal. Commun., 2012, vol. 23, pp.1-4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.038>
13. Macías-Pérez M.C., Lillo-Ródenas M.A., Bueno-López A., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano. A. *SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support*. Fuel, 2008, vol. 87, no 12, pp. 2544-2550. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.022>
14. Hui-Hsin T., Ming-Yen W. *Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts*. Carbon, 2004, vol. 42, no 11, pp. 2269-2278. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.004>
15. Brimblecombe P., Spedding D.J. *The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide – I: Oxidation in dilute solutions containing iron(III)*. Atmos. Environ., 1974, vol. 8, no 9, pp. 937-945. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90083-3)
16. Dasgupta P.K., Mitchell P.A., West P.W. *Study of transition metal ion-s(IV) systems*. Atmos. Environ., 1979, vol. 13, no 12, pp. 775-782. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90336-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90336-6)
17. Barron C.H., O'Hern H.A. *Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method*. Chem. Eng. Sci., 1966, vol. 21, no 5, pp. 397-404. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85050-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85050-9)
18. Cheng R.T., Corn M., Frohlinger J.O. *Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO₂ in air at PPM concentrations*. Atmos. Environ., 1971, vol. 5, no 12, pp. 987-1008. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(71\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(71)90001-1)
19. Grčić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. *Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions*. Atmos. Environ., 1991, vol. 25A, no 8, pp. 1591-1597. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90017-2)
20. Anast J.M., Margerum D.W. *Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglycine reactions with sulfite*. Inorg. Chem., 1981, vol. 20, no 7, pp. 2319-2326. <https://doi.org/10.1002/chin.198140301>
21. Sato T., Gotto T., Okabe T., Lawson F. *The oxidation of iron(II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures*. Bull. chem. Soc. Jpn., 1984, vol. 57, no 8, pp. 2082-2086. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2082>
22. McElroy W.J., Waygood S.J. *Kinetics of the reactions of the SO₄⁻ radical with SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, H₂O and Fe²⁺*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, vol. 86, no 14, pp. 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>

23. Bal Reddy K., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution*. Atmos. Environ., 1992, vol. 26A, no 4, pp. 661- 665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-m](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-m)
24. Brandt C., Fabifin I., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism*. Inorg. Chem., 1994, vol. 33, no 4, pp. 687-701. <https://doi.org/10.1021/ic00082a012>
25. Matteson M.J., Stober W., Luther H. *Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide by aerosols by manganese sulfate*. I E.C. Fund., 1969, vol. 8, no 4, pp. 677-687. <https://doi.org/10.1021/i160032a013>
26. Cains P.W., Carabine M.D. *Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, vol. 74, pp. 2689-2702. <https://doi.org/10.1039/f19787402689>
27. Crump J.G., Flagan R.C., Seiufeld J.H. *An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols*. Atmos. Environ., 1983, vol. 17, no 7, pp. 1277-1289. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90402-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90402-x)
28. Ibusuki T., Barness H.M. *Manganese(II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations*. Atmos. Environ., 1984, vol. 18, no 1, pp. 145-151. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90237-3)
29. Siskos P.A., Peterson N.C., Huie R.E. *Kinetics of the manganese(III)-sulfur(IV) reaction in aqueous perchloric acid solutions*. Inorg. Chem., 1984, vol. 23, no 8, pp. 1134-1137. <https://doi.org/10.1021/ic00176a024>
30. Berglund J., Elding L.I. *Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase*. Atmos. Environ., 1995, vol. 29, no 12, pp. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
31. Coichev N., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of cobalt(II) in aqueous azide medium*. Inorg. Chem., 1991, vol. 30, no 10. –P. 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/ic00010a028>
32. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Catalytic mechanism of “non-catalytic” auto-oxidation of sulfite*. Kinet. and catal., 2001, vol. 42, no 4, pp. 531-542. (in Russian)
33. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Catalysis of $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$ oxidation by manganese ions*. Kinet. and catal., 2002, vol. 43, no 2, pp. 273-284. (in Russian)
34. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. *On the catalysis of SO_2 oxidation in the atmosphere by iron ions*. Kinet. and catal., 2003, vol. 44, no 4, pp. 524-537. (in Russian)
35. Dorfman Ya.A. *Liquid phase catalysis*. Alma-Ata: Science of the KazSSR, 1981. 364 p. (in Russian)
36. Ivanova E., Kuomanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no 1-3, pp. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
37. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Pol. A., 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPoLA.133.1074>
38. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. *Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions*. Solid State Phenom., 2015, vol. 230, P. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
39. Hong A.P., Bahnmann D.W., Hoffmann M.R. *Cobalt(II) Tetrasulfophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2. Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide*. J. Phys. Chem., 1987, vol. 91, no 24, pp. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
40. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. *Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2021, vol. 16, no 2, pp. 91-101. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>

Стаття надійшла до редакції 30.05.2025

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 РУКОПISУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

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

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

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

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

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



а



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами. 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 platinumized 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 нафталинсульфоокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

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

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

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

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

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

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

6.1 Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, містити 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 на одного. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

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

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

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

Верстка В. Г. Вітвицька

Підписано до друку 27.06.2025 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 15,8. Наклад 50 пр. Зам. № 3045.

Видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: +38 (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua

Виготовлювач:

Друкарня «Апрель» ФОП Бондаренко М.О.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4684 від 13.02.2014 р.
вул. В. Арнаутська, 60, м. Одеса, 65045, Україна
Тел.: +38 (048) 703 11 86
E-mail: info@aprel.od.ua

Надруковано з готового оригінал-макета