

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

**Odesa National University Herald**

•

**Вестник Одесского  
национального университета**

•

# ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

*Серія: Хімія*

Науковий журнал  
Виходить 4 рази на рік  
Серія заснована у липні 2000 р.

**Том 20, випуск 3(55) 2015**

Одеса  
ОНУ  
2015

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І. М. Коваль (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В. О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андрієвський, Ю. Ф. Ваксман, В. В. Глебов, Л. М. Голубенко, Л. М. Дунаєва, В. В. Заморов, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, О. В. Сминтина, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; В. С. Кузьмін, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, доцент; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук, доцент (*відповідальний секретар*)

Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації  
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного  
університету імені І. І. Мечникова.  
Протокол № 2 від 27 жовтня 2015 р.

**Відповідно до постанови Президії ВАК України № 1-05/3 від 08.07.2009 р.  
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»  
входить до Переліку наукових фахових видань України**

## ЗМІСТ

**В. Ф. Зінченко**

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ, РОЗЧИННОСТІ Й ЗДАТНОСТІ ДО  
ВЗАЄМОДІЇ ГАЛОГЕНІДІВ ТИПУ  $\text{MX}$  І  $\text{M}'\text{X}_2$  ( $\text{M} - \text{Li} \div \text{Cs}$ ,  $\text{M}' - \text{Be} \div \text{Ba}$ ,  $\text{X} - \text{Cl} \div \text{I}$ ) ..... 6

**О. С. Погребняк**

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТІВ  $\text{N,N}$ -ДІЕТИЛАНІЛІНОМ ..... 15

**Д. Д. Поліщук**

КІНЕТИКА РЕАГУВАННЯ В РЕЖИМІ САМОПОШИРЮЮЧОГОСЬ  
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ У ЧАС ДО СПАЛАХУВАННЯ ..... 25

**О. Е. Марцинко**

(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-ТЕТРАГІДРОКСИГЕКСАНДІОВА (ГАЛАКТАРОВА) КИСЛОТА:  
ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ, ІЗОМЕРІЯ, КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ..... 34

**А. В. Єгорова, І. І. Леоненко, Д. І. Александрова, Ю. В. Скрипинець,  
В. П. Антонович**

БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНЕ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ЗБУДЖЕННЯ  
ВІД КОМПЛЕКСУ  $\text{Sm(III)}$  НА ЦІАНІНОВИЙ БАРВНИК  $\text{Cy5}$  ..... 47

**Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіусе, Х. О. Голубчик, А. А. Еннан, Н. М. Абрамова**

КАТАЛІЗАТОРИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ  
ВУГЛЕЦЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ УКРАЇНИ, ПРИЗНАЧЕНІ  
ДЛЯ ЗАСОБІВ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ ОРГАНІВ ДИХАННЯ ..... 56

**Р. Є. Хома, Л. Т. Осадчий, Р. М. Длубовський**

АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА ТА ЇЇ  $\text{N}$ -ПОХІДНІ – КОМПОНЕНТИ БУФЕРНИХ  
РОЗЧИНІВ  $\text{H. ГУДА}$  ..... 66

**М. В. Шестакова, О. М. Чеботарьов**

СКЛАД ТА БУДОВА КОМПЛЕКСНИХ ТЕТРАФТОРОБОРАТІВ  $\text{Zn(II)}$   
З ІЗОМЕРНИМИ ФЕНІЛЕНДІАМІНАМИ ..... 76

**Г. М. Старух, О. І. Оранська, С. І. Левицька**

РЕКОНСТРУКЦІЯ ПРОКАЛЕНИХ  $\text{Zn-Al}$  ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ  
ГІДРОКСИДІВ ПІД ЧАС АДСОРБЦІЇ ТЕТРАЦИКЛІНУ ..... 82

## ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ

**В. В. Ведута, Є. А. Краснова**

ЖИТТЯ ТА НАУКОВА ДІЯЛЬНІСТЬ ПРОФЕСОРА ОЛЕКСАНДРА АНДРІЙОВИЧА  
ВЕРИГО ..... 94

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ ..... 104

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>В. Ф. Зинченко</b><br>ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ, РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ГАЛОГЕНИДОВ ТИПА $MX$ И $M'X_2$<br>( $M - Li \div Cs$ , $M' - Be \div Ba$ , $X - Cl \div I$ ) .....                                                                     | 6   |
| <b>О. С. Погребняк</b><br>СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ<br>$N,N$ -ДИЭТИЛАНИЛИНОМ .....                                                                                                                                                                              | 15  |
| <b>Д. Д. Полищук</b><br>КИНЕТИКА РЕАГИРОВАНИЯ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ<br>ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ПРЕДВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЙ<br>ПЕРИОД .....                                                                                                                            | 25  |
| <b>Е. Э. Марцинко</b><br>(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-ТЕТРАГИДРОКСИГЕКСАНДИОВАЯ (ГАЛАКТАРОВАЯ)<br>КИСЛОТА: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ИЗОМЕРИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ<br>СВОЙСТВА .....                                                                                                         | 34  |
| <b>А. В. Егорова, И. И. Леоненко, Д. И. Александрова, Ю. В. Скрипинец,<br/>В. П. Антонович</b><br>БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ<br>ОТ КОМПЛЕКСА $Sm(III)$ НА ЦИАНИНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ $Cy5$ .....                                                         | 47  |
| <b>Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. А. Эннан, К. О. Голубчик, Н. Н. Абрамова</b><br>КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА<br>УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ УКРАИНЫ,<br>ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ<br>ДЫХАНИЯ ..... | 56  |
| <b>Р. Е. Хома, Л. Т. Осадчий, Р. М. Длубовский</b><br>АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА И ЕЕ $N$ -ПРОИЗВОДНЫЕ – КОМПОНЕНТЫ<br>БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ .....                                                                                                                                      | 66  |
| <b>М.В. Шестакова, А. Н. Чеботарев</b><br>СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ $Zn(II)$<br>С ИЗОМЕРНЫМИ ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ .....                                                                                                                                         | 76  |
| <b>Г. Н. Старух, Е. И. Оранская, С. И. Левицкая</b><br>РЕКОНСТРУКЦИЯ ПРОКАЛЕННЫХ $Zn-Al$ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ<br>ГИДРОКСИДОВ ВО ВРЕМЯ АДСОРБЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА .....                                                                                                                    | 82  |
| <b>ДАТЫ. СОБЫТИЯ. ФАКТЫ</b>                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
| <b>В. В. Ведута, Е. А. Краснова</b><br>ЖИЗНЬ И НАУЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПРОФЕССОРА<br>АЛЕКСАНДРА АНДРЕЕВИЧА ВЕРИГО .....                                                                                                                                                              | 94  |
| ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ .....                                                                                                                                                                                                                                                      | 104 |

## CONTENT

### V. F. Zinchenko

|                                                                                                                                                                          |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| INTERRELATION OF ACIDITY-BASICITY, SOLUBILITY AND ABILITY TO<br>INTERACTION OF HALIDES OF MX AND M'X <sub>2</sub> (M - Li ÷ Cs, M' - Be ÷ Ba,<br>X - Cl ÷ I) TYPES ..... | 6 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

### O. S. Pogrebnyak

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NITRITES WITH<br>N,N-DIETHYLANILINE..... | 15 |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|

### D. D. Polishchuk

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| REACTION KINETICS SELF-PROPOGATION REGIME DURING PRE-IGNITION<br>PERIOD ..... | 25 |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|

### E. E. Martsinko

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| (2S, 3R, 4S, 5R) -2,3,4,5-TETRAHYDROXYHEXANEDIOIC (GALACTARIC) ACID:<br>STRUCTURAL FEATURES, ISOMERS, COMPLEXING PROPERTIES..... | 34 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### A. V. Yegorova, I. I. Leonenko, D. I. Aleksandrova, Yu. V. Skrypynets, V. P. Antonovich

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| NON-RADIATIVE ENERGY TRANSFER FROM Sm(III) COMPLEX<br>ON CYANINE DYE Cy5 ..... | 47 |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|

### T. L. Rakyts'ka, T. O. Kiose, A. A. Ennan, K. O. Golubchik, N. M. Abramova

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CATALYSTS BASED ON UKRAINIAN NATURAL SORBENTS FOR<br>LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION MEANT FOR<br>INDIVIDUAL RESPIRATORY PROTECTIVE DEVICES..... | 56 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### R. E. Khoma, L. T. Osadchiy, R. M. Dlubovskiy

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| AMINOMETHANESULPHONIC ACIDS AND ITS N-DERIVATIVES<br>ARE COMPONENTS OF N. GOODS BUFFERS ..... | 66 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### M. V. Shestakova, A. N. Chebotaryov

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| STOICHIOMETRY AND STRUCTURE OF TETRAFLUOROBORATE COMPLEXES<br>OF Zn(II) WITH ISOMERIC PHENYLENDIAMINES..... | 76 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### G. M. Starukh, O. I. Oranska, S. I. Levytska

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RECONSTRUCTION OF CALCINED Zn-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES<br>DURING TETRACYCLINE ADSORPTION ..... | 82 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## DATES. EVENTS. FACTS

### V. V. Veduta, E. A. Krasnova

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| LIFE AND SCIENTIFIC ACTIVITY OF PROFESSOR ALEXANDER A. VERIGO..... | 94 |
|--------------------------------------------------------------------|----|

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| INFORMATION FOR AUTHORS ..... | 104 |
|-------------------------------|-----|

УДК 544.35 546.16:546.31/546.40

**В. Ф. Зинченко**

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
отдел химии функциональных неорганических материалов,  
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

**ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ,  
РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ К  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ГАЛОГЕНИДОВ ТИПА  $\text{MX}$  И  $\text{M}'\text{X}_2$   
( $\text{M} - \text{Li} \div \text{Cs}$ ,  $\text{M}' - \text{Be} \div \text{Ba}$ ,  $\text{X} - \text{Cl} \div \text{I}$ )**

Предложен размерно-зарядовый фактор основности для оценки кислотно-основных свойств галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и Be. Установлена определяющая роль указанного фактора, соли в ее растворимости в воде, а также взаимосвязь с энтальпией гидратации. Показано, что минимальная растворимость галогенидов щелочных металлов ( $\text{KCl}$  для хлоридов,  $\text{RbBr}$  для галогенидов рубидия и  $\text{CsI}$  для галогенидов щелочных металлов вообще) достигается при значении фактора основности 0,83, т.е. несколько меньшем 1. Установлена взаимосвязь между вероятностью образования сложных галогенидов металлов и разностью основностей простых соединений.

**Ключевые слова:** галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, фактор основности, растворимость, гидратация, сложные галогениды.

**Введение**

Проблема растворимости веществ в различных растворителях, особенно, в воде, занимает одно из центральных мест в химии на протяжении длительного времени. Особое место среди веществ занимают галогениды металлов, в частности, щелочных и щелочноземельных. Они широко используются в промышленности и повседневной практике, в качестве оптических материалов [1], сред для выращивания моно- и нанокристаллов [2], получения веществ путем электролиза водных растворов, электроэкстракции активных металлов из солевых расплавов и т.д. В этом плане весьма важными являются вопросы, касающиеся их гигроскопичности, растворимости и гидролитической стабильности, поскольку они определяют возможность (либо невозможность) практического использования галогенидов металлов для решения тех или иных задач. Величина растворимости, в свою очередь, связана со способностью соли к гидратации, а также с такими энергетическими и термическими параметрами, как температура и энтальпия плавления и кипения, являющиеся производными от энергии кристаллической решетки.

Общеизвестно, что процесс растворения соли в воде заключается в разрушении кристаллической решетки растворяемого твердого вещества, гидратации составляющих его ионов и последующем распределении гидратированных частиц в объеме раствора. Общий энергетический баланс, а следовательно и растворимость соли определяется, в основном, соотношением энергий (энтальпий) кристаллической решетки и процесса гидратации.

До настоящего времени не было принято рассматривать процессы растворения галогенидов активных металлов в сочетании с вопросами кислотности-основности. То же касается и рассмотрения взаимосвязи между взаимодействием

ем галогенидов металлов (в том числе, в водных растворах), с одной стороны, и их кислотно-основными свойствами – с другой. Нами ранее [3] предпринята попытка установить подобные взаимосвязи на примере фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. В настоящей работе аналогичные корреляции предполагается установить для остальных галогенидов металлов – хлоридов, бромидов и иодидов, заметно отличающихся по свойствам (особенно, растворимости) от фторидов, обладающих очень незначительной поляризуемостью аниона ( $F^-$ ).

### Концепция кислотности-основности и растворимость солей

Согласно выдвинутой нами ранее [4] концепции электростатической кислотности -основности соединений с преимущественно ионным типом химической связи (галогениды, гидроксиды, нитраты, сульфаты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов), соединение с примерным паритетом кислотных и основных свойств должно обладать наименьшей гигроскопичностью и растворимостью в воде. Это, очевидно, обусловлено наиболее высоким (в ряду аналогичных веществ) значением энергии кристаллической решетки и наиболее низким значением энтальпии гидратации. Такое сочетание энергетических параметров растворимого вещества не способствует растворимости в воде.

В качестве обобщенного параметра кислотно-основных свойств ионного соединения предложено соотношение, включающее в себя зарядно-размерные параметры аниона и катиона:

$$B_{M-X} = I_{M-X} F \frac{\left| \frac{z_a}{z_k} \right| \frac{r_k^2}{r_a^2}}{\left| \frac{z_k}{z_a} \right| \frac{r_a^2}{r_k^2}}, \quad (1)$$

где  $B_{M-X}$  – параметр основности,  $z_a$ ,  $z_k$ ,  $r_a$ ,  $r_k$  – соответственно, формальные заряды и кристаллические радиусы аниона и катиона;  $I_{M-X}$  – ионность связи металл-галоген;  $F$  – фактор мягкости-жесткости (толерантности) аниона и катиона. Как наиболее адекватно отражающие реальное распределение электронной плотности в кристаллической решетке за основу взяты ионные радиусы по Шеннону [5]. Что касается факторов  $I_{M-X}$  и  $F$ , в самом грубом приближении их значения могут быть приняты равными 1.

В качестве величин, качественно отражающих энергии кристаллических решеток солей, взяты значения их температур кипения и стандартных энтальпий испарения [6]. Последние определяли из соотношения:

$$\Delta H_{\text{ano}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ano}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ano}}^{\circ} \quad (2)$$

где значки в индексе (g, s) определяют состояние вещества (газообразное и твердое, соответственно). Данные о растворимости солей при 20-25°C [6], приведенные в г/100 г  $H_2O$ , пересчитаны в мольные доли (% мол.), что позволило учесть существенные различия в молярных массах веществ (например, для LiCl и CsI со значениями молярных масс, соответственно 42,4 и 259,8 г/моль).

### Результаты и их обсуждение

Табличные значения температур кипения, стандартных энтальпий испарения, а также расчетные значения  $V_{M-X}$  и  $s_x$  приведены в табл.1 для галогенидов (без фторидов) всех щелочных (кроме Fr) и щелочноземельных (кроме Ra, но включая Be, не относящийся, по сути, к щелочноземельным металлам).

Как следует из приведенных в табл.1 данных, в рядах галогенидов щелочных (Li÷Cs) и щелочноземельных (Be, Mg÷Ba) металлов наблюдается закономерное возрастание параметра основности при катионной замене на более тяжелый аналог; в ряду хлориды–бромиды–йодиды происходит обратное явление, т.е. уменьшение  $V_{M-X}$  при анионной замене на более тяжелый аналог. Особенно резкое изменение основности наблюдается в ряду галогенидов Be–Mg–Ca. В то же время, характер изменения температур кипения и энтальпий испарения в рядах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов совершенно различается (и даже противоположного характера): так, если в случае галогенидов щелочных металлов экстремальные значения приходится на соединения калия, то в ряду галогенидов щелочноземельных металлов рекордно высокие значения  $T_b$  и  $\Delta H_{298, e}^\circ$  соответствуют соединениям бария, т.е. концу ряда.

Для объяснения такого различия следует рассмотреть внимательнее характер изменения растворимости соединений, особенно в ряду галогенидов щелочных металлов. Как и следовало ожидать, минимальное значение  $s_x$  достигается у KCl в ряду KCl–KBr–KI, а также в ряду хлоридов всех щелочных металлов (minimum minimorum), что согласуется со значением  $V_{K-Cl} = 0,83$ . Аналогичные значения основности получены для RbBr (минимальное значение среди галогенидов рубидия) и CsI, для которого наблюдается наименьшее значение растворимости не только в ряду галогенидов цезия либо йодидов щелочных металлов, но и вообще абсолютный минимум растворимости всех галогенидов (исключая фториды) щелочных металлов. Таким образом, как и в случае фторидов металлов, минимальное значение растворимости в воде достигается не при полном сбалансировании кислотных и основных свойств, а при некотором преобладании кислотных свойств, т.е. при  $V_{M-X} < 1$ . Этому факту можно дать аналогичное, как и в случае LiF (а также CaF<sub>2</sub>) объяснение, а именно: это явление обусловлено преобладанием кислотных свойств над основными в молекуле воды, что, в свою очередь, связано с асимметрией положения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов диполя H<sub>2</sub>O [7]. Удобство сопоставления свойств галогенидов щелочных металлов заключается в том, что все они кристаллизуются в кубической структуре галита (NaCl) и CsCl. В то же время, галогениды щелочноземельных металлов и Be обладают кристаллическими структурами более низких категорий, которые к тому же существенно изменяются при катионной и анионной замене. Это усложняет интерпретацию данных с однозначных позиций, например, фактора основности и приводит к тому, что корреляция между  $V_{M-X}$  и растворимостью порой выявляется в случае галогенидов щелочноземельных металлов с большим трудом. Однозначным фактом является то, что BaCl<sub>2</sub>, обладая наибольшей среди галогенидов типа M'X<sub>2</sub> основностью, а также энергетическими параметрами кристаллической решетки, является и наименее растворимым соединением данного состава.



Таблица 1  
Основность, энергетические параметры и растворимость в воде при 20-25°C галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов

| Свойства                                                             | $X^-$<br>$M^{z+}$ | Cl <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup> |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Основность<br>( $B_{M-X}$ )                                          | Li <sup>+</sup>   | 0,29            | 0,24            | 0,19           |
|                                                                      |                   | 1380            | 1310            | 1170           |
|                                                                      |                   | 213             | 185             | 187            |
|                                                                      |                   | 26,1            | 24,9            | 18,1           |
| Температура<br>кипения<br>( $T_b$ ), °C                              | Na <sup>+</sup>   | 0,48            | 0,41            | 0,32           |
|                                                                      |                   | 1460            | 1390            | 1300           |
|                                                                      |                   | 230             | 216             | 211            |
|                                                                      |                   | 10,0            | 13,7            | 17,6           |
| Энтальпия<br>испарения<br>( $\Delta H_{298, e}^\circ$ ),<br>кДж/моль | K <sup>+</sup>    | <b>0,83</b>     | 0,70            | 0,54           |
|                                                                      |                   | 1500            | 1380            | 1320           |
|                                                                      |                   | 223             | 213             | 203            |
|                                                                      |                   | 7,6             | 8,9             | 13,5           |
|                                                                      | Rb <sup>+</sup>   | 0,99            | <b>0,83</b>     | 0,65           |
|                                                                      |                   | 1390            | 1350            | 1310           |
|                                                                      |                   | 209             | 201             | 189            |
|                                                                      |                   | 11,9            | 10,9            | 12,5           |
| Растворимость<br>( $s_x$ ), % мол.                                   | Cs <sup>+</sup>   | 1,27            | 1,07            | <b>0,83</b>    |
|                                                                      |                   | 1300            | 1300            | 1280           |
|                                                                      |                   | 199             | 199             | 195            |
|                                                                      |                   | 8,9             | 8,4             | <b>4,5</b>     |
|                                                                      | Be <sup>2+</sup>  | 0,03            | 0,025           | 0,02           |
|                                                                      |                   | 520             | 480             | 590            |
|                                                                      |                   | 133             | ?               | ?              |
|                                                                      |                   | 14,1            | ?               | ?              |
|                                                                      | Mg <sup>2+</sup>  | 0,135           | 0,11            | 0,085          |
|                                                                      |                   | 1410            | 1250            | 1010           |
|                                                                      |                   | 241             | 216             | 199            |
|                                                                      |                   | 9,39            | 8,99            | 8,30           |
|                                                                      | Ca <sup>2+</sup>  | 0,235           | 0,195           | 0,155          |
|                                                                      |                   | 1960            | 1830            | 1760           |
|                                                                      |                   | 319             | 297             | 276            |
|                                                                      |                   | 10,8            | 11,4            | 11,4           |
|                                                                      | Sr <sup>2+</sup>  | 0,35            | 0,265           | 0,205          |
|                                                                      |                   | 2040            | 1970            | 1900           |
|                                                                      |                   | 356             | 306             | 294            |
|                                                                      |                   | 5,69            | 6,78            | 8,62           |
|                                                                      | Ba <sup>2+</sup>  | <b>0,40</b>     | 0,37            | 0,26           |
|                                                                      |                   | 2050            | 1980            | 1900           |
|                                                                      |                   | 361             | 337             | 303            |
|                                                                      |                   | 3,04            | 5,61            | 8,59           |

Представляется также интересным для интерпретации растворимости привлечение данных о гидратации соответствующих соединений с образованием кристаллогидратов.

Таблица 2  
Гидратное число (n) и энтальпия гидратации ( $\Delta H_{298, e}^\circ$ , кДж/моль  $H_2O$ ) в кристаллогидратах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и бериллия

| $M^{z+} \backslash X^-$ | $Cl^-$         | $Br^-$         | $I^-$             |
|-------------------------|----------------|----------------|-------------------|
| $Li^+$                  | (n=1)<br>-18,0 | (n=2)<br>?     | (n=3)<br>?        |
| $Na^+$                  | —              | (n=2)<br>-9,0  | (n=2)<br>-11,5    |
| $K^+$                   | —              | —              | —                 |
| $Rb^+$                  | —              | —              | —                 |
| $Cs^+$                  | —              | —              | —                 |
| $Be^{2+}$               | (n=4)<br>-53,3 | (n=?)<br>?     | (n=?)<br>?        |
| $Mg^{2+}$               | (n=6)<br>-23,8 | (n=6)<br>?     | (n=?)<br>?        |
| $Ca^{2+}$               | (n=6)<br>-14,2 | (n=6)<br>-16,7 | (n=?)<br>?        |
| $Sr^{2+}$               | (n=6)<br>-13,2 | (n=6)<br>?     | (n=6)<br>-20,3    |
| $Ba^{2+}$               | (n=2)<br>-15,0 | (n=2)<br>-13,5 | (n=2, 6)<br>-23,0 |

**Примечание:**

(—) кристаллогидраты отсутствуют;

(?) нет сведений

Как следует из приведенных в табл.2 результатов расчета, галогениды щелочных металлов (K, Rb, Cs), а также хлорид натрия, обладающие достаточно близкими к 0,83 значениями параметра основности, не образуют прочных гидратов вне водного раствора.

В то же время такие гидраты вполне устойчивы для галогенидов лития, NaBr и NaI, причем, с уменьшением основности галогенида щелочного металла, как правило, возрастает гидратное число в кристаллогидрате и, главное, энергетическая прочность связей молекул  $H_2O$  с галогенидом металла. Особенно ярко это проявляется при катионной и, в меньшей степени, анионной замене в ряду галогенидов Be и щелочноземельных металлов. Поскольку гидратное число наименьшее, а энергия кристаллической решетки (судя по значениям  $T_b$  и  $\Delta H_{298, e}^\circ$  наибольшая в случае  $BaCl_2$ , указанное соединение должно обладать (и действительно обладает) наименьшей растворимостью среди всех галогенидов щелочноземельных металлов.

Основываясь на концепции основности, можно провести прогнозирование взаимодействия между галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов и Be между собой, произведя сопоставление прогноза с реальными данными для соответствующих систем (табл. 3).

Таблица 3

## Сложные галогениды щелочных и щелочноземельных металлов [8,9]

| Система / разность основностей связей М–Х. Формула соединения                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{M_I X - M_{II} X, M_I' X_2 - M_{II}' X_2}{\Delta B_{M-X}}$                                                | $\frac{MX - M'X_2}{\Delta B_{M-X}}$                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                                  | (X – Cl)                                                                                                                                                                                                                                               | (X – Br)                                                                                                                                                                                           |
| LiCl-NaCl / 0,19<br>P, NaLiCl <sub>2</sub> ; P <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> LiCl <sub>3</sub>                  | LiCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,26<br>P, Li <sub>2</sub> BeCl <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                  | LiBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,05<br>P, LiCa <sub>3</sub> Br <sub>7</sub>                                                                                                                              |
| LiCl-RbCl / 0,70<br>P, RbLiCl <sub>2</sub> ?                                                                     | LiCl-CaCl <sub>2</sub> / 0,055<br>P, LiCa <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> ?                                                                                                                                                                               | LiBr-SrBr <sub>2</sub> / 0,025<br>P, LiSr <sub>3</sub> Br <sub>7</sub>                                                                                                                             |
| LiCl-CsCl / 0,98<br>P <sub>1</sub> , CsLiCl <sub>2</sub> ?; P <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> LiCl <sub>3</sub> ? | LiCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,025<br><b>D, Li<sub>2</sub>SrCl<sub>4</sub></b> ; P, LiSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>                                                                                                                                      | KBr-MgBr <sub>2</sub> / 0,56<br>P <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> MgBr <sub>4</sub> ;<br>P <sub>2</sub> , KMgBr <sub>3</sub>                                                                         |
| LiBr-NaBr / 0,17<br>P <sub>1</sub> , NaLiBr <sub>2</sub> ; P <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> LiBr <sub>3</sub>    | NaCl-MgCl <sub>2</sub> / 0,34<br>P <sub>1</sub> , NaMgCl <sub>3</sub> ; P <sub>2</sub> , NaMg <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>                                                                                                                             | KBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,505<br><b>D, KCaBr<sub>3</sub></b>                                                                                                                                       |
| LiBr-RbBr / 0,59<br>P, RbLiBr <sub>2</sub>                                                                       | NaCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,45<br>P, NaBeCl <sub>4</sub> ?                                                                                                                                                                                              | KBr-SrBr <sub>2</sub> / 0,44<br>P, K <sub>4</sub> SrBr <sub>6</sub> ?;<br><b>D<sub>1</sub>, K<sub>4</sub>SrBr<sub>8</sub></b> ;<br><b>D<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Br<sub>5</sub></b> |
| LiBr-CsBr / 0,83<br>P, CsLiBr <sub>2</sub>                                                                       | KCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,80<br><b>D, K<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub></b> ; P, KBe <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>                                                                                                                                          | KBr-BaBr <sub>2</sub> / 0,28<br><b>D, K<sub>2</sub>BaBr<sub>4</sub></b>                                                                                                                            |
| KBr-CsBr / 0,29<br><b>D, Cs<sub>4</sub>KBr<sub>5</sub></b>                                                       | KCl-MgCl <sub>2</sub> / 0,69<br>P <sub>1</sub> , K <sub>4</sub> MgCl <sub>6</sub> ; <b>D<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub></b> ;<br>P <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ; <b>D<sub>2</sub>, KMgCl<sub>3</sub></b> | RbBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,635<br><b>D, RbCaBr<sub>3</sub></b> ; P, Rb <sub>4</sub> CaBr <sub>6</sub>                                                                                              |
| LiI-RbI / 0,46<br>P, RbLiI <sub>2</sub> ?                                                                        | KCl-CaCl <sub>2</sub> / 0,60<br><b>D, KCaCl<sub>3</sub></b>                                                                                                                                                                                            | CsBr-CaBr <sub>2</sub> / 0,675<br><b>D, CsCaBr<sub>3</sub></b> ; P <sub>1</sub> , Cs <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Br <sub>10</sub> ;<br>P <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> CaBr <sub>4</sub>         |
| CaF <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> / 0,32<br>P, CaFCl                                                           | KCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,48<br><b>D<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>SrCl<sub>4</sub></b> ; P, KSr <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> ;<br><b>D<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> ?</b>                                                       | CsBr-BaBr <sub>2</sub> / 0,81<br>P, CsBa <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>                                                                                                                              |
| SrF <sub>2</sub> -SrCl <sub>2</sub> / 0,37<br>P, SrFCl                                                           | KCl-BaCl <sub>2</sub> / 0,43<br><b>D, K<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub></b> ; P, K <sub>3</sub> BaCl <sub>5</sub> ?                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                    |
| BaF <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> / 0,46<br><b>D, BaFCl</b>                                                    | RbCl-BeCl <sub>2</sub> / 0,96<br><b>D<sub>1</sub>, Rb<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, RbBe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                    |
| MgCl <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> / 0,27<br>P, BaMg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>                              | RbCl-MgCl <sub>2</sub> / 0,855<br><b>D<sub>1</sub>, RbMgCl<sub>3</sub></b> ; P, Rb <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ;<br><b>D<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub></b>                                                              |                                                                                                                                                                                                    |
| CaF <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> / 0,165<br>P, BaCaCl <sub>4</sub>                                            | RbCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,73<br><b>D<sub>1</sub>, RbSrCl<sub>3</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, RbSr<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                                  | RbCl-BaCl <sub>2</sub> / 0,59<br><b>D<sub>1</sub>, Rb<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, Rb<sub>8</sub>BaCl<sub>10</sub> ?</b>                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                                  | CsCl-BeCl <sub>2</sub> / 1,24<br><b>D<sub>1</sub>, CsBe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub></b> ;<br>P, CsBeCl <sub>3</sub>                                                                               |                                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                                  | CsCl-MgCl <sub>2</sub> / 1,14<br><b>D<sub>1</sub>, Cs<sub>3</sub>MgCl<sub>5</sub></b> ; <b>D<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub></b> ;<br><b>D<sub>3</sub>, CsMgCl<sub>3</sub></b> ; P, CsMg <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>                      |                                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                                  | CsCl-SrCl <sub>2</sub> / 0,92<br><b>D, CsSrCl<sub>3</sub></b>                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                    |

**Примечание:** D – дистектика (конгруэнтно плавящееся соединение);  
P – перитектика (инконгруэнтно плавящееся соединение)

Так, в силу более слабого различия кислотно-основных свойств хлоридов, бромидов, иодидов щелочных металлов по сравнению с таковыми для фторидов, можно предположить их меньшую способность к образованию прочных химических соединений. Действительно, установлен факт образования лишь одного конгруэнтно плавящегося соединения ( $\text{Cs}_4\text{KBr}_5$ ), причем, надежность данных о нем вызывает сомнения. То же касается сложных галогенидов щелочноземельных металлов, среди которых имеется лишь одно конгруэнтно плавящееся соединение состава  $\text{BaFCl}$ .

В то же время можно прогнозировать большое число прочных химических соединений между галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов, заметно различающимися значениями параметра основности. Действительно, количество конгруэнтно плавящихся соединений такого типа исчисляется десятками, причем, во многих системах их число более единицы (2-3), что указывает на сильно выраженное химическое взаимодействие.

В особенности оно проявляется, как и следует из разности параметров основности, для систем, составленных из “основных” ( $\text{KX}$ ,  $\text{RbX}$ ,  $\text{CsX}$ ) и “кислотных” ( $\text{BeX}_2$ ,  $\text{MgX}_2$ ) галогенидов. В случае галогенидов металлов, содержащих такие жесткие катионы, как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , помимо параметра основности, существенную роль начинает играть соотношение мягкости-жесткости.

В данной работе мы попытались установить качественную корреляцию между степенью взаимодействия и разностью основностей бинарных галогенидов металлов. Получено весьма любопытное соотношение: при среднем значении  $\Delta\bar{B}_{\text{M-X}} \approx 0,8$  в системе имеет место образование большого числа соединений, в том числе 2-х и более конгруэнтно плавящихся; при  $\Delta\bar{B}_{\text{M-X}} \approx 0,6$  в системе образуется по крайней мере одно конгруэнтно плавящееся соединение, а при  $\Delta\bar{B}_{\text{M-X}} \approx 0,4$  наиболее вероятно образование лишь инконгруэнтно плавящегося соединения. К сожалению, весьма большой разброс данных позволяет говорить скорее о тенденции, чем о строгой корреляции. Этому также не способствует довольно низкая воспроизводимость данных, полученных различными авторами: зачастую более поздние исследования не подтверждают полученных ранее сведений о том или ином соединении или о типе его плавления.

Тем не менее, наличие указанной тенденции представляется достаточно полезной, в том числе и для прогнозирования растворимости соединений в воде либо их гигроскопичности. Так, например, исходя из значительной разности основностей ( $\Delta\bar{B}_{\text{M-X}} = 0,92$ ) между  $\text{CsCl}$  и  $\text{SrCl}_2$ , а также из экспериментальных данных о наличии прочного сложного соединения  $\text{CsSrCl}_3$  (табл.3) и руководствуясь принципом выравнивания основностей в сложном соединении, несложно рассчитать значение  $\bar{B}_{\text{M-X}}$  последнего, составляющее около 0,81. Это значение весьма близко к “магическому”  $\bar{B}_{\text{M-X}} = 0,83$ , при котором наблюдается минимальное значение растворимости соли в воде (табл.1). Отсюда можно прогнозировать, что значение  $s_x$  указанного сложного хлорида должно быть значительно ниже растворимости не только для  $\text{CsCl}$  и  $\text{SrCl}_2$ , но даже самого низкого значения для галогенидов металлов, а именно, для  $\text{BaCl}_2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абилюсипов Г.А., Гонтарь В.Г., Горохов Ю.А., Колпаков А.А., Майоров В.С., Новицкий Л.А., Рукман Г.И., Сафонов А.Н., Сумерин В.В., Якунин В.П. Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т. 2 // Под общ. ред. Абилюсипова Г.А. М.: Машиностроение, 1991.– 436 с.
2. Беляев И.Н., Лупейко Т.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б. Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов // В кн.: Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наук. думка.–1987, вып. 2.– С. 1.
3. Зинченко В.Ф. Взаємозв'язок кислотності-основності, розчинності і здатності до взаємодії фторидів щелочних і щелочноземельних металів // Вісник ОНУ. Хімія.– 2014.–Т.19.–вип. 2(50).– С.12.
4. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия.– 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. // Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987.– 696 с.
6. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд. испр.– М.: Химия, 2000.– 480 с.
7. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы как химические системы: Донорно-акцепторное взаимодействие в растворах: Уч. пособ.-2-е изд.–СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010.–252с.
8. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах.– М.: Металлургия, 1979.– 182 с.
9. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник.– М.: Металлургия, 1991.– 288 с.

Стаття надійшла до редакції 23.06.15

### В. Ф. Зінченко

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, ел. пошта: vfzinchenko@ukr.net

## ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ, РОЗЧИННОСТІ Й ЗДАТНОСТІ ДО ВЗАЄМОДІЇ ГАЛОГЕНІДІВ ТИПУ $\text{MX}$ І $\text{M}'\text{X}_2$ ( $\text{M} - \text{Li} \div \text{Cs}$ , $\text{M}' - \text{Be} \div \text{Ba}$ , $\text{X} - \text{Cl} \div \text{I}$ )

### Резюме

Запропоновано розмірно-зарядовий фактор основності для оцінки кислотно-основних властивостей галогенідів лужних і лужноземельних металів й Be. Встановлено визначальну роль зазначеного фактора солі у її розчинності у воді, а також взаємозв'язок із ентальпією гідратації. Показано, що мінімальна розчинність галогенідів лужних металів (KCl для хлоридів, RbBr для галогенідів рубідію й CsI для галогенідів лужних металів взагалі) досягається при значенні фактора основності 0,83, тобто дещо меншому за 1. Встановлено взаємозв'язок між ймовірністю утворення складних галогенідів металів і різницею основностей простих сполук.

**Ключові слова:** галогеніди лужних і лужноземельних металів, фактор основності, розчинність, гідратація, складні галогеніди

**V. F. Zinchenko**

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,  
 Department of chemistry of functional inorganic materials,  
 86 Lustdorska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

**INTERRELATION OF ACIDITY-BASICITY, SOLUBILITY AND  
 ABILITY TO INTERACTION OF HALIDES OF MX AND M'X<sub>2</sub>  
 (M – Li ÷ Cs, M' – Be ÷ Ba, X – Cl ÷ I) TYPES**

**Summary**

The size-charge factor of basicity for definition of the acid-base properties of alkaline both alkaline-earth metals and Be halides is offered. The certain interrelation of the specified factor, and also the magnitudes connected with energy of a crystal lattice (temperature of boiling and enthalpy of evaporation) of salt with its solubility in water, and also with enthalpy of hydration is established. It is shown that the minimum solubility possess alkaline metals halides (KCl for chlorides, RbBr for Rubidium halides and CsI for alkaline metals halides as a whole) at which value of the factor of basicity is equal to 0.83, i.e. it is slightly less than 1. Among alkaline-earth metals halides the lowest solubility has BaCl<sub>2</sub> with the highest value of the factor of basicity (0.4). An absolute value of enthalpy of hydration for salts crystal-hydrates possesses tens kJ/mol H<sub>2</sub>O and increases with reduction of the factor of basicity at transition from metals chlorides to iodides, and also at cationic substitution by easier analogue. Qualitative correlation between a difference of basicity of binary halides and their ability to interaction with formation of complex compounds of various degree of durability is established. At an average difference of basicities 0.4 in halide systems are formed incongruently melting, and at 0.6-0.8 and more – congruently melting compounds. Forecasting of solubility of complex halide of CsSrCl<sub>3</sub> composition on the basis of its value of equalized basicity is carried out.

**Key words:** alkaline and alkaline-earth metals halides, the basicity factor, solubility, hydration, complex halides

**REFERENCES**

1. Abilsiitov G.A., Gontar B.G., Gorokhov Iu.A., Kolpakov A.A., Maiorov B.S., Novitskii L.A., Rukman G.I., Safonov A.N., Sumerin V.V., Jakunin V.P. Technological lasers: Handbook in two volums, V.2 // Editor Abilsiitov G.A., Moscow: Mashinostroenie, 1991.– 436 p. (in Russian).
2. Beliaev I.N., Lupeiko T.G., Nalbandian V.I., Nalbandian V.B. Saline melts in chemistry and technology of complex oxides // In book: Ionic melts and solid electrolytes. Kiev: Naukova dumka.–1987, iss. No2.– P.1. (in Ukrainian).
3. Zinchenko V.F. Interrelation of acidity-basicity, solubility and ability to interaction of fluorides of alkaline and alkaline-earth metals // Visnyk ONU. Khimii.– 2014.–vol.19.– 2(50).– P.12. (in Russian).
4. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. Osnovnost-kislotnost i rastvorimost floridov i oksidov metallov v solevykh rasplavakh (Basicity–Acidity and Solubility of Metal Fluorides and Oxides in Salt Melts). Elektrokimiya. (Journal of Electrochemistry), 2012, vol. 48, no. 10, pp.1100-1104 (in Russian).
5. H'jui Dzh. Neorganicheskaia khimiia. Stroenie veshchestva i reaktsionnaia sposobnost' [Inorganic chemistry. A structure of substance and reactionary ability]. Per. s angl. pod red. B.D. Stepina, R.A Lidina.– M.: Khimiya, 1987, 696 p.
6. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreieva L.L. Khimicheskiye svoistva neorganicheskikh veshchestv. Uchebnoe posobie dlya vuzov. 3<sup>e</sup> izd. ispr. [Chemical properties of inorganic substances. Manual for higher school]. 3<sup>d</sup> edition, corrected. Moscow, Khimiya publ., 2000, 480 p (in Russian).
7. Lilich L.S., Khripun M.K. Rastvory kak khimicheskie sistemy: Donorno-akseptornoe vzaimodeistvie v rastvorakh: Uchebnoye posobie 2<sup>e</sup> izd. [Solutions as chemical systems: Donor-acceptor interaction in solutions. Manual, 2<sup>nd</sup> edition], St.-Petersburg, St.Petersburg University publ., 2010, 252 p. (in Russian).
8. Korshunov B.G., Safonov V.V. Drobot D.V. Fazovyye ravnovesiia v galogenidnykh sistemakh [Phase equilibria in halide systems], Moscow, Metallurgiya publ., 1979, 182 p. (in Russian).
9. Korshunov B.G., Safonov V.V. Galogenidy. Diagrammy plavkosti. Spravochnik [Halides. Diagrams of melting. Reference book]. Moscow, Metallurgiya publ., 1991, 288 p. (in Russian).

УДК 543.42.062: 546.173:547-304.2

**О. С. Погребняк**

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
буль. Шевченка, 81, м. Черкаси, Україна, 18031  
e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТІВ *N,N*-ДІЕТИЛАНІЛНОМ

Запропоновано методику спектрофотометричного визначення нітритів, яка базується на реакції нітрузування *N,N*-діетиланіліну. Встановлено оптимальні концентрації реагентів і вплив різноманітних умов на чутливість визначення. Межа виявлення  $\text{NO}_2^-$  становить 0,98 мг/дм<sup>3</sup>, діапазон визначуваних концентрацій складає 1,0–100 мг/дм<sup>3</sup>. Досліджено вплив сторонніх іонів при визначенні  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> нітриту. Метрологічні характеристики методики було перевірено на стандартних розчинах та природних водах. Методика проста у виконанні і придатна для визначення нітритів у різних об'єктах.

**Ключові слова:** нітрит, *N,N*-діетиланілін, спектрофотометрія, реакція нітрузування.

Нітрити застосовуються в хімічній, харчовій, металургійній, целюлозно-паперовій, текстильній та інших галузях промисловості. Зокрема, вони широко використовуються як окиснювач у технологічних процесах виділення йоду з йодидів, а в хімічному синтезі – при виробництві діазобарвників, нітросполук, каучуків та інших органічних речовин [1]. У харчовій промисловості  $\text{NaNO}_2$  (харчова добавка Е 250) застосовується при виробництві ковбас в якості антиокиснювача та консерванту, а в будівництві ця речовина рекомендована як добавка до бетонів, що забезпечує стійкість до впливу морозу та в якості засобу для захисту від корозії будівельних конструкцій. В медицині нітрити використовуються як бронхолітичний та судинорозширювальний засіб, а також як антидот при отруєнні ціанідами.

Але, разом з тим, нітрити є загальноотруюючою токсичною речовиною, гранично допустима концентрація (ГДК) яких у воді становить 3,3 мг/дм<sup>3</sup> [2]. Тому суворий контроль вмісту нітритів у водах різних категорій є важливою задачею сучасної аналітичної хімії.

Стандартною методикою для контролю вмісту нітритів у різноманітних об'єктах є спектрофотометрична методика [3], яка ґрунтується на утворенні пурпурного азобарвника (*n*-сульфофенілазо- $\alpha$ -нафтіламіну) при дії нітритів на суміш  $\alpha$ -нафтіламіну з сульфаніловою кислотою у середовищі ацетатної кислоти (реактив Грісса). Ця методика рекомендована також для визначення нітратів після їх відновлення до нітритів цинковим пилом [2]. В останній час для визначення вмісту нітритів запропоновано ряд альтернативних методик, більшість з яких є спектрофотометричними та базуються на діазотуванні первинних ароматичних амінів і наступним сполученням діазонію з амінами або фенолами. Тільки за останні десятиліття запропоновано більше 30 аналітичних форм азосполук, що розрізняються умовами перебігу реакції: кислотністю, складом середовища, часом утворення, селективністю реакції і її аналітичними характеристиками – чутливістю, контрастністю, а також наявністю або відсутністю таких додаткових операцій, як екстракція або сорбція [4]. Головним з недоліків цього підходу є те, що вихідні реагенти



нестабільні. Це вимагає використання стандартних реактивів, незмінних в кожній пробі.

Незважаючи на різноманітність запропонованих індикаторних систем, більшість методик визначення нітритів характеризуються низькою екобезпечністю, а також є недостатньо експресними. Отже, проблема розробки вибіркової, простої, експресної та в той же час екологічно безпечної методики визначення нітритів у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Раніше нами було запропоновано прості та досить чутливі і вибіркові методики визначення броматів(V), йодатів(V) та йодатів(VII) шляхом фотометрування розчину продукту бромовання N,N-діетиланіліну (ДЕА) [5, 6]. Для визначення ДЕА в повітрі застосовується специфічна реакція нітрозування цього реактиву [7]. Метою даної роботи було з'ясування можливості використання реакції нітрозування ДЕА для спектрофотометричного визначення нітритів.

### Експериментальна частина

Спектри поглинання та оптичну густину реєстрували фотометром КФК-3, товщина кювети становила 1,0 та 5,0 см, в якості розчину порівняння використовували дистильовану воду. Зважування речовин здійснювали на аналітичних терезах ВЛР-200 (Госметр, Росія). Для нагрівання та перемішування розчинів використовували магнітну мішалку ММ-5 (Мукачівський завод комплексних лабораторій, Україна). Час вимірювали секундоміром СОП пр-2а-3-000 (Златоусівський часовий завод, Росія).

Використовували свіжоперегнаний при 217 °С N,N-діетиланілін марки "ч",  $\text{NaNO}_2$  марки "ч.д.а.", всі інші реактиви мали кваліфікацію "х.ч.", розчини готували на бідистильованій воді.

Для приготування 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА розбавляли 1,60 см<sup>3</sup> препарату до 100,0 см<sup>3</sup> 7,5 моль/дм<sup>3</sup> розчином  $\text{HCl}$ . Вихідний розчин  $\text{NaNO}_2$  ( $\approx 0,03$  моль/дм<sup>3</sup>) готували розчиненням наважки ( $\approx 0,25$  г) в 100,0 см<sup>3</sup> бідистильованої води. Точну концентрацію  $\text{NaNO}_2$  встановлювали стандартизацією одержаного розчину перманганатометрично згідно [8]. Робочий розчин нітриту ( $153,3$  мкг/см<sup>3</sup>  $\text{NO}_2^-$ ) готували розбавленням вихідного розчину безпосередньо перед проведенням експериментальних досліджень.

Для знаходження оптимальної природи кислоти, яку використовували для створення середовища реакції нітрозування ДЕА змішували 1,5 см<sup>3</sup> робочого розчину  $\text{NaNO}_2$ , 1,5 см<sup>3</sup> бідистильованої води та 2,0 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА на 1 моль/дм<sup>3</sup> розчинах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Витримували суміші не менше 20 хв та знімали спектри поглинання розчинів у діапазоні 310–600 нм.

Для визначення оптимальної молярної концентрації хлоридної кислоти готували ряд розчинів змішуванням 2,0 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА на  $\text{HCl}$  різної концентрації, в разі необхідності додавали концентровану хлоридну кислоту та доводили загальний об'єм бідистильованою водою до 4,0 см<sup>3</sup>. До розчинів ДЕА у  $\text{HCl}$  додавали 1,0 см<sup>3</sup> робочого розчину нітриту і витримували суміші не менше 20 хв та вимірювали оптичну густину кожного з розчинів при  $\lambda = 475$  нм.

Для знаходження оптимальної довжини хвилі до розчинів натрій нітриту, приготовленого додаванням до 0,5; 2,0 та 3,0 см<sup>3</sup> робочого розчину  $\text{NaNO}_2$  бідистильованої води (в різі необхідності) виходячи із загального об'єму 3,0 см<sup>3</sup>, 2,0 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА на 7,5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HCl}$ . Витримували суміші не менше 20 хв та знімали спектри поглинання реакційних сумішей в інтервалі 310–600 нм.



Для з'ясування залежності швидкості нітрозування ДЕА нітритною кислотою від часу нагрівання готували чотири суміші змішуванням 1,0 см<sup>3</sup> робочого розчину NaNO<sub>2</sub> з 2,0 см<sup>3</sup> бідистильованої води та з 2,0 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА на 7,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Першу суміш залишали для контролю без нагрівання, другу нагрівали 1 хв (до температури 50 °C), третю і четверту – 2 та 3 хв (до температури 70 °C), відповідно. Після охолодження вимірювали значення оптичної густини при 475 нм на протязі 30 хв.

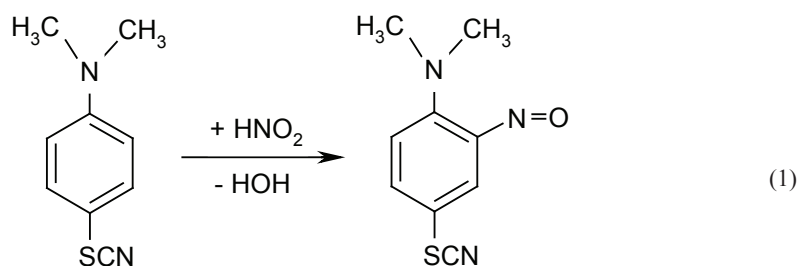
Для побудови градууювального графіку (ГГ) у ряд стаканчиків ємністю 10 см<sup>3</sup> до 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 та 3,00 см<sup>3</sup> робочого розчину нітриту (153,3 мкг/см<sup>3</sup>) додавали дистильовану воду до загального об'єму 3,0 см<sup>3</sup> та 2,0 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА в 7,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl, витримували 20 хв та вимірювали світлопоглинання розчинів при 475 нм в кюветі товщиною 1,0 см.

Для дослідження впливу сторонніх іонів до 0–2,0 см<sup>3</sup> розчинів кислот і солей додавали розчин нітриту з того розрахунку, щоб його вміст в розчині для визначення складав 1,0·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> (46 мкг/см<sup>3</sup>) та в разі необхідності додавали дистильовану воду до загального об'єму 3,0 см<sup>3</sup>. До розчинів додавали 2,0 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> ДЕА, суміш витримували впродовж 20 хв, після чого реєстрували оптичну густину розчину при 475 нм. Коефіцієнт селективності ( $K_c$ ) розраховували за формулою:  $K_c = c(X)/c(NO_2^-)$ , де  $c(X)$  – молярна концентрація стороннього іону в розчині, при якій похибка ≤ 5 %;  $c(NO_2^-)$  – молярна концентрація нітрит-іонів у розчині.

### Результати та їх обговорення

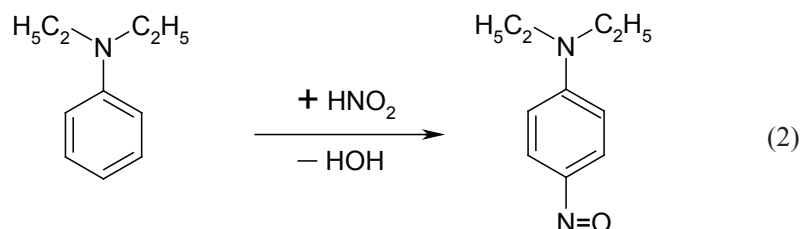
Відомо [9], що диметиланілін (ДМА) при pH<7 реагує з нітритною кислотою утворюючи при цьому *n*-нітрозодиметиланілін. Реакція легко протікає вже при 0 °C. Нітрозогрупа, якщо пара-положення зайняте, вступає в *орто*-положення.

Раніше нами була запропонована методика кількісного визначення нітритів, яка базується на утворенні забарвлених продуктів реакції нітрозування 4-тіоціано-*N,N*-діметиланіліну (ТЦДМА) спектрофотометричним методом [10]:



Ця методика не знайшла практичного застосування через низьку чутливість ( $\approx 2$  мкг/см<sup>3</sup>), великий час елементовизначення (> 40 хв) та, головне, екобезпечність, так як розчин ТЦДМА готувався на 80 % ацетатній кислоті.

В даній роботі в якості індикаторної запропоновано реакцію нітрозування ДЕА, так як цей реактив набагато дешевший та доступніший, а також екологічно безпечніший ніж ТЦДМА. Реакція нітрозування ДЕА проходить за схемою, аналогічною до реакції нітрозування ДМА:



Метою даної роботи було дослідити можливість проходження реакції нітрозуювання ДЕА (2) в більш екологічних умовах, ніж нітрозуювання ТЦДМА та застосувати забарвлені продукти реакції для кількісного визначення нітритів спектрофотометричним методом, при цьому підвищивши чутливість та скоротивши час елементовизначення.

Для того, щоб використати вказану реакцію в якості індикаторної для визначення  $\text{NO}_2^-$ -іонів з'ясували оптимальні умови цього процесу: природу кислоти, яку потрібно використовувати для створення середовища та її концентрацію, довжину хвилі, що відповідає максимуму на спектрі поглинання утвореного продукту, час проходження реакції та температурний режим процесу.

Результати дослідження впливу природи кислот, які використовували для створення середовища реакції нітрозуювання ДЕА наведено на рис. 1. Видно, що в середовищі таких кислот як  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (рис. 1, криві 3–5), процес нітрозуювання проходить повільно або з невеликим виходом продукту, про що свідчать порівняно невеликі значення оптичної густини в максимумах світлопоглинання. В середовищі таких кислот як  $\text{HCl}$  і  $\text{HClO}_4$  (рис. 1, криві 1–2), реакція проходить швидше і з більшим виходом продукту. Найкращі результати спостерігались у випадку застосування для створення середовища хлоридної кислоти ( $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ нм}$ ). Тому подальші дослідження проводили використовуючи розчин ДЕА приготвлений на  $\text{HCl}$ .

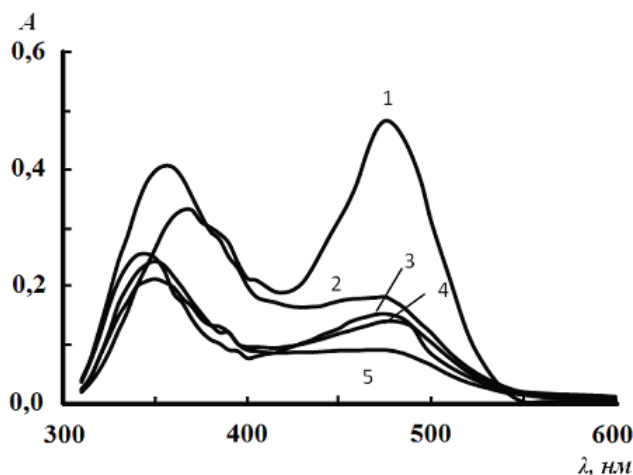


Рис. 1. Спектри поглинання продуктів взаємодії  $0,04 \text{ моль/дм}^3$  розчину ДЕА з  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$   $\text{NO}_2^-$  в середовищі  $0,4 \text{ моль/дм}^3$  кислот:  $\text{HCl}$  (1),  $\text{HClO}_4$  (2),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4) та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (5);  $l = 1,0 \text{ см}$ ;  $t = 20 \text{ хв}$ .

Реакція нітروзування проходить в кислому середовищі і, природно, залежить від концентрації кислоти. Результати визначення оптимальної концентрації хлоридної кислоти наведено на рис. 2, з якого видно, що оптична густина стабілізується при молярній концентрації  $\text{HCl}$  в інтервалі  $\geq 3,0$  моль/дм<sup>3</sup>. В якості оптимальної обрано  $c(\text{HCl}) = 3,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

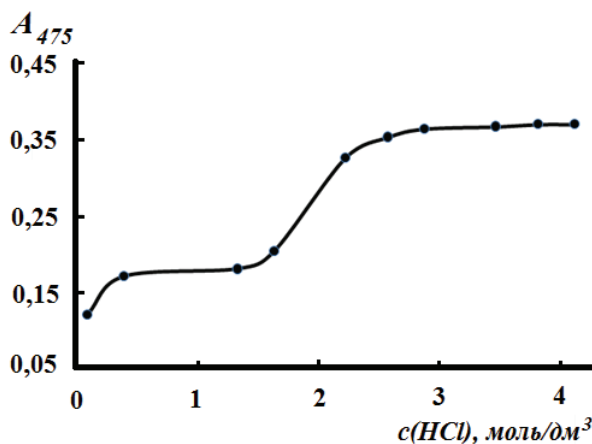


Рис. 2. Залежність оптичної густини реакційної суміші від концентрації  $\text{HCl}$ .  
Концентрації, моль/дм<sup>3</sup>: ДЕА – 0,04;  $\text{NO}_2^-$  –  $6,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $l = 1,0$  см;  $t = 20$  хв.

Результати визначення оптимальної довжини хвилі наведено на рис. 3. Як видно на спектрі поглинання утвореного барвника, спостерігаються два максимуми при довжинах хвиль 375 і 475 нм і мають сталі значення. Але перший максимум (375 нм) майже не залежить від концентрації нітриту. Тому як оптимальну обрано довжину хвилі 475 нм.

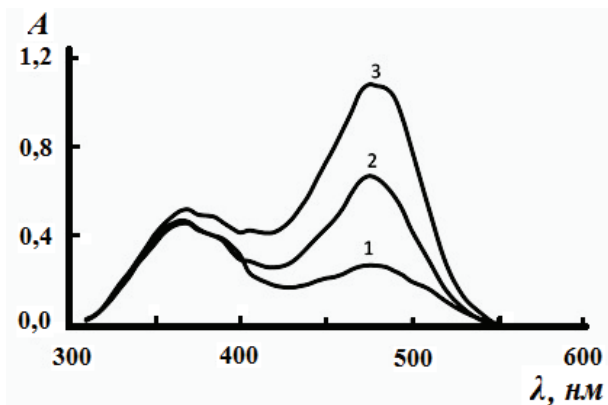


Рис. 3. Спектри поглинання продуктів взаємодії 0,04 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА з  $\text{NO}_2^-$ -іонами. Концентрації  $\text{NO}_2^-$ , моль/дм<sup>3</sup>·10<sup>3</sup>: 0,33(1), 1,34(2) та 2,01(3).  
 $c(\text{HCl}) = 3,0$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l = 1,0$  см;  $t = 20$  хв.

Оскільки при кімнатній температурі реакція проходить досить повільно, тому з'ясували проходження реакції окиснення ДЕА залежно від часу нагрівання реакційної суміші. Результати цих досліджень наведено на рис. 4.

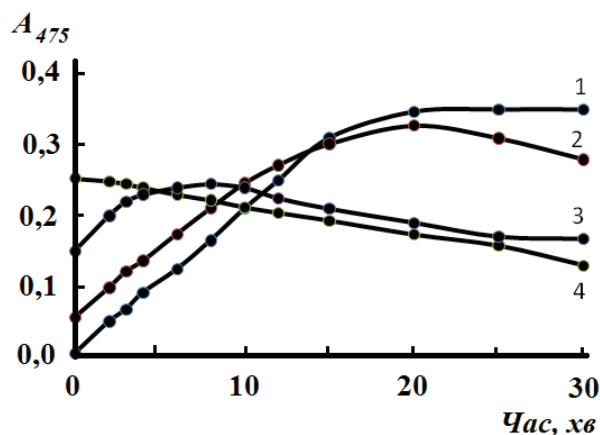


Рис. 4. Залежність швидкості нітрозування 0,04 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА нітритною кислотою ( $6,7 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) від часу нагрівання в середовищі 3,0 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Час нагрівання, хв: 0(1), 1(2), 2(3) та 3(4);  $l = 1,0$  см.

З наведених залежностей видно, що оптична густина контрольного розчину, що не піддавався нагріванню (рис. 4, крива 1) поступово збільшується і через 20 хв досягає свого максимального значення та надалі не змінюється, принаймні 10 хв. Оптична густина нагрітого на протязі 1 хв розчину (рис. 4, крива 2) досягає своєї максимальної величини на протязі 20 хв, після чого починає падати. В разі нагрівання реакційної суміші на протязі 2 і 3 хв (рис. 4, криві 3, 4) оптичні густини не мають сталого значення в часі і зменшуються, що свідчить про подальше окиснення 4-нітрозо-*N,N*-діетиланіліну. Тому подальші дослідження проводили через  $\approx 20$  хвилин після зливання реагентів без попереднього нагрівання реакційних сумішей.

Отже, оптимальними умовами індикаторної реакції є: використання для створення середовища хлоридної кислоти з концентрацією у реакційній суміші 3,0 моль/дм<sup>3</sup>, довжина хвилі  $\lambda = 475$  нм, час витримування реакційних сумішей 20 хв після зливання реагентів без попереднього нагрівання.

#### Кількісне спектрофотометричне визначення нітритів *N,N*-діетиланіліном.

За оптимальних умов реакції світлопоглинання реакційної суміші зростає пропорційно збільшенню концентрації нітрит-іонів, що використали для їх кількісного визначення методом ГГ. За оптимальних умов рівняння ГГ має вигляд ( $R^2 = 0,9944$ ;  $n = 8$ ):

$$A_{475} = (0,042 \pm 0,017) + (0,010 \pm 0,001) \cdot C(\text{NO}_2^-), \text{ мкг/см}^3.$$

Розрахунки ГГ та коефіцієнта кореляції ( $R^2$ ) проводили за допомогою комп'ютерної програми *Origin 7.0*. Межа виявлення нітриту, розрахована за 3s-критерієм, становить 4,9 мкг/см<sup>3</sup>. Лінійність ГГ зберігається в інтервалі 5–100 мкг/см<sup>3</sup>.

Для збільшення чутливості нітритів визначення об'єми реагентів збільшили в 5 разів, одночасно зменшивши концентрацію робочого розчину нітриту теж в 5 разів і використовували кювету з товщиною поглинаючого шару 5,0 см. В такому разі рівняння ГГ має вигляд:

$$A_{475} = (0,042 \pm 0,017) + (0,052 \pm 0,002) \cdot C(\text{NO}_2^-), \text{ мкг/см}^3.$$

Межа виявлення нітриту, розрахована за 3 $\sigma$ -критерієм, стала рівна 0,98 мкг/см<sup>3</sup>. Лінійність ГГ зберігається в інтервалі 1–20 мкг/см<sup>3</sup>. Відносне стандартне відхилення в обох випадках становило 0,029.

Для перевірки правильності та збіжності результатів визначення нітритів готували розчин NaNO<sub>2</sub> з точно відомою концентрацією, яку встановлювали методом перманганатометрії [8]. Із стандартизованого розчину методом розбавлення готували контрольні розчини з вмістом NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-іонів 2,0; 10,0 та 50,0 мкг/см<sup>3</sup> і визначали концентрацію NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-іонів, аналогічно як при побудові ГГ, використовуючи в першому визначенні кювети товщиною 5,0 см, а в другому і третьому – 1,0 см. Результати визначення нітритів у контрольних розчинах наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати визначення нітритів у контрольних розчинах методом “введено–знайдено” ( $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

| Вміст NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мкг/см <sup>3</sup> |                           | $S_r$ |
|----------------------------------------------------------|---------------------------|-------|
| Введено                                                  | Знайдено $x \pm \Delta x$ |       |
| 2,0                                                      | $2,0 \pm 0,2$             | 0,05  |
| 10,0                                                     | $9,9 \pm 0,8$             | 0,06  |
| 50,0                                                     | $48,8 \pm 2,2$            | 0,02  |

З табл. 1 видно, що методика характеризується задовільною правильністю та збіжністю, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,06.

**Встановлення впливу сторонніх іонів на визначення нітритів.** Результати впливу сторонніх іонів на визначення нітритів представлені в табл. 2. Як видно з табл. 2 найбільший коефіцієнт селективності мають дигідрофосфат-, ацетат-, дигідропірофосфат-, та фторид-іони, а найменший – галогенати(V).

Визначенню NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-іонів у кислому середовищі також будуть заважати окисники та відновники як ДЕА, так і нітритів.

Таблиця 2

Результати впливу сторонніх іонів при визначенні  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> нітритів

| Іон                                                        | $K_c$ |
|------------------------------------------------------------|-------|
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | 400   |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>                           | 220   |
| H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> | 200   |
| F <sup>-</sup>                                             | 100   |
| Cl <sup>-</sup>                                            | 75    |
| Br <sup>-</sup>                                            | 55    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                               | 35    |
| IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                               | 20    |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                              | 10    |
| BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                              | 6     |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                               | 4     |

**Апробація методики** проводилась методом добавок при визначенні нітритів у водопровідній воді (1) (м. Черкаси) та річковій воді (р. Дніпро), відібраний у районі водозабору м. Черкаси (с. Дахнівка) (2), а також у колодязних водах: с. Холодніанське (Черкаська обл., Смілянський р-н) (3) та с. Райгород (Черкаська обл., Кам'янський р-н) (4). Проби природної води відбирали 25–27 березня 2015 р.

Добавки нітритів визначали таким способом. Пробу води (100 см<sup>3</sup>) пропускали крізь іонообмінну колонку, перші 10 см<sup>3</sup> елюату відкидали. При визначенні нітритів у водах 1 та 2 до аліквотної частини елюату (15,0 см<sup>3</sup>) додавали 10,0 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ДЕА в 7,5 моль/дм<sup>3</sup> НСІ, витримували 20 хв та вимірювали світлопоглинання розчинів при 475 нм в кюветі товщиною 5,0 см. При визначенні нітритів у водах 3 та 4 аліквотна частина елюату складала 3,0 см<sup>3</sup>, а розчин ДЕА додавали об'ємом 2,0 см<sup>3</sup>, товщина кювети – 1,0 см. Вміст нітритів визначали за відповідними рівняннями ГГ. Також паралельно проводили визначення вмісту нітритів за стандартною спектрофотометричною методикою [3].

Результати визначення добавок нітритів, з врахуванням розбавлення, представлено у табл. 3. З них можна зробити висновок про можливість використання запропонованої методики для визначення нітритів у водах різних типів з задовільною правильністю та збіжністю.

Таблиця 3

**Результати визначення добавок нітритів у водах різних категорій методом «введено–знайдено» (P = 95; n = 5)**

| Вода | Введено NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup> | Знайдено NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup> |                           |                        |                           |
|------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
|      |                                                           | Стандартна методика                                        |                           | Запропонована методика |                           |
|      |                                                           | x ± Δx                                                     | Дисперсія, V <sub>1</sub> | x ± Δx                 | Дисперсія, V <sub>2</sub> |
| 1    | 6,4                                                       | 7,2 ± 0,3                                                  | 0,07                      | 7,0 ± 0,5              | 0,15                      |
| 2    | 6,4                                                       | 7,5 ± 0,5                                                  | 0,16                      | 7,3 ± 0,7              | 0,34                      |
| 3    | –                                                         | 28,2 ± 1,5                                                 | 1,45                      | 26,0 ± 2,1             | 2,86                      |
| 4    | –                                                         | 30,1 ± 1,9                                                 | 2,29                      | 28,8 ± 3,1             | 6,28                      |

Слід звернути увагу на значне (≈ 9 разів) перевищення ГДК в аналізованих колодязних водах, яка відповідно до [2] не повинна перевищувати 3,3 мг/дм<sup>3</sup>, що ймовірно пов'язано із значним застосуванням азотних добрив на прилеглих полях.

З табл. 3 видно, що відтворюваність розробленої методики нижча порівняно із стандартною методикою, але різниця за критерієм Фішера виявилась статистично не значимою величиною [11]. Отже, розроблена методика може бути рекомендована як альтернативна для контролю вмісту нітритів у водах різних категорій при їх концентрації 1–100 мг/дм<sup>3</sup>.

### Висновки

Запропонована проста і екологічно безпечна спектрофотометрична методика визначення нітритів із застосуванням ДЕА, яка характеризується задовільною вибірковістю щодо більшості компонентів природних вод аніонної природи. Всі реагенти доступні і стійкі при зберіганні. У порівнянні зі стандартною спектрофотометричною методикою [3] запропонована методика є більш експресною. Результати апробації методики при аналізі ряду природних вод свідчать про її задовільну правильність та збіжність. Розроблена методика може бути використана як альтернативна для визначення нітритів у водах різних категорій.

*Автор висловлює щиру подяку завідуючій кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка проф. Запорожець О. А. за критичні зауваження та цінні рекомендації при оформленні статті.*

## Література

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, – 1974. – Т. 2. – С. 1217.
2. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб: Крисмас+, 2009. – С. 121–124.
3. ГОСТ 4192-82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ. – М.: ИПК Изд. стандартов, 2003. – 8 с.
4. Ширинова А.Г., Иванов В.М. Кинетика образования и химико-аналитические характеристики перспективных аналитических форм азосоединений при фотометрическом определении нитрит-ионов // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, № 3. – С. 266–273.
5. Запорожець О.А., Погребняк О.С., Визир Н.Н. Спектрофотометрическое определение оксогоалогенидов N,N-диэтиланилином // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 8. – С. 770–776.
6. Погребняк О.С. Спектрофотометрическое определение периодата N,N-диэтиланилином // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2014. – Т. 307, № 14. – С. 3–8.
7. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. – Т. 2. – Л.: Химия, 1976. – С. 289.
8. Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 387.
9. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.: Вища школа, 1992. – С. 422.
10. Погребняк О.С. Використання 4-тіоціано-N,N-диметиланіліну для визначення нітрат(III)-йона. Міжвузівська науково-практична конференція „Черкаські хімічні читання – 2006”. – Вид. ЧНУ, Черкаси. – 2006. – С. 33.
11. Основы аналитической химии / Под об. ред. Золотова Ю.А. (в 2 кн., кн. 1). – М.: Высшая школа, 2004. – С. 54.

Стаття надійшла до редакції 05.08.15

## О. С. Погребняк

Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого  
буль. Шевченка, 81, г. Черкассы, 18031, Украина, e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ N,N-ДИЭТИЛАНИЛИНОМ

**Резюме.** Предложена методика спектрофотометрического определения нитритов, основанная на реакции нитрозирования N,N-диэтиланилина. Установлены оптимальные концентрации реагентов и влияние разнообразных условий на чувствительность определения. Предел обнаружения нитрита (по 3s-критерию) равен 0,98 мг/дм<sup>3</sup>, диапазон определяемых концентраций составляет 1,0–100 мг/дм<sup>3</sup>. Метрологические характеристики методики были проверены методом добавок на контрольных растворах и природных водах. Методика проста в исполнении и пригодна для определения нитритов в различных объектах.

**Ключевые слова:** нитрит, N,N-диэтиланилин, спектрофотометрия, реакция нитрозирования.

**O. S. Pogrebnyak**

Cherkasy B. Khmelnytsky National University,  
bull. Shevchenko, 81, Cherkasy, 18031, Ukraine  
e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net

**THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION  
OF NITRITES WITH N,N-DIETHYLANILINE**

**Summary.** A new spectrophotometric method for nitrite determination was proposed. The method is based on the measurement of absorbance of the N,N-diethylaniline nitrosation product at 475 nm in the hydrochloric acid medium. The optimum concentrations and the influence of various conditions on the determination sensitivity have been determined. The detection limit (blank + 3 $\sigma$ ) for nitrite is 0.98 mg·L<sup>-1</sup> where  $\sigma$  is the standard deviation of blank estimation. The linearity range of the calibration graph was over 1.0–100 mg·L<sup>-1</sup> of nitrite ( $s \leq 0.029$ ,  $n = 8$ ). The metrological characteristics of the procedure were checked by means of method of additives on the control samples and natural waters. The relative error did not exceed 0.06 for nitrite determination on the control samples. The effect of foreign ions in nitrite determination of 1.0·10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> has been studied. The proposed procedure is simple and suitable for nitrite determination in various objects.

**Keywords:** nitrite, N,N-diethylaniline, spectrophotometry, nitrosation reaction.

**REFERENCES**

1. Pozin M.E. *Tehnologija mineral'nyh solej*. L.: Himija, 1974, vol. 2, pp. 1217. (in Russian)
2. Murav'ev A.G. *Rukovodstvo po opredeleniju pokazatelej kachestva vody polevymi metodami*. – SPb: Krismas+, 2009, pp. 121–124. (in Russian)
3. GOST 4192-82. *Voda pit'evaja. Metody opredelenija mineral'nyh azotsoderzhashhih veshhestv*. – M.: IPK Izd. standartov, 2003, pp. 8. (in Russian)
4. Shirinova A.G., Ivanov V.M. *Kinetika obrazovaniya i himiko-analiticheskie harakteristiki perspektivnyh analiticheskikh form azosoderzhashchego pri fotometricheskom opredelenii nitrit-ionov* Zhurn. analit. Himii, 1994, vol. 49, no 3, pp. 266–273. (in Russian)
5. Zaporozhec O.A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. *Spektrofotometricheskoe opredelenie oksogalogenidov N,N-dijetilnilinom* Zhurn. analit. himii, 2012, vol. 67, no 8, pp. 770–776. (in Russian)
6. Pogrebnyak O.S. *Spektrofotometricheskoe opredelenie periodata N,N-dijetilnilinu* // Visn. Cherk. Univ. Seriya Him. Nauki, 2014, vol. 307, no 14, pp. 3–8. (in Russian)
7. *Vrednye veshhestva v promyshlennosti* / Pod red. Lazareva N.V., Levinoj Je.N. vol. 2. – L.: Himija, 1976, pp. 289. (in Russian)
8. Alekseev V.N. *Kachestvenij analiz*. M.: Himija, 1972, pp. 387. (in Russian)
9. Dombrovskij A.V., Najdan V.M. *Organichna himija*. K.: Vishha shkola, 1992, pp. 422. (in Russian)
10. Pogrebnyak O.S. *Vikorisannja 4-tiociano-N,N-dimetilanilinu dlja viznachennja nitrat(III)-jona*. Mizhvuzivs'ka naukoivo-praktichna konferencija “Cherkas'ki himichni chitannja – 2006”. – Vid. ChNU, Cherkasi, 2006, pp. 33. (in Russian)
11. *Osnovy analiticheskoi himii* / Pod ob. red. Zolotova Ju.A. (v 2 kn., kn. 1). M.: Vysshaja shkola, 2004, pp. 54. (in Russian)



УДК 546.47.221:542.3.91.54-162:536.46

**Д. Д. Полищук**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2,  
Одесса, Украина, 65082, e-mail: Polishchukdd@ukr.net

## **КИНЕТИКА РЕАГИРОВАНИЯ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ПРЕДВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЙ ПЕРИОД**

Экспериментально изучены процессы превращения в предвоспламенительный, предпламенный период систем, существенно отличающихся факторами, лимитирующими синтез. Определены температуры воспламенения для шихты смеси порошков систем Zn-S, Zn-Se, Ti-C, 3Ni-Al. С использованием методики решения обратной задачи горения определены энергии активации процессов, лимитирующих их воспламенение.

**Ключевые слова:** синтез, воспламенение, кинетика, энергия активации.

Номенклатура продуктов технологического горения, в том числе с новыми технологическими свойствами, в частности, в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1,2] давно превысила тысячу наименований. Однако, более широкое внедрение регламентов на основе СВС затруднено необходимостью в каждом конкретном случае проводить полномасштабное исследование процесса распространения тепловой волны, включая эксперименты, требующие большого количества порошков исходных материалов, что не всегда оправдывается получаемым результатом. В цели работы входило методами неизотермической кинетики, в экспресс-анализе описать процессы, лимитирующие распространение тепловой волны в предпламенных зонах СВС-систем, отличающихся режимами воспламенения.

Для подобного экспресс-анализа может служить методика выявления перспектив воспламенения прессованных образцов топливных композиций в условиях стандартных стендов, используемых для изучения реагирования образцов по методу «подвешенной капли» [3].

Технологическое горение конденсированных топливных композиций, в отличие от случая газообразных компонент, ввиду неполной гомогенизации исходной шихты, характеризуется протяженными зонами активного химического превращения и, зачастую, достаточно сложными формами квазистационарных полей температур, на которых сказываются физические процессы возможных фазовых переходов (рис.1, зона III). Тем не менее, как показывают результаты многочисленных исследований, определяющим для самого факта возможного распространения тепловой волны и значений скорости распространения являются тепловые эффекты в зоне предварительного разогрева исходной шихты и значения её эффективного коэффициента температуропроводности [1, 4].

Наиболее распространенным случаем реализации тепловой волны в технологическом горении, исключая случаи с определяющей ролью газовой фазы (филтрационное горение) [5, 6], есть инициирование горения (например, источником джоулева тепла) с торца цилиндрического образца шихты, которая представляет

собой перемешанную до наибольшей из возможных вариантов степени гомогенизации и после подпрессованную композицию исходных порошков [1, 2]. При этом длина образца выбирается настолько превышающей поперечный размер, чтобы в процессе распространения тепловой волны достигались условия стационарного горения [4].

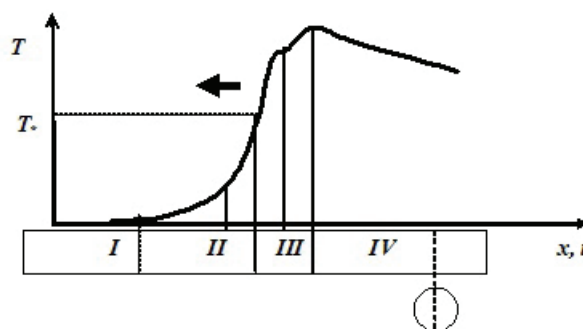


Рис. 1. Типичное стационарное поле температур во фронте тепловой волны СВС по цилиндрическому образцу шихты.

Выделены зоны: I – исходной, непрогретой смеси, II – предпламенного, предвоспламенительного разогрева, III – активного, самоподдерживающегося реагирования (горения), IV – догорания и образования продуктов.

Как видно из представленного на рис. 1 характерного поля температур, условием перехода реакции к горению во фронте тепловой волны будет достижение некоей критической температуры (удобно называть ее температурой инициации<sup>1</sup>  $T_*$ ), отмечаемой по перегибу кривой, при достижении значения которой обеспечивается переход реакции в самоподдерживающийся режим (по крайней мере, во фронте горения). Вне зависимости от типа реализуемых химических реакций, температура инициации, как показывает практика, не бывает ниже уровня температур во фронте  $T=1000\div 1500\text{K}$ . Последнее обстоятельство позволило, в свое время, одному из авторов технологии СВС, Мержанову [7] определить, в первом приближении, такой уровень разогрева шихты как необходимое и достаточное условие распространения тепловой волны. Действительно, даже в случае достижения хотя бы одним из компонентов уровня фазового перехода, как это, например, было показано авторами [8-12], реакция лимитируется либо нарастающим слоем продукта, разделяющим исходные вещества, либо оксидной пленкой, как правило, всегда покрывающей металлические частицы (рис. 2).

Анализ возможных вариантов воспламенения показал, что металлические частицы, окруженные защитным слоем из продукта реагирования, могут воспламеняться в случае нелинейной, значительно опережающей теплоотвод, зависимости тепловыделения от температуры [13]. Такой случай (наиболее встречаемый и характерный для реагирования практически всех металлов в газообразном окислителе) принято согласно классификации, предложенной автором [14] называть воспламенением первого рода. Во втором случае (согласно идее автора), скорость

<sup>1</sup> В отличие от температуры воспламенения, под которой обычно понимают температуру среды, при которой происходит переход в самоподдерживающийся режим.

тепловыделения может резко возрасти за счет физических изменений защитного барьера, например, увеличения скорости диффузионного переноса при плавлении, сублимации или испарении, по крайней мере, одного из компонент реагирующей системы или механическом разрушении (появления трещин) защитного слоя.

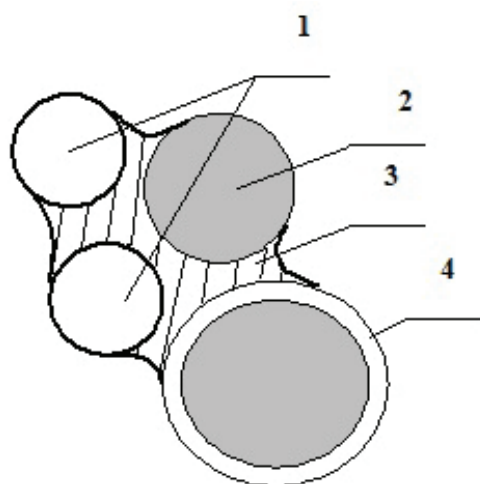
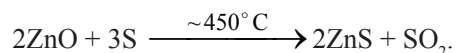


Рис. 2. Схематическое представление частиц компонент шихты в период предпламенного реагирования. 1, 2 – частицы исходных компонент, 3 – продукт реакции, 4 – слой оксида на поверхности металлической частицы.

Такая ситуация складывается, например, при реагировании частиц цинка с серой [3, 8, 9, 11]. Во-первых, при нагревании сера плавится, что существенно ускоряет процессы массопереноса, но главное, что при повышении температуры сера начинает вытеснять кислород в защитном изначальном покрытии частиц металла оксидом ZnO, тем самым разрушая барьер активному реагированию:



Этот случай можно назвать воспламенением второго рода.

Изучение детального механизма реагирования СВС-систем на основе порошков углерода и титана позволило авторам [12] предложить модель еще более сложного механизма ускорения реагирования, который, продолжая классификацию [14], можно назвать воспламенением третьего рода. Согласно идее авторов, один из реагентов (углерод) перемещается по поверхности второго (титана) и, внедряясь в образовавшуюся в месте точечного реагирования зону, проделывает в ней каналы (трещины), тем самым, за счет движения и увеличения площади контакта, ускоряет процесс поставки реагента в зону активного превращения.

В любом из рассмотренных случаев скорость превращения можно, по мнению авторов, описать экспоненциальной зависимостью Аррениуса от температуры, как наиболее универсальной и хорошо описывающей как кинетические, так и массообменные факторы, определяющие скорость реагирования. Разумеется, это всего лишь брутто-форма закона реагирования с неким эффективным значением энергии активации ( $E_a$ ). Однако при построении математической модели, включающей уравнения теплового и массового баланса, для численных расчетов нет необходимости отыскания более реального описания процесса реагирования.

### Методика эксперимента

Методика эксперимента подробно описана в работе [3]. В ходе опытов использовалась трубчатая электропечь, через алундовый цилиндрический канал диаметром 3 см, которой продувался инертный газ (азот или аргон). Температура на срезе печи измерялась хромель-алюмелевой термопарой и задавалась в пределах 300÷1300 К. Шихта для изготовления образцов готовилась при смешении исходных порошковых материалов в керамических ступках. Перемешанные стандартные промышленные порошки прессовались в специальных разборных формах при давлении пуансона до 2000 кГ/см<sup>2</sup>, что позволяло держаться частицам компонент в достаточно крепкой упаковке. Сформированные на тонком металлическом подвесе (диаметром много меньше характерного размера реагирующих систем) образцы прессованной шихты вводились на срез печи с заранее установленным уровнем температур. Сами образцы доводились до необходимого размера (1,5 ÷ 4 мм) с помощью механической обработки. Факт воспламенения фиксировался по появлению яркого свечения образца, которое в дальнейшем, зачастую, сопровождалось перегоранием подвеса и падением образца с последующим догоранием вне зоны обдува инертным газом. Однако самого факта интенсивного реагирования достаточно для определения условий воспламенения. Организация опытов предусматривала пошаговую фиксацию температуры с отличием в 25 К. Каждому уровню соответствовала серия опытов с разными размерами образцов. Температура воспламенения фиксировалась как усредненная между двумя уровнями, отличающимися уверенно отмечаемым срывом теплового равновесия и практически инертным прогревом образцов.

### Результаты и их обсуждение

Как показали экспериментальные исследования воспламенения композиций порошков Zn-S, Zn-Se, Ti-C, 3Ni-Al, уровень температур воспламенения не превышает 1200 К. Оценочное исследование проводилось и с системой Zn-Te. Но на проведение полноценной серии не хватило достаточно редких порошков теллура. Тем не менее, можно утверждать, что уровень температур воспламенения для этой системы составляет ~1000 К.

Вид зависимости (рис. 3) температуры воспламенения (в данном случае, это температура ( $T_{\infty}$ ) – газовой среды, при которой наблюдается срыв теплового равновесия) от размеров образцов ( $d$ ) позволил предположить, что их воспламенение во многом подобно воспламенению конгломератов частиц металлов с равнодоступной для газообразного окислителя поверхностью [15, 16]. Это может быть объяснено превышением скорости роста тепловыделения в объеме образца ( $Q_{+} \sim R^3$ ) над скоростью роста теплопотерь с внешней поверхности ( $Q_{-} \sim R^2$ ). Следует отметить, что наиболее крупные образцы немного выпадают из тенденции поведения зависимости, что, вероятно, связано с увеличивающейся ролью теплообмена излучением.

Эти соображения позволили предположить возможность решения обратной задачи горения, т.е. определение закона реагирования по поведению характеристик воспламенения небольших образцов прессованной шихты ранее упомянутых исследуемых материалов [17]. Для этого можно воспользоваться модельной схемой воспламенения авторов [16]. Действительно, в процессе реагирования металлизированные системы успевают разогреться по всему объему.

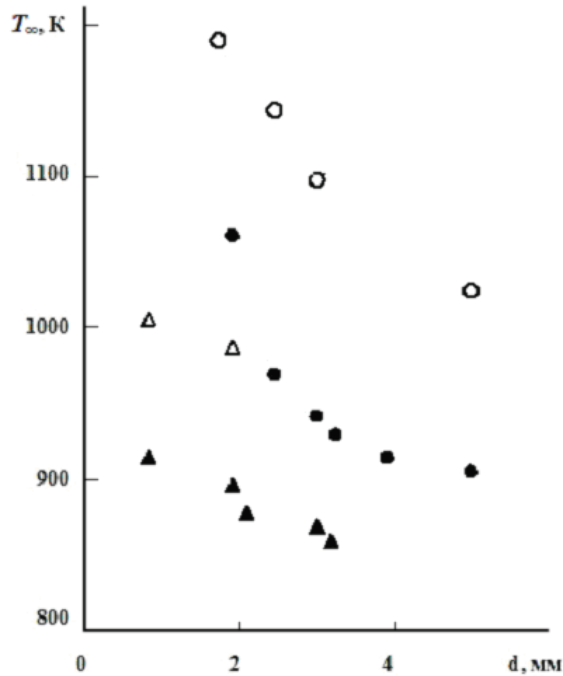


Рис.3. Зависимость температуры воспламенения ( $T_{\infty}$ ) от диаметра образцов ( $d$ ) состава:  $\circ$  – Ti-C,  $\Delta$  – Zn-Se,  $\blacktriangle$  – Ni-Al,  $\bullet$  – Zn-S.

Рассчитанные значения критерия Био ( $Bi \approx \frac{\lambda_g}{\lambda_i} \ll 1$ , где  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газовой среды, а  $\lambda_i$  – коэффициент теплопроводности металлического, в основе, образца) подтверждают такое допущение. Температура внутри образцов практически одинакова, что обеспечивает активное тепловыделение по всему объему. В таком случае, система уравнений теплового и массового баланса может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} c \cdot \rho_o \cdot V \cdot \frac{dT}{dt} = Q \cdot \rho \cdot S \cdot \frac{dh}{dt} - \alpha \cdot S_o \cdot (T - T_{\infty}) \\ \frac{dh}{dt} = \frac{k(T)}{h} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \end{cases} \quad (1)$$

где  $V$  – объем образца,  $Q$  – тепловой эффект реакции, рассчитанный на единицу массы продукта,  $S$  – полная реакционная поверхность,  $k(T)$  – предэкспоненциальный множитель,  $c$  – теплоемкость образца,  $\rho_o$  – плотность образца,  $\rho$  – плотность продукта,  $h$  – толщина слоя продукта,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи равен  $\frac{Nu \lambda_g}{2R}$ ,  $Nu$  – критерий Нуссельта (в условиях опыта  $\approx 2$ , как в случае малых скоростей обтекающего потока),  $R$  – универсальная газовая постоянная. Здесь предполагается, что радиационные потери, ввиду невысоких температур на поверхности в момент воспламенения, незначительны по сравнению с тепловыми потерями кондуктивным потоком.

Формальное совпадение систем уравнений позволяет воспользоваться критерияльной связью критических параметров в виде, предложенном авторами [16]:

$$\chi_{кр} = \left( \frac{Q \cdot \rho \cdot S \cdot E}{c \cdot V \cdot \rho_o \cdot R \cdot T_{\infty}^2} \right)^2 \frac{k \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_{\infty}}\right) \cdot 4 \cdot c \cdot \rho \cdot V}{\alpha \cdot \pi \cdot d^2} = 2,33 \quad (2)$$

Воспользовавшись зависимостями температур воспламенения от размера образцов, можно получить кинетические константы процессов реагирования рассмотренных систем. Энергии активации процессов реагирования в предвоспламенительный период, а это соответствует (рис. 3) уровню температур 700÷1200K, представлены в таблице для сравнения с известными данными других авторов. При этом заметим, что нижний предел интервала температур определялся визуально оценочно по заметному изменению цвета начинающих активно реагировать образцов.

Таблица

**Значения энергии активации для исследуемых систем  
в интервале температур 800÷1200 К\***

| Реагирующие системы | Энергия активации ( $E_a$ ), кДж/моль |                                                   |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                     | Рассчитанная по формуле (2)           | Литературные данные                               |
| Zn-S                | 75,0                                  | 70,0 [7]                                          |
| 3Ni-Al              | 96,0                                  | 33,0 [20]<br>(500÷800K)<br>120,0 [21]<br>77,7 [7] |
| Ti-C                | 79,0                                  | 60,5 [18]<br>72,0 [19]                            |

\*ввиду большого разброса значений приведены округленные данные

Как видно, полученные результаты удовлетворительно согласуются с полученными другими авторами. Кроме того, значения таким образом определенной энергии активации для системы Zn-S позволило, в частности, оценить скорость ( $U$ ) распространения стационарной тепловой волны в соответствии с расчетными схемами [1,4] и получить согласие с известными  $U_o$  ранее из работы [8]:  $\frac{U}{U_o} \approx 0,8$  при уровне скоростей  $U_o \sim 3$  см/сек.

К сожалению, в ходе подобного исследования не удастся достоверно идентифицировать тип активационного процесса, лишь формально отождествляемый с химическим превращением. Однако полученные результаты свидетельствуют, что путем экспресс-анализа можно достаточно легко оценить перспективы организации СВС для соединений, существенно отличающихся факторами, лимитирующими реагирование и структурообразование. Пользуясь получаемыми кинетическими константами можно оценить габариты образцов и иные условия, необходимые для реализации технологических регламентов, и в первом приближении оценить скорость распространения тепловой волны в этих условиях.

## Литература

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. / Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С. 6-44.
2. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение, 2007 – С. 126.
3. Золотко А.Н., Захария А.Н., Полищук Д.Д. и др. Кинетика высокотемпературного реагирования смесевых газифицирующихся систем на примере шихты Zn-S // Физика аэродисперсных систем. – 1989. – Вып. 32. – С. 65-69.
4. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М. Наука: 1980. – С. 478.
5. Сеплярский Б.П. Закономерности зажигания пористых тел в условиях встречной нестационарной фильтрации газа // Физика горения и взрыва. – 2000. – №4. – С. 23-30.
6. Глазов С.В., Салганский Е.А., Кислов В.М. и др. Перестройка структуры волны фильтрационного горения при смене состава топлива // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 52-56.
7. Мержанов А.Г. Проблемы технологического горения. В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, ОИХФ АН СССР. – 1975. – С. 5-28.
8. Писарський В.П., Поліщук Д.Д., Козицький С.В. Механізми високотемпературного реагування системи Zn-S та властивості матеріалу // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1994. – Т.30, №6. – С. 52-58.
9. Козицький С.В., Писарський В.П., Поліщук Д.Д. и др. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т.26, №12. – С.2472-2475.
10. Козицький С.В., Писарський В.П., Поліщук Д.Д. Отримання ZnSe методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т.4, №2. – С. 229-233.
11. Козицький С.В., Писарський В.П., Поліщук Д.Д. Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т.4, №4. – С.749-753.
12. Александров В.В., Корчагин М.А. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем// Физика горения и взрыва – 1987 – №5 – С.55-63.
13. Хайкин Б.И., Блошенко В.Н., Мержанов А.Г. О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. – 1970. – №4. – С.474-488.
14. Барзыкин В.В. Тепловой взрыв при линейном нагреве // Физика горения и взрыва. – 1973. – №1. – С.37-54.
15. Полищук Д.И., Шевчук В.Г., Великанова В.Л. и др. Критические условия воспламенения конгломератов частиц алюминия // Физика горения и взрыва. – 1972. – №2. – С. 53-56.
16. Шевчук В.Г., Золотко А.Н., Полищук Д.И. Воспламенение конгломератов частиц бора // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т.11, №2. – С. 218-223.
17. Мержанов А.Г. Неизотермические методы в химической кинетике// Физика горения и взрыва. – 1973. – Т.9, №1. – С.4-36.
18. Иванов М.Б., Манохин С.С., Нечаенко Д.А., Колобов Ю.Р. Особенности кристаллической структуры дисперсных карбидов в альфа-титане // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – №7. – С. 19-25.
19. Нечаенко Д.А., Иванов М. Б., Манохин С.С. Определение влияния легирования углеродом на механические свойства йодидного титана // 51-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». – Харьков, 2011. – С. 180.
20. Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З. Тепловой взрыв механически активированной смеси 3Ni+Al // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т.46, №1. – С.48-53.
21. Ковалев О.Б., Неронов В.А. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // Физика горения и взрыва. – 2004. – №2. – С.52-60.

Стаття надійшла до редакції 08.10.15



**Д. Д. Поліщук**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: polishchukdd@ukr.net

## **КІНЕТИКА РЕАГУВАННЯ В РЕЖИМІ САМОПОШИРЮЮЧОГОСЬ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ У ЧАС ДО СПАЛАХУВАННЯ**

Дослідницьким шляхом вивчені процеси перетворення у час до спалахування систем, які істотно відрізняються лімітуючими синтез факторами. Визначені температури спалахування для шихти суміші порошків систем Zn-S, Zn-Se, Ti-C, 3Ni-Al. Для тих самих процесів, із використанням методики рішення оберненої задачі горіння, визначені енергії активації процесів, які лімітують спалахування.

**Ключові слова:** синтез, спалахування, кінетика, енергія активації

**D. D. Polishchuk**

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: polishchukdd@ukr.net

## **REACTION KINETICS SELF-PROPOGATION REGIME DURING PRE-IGNITION PERIOD**

Self-propagation high temperature synthesis (SHS) technological regulations application is mainly limited by transformation processes taking place in the pre-ignition period. Zn-S, Zn-Se, Ti-C and 3Ni-Al small sample systems ignition experimental study was carried out under heating conditions in inert atmosphere with temperature values  $T = 1200\text{K}$ .

It was shown that at this temperature level a chemical reaction can be initiated, turning into a self-sustaining mode. Wherein the reaction limiting factors can be mass transfer processes. Ignition temperatures were determined and plotted via the samples size. A physical ignition model was developed assuming the pre-ignition period limiting reaction Arrhenius law.

The inverse combustion problem solution made it possible to calculate the low-temperature ( $T = 800 \div 1200\text{K}$ ) reaction kinetic constant values. Comparison thus obtained values with the known data of other researchers showed their good agreement.

Activation energy values for the Zn-S system were used to calculate the heat wave propagation speed. This value appeared to coincide with experimental values.

Obtained results analysis leads to the conclusion about the availability and justification for the proposed method of express-analysis of presupposed, but previously not studied SHS systems. The results thus obtained allow us to estimate conditions for the SHS technology implementation, the reactor characteristic sizes and the thermal wave's propagation speed.

**Keywords:** synthesis, ignition, kinetics, activation energy.

## **REFERENCES**

1. Merzhanov A.G. *Samorasprostranjajushhijjsja vysokotemperaturnyj sintez*. Fizicheskaja himija. Sovremennye problemy. Ezhegodnik. Pod red. akad. Ja. M. Kolotyrkina. Moscow: Himija, 1983, pp. 6-44. (in Russian).
2. Amosov A.P., Borovinskaja I.P., Merzhanov A.G. *Poroshkovaja tehnologija samorasprostra-njajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza materialov*: Ucheb. posobie. / Pod nauchnoj re-dakciej V.N. Anciferova, Moscow: Mashinostroenie, 2007, pp. 126. (in Russian).



3. Zolotko A.N., Zaharija A.N., Polishhuk D.D. i dr. *Kinetika vysokotemperaturnogo reagiro-vanija smesevyh gazificirujushhihsja sistem na primere shihty Zn-S*. Fizika ajerodis-persnyh system, 1989, no. 32, pp. 65-69. (in Ukrainian).
4. Zel'dovich Ja.B., Barenblatt G.I., Librovich V.B., Mahviladze G.M. *Matematicheskaja teorija gorenija i vzryva*. – Moscow: Nauka, 1980, pp. 478. (in Russian).
5. Sepljarskij B.P. *Zakonomernosti zazhiganiya poristih tel v uslovijah vstrečnoj nestaci-onarnej fil'tracii gaza* Fizika gorenija i vzryva, 2000, no 4, pp. 23-30. (in Russian).
6. Glazov S.V., Salganskij E.A., Kislov V.M. i dr. *Perestrojka struktury volny fil'traci-onnogo gorenija pri smene sostava topliva* Fizika gorenija i vzryva, 2010, vol. 46, no 3, pp. 52-56.
7. Merzhanov A.G. *Problemy tehnologicheskogo gorenija*. V sb. Processy gorenija v himicheskoj tehnologii i metallurgii. Chernogolovka, OIHF ANSSSR, 1975, pp. 5-28. (in Russian).
8. Pisars'kij V.P., Polishhuk D.D., Kozic'kij S.V. *Mehanizmi visokotemperaturnogo reagu-vannja sistemi Zn-S ta vlastivosti materialu* Fiziko-himichna mehanika materialiv, 1994, vol.30, no 6, pp. 52-58. (in Ukrainian).
9. Kozic'kij S.V., Pisarskij V.P., Polishhuk D.D. i dr. *Himicheskij sostav i nekotorye svojs-tva sul'fida cinka, sintetizirovannogo v volne gorenija* Izvestija AN SSSR. Neorgani-cheskie materialy, 1990, vol. 26, no12, pp.2472-2475. (in Russian).
10. Kozic'kij S.V., Pisars'kij V.P., Polishhuk D.D. *Otrimannja ZnSe metodom samoposhirju-vanogo visokotemperaturnogo sintezu*. Fizika i himija tverdogo til, 2003, vol.4, no 2, pp. 229-233. (in Ukrainian).
11. Kozic'kij S.V., Pisars'kij V.P., Polishhuk D.D. *Osoblivosti otrimannja polikristaliv ZnS metodom samoposhirju-vanogo visokotemperaturnogo sintezu* Fizika i himija tverdogo tila, 2003, vol.4, no 4. pp. 749-753. (in Ukrainian).
12. Aleksandrov V.V., Korchagin M.A. *O mehanizme i makrokinetike reakcij pri gorenii SVS-sistem*. Fizika gorenija i vzryva, 1987, no5, pp. 55-63. (in Russian).
13. Hajkin B.I., Bloshenko V.N., Merzhanov A.G. *O vosplamenenii chastic metallov*. Fizika gorenija i vzryva, 1970, no 4. pp.474-488. (in Russian).
14. Barzykin V.V. *Teplovoj vzryv pri linejnom nagreve*. Fizika gorenija i vzryva. 1973, no 1. – pp. 37-54. (in Russian).
15. Polishhuk D.I., Shevchuk V.G., Velikanova V.L. i dr. *Kriticheskie uslovija vosplamenenija konglomeratov chastic aljuminija* Fizika gorenija i vzryva, 1972, no 2. pp. 53-56. (in Russian).
16. Shevchuk V.G., Zolotko A.N., Polishhuk D.I. *Vosplamenenie konglomeratov chastic bora* Fizika gorenija i vzryva, 1975, vol. 11, no 2. pp. 218-223. (in Russian).
17. Merzhanov A.G. *Neizotermicheskie metody v himicheskoj kinetike*. Fizika gorenija i vzryva, 1973, vol.9, no 1. pp. 4-36. (in Russian).
18. Ivanov M.B., Manohin S.S., Nechaenko D.A., Kolobov Ju.R. *Osobennosti kristalliche-skoj struktury disper-snyh karbidov v al'fa-titane* Izvestija VUZov. Fizika, 2011, no7. pp. 19-25. (in Russian).
19. Nechaenko D.A., Ivanov M.B., Manohin S.S. *Opredelenie vlijanija legirovanija uglerodom na mehanicheskie svojstva jodidnogo titana* 51-aja Mezhdunarodnaja konferencija «Aktual'nye problemy prochnosti». Har'kov, 2011, pp. 180. (in Russian).
20. Korchagin M.A., Filimonov V.Ju., Smirnov E.V., Ljahov N.Z. *Teplovoj vzryv mehanicheski aktivirovannoj smesi 3Ni+Al* Fizika gorenija i vzryva, 2010, vol. 46, no 1, pp. 48-53. (in Russian).
21. Kovalev O.B., Neronov V.A. *Metallohimicheskij analiz reakcionnogo vzaimodejstvija v smesi poroshkov nikelja i aljuminija* Fizika gorenija i vzryva, 2004, no 2, pp.52-60. (in Russian).

УДК 541.49+546.814

**Е. Э. Марцинко**Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-ТЕТРАГИДРОКСИГЕКСАНДИОВАЯ  
(ГАЛАКТАРОВАЯ) КИСЛОТА: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ,  
ИЗОМЕРИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА**

В обзорной статье рассмотрены особенности строения и свойств галактаровой кислоты ( $H_6Gala$ ) как представителя полигидроксидикарбоновых кислот, широко применяющейся в аналитической химии, медицине и сельском хозяйстве. Охарактеризовано ее координационно-химическое поведение в реакциях с ионами s-, p- и d-металлов. Показаны перспективы изучения данной кислоты в качестве лиганда при комплексообразовании с германием(IV) и оловом(IV).

**Ключевые слова:** (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксигександиовая кислота, галактаровая кислота, кристаллическая структура, комплексообразование.

**1. Введение**

За последние годы на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И. И. Мечникова было синтезировано значительное число координационных соединений германия(IV) с биологически активными гидроксикарбоновыми кислотами – лимонной, винной, тригидроксиглутаровой (ксиларовой) [1]. Указанные кислоты представляют собой полидентатные хелатирующие лиганды, молекулы которых различаются числом гидроксильных и карбоксильных групп.

Для расширения ряда синтезируемых гомо- и гетерометаллических координационных соединений германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами в качестве лиганда целесообразно использовать (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксигександиовую кислоту, имеющую несколько тривиальных названий – галактаровая, слизевая, муциновая. Она, также как и ранее изученная ксиларовая кислота [2-4], является дикарбоновой, но её молекула содержит на одну гидроксильную группу больше. Следовательно, на её примере можно установить, какое влияние на состав и структуру образующихся комплексов окажет число и расположение гидроксильных групп в её молекуле.

**2. Общая характеристика галактаровой кислоты**

Альдаровые кислоты, к которым относится галактаровая кислота и ее изомеры, являются производными моносахаридов, содержащих карбоксильные группы вместо альдегидной и первичной спиртовой. Их названия образуются от названий соответствующих моносахаридов, например, глюкоаровая – от глюкозы, маннаровая – от манозы. Галактаровая кислота, являясь продуктом окисления галактозы, представляет собой двухосновную тетрагидроксикислоту и является стереоизомером указанных выше кислот (рис. 1).

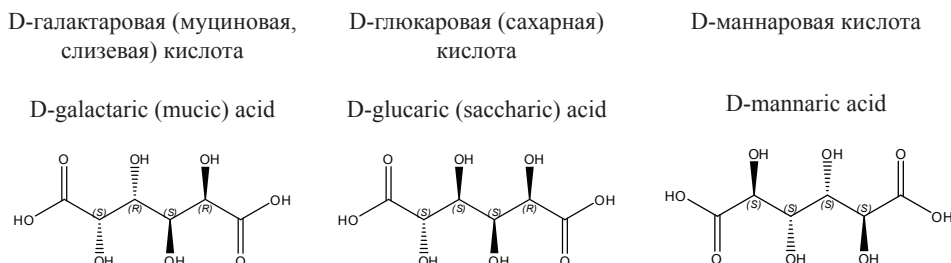


Рис. 1. Формулы D-галактаровой кислоты и ее стереоизомеров

Наиболее распространенными и доступными являются природные D-изомеры альдаровых кислот, приведенные на рис. 1. D-галактаровая кислота широко применяется в аналитической химии [5], в биомедицинских исследованиях [6], а также в сельском хозяйстве [7]. Ее кристаллическая структура кислоты была определена в 1982 году (рис. 2) [8].

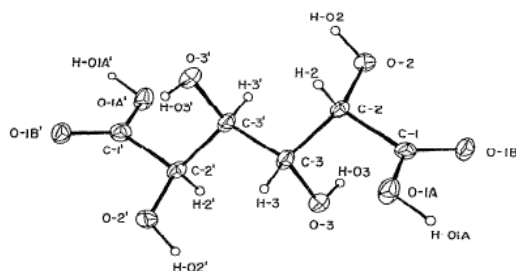


Рис. 2. Молекулярная структура галактаровой кислоты ( $C_6H_{10}O_8$ ,  $H_6Gala$ )

Молекулы  $H_6Gala$  имеют почти планарную зигзагообразную цепочку. Кристаллическая структура формируется за счёт системы сильных водородных связей, в которую вовлечены все функциональные группы (рис. 3). Сделан вывод, что именно высокая кристаллическая плотность галактаровой кислоты обуславливает её низкую растворимость по сравнению с другими гидроксикарбоновыми кислотами. Это также согласуется с её довольно высокой температурой плавления ( $206\text{ }^{\circ}C$ ).

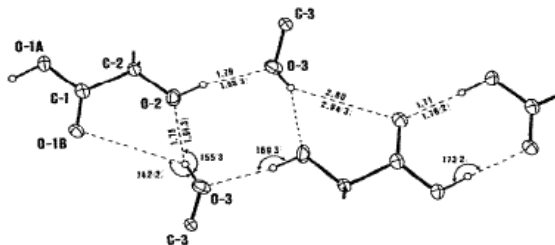


Рис. 3. Внутримолекулярные водородные связи в кристаллической структуре галактаровой кислоты

Галактаровая кислота диссоциирует по двум ступеням, определены  $pK_1=3.05$  и  $pK_2=4.04$  её карбоксильных групп [9]. Благодаря наличию в молекуле четырёх гидроксильных и двух карбоксильных групп  $H_6Gala$  является эффективным комплексообразующим хелатирующим агентом.

### 3. Особенности комплексообразования галактаровой кислоты с различными катионами

Интерес к хелатированию двухвалентных катионов гидроксикарбоновыми кислотами в водных растворах и твёрдом виде обусловлен их биологической активностью. Проведено потенциометрическое исследование комплексообразующей способности галактаровой кислоты по отношению к  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  в растворах [10]. Определены константы устойчивости соответствующих комплексов, из зависимости которых от температуры найдены величины  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  (табл. 1).

Таблица 1  
Термодинамические параметры ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ), логарифмы констант устойчивости для комплексов различных форм при температуре 25°C

| Комплекс                                                    | Log $\beta$      |                  |                  | $\Delta H^\circ$ (ккал/моль) |                  |                  | $\Delta S^\circ$<br>(кал/моль K <sup>-1</sup> ) |                  |                  |
|-------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------------------|------------------|------------------|
|                                                             | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup>             | Mg <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup>                                | Mg <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
| [MH <sub>4</sub> Gala]                                      | 2.45             | 2.32             | 3.04             | 4.9                          | 4.2              | 3.8              | 27                                              | 25               | 26               |
| [MH <sub>3</sub> GalaH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup>          | -5.93            | -5.28            | 5.08             | 22.2                         | 20.5             | 19.6             | 47                                              | 45               | 42               |
| [M(H <sub>4</sub> Gala) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>        | 4.37             | 4.17             |                  | 15.1                         | 15.9             |                  | 70                                              | 72               |                  |
| [M(H <sub>4</sub> Gala)(H <sub>3</sub> Gala)] <sup>3-</sup> | -1.73            | -2.53            |                  | 36.2                         | 32.9             |                  | 114                                             | 100              |                  |

Установлено, что образование различных комплексов процесс эндотермический, а значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  подтверждают, что комплексообразование галактаровой кислоты сопровождается хелатированием, в которое вовлекаются кислороды карбоксильной и  $\alpha$ -гидроксильной групп. Преимущественно в кислой и нейтральной среде существуют [MH<sub>4</sub>Gala] (M = Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). При увеличении pH образуются [MH<sub>3</sub>Gala]<sup>-</sup>, в которых координированная OH группа депротонирована (рис 4).

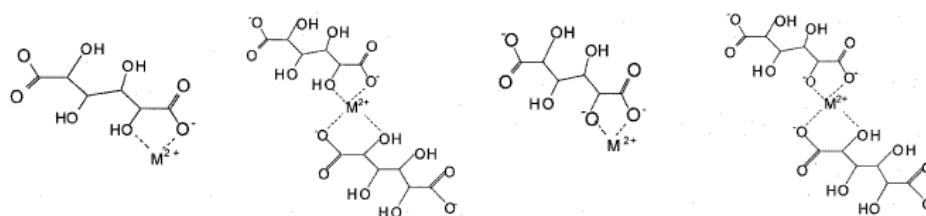


Рис. 4. Способы координации галактаровой кислоты в комплексах некоторых металлов (M = Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)

Проведено ИК-спектроскопическое исследование галактаровой кислоты и выделенных в твердом виде ее соединений с  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $La^{3+}$  [11-14]. Показано, что димеризованные карбоксильные группы свободной кислоты диссоциируют при образовании солей, о чём свидетельствует наличие  $\nu_{as}$  и  $\nu_{s}$   $COO^-$  групп в ИК-спектрах этих солей наблюдаемые в области 1600 и 1400  $cm^{-1}$ , соответственно. Две карбоксильные группы галактаровой кислоты координированы к  $Ca^{2+}$  монодентатно. Одна из карбоксильных групп в  $Ba^{2+}$  соли координирована монодентатно, другая – связывается с тремя катионами. В солях с ионами  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $La^{3+}$   $COO^-$ -группы координированы катионами полидентатно.

При сравнении спектров солей со спектром исходной кислоты сделан вывод, что гидроксильные группы галактарового скелета принимают участие во взаимодействии М-О и образовании водородно-связанных сетей. Степень участия ОН групп в металл-галактаратах меняется от  $K^+$  и  $NH_4^+$  к солям  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $La^{3+}$  (табл. 2).

В соединении с  $Ca^{2+}$  зафиксирована монодентатная координация карбоксилатной группы ( $\Delta\nu_{COO}=1591-1378=213\text{ см}^{-1}$ ), в соли  $Ba^{2+}$  при  $C_6$  – монодентатная ( $\Delta\nu_{COO}=215\text{ см}^{-1}$ ), а при  $C_1$  – тридентатная ( $\Delta\nu_{COO}=1573-1392=181\text{ см}^{-1}$ ), в соединении с  $La^{3+}$  также присутствуют две по-разному координированные карбоксилатные группы моно ( $\Delta\nu_{COO}=210\text{ см}^{-1}$ ) и полидентатно ( $\Delta\nu_{COO}=180\text{ см}^{-1}$ ).

Проведена корреляция между структурной информацией и спектральными свойствами для рассмотренных соединений. ИК спектры хорошо описываются в рамках установленной кристаллической структуры ряда указанных соединений. Характерно, что структура галактаратогерманатов меняется при замене ионов комплексообразователей.

Так, в моногидрате галактарата стронция  $[Sr(H_4Gala)] \cdot H_2O$  [15] реализуется координационный полиэдр – трехшапочная тригональная призма ( $KЧ=9$ ), молекулы воды не принимают участия в координации (рис. 5).

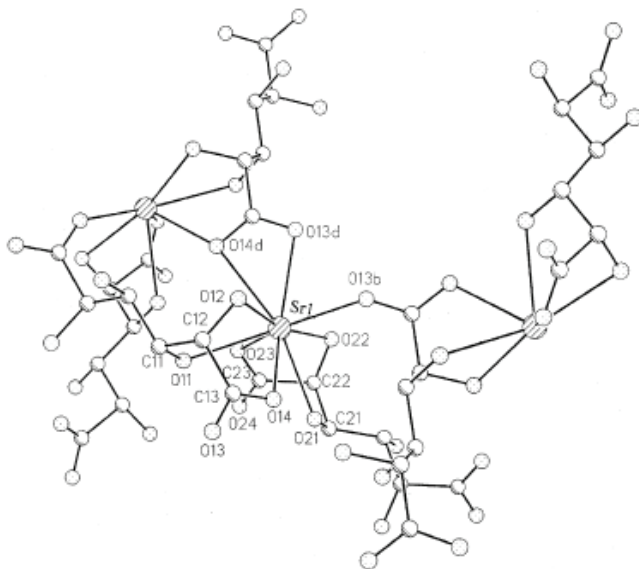


Таблица 2

**Полосы поглощения в ИК-спектрах галактаровой кислоты  
и ее солей с  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $La^{3+}$**

| Кислота              | Соль $K^+$ | Соль $NH_4^+$ | Соль $Ca^{2+}$ | Соль $Ba^{2+}$ | Соль $La^{3+}$ | Отнесение [15-18]                |
|----------------------|------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------------|
| Полосы ( $cm^{-1}$ ) |            |               |                |                |                |                                  |
| 3288(vs)             | 3289(vs)   | 3196(vs)      | 3443(m)        | 3633(w)        | 3299(vs)       | $\nu OH$                         |
|                      | 3154(vs)   | 3058(vs)      | 3149(vs)       | 3253(s)        |                |                                  |
| 2966(w)              | 2957(w)    | 2955(w)       | 2965(w)        | 2955(w)        | 2952(w)        |                                  |
| 2938(w)              | 2924(w)    | 2922(w)       | 2913(w)        | 2915(w)        | 2920(w)        | $\nu CH$                         |
| 2877(w)              | 2830(sh)   | 2861(sh)      | 2844(w)        | 2825(w)        | 2850(sh)       |                                  |
| 1724(vs)             |            |               |                |                |                | $\nu C=O$ (COOH)                 |
|                      | 1597(vs)   | 1692(w)       | 1627(sh)       | 1573(vs)       | 1589(vs)       | $\nu asCOO^-$                    |
|                      | 1570(sh)   | 1609(vs)      | 1591(vs)       |                |                |                                  |
| 1453(m)              | 1434(m)    | 1464(sh)      | 1432(s)        | 1447(m)        | 1433(s)        | $\nu CC, \delta COH, \delta CCH$ |
|                      | 1406(m)    | 1428(sh)      | 1378(sh)       | 1392(m)        | 1404(sh)       | $\nu sCOO$                       |
| 1420(m)              |            | 1399(m)       |                |                |                |                                  |
| 1375(w)              | 1366(m)    | 1352(m)       |                |                | 1347(m)        | $\delta COH, \delta CCH$         |
| 1317(sh)             | 1313(m)    | 1304(m)       |                | 1314(m)        | 1308(m)        | $\delta COH, \delta CCH$         |
| 1295(m)              |            |               | 1291(s)        | 1284(m)        |                |                                  |
| 1270(sh)             | 1280(m)    | 1272(m)       |                |                | 12779w)        | $\delta COH, \delta CCH$         |
| 1240(m)              | 1243(m)    | 1239(m)       | 1248(s)        | 1254(m)        | 1249(w)        | $\delta COH, \delta CCH$         |
| 1207(w)              | 1196(m)    | 1196(m)       | 1212(m)        | 1217(w)        | 1209(m)        | $\delta COH, \delta CCH$         |
| 1120(s)              | 1111(s)    | 1108(vs)      | 1091(s)        | 1089(s)        | 1094(s)        | $\nu CO, \nu CC$                 |
| 1061(s)              | 1048(vs)   | 1049(vs)      | 1039(s)        | 1038(s)        | 1038(s)        | $\nu CO, \nu CC$                 |
| 965(w)               | 969(m)     | 967(m)        | 974(w)         | 968(w)         | 975(m)         | $\nu CO, \nu CC$                 |
| 920(m)               |            |               |                |                |                | $\tau COOH$                      |
| 861(m)               | 872(m)     | 872(m)        | 902(m)         | 885(w)         | 880(m)         | $\tau OCCC, \nu CC$              |
| 827(w)               | 843(m)     | 839(m)        | 851(m)         | 838(m)         | 827(m)         | $\tau OCCO, \tau OCCC$           |
| 799(m)               | 766(m)     | 772(m)        | 768(m)         | 722(m)         | 696(m)         | $\tau OCCO, \tau OCCC$           |
| 699(m)               |            |               | 715(w)         |                |                | $\tau OCCO, \tau OCCC$           |
| 667(m)               | 669(s)     | 667(s)        | 656(m)         | 679(m)         | 644(m)         | $\tau OCCO, \tau OCCC$           |
|                      |            |               |                | 644(m)         |                |                                  |
| 631(m)               | 633(s)     | 633(m)        | 609(sh)        |                |                | $\tau OCCO, \tau OCCC$           |
|                      | 571(sh)    |               |                |                |                |                                  |
| 509(m)               | 523(s)     | 524(s)        | 511(m)         | 505(w)         | 512(m)         | $\tau OCCO, \delta CCO$          |
| 461(w)               | 475(s)     | 476(m)        | 462(m)         | 472(m)         | 470(m)         | $\delta CCO, \tau OCCO$          |

w-широкая, s-слабая, m-средняя, sh-плечо, vs-очень сильная

Структурные единицы галактарата бария (рис. 6 а) состоят из атома Ва и двух отдельных частей галактаровых ионов [16]. Последние связываются через различные центры симметрично расположенных молекул. Различия в длинах С-О карбоксильных групп вызвано их разной координацией к атому Ва. Каждый атом  $Ba^{2+}$  девятикоординирован. Карбоксильные атомы кислорода ( $O_1$ ,  $O_{10}$ ,  $O_{11}$ ) координированы, последние два являются мостиками между симметрично расположенными ионами  $Ba^{2+}$  и, следовательно, присутствуют дважды в каждом координационном узле. Остальные места занимают четыре кислорода гидроксильных групп (рис. 6 а).

Девятикоординированный барий в трёхшапочной тригональной призме встречается и в других структурах, содержащих  $Ba^{2+}$ . Необычность координации галактаратов заключается в том, что атомы кислорода молекул воды включаются в координацию только к одному из двух ионов  $Ba^{2+}$ .

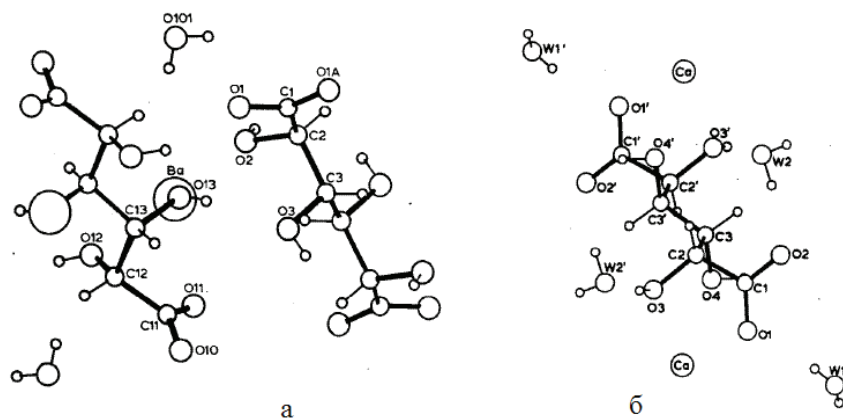


Рис. 6. Молекулярные структуры галактаратов Ва (а) и Са (б) [16]

Асимметричная структурная единица галактарата кальция содержит один  $Ca^{2+}$  на оси вращения и расположенные по обе стороны кислорода галактаратного иона и двух молекул воды (рис. 6 б). Каждый  $Ca^{2+}$  координирован восьмью атомами кислорода. Четыре атома кислорода расположены симметрично по отношению к оси вращения, вместе с четырьмя другими образуют квадратную антипризму. В обеих структурах присутствуют водородные связи.

Получены также данные о структуре кислого калий галактарата моногидрата  $COOH(CHON)_4COOK$  [17]. РСА установлено, что  $K^+$  семи-координирован. В структуре комплекса формируется водородно-связанная сетка. Все ионы калия эквивалентны,  $K^+$  локализуется в центре семи атомов кислорода, среди которых один – молекулы воды (рис. 7).

Интерес к координационной химии молибдена(VI) с такими лигандами как производные сахаров в водном растворе обусловлен её важностью для биологических систем, здоровья, окружающей среды, а также промышленного и аналитического применения [18]. Из данных  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектров водных растворов  $Na_2MoO_4$  и галактаровой кислоты при различных мольных соотношениях (от 4 до 0,5) и pH 1-9 чётко видно, что происходит образование разных комплексов. Сделан

вывод, что комплекс  $\text{Mo:L}=4:2$  образуется в кислой среде, две молекулы лиганда являются мостиковыми между двумя *цис*-расположенными  $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$  за счет всех гидроксильных и карбоксильных групп. Предложена схема строения для данного комплекса (рис. 8).

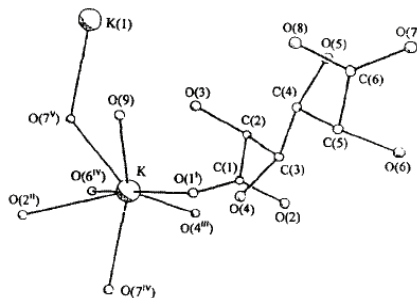


Рис. 7. Структура  $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{COOK}$  [17]

При увеличении pH зафиксировано образование соединений с молярным соотношением  $\text{Mo:L} = 2:2$  и  $1:1$ , в которых лиганды связываются с  $\text{MoO}_2^{2+}$  центрами через карбоксильные и их соседние гидроксильные группы. Ряд биядерных комплексов молибдена(VI) был выделен в твердом виде и исследован методом ИК-спектроскопии [18-20].

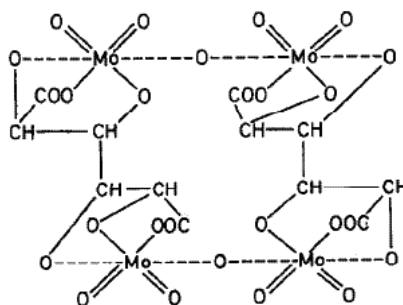


Рис. 8. Схема строения комплекса  $\text{Mo(VI)}$  с галактаровой кислотой

Спектрофотометрически доказано [21], что в зависимости от pH в системе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – галактаровая кислота –  $\text{H}_2\text{O}$  присутствуют три вида комплексов: мономерный с *цис*-диоксо фрагментами  $\text{WO}_2$  и димерные с  $\mu$ -оксо мостиками. Галактаровая кислота координируется к металлу с участием карбоксильной и гидроксильной группы в  $\alpha$ -положении. Методом  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии доказано наличие процессов внутримолекулярного взаимодействия  $\text{W(VI)}$  с лигандом при соотношении  $\geq 1$ . Вместе с тем сравнение  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров при избытке  $\text{W(VI)}$  показывает, что  $\beta$ -алкоголятная группа галактаровой кислоты не координируется, значит, комплексы со стехиометрией металл-лиганд =  $2:1$  не образуются.

Отмечено [22], что из-за низкой растворимости галактаровой кислоты исследование комплексообразования в растворе сопряжено с определёнными трудностями



и таких данных относительно немного. Для определения констант устойчивости комплексов меди с галактарат-ионом было проведено потенциометрическое титрование водного раствора, содержащего ионы меди и галактаровую кислоту в соотношениях от 1:1 до 1:4. Значение  $\lg K$  комплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})]$  равно  $4.20 \pm 0.05$ .

Изучены бинарные системы  $\text{Cu}(\text{II})$ -галактаровая кислота и тройная с 2,2'-бипиридилем (bpy) [9]. Получены кривые распределения молекулярных форм существующих в системе  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_6\text{Gala}$ . В твердом виде при  $\text{pH}=4$  выделены комплексы  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{bpy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 9) [9].

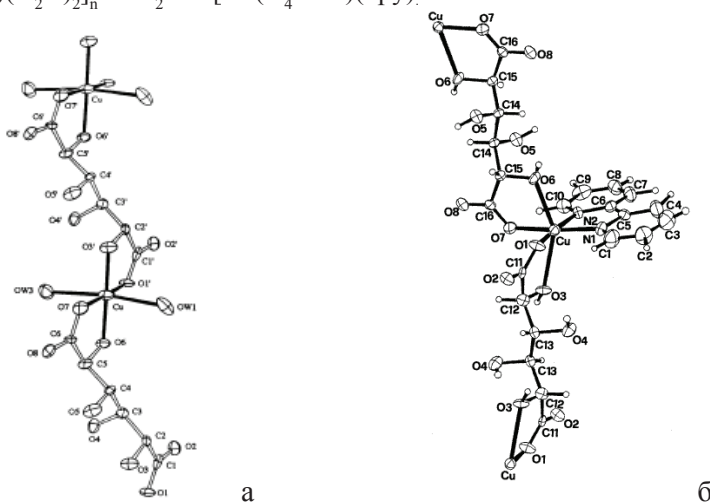


Рис. 9. Структура комплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{bpy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (б) [9]

В обоих координационных полимерах ион  $\text{Cu}^{2+}$  координирован двумя карбоксильными и двумя гидроксильными кислородами, принадлежащими двум различным молекулам галактаровой кислоты, в  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  КЧ(Cu) дополняется до шести двумя молекулами воды, а в  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{bpy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  – двумя атомами азота молекулы 2,2'-бипиридила (рис. 9). Каждая молекула галактаровой кислоты связывает два иона  $\text{Cu}^{2+}$  за счёт двух карбоксильных кислорода, а за счёт  $\alpha$ -ОН-групп формируется полимерная цепь. Координационный полиэдр меди может быть описан как искажённый октаэдр. Формируется супрамолекулярная структура за счёт внутри- и межмолекулярных водородных связей с участием гидроксильных групп, некоординированных атомов кислорода карбоксильных групп, а также молекул воды.

Необходимо отметить, что с использованием альдаровых кислот удалось синтезировать целый ряд хиральных и ахиральных линейных координационных полимеров [23]. Этому способствовало наличие в составе их молекул большого числа донорных центров (гидроксильных и карбоксильных групп), связывание которых с металлическими центрами приводит к образованию сетки, которая к тому же ещё поддерживается водородными связями.

При исследовании комплексообразования как биометаллов, так и токсических один из главных вопросов – это состояние их комплексных соединений в раство-

ре. Так, в работе [22] в результате потенциометрических измерений определены константы устойчивости галактаратов Co(II), Ni(II), а также Cd(II), Pb(II), Hg(II). Установлено, что галактаратная кислота проявляет себя как хелатирующий лиганд с участием кислородов карбоксильных и  $\alpha$ -гидрокси групп в случае Co(II) и Ni(II), в то время как в Cd(II) и Pb(II) комплексах в координацию к металлу вовлекаются карбоксилатный ион и две алкоголятные гидрокси-группы. Преимущественно в кислой и близко к нейтральной среде существует  $[M(H_4Gala)]$ , который был выделен в твёрдом виде и охарактеризован методом ИК-спектроскопии.

С увеличением pH происходит образование также комплексов  $[M(H_3Gala)]^-$ , в которых гидрокси-группы координируются в депротонированной форме, что характерно для всех рассматриваемых ионов, в том числе с Hg(II), так как в этом случае при pH=7 возможно выделение осадка гидроксида. Выделенные препаративно комплексы  $[M(H_4Gala)] \cdot xH_2O$  охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (табл. 3).

Таблица 3

Основные полосы поглощения ( $cm^{-1}$ ) в ИК-спектрах комплексов

| Комплекс                      | Отнесение ( $cm^{-1}$ ) |                  |            |                  |              |                                                       |
|-------------------------------|-------------------------|------------------|------------|------------------|--------------|-------------------------------------------------------|
|                               | $\nu(OH)_w$             | $\nu(OH)_s$      | $\nu(C=O)$ | $\nu_{as}(COO)$  | $\nu_s(COO)$ | $\delta(COH) + \delta(CCH)$                           |
| $[Cd(H_4Gala)] \cdot 2H_2O$   | 3517s                   | 3200vs           |            | 1594vs<br>1561vs | 1433s        | 1400s, 1325s<br>1301m, 1274m<br>1100s                 |
| $[Pb(H_4Gala)] \cdot H_2O$    | 3480b                   | 3200vs           |            | 1592vs<br>1559vs | 1435s        | 1384vs, 1315m<br>1286m, 1255m<br>1110m, 1084s         |
| $[Hg(H_4Gala)] \cdot 2H_2O$   | 3587vs<br>3527vs        | 3286vs<br>3175vs |            | 1596vs           | 1428vs       | 1366vs, 1314s<br>1284m, 1244m<br>1198m, 1110vs        |
| $[Co(H_5Gala)_2] \cdot 6H_2O$ | 3841s                   | 3292vs<br>3103s  | 1725vs     | 1613vs           | 1450s        | 1396s, 1319s<br>1290s, 1262m<br>1242m, 1211m<br>1108s |
| $[Ni(H_4Gala)] \cdot 4H_2O$   | 3408vs                  | 3209s            |            | 1612vs           | 1433s        | 1384s, 1302s<br>1262m, 1242m<br>1114m, 1109s          |

w-широкая, s-слабая, m-средняя, vs-очень сильная

С р-элементами получены только изоструктурные координационные соединения галактаровой кислоты с алюминием  $Na_6[Al_6(H_2Gala)_4(OH)_8] \cdot 21H_2O$ ,  $K_6[Al_6(H_2Gala)_4(OH)_8] \cdot 21H_2O$  [24], в которых  $KЧ(Al)=6$ , координационный полиэдр – октаэдр  $AlO_6$  – O-атомы принадлежат четырём галактаратным анионам и восьми гидроксильным группам (рис. 10).

Следует отметить, что в настоящее время комплексные соединения галактаровой кислоты с различными ионами металлов представляют практический интерес. Это связано с их применением в качестве реагентов, выводящих тяжелые металлы из организма [25], а также в качестве лекарственных препаратов [6].

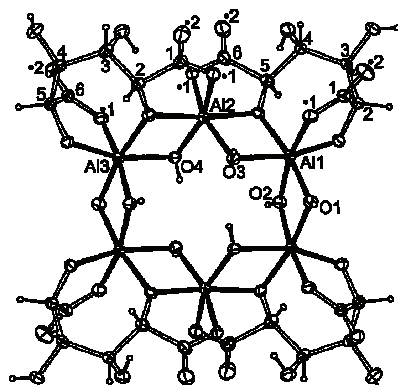


Рис. 10. Структура комплексного аниона  $[Al_6(H_2Gala)_4(OH)_8]^{6-}$ .

Поскольку комплексообразование указанного лиганда с р-элементами изучено мало, можно заключить, что синтез комплексов германия(IV) и олова(IV) с галактаровой кислотой, установление их строения и определение физико-химических характеристик откроет пути для получения новых соединений с полезными функциональными свойствами.

## Литература

1. Марцинко Е.Э. Координационная и супрамолекулярная химия комплексных анионов германия (IV), олова (IV) с комплексами и гидроксикарбоновыми кислотами: дис. ... доктора хим. наук : 02.00.01. – Киев, 2014. – 396 с.
2. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диаквакупрато-μ<sub>3</sub>-тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II)  $[Cu(H_2O)_6][Ge(μ_3-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_6\}_2] \cdot 2H_2O$  // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
3. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. Гетероядерные бис(μ-тригидроксиглутарато) дигидроксодигерманаты(IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура  $K_4[Ge_2(μ-Thgl)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$  // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393–400. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
4. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А. и др. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов  $[M(H_2O)_6][Ge(μ_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$  (M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 187–194. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>
5. Mehlretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. Sequestration by Sugar Acids // Ind. Eng. Chem. – 1953. – Vol. 45. – P. 2782–2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
6. Warner R.C., Weber I. The Metal Combining Properties of Conalbumin // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 5094–5101. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01116a056>
7. Tean W., Liao H., Wu J.-G., Yang G.-D. Study on the coordination of the hydroxyl group: crystal structure and FT-IR spectra of potassium hydrogen galactarate // Polyhedron – 1997. – Vol. 16. – P. 2055–2058. [http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387\(96\)00512-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387(96)00512-8)
8. Jeffrey G.A., Wood R.A. The crystal structure of galactaric acid (mucic acid) at -147°: an unusually dense, hydrogen-bonded structure // Carbohydrate Res. – 1982. – Vol. 108. – P. 205–211. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)81790-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(00)81790-5)
9. Saladini M., Candini M., Iacopino D. et. al. Binding ability of aldaric acid toward metal(II). X-ray study and solution state investigation on Cu(II)-galactaric acid system and its 2,2-bipyridine adduct // Inorg. Chim. Acta. – 1999. – Vol. 292. – P. 189–197. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00188-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00188-7)

10. Saladini M., Menabue L., Ferrari E. Sugar complexes with metal<sup>2+</sup> ions: thermodynamic parameters of associations of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> with galactaric acid // Carbohydrate Res. – 2001. – Vol. 336. – P. 55–61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00243-9).
11. Sheldrick B., Mackie W. Magnesium Galactarate Dihydrate // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1989. – Vol. 45. – P. 1072–1073. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270189002581>.
12. Tajmir-Riahi H.A. Infrared spectra of crystalline β-d-glucuronic acid and its Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Rb<sup>+</sup> salts // Carbohydrate Res. – 1984. – Vol. 125, № 1. – P. 13–20. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(84\)85139-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(84)85139-3).
13. Benetollo F., Bombieri G., Liang H. et al. Structural and spectral studies of ammonium mucate // J. Cryst. and Spectros. Research. – 1993. – Vol. 23, № 3. – P. 171–175. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01190042>.
14. Tian W., Yang L.-M., Xu Y.-Z. et al. Sugar interaction with metal ions. FT-IR study on the structure of crystalline galactaric acid and its K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and La<sup>3+</sup> complexes // Carbohydrate Res. – 2000. – Vol. 324. – P. 45–52. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(99\)00276-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(99)00276-1).
15. Tian W., Cheng S., Yang L. et al. Sugar interaction with metal ions. Crystal structure and FT-IR spectroscopic study of strontium galactarate mono-hydrate // J. of Inorg. Biochem. – 2000. – Vol. 78. – P. 197–204. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)00003-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(00)00003-9).
16. Sheldrick B., Mackie W., Akrigg D. The Structures of Barium D-Galactarate Monohydrate and Calcium D-Galactarate Tetrahydrate // Acta Crystallogr. – 1989. – Vol. 45. – P. 191–194. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270188011746>.
17. Taga T., Shimada T., Mimura N. Sodium galactarate and potassium galactarate // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1994. – Vol. 50, № 7. – P. 1076–1079. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270194001010>.
18. Ramos M.L., Caldeira M.M., Gil V.M. Multinuclear NMR study of the complexation of d-galactaric and d-mannaric acids with Molybdenum(IV) // Polyhedron – 1994. – Vol. 13. – P. 1825–1833. [http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387\(94\)80004-9](http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387(94)80004-9).
19. Beltran-Porter A., Cervilla A., Caturla F. et al. Complexes of molybdenum(VI) with organic diacid ligands: The molybdenum(VI)-malonic acid system // Transition Met. Chem. – 1983. – Vol. 8, № 4. – P. 222–225. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00620695>.
20. Beltran-Porter A., Cervilla A., Caturla F. et al. Lactate complexes of molybdenum(VI) // Transition Met. Chem. – 1983. – Vol. 8, № 6. – P. 324–328. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00618562>.
21. Ramirez J., Llopis E., Cervilla A. Complexes of Tungsten(VI) with Mucic Acid: a Spectrophotometric and Polarimetric Study in Aqueous Solution // Inorg. Chim. Acta. – 1986. – Vol. 125. – P. 1–7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85475-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85475-4).
22. Saladini M., Ferrari E., Menabue L. Co-coordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study // J. of Inorg. Biochem. – 2002. – Vol. 92. – P. 121–127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00544-5).
23. Abrahams B.F., Grannas M.J., McCormick L.J. et al. Chiral and achiral linear coordination polymers from aldaric acids // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – Vol. 12. – P. 2885–2895. <http://dx.doi.org/10.1039/c001505a>.
24. Klufers P., Kramer G., Piotrowski H. et al. Polyot metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II) // Z. Naturforsch. – 2002. – P. 1446–1453.
25. Whitfield D., Stojkovska S., Sarkar B. Metal coordination to carbohydrates. Structures and function // Coordinat. Chem. Rev. – 1993. – Vol. 122, № 1–2. – P. 171–225. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)80045-7](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(93)80045-7).

Стаття надійшла до редакції 15.08.15

**О. Е. Марцинко**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

### **(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-ТЕТРАГІДРОКСИГЕКСАНДІОВА (ГАЛАКТАРОВА) КИСЛОТА: ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ, ІЗОМЕРІЯ, КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ**

В оглядовій статті розглянуто особливості будови та властивостей галактарової кислоти (H<sub>6</sub>Gala) як представника полігідроксидикарбонових кислот, що широко застосовуються в аналітичній хімії, медицині та сільському господарстві. Охарактеризовано

її координаційно-хімічну поведінку в реакціях з іонами s-, p- та d-металів. Показано перспективи вивчення даної кислоти в якості ліганду при комплексоутворенні з германієм(IV) та станумом(IV).

**Ключові слова:** (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагідроксигександіова кислота, галактарова кислота, кристалічна структура, комплексоутворення.

**E. E. Martsinko**

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

**(2S, 3R, 4S, 5R) -2,3,4,5-TETRAHYDROXYHEXANEDIOIC (GALACTARIC) ACID: STRUCTURAL FEATURES, ISOMERS, COMPLEXING PROPERTIES**

A review article describes the features of structure and properties of galactaric acid ( $H_6Gala$ ) as a representative of polyhydroxydicarboxylic acids, which is widely used in analytical chemistry, medicine and agriculture. Galactaric acid (mucic acid) has an unusually low solubility in water for an unsubstituted carbohydrate. This property is accompanied by a relatively high melting-point, 206°C. Crystal-structure analysis was conducted in order to determine the intermolecular forces associated with the low aqueous solubility and high crystal-density of galactaric acid.

Its coordination-chemical behavior in reactions with ions of s-, p- and d-metal has been characterized. The FT-IR spectra of compounds of galactaric acid and  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $La^{3+}$  have been interpreted. Spectroscopic evidence shows that the dimeric carboxylic groups of the free acid are dissociated upon formation of the compounds, and the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the anionic  $COO^-$  group in these complexes are observed at about 1600 and 1400  $cm^{-1}$ , respectively. The two carboxylic groups of the galactarate coordinate with  $Ca^{2+}$  ions in a monodentate form. One of the carboxylic groups in the  $Ba^{2+}$  compounds coordinates in a monodentate state; another group interacts with three cations in a tetradentate form. In the  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , and  $La^{3+}$  compounds, the  $COO^-$  groups coordinate in a polydentate manner with the cations.

Prospects of research of this acid as a ligand upon complexation with germanium (IV) and tin (IV) has been demonstrated.

**Keywords:** (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-tetrahydroxyhexanedicarboxylic acid, galactaric acid, the crystal structure, complexation.

**REFERENCES**

1. Martsinko E.E. *Coordination and supramolecular chemistry of complex germanium(IV), tin(IV) anions with complexons and hydroxycarboxylic acids*: dis. ... doctor of chem. sciences : 02.00.01. – Kyiv, 2014. – 396 p.
2. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. *Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Hexaquaquacopper(IV) Bis(diaquacuprato- $\mu_3$ -trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate*  $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_2\}_2] \cdot 2H_2O$  Rus. J. Inorg. Chem. 2011, vol. 56, no 2, pp. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
3. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. *Heteronuclear Alkali Metal bis( $\mu$ -Trihydroxyglutarato) dihydroxidogermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of  $K_4[Ge_2(\mu-Thgl)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$*  Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 3, pp. 343-349. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
4. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. *Synthesis and Characterization of Cobalt(II) and Manganese(II) Xylaratogermanates: The Molecular and Crystal Structures of the Complexes*  $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$  ( $M = Co, n = 0$ ;  $M = Mn, n = 1$ ) Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 2, pp. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>

5. Mehlretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. *Sequestration by Sugar Acids* Ind. Eng. Chem., 1953, vol. 45, pp. 2782-2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
6. Warner R.C., Weber I. *The Metal Combining Properties of Conalbumin* J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, pp. 5094-5101. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01116a056>
7. Tean W., Liao H., Wu J.-G., Yang G.-D. *Study on the coordination of the hydroxyl group: crystal structure and FT-IR spectra of potassium hydrogen galactarate* Polyhedron, 1997, vol. 16, pp. 2055-2058. [http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387\(96\)00512-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387(96)00512-8)
8. Jeffrey G.A., Wood R.A. *The crystal structure of galactaric acid (mucic acid) at -147°: an unusually dense, hydrogen-bonded structure* Carbohydrate Res., 1982, vol. 108, pp. 205-211. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)81790-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(00)81790-5)
9. Saladini M., Candini M., Iacopino D. et. al. *Binding ability of aldaric acid toward metal(II). X-ray study and solution state investigation on Cu(II)-galactaric acid system and its 2,2-bipyridine adduct* Inorg. Chim. Acta, 1999, vol. 292, pp. 189-197. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00188-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00188-7)
10. Saladini M., Menabue L., Ferrari E. *Sugar complexes with metal<sup>2+</sup> ions: thermodynamic parameters of associations of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> with galactaric acid* Carbohydrate Res., 2001, vol. 336, pp. 55-61. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(01)00243-9)
11. Sheldrick B., Mackie W. *Magnesium Galactarate Dihydrate* Acta Crystallogr. Sect. C., 1989, vol. 45, pp. 1072-1073. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108270189002581>
12. Tajmir-Riahi H.A. *Infrared spectra of crystalline β-d-glucuronic acid and its Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Rb<sup>+</sup> salts* Carbohydrate Res., 1984, vol. 125, no 1, pp. 13-20. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(84\)85139-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(84)85139-3)
13. Benetollo F., Bombieri G., Liang H. et. al. *Structural and spectral studies of ammonium mucate* J. Cryst. and Spectros. Research., 1993, vol. 23, no 3, pp. 171-175. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01190042>
14. Tian W., Yang L.-M., Xu Y.-Z. et. al. *Sugar interaction with metal ions. FT-IR study on the structure of crystalline galactaric acid and its K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and La<sup>3+</sup> complexes* Carbohydrate Res., 2000, vol. 324, pp. 45-52. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(99\)00276-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(99)00276-1)
15. Tian W., Cheng S., Yang L. et. al. *Sugar interaction with metal ions. Crystal structure and FT-IR spectroscopic study of strontium galactarate mono-hydrate* J. of Inorg. Biochem., 2000, vol. 78, pp. 197-204. [http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134\(00\)00003-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134(00)00003-9)
16. Sheldrick B., Mackie W., Akrigg D. *The Structures of Barium D-Galactarate Monohydrate and Calcium D-Galactarate Tetrahydrate* Acta Crystallogr., 1989, vol. 45, pp. 191-194. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108270188011746>
17. Taga T., Shimada T., Mimura N. *Sodium galactarate and potassium galactarate* Acta Crystallogr. Sect. C., 1994, vol. 50, no 7, pp. 1076-1079. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108270194001010>
18. Ramos M.L., Caldeira M.M., Gil V.M. *Multinuclear NMR study of the complexation of d-galactaric and d-mannaric acids with Molybdenum(IV)* Polyhedron, 1994, vol. 13, pp. 1825-1833. [http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387\(94\)80004-9](http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387(94)80004-9)
19. Beltran-Porter A., Cervilla A., Caturla F. et. al. *Complexes of molybdenum(VI) with organic diacid ligands: The molybdenum(VI)-malonic acid system* Transition Met. Chem, 1983, vol. 8, no 4, pp. 222-225. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00620695>
20. Beltran -Porter A., Cervilla A., Caturla F. et. al. *Lactate complexes of molybdenum(VI)* // Transition Met. Chem., 1983, vol. 8, no 6, pp. 324-328. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00618562>
21. Ramirez J., Llopis E., Cervilla A. *Complexes of Tungsten(VI) with Mucic Acid: a Spectrophotometric and Polarimetric Study in Aqueous Solution* Inorg. Chim. Acta, 1986, vol. 125, pp. 1-7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85475-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85475-4)
22. Saladini M., Ferrari E., Menabue L. *Co-coordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study* J. of Inorg. Biochem., 2002, vol. 92, pp. 121-127. [http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134(02)00544-5)
23. Abrahams B.F., Grannas M.J., McCormick L.J. et. al. *Chiral and achiral linear coordination polymers from aldaric acids* Cryst. Eng. Comm., 2010, vol. 12, pp. 2885-2895. <http://dx.doi.org/10.1039/c001505a>
24. Klufers P., Kramer G., Piotrowski H. et. al. *Polyot metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II)* Z. Naturforsch., 2002, pp. 1446-1453.
25. Whitfield D., Stojkovskia S., Sarkar B. *Metal coordination to carbohydrates. Structures and function* Coordinat. Chem. Rev., 1993, vol. 122, no 1-2, pp. 171-225. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)80045-7](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(93)80045-7)



УДК 546.65:541.49:543.426

**А. В. Егорова, И. И. Леоненко, Д. И. Александрова, Ю. В. Скрипинец,  
В. П. Антонович**

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

### **БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ОТ КОМПЛЕКСА Sm(III) НА ЦИАНИНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ Cy5**

Установлены оптимальные условия образования нового хелатного комплекса Sm(III) с производным оксохинолинкарбоновой кислоты (L) и определены его спектрально-люминесцентные характеристики (максимумы длин волн люминесценции, возбуждения и время жизни люминесценции). Обнаружен эффект тушения цианиновым красителем Cy5 (флуоресцентная метка протеинов и других биологических молекул) люминесценции комплекса Sm(III)–L. Тушение хелатного комплекса обусловлено ферстеровским резонансным переносом энергии электронного возбуждения (FRET) с донора (Sm(III)–L) на акцептор (Cy5). При этом интенсивность люминесценции красителя Cy5 в присутствии Sm(III)–L возрастает в 6 раз.

Значения ферстеровского радиуса ( $R_{0(\text{Sm-L})} = 41 \text{ \AA}$ ) и интеграла перекрытия спектра люминесценции донора энергии со спектром поглощения акцептора ( $J_{\text{Sm-L}} = 1.87 \times 10^{12} \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^4$ ), рассчитанные из распределения квантовой интенсивности люминесценции донора, спектра и молярного коэффициента поглощения акцептора, позволяют характеризовать краситель Cy5 как эффективный тушитель люминесценции ионов Sm(III). Хелатный комплекс Sm(III)–L впервые предложен в качестве FRET–донора.

**Ключевые слова:** люминесценция, комплекс Sm(III), цианиновый краситель.

Ферстеровский резонансный перенос энергии электронного возбуждения (Förster Resonance Energy Transfer, FRET) – это перенос энергии возбужденного состояния от донора к акцептору. Он происходит без промежуточного испускания фотонов и является, в основном, результатом диполь-дипольных взаимодействий между донором и акцептором. Скорость переноса энергии зависит от степени перекрытия спектра испускания донора со спектром поглощения акцептора, относительной ориентации дипольных моментов переходов и расстояния между молекулами. Зависимость флуоресцентного переноса энергии от всех перечисленных факторов обеспечивает значительные возможности использования метода для биохимических исследований [1-4]. Для проведения анализа донор и акцептор ковалентно привязывают к одной или разным биологическим молекулам и измеряют изменение эффективности FRET, из которого делают заключение об изменении расстояния между донором и акцептором. При сближении донора и акцептора происходит увеличение эффективности FRET, которое оценивают по уменьшению интенсивности или времени жизни люминесценции донора или по увеличению интенсивности люминесценции акцептора.

В качестве доноров и акцепторов в FRET–парах широко используют органические красители [5, 6]. Их недостатком является короткое время жизни люминесценции, обычно не превышающее нескольких наносекунд, что сужает динамический диапазон изменений времен жизни в процессе анализа. Поэтому в качестве FRET–доноров часто применяют лантанидные комплексы, обладающие суще-

ственно большими временами жизни (порядка 10-3000 мкс) [7-10], а в качестве акцепторов — органические люминесцентные или нелюминесцентные красители, обладающие высокими молярными коэффициентами поглощения и позволяющими, поэтому, увеличить детектируемые расстояния между донором и акцептором.

Для увеличения расстояний, детектируемых методом FRET, необходим тщательный подбор доноров и акцепторов с тем, чтобы достичь наиболее высоких значений эффективности переноса энергии. Поэтому подбор эффективной донорно-акцепторной пары с лантанидным донором сводится к выбору органического красителя, спектр поглощения которого наилучшим образом перекрывается со спектром люминесценции лантанидного комплекса.

Так, в работе [11] описан подбор эффективных акцепторов для тушения европиевого хелатного комплекса. С использованием подобранных красителей-акцепторов QSY21 и Alexa 680 выполнен гомогенный анализ гаптенов на основе биотин-стрептоvidoинового взаимодействия с пределом обнаружения 17 пг/мл. Эти донорно-акцепторные пары предложены для гомогенного определения 17 $\beta$ -эстрадиола с пределом обнаружения 18 пмоль/л [12].

Красители Alexa 680 и Alexa 488 оказались эффективными акцепторами люминесценции хелата тербия и успешно применены для определения эстрадиола [13], свободного и общего простатаспецифического антигена [14].

Наиболее широко используемыми акцепторами в методе FRET являются цианиновые красители Cy3, Cy5, Alexa 647, Alexa 680 [15-18].

В этой работе изучены спектрально-люминесцентные свойства комплекса самария (III) с производным оксохинолинкарбоновой кислоты (L), выяснена возможность применения этого хелата в качестве донора безызлучательного переноса энергии на цианиновый краситель-акцептор Cy5, применяемый в качестве флуоресцентной метки протеинов, антител, олигонуклеотидов, пептидов и других биологических молекул.

### Материалы и методы

В работе использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а. и дистиллированную воду.

Стандартный раствор хлорида самария (0.1 моль/л) готовили растворением его оксида Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высокой чистоты, который предварительно прокаливали в муфельной печи в течение 1 часа при 650–700 °С, в концентрированной соляной кислоте с последующим выпариванием ее избытка на водяной бане. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде и разбавляли до необходимого объема. Концентрацию полученного раствора SmCl<sub>3</sub> контролировали комплексонометрически с индикатором арсенazo I в уротропиновом буферном растворе при pH 7.0±0.2. Рабочий раствор (1×10<sup>-3</sup> моль/л) готовили соответствующим разбавлением исходного раствора водой.

Использованный реагент-сенситизатор — (4-метил-пиридин-2-ил)-амид 1-этил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (L) — синтезировали, очищали и идентифицировали по методикам [19]. Исходный раствор L с концентрацией 1×10<sup>-3</sup> моль/л получали растворением его точной навески в диметилформамиде (ДМФА).

Раствор (1×10<sup>-6</sup> моль/л) красителя Cy5 (Life Technologies) готовили растворением навески в воде с последующим установлением точной концентрации по молярному коэффициенту поглощения ( $\epsilon$  = 250000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).



Значение pH растворов создавали с помощью 40%-ного водного раствора уротропина.

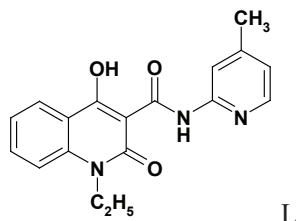
Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu, Япония). Спектры люминесценции, возбуждения и времена жизни люминесценции измеряли на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия). Спектры люминесценции самария (III) регистрировали в области 550–750 нм с  $\lambda_{\text{макс}} = 598$  и 647 нм (переходы  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  и  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  соответственно). Все спектральные измерения проводили в стандартных 1-см кварцевых кюветках. Значения времен жизни люминесценции лантанидных комплексов вычисляли с использованием программного обеспечения Cary Eclipse.

Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра Lab 850 (Schott Instruments GmbH, Германия) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили с помощью стандартных буферных растворов.

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

### Результаты и их обсуждение

В качестве комплексообразователя использовали производное оксохинолин-карбоновой кислоты: (4-метил-пиридин-2-ил)-амид 1-этил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (L), которое представляет собой кристаллическое вещество с четкой температурой плавления, хорошо растворимое в ДМФА. Структурная формула комплексообразователя:



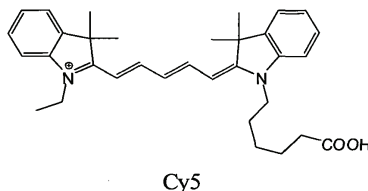
Спектр поглощения L в водно-диметилформамидном растворе (50/50 об/об) характеризуется наличием высокоинтенсивной полосы в УФ-области с  $\lambda_{\text{макс}} = 313$  нм с молярным коэффициентом поглощения  $\varepsilon = 24900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Энергия триплетного уровня (T) комплексообразователя L (более  $22200 \text{ см}^{-1}$ ) значительно выше энергии уровня первого возбужденного состояния иона самария Sm(III) ( $17900 \text{ см}^{-1}$ ). Это позволяет предположить, что в комплексе Sm(III) с L может осуществляться эффективный перенос энергии от органической части молекулы комплекса к иону лантанида.

Максимумы полос возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}}$ ) изученного комплекса находятся в УФ-области спектра при 260 нм и 320 нм. Наиболее интенсивной в спектре люминесценции комплекса Sm(III)–L является полоса, соответствующая сверхчувствительному переходу  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  с максимумом 647 нм.

Кинетика затухания люминесценции для полосы с максимумом при 647 нм для Sm(III) является моноэкспоненциальной и может быть охарактеризована временем жизни ( $\tau$ ), которое составляет 42 мкс.

Взаимодействие Sm(III) с L и люминесцентные свойства двойного комплекса Sm(III)–L были изучены нами ранее. Данный комплекс впервые предложен в качестве FRET–донора в паре со сквараиновым красителем Seta-632.

В этой работе нами изучен безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между комплексным соединением Sm(III)-L и цианиновым красителем Cy5:



Как известно, ионы лантанидов и их хелатные комплексы обладают интенсивной узкополосной люминесценцией в разных областях спектра и могут выступать как донорами, так и акцепторами энергии. Поиск донорно-акцепторных пар «лантанидный комплекс — органический краситель» является актуальной задачей для расширения возможностей одновременного использования нескольких люминесцентных маркеров с различными спектрами излучения.

Полосы флуоресценции комплекса Sm(III)-L находятся при 562 нм, 598 нм и 647 нм. В то же время спектр поглощения водного раствора красителя Cy5 характеризуется наличием полосы в области 647 нм (рис. 1а) с высоким молярным коэффициентом поглощения:  $\epsilon_{647} = 250000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

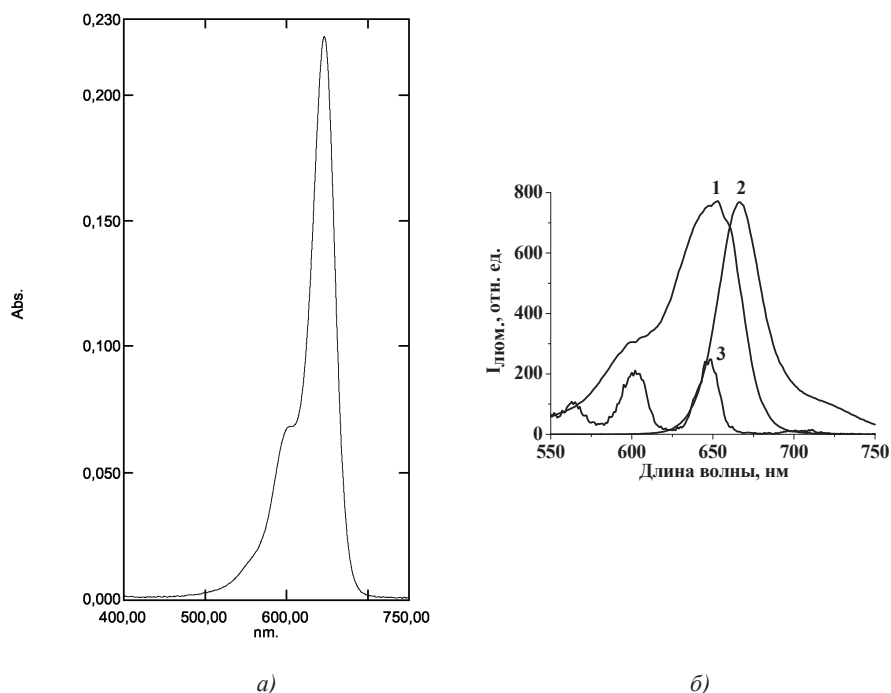


Рис. 1. Спектр поглощения раствора красителя Cy5 (а), спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) растворов красителя Cy5 и люминесценции раствора комплекса Sm(III)-L (3) ( $C_{\text{Sm(III)}} = 1 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $C_L = 3 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{Cy5}} = 1 \times 10^{-6} \text{ моль/л}$ ) (б).

Из рис. 1б видно, что эта полоса хорошо перекрывается со всеми полосами люминесценции Sm(III). Из этого следует, что краситель Cy5 потенциально может выступать эффективным тушителем люминесценции комплекса Sm(III)–L.

Установлено, что при переносе энергии от комплексов Sm(III)–L (донор энергии) на Cy5 (акцептор), интенсивность люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ) красителя возрастает в присутствии Sm(III)–L в 6 раз.

При постоянных концентрациях Cy5 ( $5 \times 10^{-7}$  моль/л) и L ( $3 \times 10^{-5}$  моль/л) изучены зависимости  $I_{\text{люм}}$  от концентрации Sm(III) для систем Sm(III)–L–Cy5. При постоянных концентрациях Cy5 ( $5 \times 10^{-7}$  моль/л) и Sm(III) ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) изучены зависимости  $I_{\text{люм}}$  от концентрации L для систем Sm(III)–L–Cy5. Установлено, что оптимальной являются следующие концентрации:  $C_{\text{Sm(III)}} = 1 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_L = 3 \times 10^{-5}$  моль/л.

На рис. 2а представлены спектры люминесценции растворов красителя Cy5 при различных концентрациях в присутствии комплекса Sm(III)–L. Как видно из рисунка, происходит тушение люминесценции комплекса Sm(III)–L, которое оценивали по изменению  $I_{\text{люм}}$  при 598 нм, и одновременное увеличение интенсивности люминесценции красителя Cy5 ( $\lambda_{\text{макс}} = 667$  нм), что указывает на эффективный перенос энергии возбуждения от комплекса к красителю.

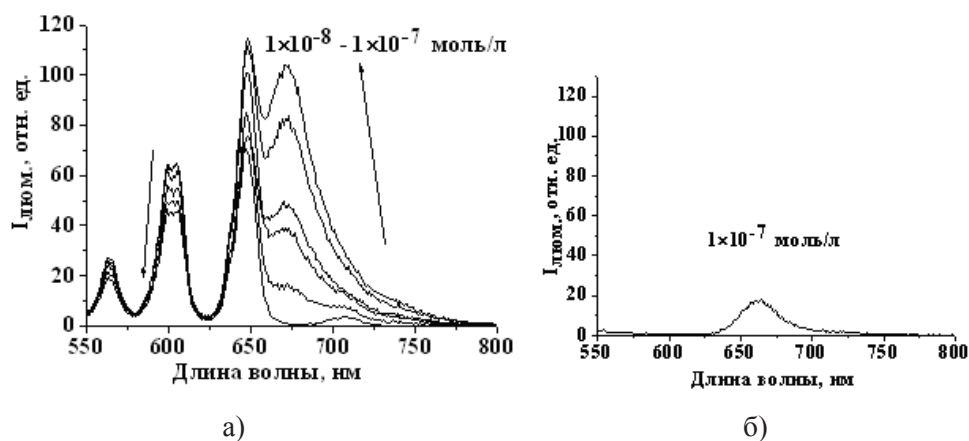


Рис. 2. Спектры люминесценции растворов красителя Cy5 различных концентраций в присутствии комплекса Sm(III)–L (а) ( $C_{\text{Sm(III)}} = 1 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_L = 3 \times 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 317$  нм) и спектр люминесценции раствора красителя Cy5 (б) (щели монохроматоров 5-5; усиление 690).

При определении интенсивности люминесценции красителя при переносе энергии электронного возбуждения от донора (Sm(III)–L) вводили поправку, учитывающую собственную люминесценцию красителя, обусловленную поглощением возбуждающего света (рис. 2, б).

Значения ферстеровского радиуса ( $R_0$ ) и интеграла перекрывания ( $J$ ) спектра люминесценции Sm(III)–L со спектром поглощения Cy5 (рис. 3) рассчитаны с учетом распределения квантовой интенсивности излучения в спектре люминесценции донора, спектра и молярного коэффициента поглощения акцептора (таблица).

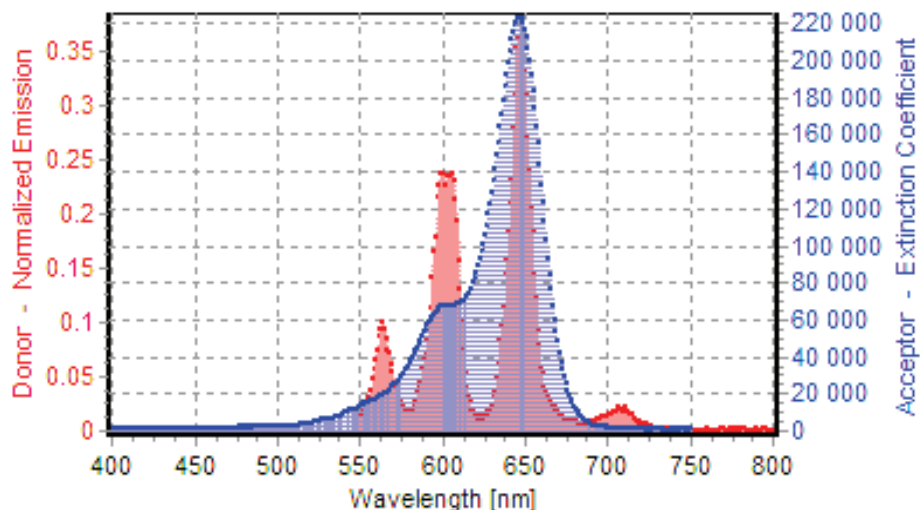


Рис. 3. Перекрывание спектров люминесценции комплекса Sm(III)–L ( $C_{\text{Sm(III)}} = 1 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_L = 3 \times 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 317$  нм) со спектром поглощения Cy5 ( $C_{\text{Cy5}} = 1 \times 10^{-6}$  моль/л).

Таблица

Тушение комплекса Sm(III)-L цианиновым красителем Cy5

| Комплекс  | [Cy5], моль·л <sup>-1</sup> | $\tau_{\text{комплекс}}, \mu\text{с}$ | $J \cdot 10^{12}, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{nm}^4$ | $R_0, \text{\AA}$ |
|-----------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|
| Sm(III)–L | $10^{-8} \div 10^{-7}$      | 42                                    | 1.87                                                      | 41                |

Полученный интеграл перекрывания и ферстеровский радиус позволяют характеризовать цианиновый краситель Cy5 как эффективный тушитель люминесценции ионов Sm(III).

### Выводы

Обнаружен эффективный перенос энергии от комплекса самария (III) с производным оксохинолинкарбоновой кислоты на цианиновый краситель Cy5, что сопровождается тушением люминесценции хелата. Рассчитаны интегралы перекрывания ( $J = 1.87 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{nm}^4$ ) спектра люминесценции комплекса-донора со спектром поглощения красителя-акцептора Cy5 и ферстеровский радиус ( $R_0 = 41 \text{ \AA}$ ). Изученный комплекс может быть использован как эффективный донор энергии в FRET-парах с цианиновым красителем Cy5 при проведении медико-биологических исследований.

### Литература

1. Selvin P.R. The renaissance of fluorescence resonance energy transfer // Nature structural biology. – 2000. – Vol. 7, No 9. – P. 730-734. <http://doi:10.1038/78948>
2. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос электронного возбуждения в конденсированных средах. – М.: Наука, 1978. – 383 с.

3. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.В., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
4. Dudar S., Sveshnikova E., Ermolaev V. Energy transfer from Eu(III) and Tb(III) complexes to dyes in their mixed nanostructures. I // Optics and Spectroscopy. – 2008. – Vol. 104, No 2. – P. 225-234. <http://doi:10.1134/S0030400X08020136>
5. Marras S.A., Kramer F.R., Tyagi S. Efficiencies of fluorescence resonance energy transfer and contact-mediated quenching in oligonucleotide probes // Nucleic Acids Res. – 2002. – Vol. 30. – P. e122-e128.
6. Krishnaveni R., Ramamurthy P. Förster resonance energy transfer between acridinediones and selected fluorophores—Medium dependence // J. Luminescence. – 2013. – Vol. 138. – P. 242-250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.01.025>
7. Weibel N., Charbonnière L.J., Guardigli M., Roda A., Ziessel R. Engineering of highly luminescent lanthanide tags suitable for protein labeling and time-resolved luminescence imaging // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, No 15. – P. 4888-4896. <http://doi:10.1021/ja031886k>
8. Laitala V., Hemmälä I. Homogeneous Assay Based on Anti-Stokes' Shift Time-Resolved Fluorescence Resonance Energy-Transfer Measurement // Anal. Chem. – 2005. – Vol. 77. – P. 1483-1487. <http://doi:10.1021/ac048414o>
9. Xiao M., Selvin P.R. Quantum yields of luminescent lanthanide chelates and far-red dyes measured by resonance energy transfer // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123, No 29. – P. 7067-7073. <http://doi:10.1021/ja0031669>
10. Heyduk T., Heyduk E. Luminescence energy transfer with lanthanide chelates: interpretation of sensitized acceptor decay amplitudes // Anal. Biochem. – 2001. – Vol. 289. – P. 60-67. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.2000.4925>
11. Kokko T., Kokko L., Soukka T., Lövgren T. Homogeneous non-competitive bioaffinity assay based on fluorescence resonance energy transfer // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 585. – P. 120-125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.021>
12. Kokko T., Kokko L., Lövgren T., Soukka T. Homogeneous noncompetitive immunoassay for 17  $\beta$ -estradiol based on fluorescence resonance energy transfer // Anal. Chem. – 2007. – Vol. 79. – P. 5935-5940. <http://doi:10.1021/ac070417o>
13. Kokko T., Kokko L., Soukka T. Terbium (III) chelate as an efficient donor for multiple-wavelength fluorescent acceptors // J. Fluorescence. – 2009. – Vol. 19. – P. 159-164. <http://doi:10.1007/s10895-008-0397-z>
14. Kokko T., Liljenbäck T., Peltola M.T., Kokko L., Soukka T. Homogeneous dual-parameter assay for prostate-specific antigen based on fluorescence resonance energy transfer // Anal. Chem. – 2008. – Vol. 80. – P. 9763-9768. <http://doi:10.1021/ac801875a>
15. Jones S., Lee D., Wright J., Jones C., Teece M., Gregory S., Burns D. Improvements in the sensitivity of time resolved fluorescence energy transfer assays // J. Fluorescence. – 2001. – Vol. 11, No 1. – P. 13-21. <http://doi:10.1023/A:1016691414432>
16. Wang G., Hai J., Matsumoto K. Homogeneous time-resolved fluoroimmunoassay of 3,5,3'-triiodo-L-thyronine in human serum by using europium fluorescence energy transfer // Talanta. – 2006. – Vol. 70, No 1. – P. 133-138. <http://doi:10.1016/j.talanta.2005.11.052>
17. Wang G., Yuan J., Matsumoto K., Hu Z. Homogeneous time-resolved fluoroimmunoassay of bensulfuron-methyl by using terbium fluorescence energy transfer // Talanta. – 2001. – Vol. 55, No 6. – P. 1119-1125. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00526-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00526-4)
18. Kokko L., Sandberg K., Lövgren T., Soukka T. Europium(III) chelate-dyed nanoparticles as donors in a homogeneous proximity-based immunoassay for estradiol // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 503. – P. 155-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.025>
19. Українець І.В., Ель Каяль С.А., Горохова О.В., Сидоренко Л.В. Синтез та протитуберкульозна активність метилзаміщених піридил-2-амідів 1-R-2-оксо-4-гідроксипінолін-3-карбонових кислот // Фарм. журн. – 2004. – № 4. – С. 47-53.
20. Егорова А.В., Леоненко И.И., Александрова Д.И., Скрипинец Ю.В., Антонович В.П., Обухова Е.Н., Пациенкер Л.Д. Новые комплексы Sm(III) в качестве доноров электронного возбуждения скваранового красителя Seta-632 // Оптика и спектроскопия. – 2015. –Т. 119, № 1. – С. 62-68.

Стаття надійшла до редакції 22.07.15

**А. В. Єгорова, І. І. Леоненко, Д. І. Александрова, Ю. В. Скрипинець,  
В. П. Антонович**

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

## **БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНЕ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ЗБУДЖЕННЯ ВІД КОМПЛЕКСУ Sm(III) НА ЦІАНІНОВИЙ БАРВНИК Cy5**

Встановлено оптимальні умови утворення нового хелатного комплексу Sm(III) з похідним оксохінолінкарбонової кислоти (L) та визначено його спектрально-люмінесцентні характеристики (максимуми довжин хвиль люмінесценції, збудження та час життя люмінесценції). Виявлено ефект гасіння ціаніновим барвником Cy5 (флуоресцентна мітка протеїнів та інших біологічних молекул) люмінесценції комплексу Sm(III)–L. Гасіння хелатного комплексу обумовлено ферстеровським резонансним переносом енергії електронного збудження (FRET) з донору (Sm(III)–L) на акцептор (Cy5). При цьому інтенсивність люмінесценції барвника Cy5 у присутності Sm(III)–L зростає в 6 разів.

Значення ферстеровського радіусу ( $R_{0(Sm-L)} = 41 \text{ Å}$ ) та інтеграл перекривання спектру люмінесценції донору енергії зі спектром поглинання акцептору ( $J_{Sm-L} = 1.87 \times 10^{12}$ ,  $M^{-1}cm^{-1}nm^4$ ), розраховані з розподілу квантової інтенсивності люмінесценції донору, спектру та молярного коефіцієнту поглинання акцептору, дозволяють характеризувати барвник Cy5 як ефективний гасник люмінесценції іонів Sm(III). Хелатний комплекс Sm(III)–L вперше запропонований в якості FRET–донору.

**Ключові слова:** люмінесценція, комплекс Sm(III), ціаніновий барвник.

**A. V. Yegorova, I. I. Leonenko, D. I. Aleksandrova, Yu. V. Skrypynets,  
V. P. Antonovich**

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

## **NON-RADIATIVE ENERGY TRANSFER FROM SM(III) COMPLEX ON CYANINE DYE CY5**

The optimal conditions for the formation of new chelate Sm(III) with oxyquinoline carboxylic acid derivative (L) and spectral-luminescent characteristics (the maximum wavelength of luminescence, luminescence excitation and lifetime) were determined. The quenching effect on the luminescence Sm(III)–L complex by cyanine dye Cy5 (fluorescent label of proteins and other biological molecules) was detected. The quenching of chelate complex due to Forster resonance energy transfer of electronic excitation (FRET) from the donor (Sm(III)–L) to the acceptor (Cy5). The intensity of the luminescence of the dye Cy5 in the presence of Sm(III)–L increased in 6 times.

The values of the Forster radius ( $R_{0(Sm-L)} = 41 \text{ Å}$ ) and the overlap integral of the luminescence energy of the donor with the absorption spectrum of the acceptor ( $J_{Sm-L} = 1.87 \times 10^{12}$ ,  $M^{-1}cm^{-1}nm^4$ ) calculated from the distribution of the quantum luminescence intensity of the donor, the spectrum and the molar absorption coefficient of the acceptor dye Cy5 possible to characterize as an efficient quencher of luminescence of Sm(III) ions. Sm(III)–L chelate complex is proposed as FRET-donor at first.

**Key words:** luminescence, Sm(III) complex, cyanine dye.

## REFERENCES

1. Selvin P.R. *The renaissance of fluorescence resonance energy transfer*. Nature structural biology, 2000, vol. 7, no 9, pp. 730-734. <http://doi:10.1038/78948>
2. Agranovich V.M., Galanin M.D. *Perenos elektronnoho возбужdeniya v kondensirovannykh sredax* [The transfer of electronic excitation in condensed media] Moscow: Nauka, 1978, 383 p.
3. Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.V., Shaxverdov T.A. *Bezyzluchatelnyy perenos energii elektronnoho возбужdeniya* [Radiationless transfer of electronic excitation energy] Leningrad: Nauka, 1977. – 311 p.
4. Dudar S., Sveshnikova E., Ermolaev V. *Energy transfer from Eu(III) and Tb(III) complexes to dyes in their mixed nanostructures*. I. Optics and Spectroscopy, 2008, vol. 104, no 2, pp. 225-234. <http://doi:10.1134/S0030400X08020136>
5. Marras S.A., Kramer F.R., Tyagi S. *Efficiencies of fluorescence resonance energy transfer and contact-mediated quenching in oligonucleotide probes*. Nucleic Acids Res., 2002, vol. 30, pp. e122-e128.
6. Krishnaveni R., Ramamurthy P. *Förster resonance energy transfer between acridinediones and selected fluorophores—Medium dependence*. J. Luminescence, 2013, vol. 138, pp. 242-250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.01.025>
7. Weibel N., Charbonnière L.J., Guardigli M., Roda A., Ziessel R. *Engineering of highly luminescent lanthanide tags suitable for protein labeling and time-resolved luminescence imaging*. J. Am. Chem. Soc., 2004, vol. 126, no 15, pp. 4888-4896. <http://doi:10.1021/ja031886k>
8. Laitala V., Hemmälä I. *Homogeneous Assay Based on Anti-Stokes' Shift Time-Resolved Fluorescence Resonance Energy-Transfer Measurement*. Anal. Chem., 2005, vol. 77, pp. 1483-1487. <http://doi:10.1021/ac048414o>
9. Xiao M., Selvin P.R. *Quantum yields of luminescent lanthanide chelates and far-red dyes measured by resonance energy transfer*. J. Am. Chem. Soc., 2001, vol. 123, no 29, pp. 7067-7073. <http://doi:10.1021/ja0031669>
10. Heyduk T., Heyduk E. *Luminescence energy transfer with lanthanide chelates: interpretation of sensitized acceptor decay amplitudes*. Anal. Biochem., 2001, vol. 289, pp. 60-67. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.2000.4925>
11. Kokko T., Kokko L., Soukka T., Lövgren T. *Homogeneous non-competitive bioaffinity assay based on fluorescence resonance energy transfer*. Anal. Chim. Acta, 2007, vol. 585, pp. 120-125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.021>
12. Kokko T., Kokko L., Lövgren T., Soukka T. *Homogeneous noncompetitive immunoassay for 17  $\beta$ -estradiol based on fluorescence resonance energy transfer*. Anal. Chem., 2007, vol. 79, pp. 5935-5940. <http://doi:10.1021/ac070417o>
13. Kokko T., Kokko L., Soukka T. *Terbium (III) chelate as an efficient donor for multiple-wavelength fluorescent acceptors*. J. Fluorescence, 2009, vol. 19, pp. 159-164. <http://doi:10.1007/s10895-008-0397-z>
14. Kokko T., Liljenbäck T., Peltola M.T., Kokko L., Soukka T. *Homogeneous dual-parameter assay for prostate-specific antigen based on fluorescence resonance energy transfer*. Anal. Chem., 2008, vol. 80, pp. 9763-9768. <http://doi:10.1021/ac801875a>
15. Jones S., Lee D., Wright J., Jones C., Teear M., Gregory S., Burns D. *Improvements in the sensitivity of time resolved fluorescence energy transfer assays*. J. Fluorescence, 2001, vol. 11, no 1, pp. 13-21. <http://doi:10.1023/A:1016691414432>
16. Wang G., Hai J., Matsumoto K. *Homogeneous time-resolved fluoroimmunoassay of 3,5,3'-triiodo-L-thyronine in human serum by using europium fluorescence energy transfer*. Talanta, 2006, vol. 70, no 1, pp. 133-138. <http://doi:10.1016/j.talanta.2005.11.052>
17. Wang G., Yuan J., Matsumoto K., Hu Z. *Homogeneous time-resolved fluoroimmunoassay of bensulfuron-methyl by using terbium fluorescence energy transfer*. Talanta, 2001, vol. 55, no 6, pp. 1119-1125. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00526-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00526-4)
18. Kokko L., Sandberg K., Lövgren T., Soukka T. *Europium(III) chelate-dyed nanoparticles as donors in a homogeneous proximity-based immunoassay for estradiol*. Anal. Chim. Acta, 2004, vol. 503, pp. 155-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.025>
19. Ukrainec I.V., El Kayal S.A., Goroxova O.V., Sidorenko L.V. *Cintez ta protituberkulozna aktivnist metilzamishhenix piridil-2-amidiv 1-R-2-okso-4-gidroksixinolin-3-karbonovix kislot* [Synthesis and antituberculosis activity metylzamischeniyh-2-pyridyl amides 1-R-2-oxo-4-hydroxyquinoline-3-carboxylic acids] *Farmaceutichnij Zhurnal*, 2004, no 4, pp. 47-53.
20. Egorova A.V., Leonenko I.I., Aleksandrova D.I., Skripinec Ju.V., Antonovich V.P., Obuhova E.N., Pacenker L.D. *Novye komplekсы Sm(III) v kachestve donorov jelektronnoho возбужdeniya skvarainovogo krasitel'ja Seta-632*. *Optika i spektroskopija*, 2015, vol. 119, no 1, pp. 62-68. <http://dx.doi.org/10.1134/s0030400x15070073>



УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т. Л. Ракитська<sup>1</sup>, Т. О. Кіосе<sup>1,2</sup>, Х. О. Голубчик<sup>1,2</sup>, А. А. Еннан<sup>2</sup>,  
Н. М. Абрамова<sup>2</sup>

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

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

### КАТАЛІЗАТОРИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ УКРАЇНИ, ПРИЗНАЧЕНІ ДЛЯ ЗАСОБІВ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ ОРГАНІВ ДИХАННЯ

Встановлено, що активність каталізаторів низькотемпературного окиснення моноокси-  
ду вуглецю киснем залежить від фазового складу та природи носія. Найбільш актив-  
ний купрум-паладієвий каталізатор, що забезпечує санітарну очистку повітря від СО  
до гранично припустимої концентрації, встановленої для повітря населених пунктів,  
формується на модифікованому трепелі Коноплянського родовища.

**Ключові слова:** купрум-паладієві комплекси, монооксид вуглецю, низькотемпературне  
окиснення СО киснем повітря.

Монооксид вуглецю (СО) – широко розповсюджений газоподібний токсикант, особлива небезпека якого полягає в неможливості його органолептичного виявлення. Тому, щоб уникнути отруєння СО, який потрапляє з неорганізованими викидами в робочі приміщення потенційно небезпечних виробництв, рекомендується застосування засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), споряджених активним каталізатором окиснення СО. Основний недолік сучасних ЗІЗОД від СО – значна маса (до 1,7 кг), ергономічні незручності під час експлуатації та незначний час захисної дії [1].

Незважаючи на велику кількість запатентованих складів каталізаторів для низькотемпературної очистки повітря від СО, на практиці в ЗІЗОД переважно використовуються гопкаліт і  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , які виготовляються промисловістю. Ці каталізатори мають істотні недоліки: гопкаліт отруюється парами води, а каталізатор  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризується високим вмістом паладію. Дешеві природні сорбенти, зокрема, кремнеземи, головним чином використовувались як адсорбенти іонів металів і практично не вивчалися як носії в складі металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин. Нами був розроблений каталізатор КНО-Т, який являє собою галогенідні комплекси паладію(II) і купруму(II), закріплені на природному носії діатомітового походження – трепелі ТЗК-М та виготовлена дослідна партія каталізатора [1]. Однак КНО-Т забезпечував очистку повітря від монооксида вуглецю нижче гранично припустимої концентрації (ГПК) тільки при ефективному часі контакту газоповітряної суміші (ГПС) з каталізатором не менше 1,36 с і тому такий каталізатор було раціонально використовувати лише в установках санітарної очистки повітря.

У наших наступних дослідженнях була показана можливість розробки та використання для окиснення СО каталізаторів на основі комплексів паладію(II) і

купрум(II), закріплених на дешевих природних сорбентах України різного мінералогічного і хімічного складу, а саме, цеолітах [2], бентонітах [3], базальтових туфах [2,4] і дисперсних кремнеземах [2]. Зокрема, каталізатор на основі кислотномодифікованого базальтового туфу (Полицьке родовище, Рівненська обл.) забезпечував очистку повітря від СО нижче ГПК при малому ефективному часі контакту, тобто його можна було використовувати в полегшених засобах захисту органів дихання (респіраторів), тому на нього були розроблені технічні умови (ТУ У 24.6-02071091-001:2008). Досить перспективним для цієї ж мети показав себе каталізатор на основі кислотномодифікованого клиноптилоліту. Попередня активація кислотнотермальним способом, яку застосовують для більшості перелічених природних носіїв, змінює не тільки фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості, але й фазовий склад і співвідношення домінуючих фаз носія. Так, у порівнянні із природним, у кислотномодифікованому бентоніті збільшується вміст аморфного кремнезему і при цьому зростає його адсорбційна здатність стосовно іонів металів [5,6] і каталітична активність нанесених на нього комплексів паладію(II) і купрум(II) у реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем [2,3].

Уникнути стадії попереднього кислотнотермального модифікування носія, яка значно ускладнює технологію виготовлення каталізаторів, і при цьому отримати дуже активні каталізатори, вдалося в результаті використання природних трепелів України.

#### Матеріали та методи дослідження

Як носії металокомплексних каталізаторів знешкодження СО використовували природні трепели Коноплянського (П-Тр(К)) та Могильов-Подільського (П-Тр(М-П)) родовищ. Їх усереднений хімічний склад відносно переважаючих оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а також рівноважні значення рН суспензії ( $\text{pH}_s$ ) і величини питомої поверхні ( $S_{\text{пит}}$ ), визначені методом теплової десорбції аргону, наведено в табл.1.

Таблиця 1  
Хімічний склад і деякі фізико-хімічні характеристики природних трепелів з різних родовищ

| Носій                                                                   | Вміст оксидів, мас. % |                         |                                      | $\text{pH}_s$ | $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$ |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
|                                                                         | $\text{SiO}_2$        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ |               |                                       |
| П-Тр(К)<br>(Коноплянське родовище,<br>Кіровоградська обл., Україна)     | 82,1                  | 6,8                     | 4,5                                  | 8,75          | 60                                    |
| П-Тр(М-П)<br>(Могильов-Подільське родовище,<br>Вінницька обл., Україна) | 92,0                  | 3,0                     | 0,9                                  | 9,22          | 31                                    |

Рентгенофазовий аналіз природних та модифікованих трепелів здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні 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.

Нанесені металокомплексні сполуки отримували методом імпрегнування в такий спосіб: 10 г носія (середній розмір зерен – 0,75 мм (фракція 0,5-1,0 мм)) просочували 5 мл водного розчину, що містить у заданих співвідношеннях хлорид паладію(II), нітрат міді(II) і бромід калію; пухку вологу масу витримували при кімнатній температурі в чашці Петрі протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі при 110 °С протягом 3 годин до постійної маси та охолоджували в ексікаторі над 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Кінетику низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем вивчали в проточній відносно газу термостатованій при 20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром каталізатора, при початковій концентрації СО 300 мг/м<sup>3</sup>, лінійній швидкості ГПС  $U = 4,2$  см/с. Початкову ( $C_{CO}^n$ ) та кінцеву ( $C_{CO}^k$ ) концентрації СО визначали за допомогою приладу “Газоаналізатор 621ЭХО4” (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м<sup>3</sup>.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{m_k}, \text{ моль/(г}\cdot\text{с)} \quad (1)$$

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

Беручи до уваги перший порядок реакції відносно СО і перебіг процесу в кінетичній області, для стаціонарних ділянок кінетичних кривих константу швидкості реакції знаходили за формулою:

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^k}{C_{CO}^n}, \quad (2)$$

де  $\tau'$  – ефективний час контакту ГПС із каталізатором, с, розрахований як відношення висоти шару каталізатора до лінійної швидкості ГПС [7].

Ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі перебігу реакції ( $\eta_{ст}$ ) визначали за формулою:

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

### Результати та їх обговорення

На рис. 1 а-б наведено дифрактограми зразків П-Тр(К) и П-Тр(М-П), з яких випливає, що трепели з різних родовищ суттєво відрізняються своїми рентгеноспектральними характеристиками, є кристалічними, проте з певним ступенем аморфізації.

В табл. 2 узагальнені рентгеноспектральні характеристики – кут відбиття, 2 $\theta^\circ$ ; нормована відносна інтенсивність  $I_n$ ; міжплощинна відстань,  $d$ , Å;  $B$  – ширина дифракційного відбиття на половині висоти піку – базових відбиттів двох зразків трепелів, а також результати ідентифікації фаз, відповідно до даних [8, 9]. Аналіз дифрактограм показав, що в зразку П-Тр(К) домінує фаза  $\alpha$ -кварцу: на дифрактограмі (рис.1 а) відмічається найбільш інтенсивне відбиття ( $I_n = 1000$ ) при  $2\theta = 26,606^\circ$  ( $d = 3,348$  Å). В той же час на дифрактограмі зразка П-Тр(М-П) відбиття

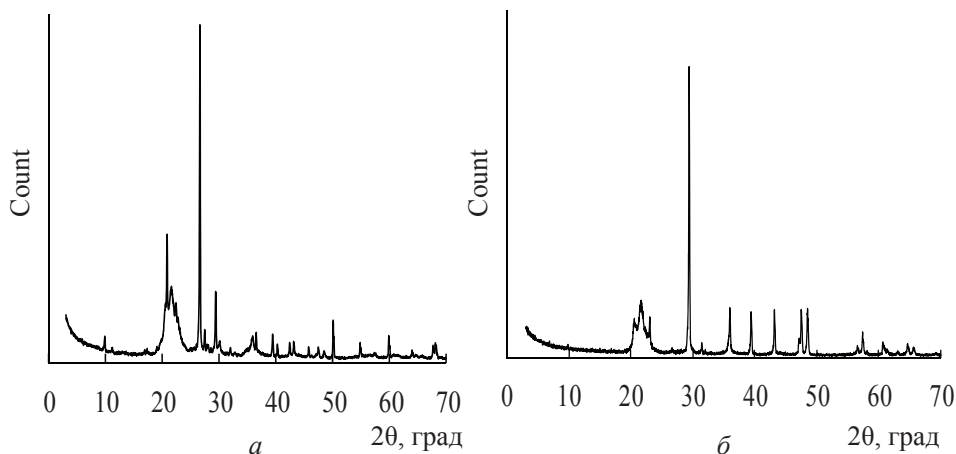


Рис. 1. Дифрактограми зразків природного трепелу: а – П-Тр(К); б – П-Тр(М-П)

при  $2\theta = 26,630^\circ$  ( $d = 3,345 \text{ \AA}$ ) дуже слабке ( $I_N = 12$ ); найбільш інтенсивне відбиття ( $I_N = 1000$ ) при  $2\theta = 29,396^\circ$ ;  $d = 3,036 \text{ \AA}$  належить домінуючій фазі кальциту, що дозволяє віднести його до карбонатних трепелів [10, 11]. Чіткі піки на дифрактограмі зразка П-Тр(М-П) при  $2\theta > 29,396^\circ$  також приписані кальциту. Автори робіт [12, 13] фіксували в області  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $25^\circ$  широку смугу, віднесену ними від аморфного кремнезему. В той же час для досліджуваних зразків трепелу в області  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $30^\circ$  має місце перше і друге відбиття фаз  $\alpha$ -трид,  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  і кальциту, а також перше для фази  $\beta$ -крист.

Незалежно від походження трепелу, порядок вказаних відбиттів зберігається, однак змінюється їх відносна інтенсивність.

Таблиця 2

Рентгеноспектральні характеристики та фазовий склад природних трепелів

| Фаза                      | $2\theta^\circ$ | $d, \text{ \AA}$ | $I_N$ | $V$    |
|---------------------------|-----------------|------------------|-------|--------|
| П-Тр(К)                   |                 |                  |       |        |
| $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ | 20,810          | 4,265            | 274   | 0,2700 |
| $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ | 26,606          | 3,348            | 999   | 0,2700 |
| $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ | 36,507          | 2,459            | 55    | 0,3000 |
| $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ | 39,420          | 2,284            | 52    | 0,3000 |
| $\alpha$ -трид            | 20,439          | 4,341            | 115   | 0,1950 |
| $\alpha$ -трид            | 21,854          | 4,063            | 136   | 0,4350 |
| $\alpha$ -трид            | 22,342          | 3,976            | 127   | 0,2700 |
| $\beta$ -крист            | 21,318          | 4,164            | 146   | 0,4350 |
| $\beta$ -крист            | 35,421          | 2,532            | 24    | 0,4497 |
| $\beta$ -крист            | 43,518          | 2,078            | 7     | 0,3000 |
| кальцит                   | 29,379          | 3,038            | 142   | 0,3000 |

Продовження таблиці 2

| Фаза                  | $2\theta^\circ$ | $d, \text{\AA}$ | $I_N$ | $B$    |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-------|--------|
| кальцит               | 43,151          | 2,095           | 36    | 0,3000 |
| <b>П-Тр (М-П)</b>     |                 |                 |       |        |
| $\alpha\text{-SiO}_2$ | 20,811          | 4,265           | 73    | 0,1200 |
| $\alpha\text{-SiO}_2$ | 26,630          | 3,345           | 12    | 0,1200 |
| $\alpha\text{-SiO}_2$ | 36,369          | 2,468           | 9     | 0,1700 |
| $\alpha\text{-SiO}_2$ | 39,401          | 2,282           | 125   | 0,1600 |
| $\alpha$ -трид        | 20,662          | 4,295           | 78    | 0,1900 |
| $\alpha$ -трид        | 21,780          | 4,077           | 119   | 0,1125 |
| $\alpha$ -трид        | 23,277          | 3,818           | 23    | 0,0800 |
| $\beta$ -крист        | 21,441          | 4,141           | 123   | 0,1000 |
| $\beta$ -крист        | 35,574          | 2,522           | 25    | 0,1575 |
| $\beta$ -крист        | 43,503          | 2,079           | 8     | 0,1800 |
| кальцит               | 29,396          | 3,039           | 1000  | 0,1200 |
| кальцит               | 43,165          | 2,094           | 134   | 0,1600 |

З урахуванням інтегральної інтенсивності піків ідентифікованих фаз розраховали їх вміст в кожному зразку (табл. 3). Видно, що в порівнянні з природним трепелом П-Тр(К), в зразку П-Тр(М-П) вміст кристалічної фази  $\alpha\text{-SiO}_2$  зменшується до 2,8 %, а фази кальциту збільшується до 51,6 %. Слід також відмітити помітне підвищення вмісту фаз  $\alpha$ - і  $\beta$ - кристобаліту.

Видно, що каталітична активність композицій  $\text{Cu(II)-Pd(II)/П-Тр}$  на основі природних трепелів з двох родовищ України (Коноплянського і Могильов-Подільського) суттєво залежить від походження природного трепелу (рис. 2).

Таблиця 3

Вміст ( $\omega$ , %) основних фаз в зразках природних трепелів

| Зразок    | $\omega$ , %          |                |                |                 |         |
|-----------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|---------|
|           | $\alpha\text{-SiO}_2$ | $\alpha$ -трид | $\beta$ -крист | $\alpha$ -крист | кальцит |
| П-Тр(К)   | 58,3                  | 21,1           | 6,7            | 3,2             | 10,7    |
| П-Тр(М-П) | 2,8                   | 28,4           | 19,9           | 13,8            | 51,6    |

Профілі кінетичних кривих, що відображають зміну концентрації  $\text{CO}$  у ГПС після проходження через шар каталізатору  $\text{C}_{\text{CO}}^{\text{K}}$ , є подібними: зменшення впродовж 10-50 хвилин, а потім встановлення стаціонарного режиму, у якому концентрація  $\text{CO}$  не змінюється протягом тривалого часу (досліди припиняли через 150 хвилин). При цьому слід зазначити істотні відмінності на початковому етапі реакції, коли відбувається формування проміжного купрум-паладієвого комплексу з монооксидом вуглецю, який зазнає внутрисферного редокс-перетворення [1].

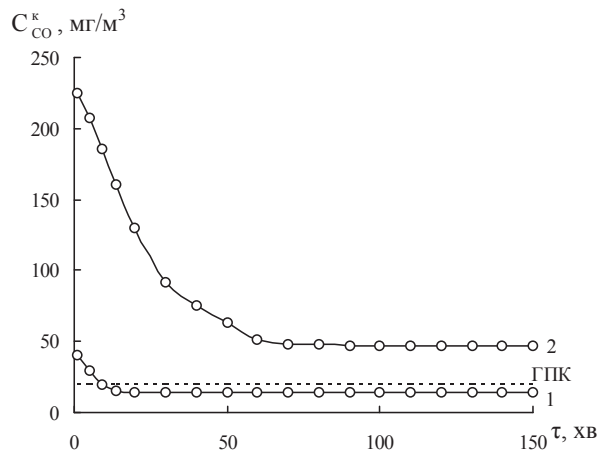


Рис. 2. Зміна  $C_{CO}^k$  з часом у ході окиснення CO киснем у присутності каталізаторів  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр$  (П-Тр: 1- П-Тр(К); 2 – П-Тр(М-П))

У випадку носія П-Тр(М-П) початкова швидкість реакції ( $W_n$ ) дуже низька і стаціонарний режим досягається тільки через 50 хвилин; також низькі параметри  $W_{cr}$ ,  $k_1$ ,  $\eta_{cr}$  (табл. 4), що характеризують реакцію в стаціонарному режимі.

Таблиця 4  
Вплив природи носія у складі каталізаторів  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр$  на кінетичні параметри реакції окиснення CO киснем  $C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}$ ;  $C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}$   $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C_{CO}^II = 300$  мг/м³

| Носій     | $W \cdot 10^9$ , моль/(г·с) |          | $C_{CO}^k$ , мг/м³ | $k_1$ , с <sup>-1</sup> | $\eta_{cr}$ , % |
|-----------|-----------------------------|----------|--------------------|-------------------------|-----------------|
|           | $W_n$                       | $W_{cr}$ |                    |                         |                 |
| П-Тр(К)   | 16,2                        | 17,2     | 14                 | 3,5                     | 95              |
| П-Тр(М-П) | 5,6                         | 15,2     | 47                 | 1,5                     | 84              |

Каталізатор на основі трепелу П-Тр(К) забезпечує очистку повітря нижче ГПК для повітря робочої зони (20 мг/м³); ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі складає 95 %.

З метою подальшого підвищення активності каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю ми спробували модифікувати природний трепел Коноплянського родовища.

У табл. 5 узагальнені дані, які характеризують активність купрум-паладієвих каталізаторів, отриманих із застосуванням необробленого природного трепелу (П-Тр(К)), трепелу, прожареного впродовж однієї години при 300 °C (300-Тр(К)), та трепелу, обробленого протягом однієї години гідротермальним способом ( $H_2O$ -Тр(К)).

Каталізатори, що містять модифіковані зразки трепелу ((300-П-Тр(К) та  $H_2O$ -П-Тр(К)), більш ефективні та забезпечують навіть санітарну норму забруднення повітря для населених пунктів (3,0 мг/м³). Модифікування природного трепелу дозволяє суттєво зменшити (в 1,5-2 рази) вміст паладію у складі каталізатора.

Розроблено технічну документацію на каталізатори окиснення монооксиду вуглецю на основі природного (ТУ У 24.6-02071091-002:2010), термічно- (ТУ У 28.2-01530125-030:2012) та гідротермально-модифікованого трепелу (ТУ У 28.2-02071091-003:2012).

Каталізатори низькотемпературного окиснення оксиду вуглецю(II) КНО-СО/ПТ (ТУ У 24.6-02071091-002:2010) і КНО-СО/МТ (ТУ У 28.2-02071091-003:2012) пройшли довготривалі лабораторні та виробничі випробування на захисні властивості та рекомендовані до використання в полегшеному респіраторі типу «Одисей».

Таблиця 5  
Вплив способу попередньої обробки природного трепелу на активність композицій  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/Tr(K)$  в реакції окиснення СО киснем  
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}$ ;  $C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}$ ;  $C_{KBr} = 1,02 \times 10^{-4}$  моль/г;  $C_{CO}^II = 300$  мг/м<sup>3</sup>

| Композиції                           | Умови попередньої обробки природного трепелу                                                                                          | $W \times 10^3$ , моль/(г×с) |          | $C_{CO}^K$ , мг/м <sup>3</sup> | $\eta_{cr}$ , % |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------|--------------------------------|-----------------|
|                                      |                                                                                                                                       | $w_n$                        | $w_{cr}$ |                                |                 |
| Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К)                | П-Тр(К) сушили при 110 °С впродовж 3 годин                                                                                            | 16,2                         | 17,2     | 14                             | 95              |
| Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К)              | П-Тр(К) прожарювали при 300 °С впродовж 1 години                                                                                      | 16,9                         | 17,8     | 3                              | 99              |
| Pd(II)-Cu(II)/H <sub>2</sub> O-Тр(К) | П-Тр(К) кип'ятили впродовж 1 години у дистильованій воді, а потім промивали дистильованою водою та сушили при 110 °С впродовж 3 годин | 17,6                         | 17,9     | 2                              | 99              |

Каталізатор окиснення монооксиду вуглецю (ТУ У 28.2-01530125-030:2012) був використаний для спорядження термозахисного, термокомпенсуючого саморятівника «Супровідник» (шолом з пелериною) (ТУ У 86.9-01530125-034:2013), розробленого ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України та призначеного для одноразового використання особами, що супроводжують дітей при надзвичайних умовах і захищає від можливої одночасної дії газів, парів, аерозолів шкідливих продуктів горіння (у т. ч. монооксиду вуглецю), підвищених температур, відкритого полум'я та іскор під час евакуації із зони ризику в умовах надзвичайної ситуації.

Таким чином, встановлено, що активність каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем залежить від фазового складу та природи носія, а купрум-паладієві комплекси формуються на всіх кристалічних фазах ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -трид,  $\alpha,\beta$ -крист, кальцит).

Найбільш активний купрум-паладієвий каталізатор, що забезпечує санітарну очистку повітря від СО до ГПК встановленої для населених пунктів, формується на модифікованому трепелі Коноплянського родовища.

### Література

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода : монография. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18-23.
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylychko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V., Volkova V.Ya. 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. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
4. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Резник Л.И. Природные и химически модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т.3, № 2. – С. 215–222.
  5. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
  6. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
  7. Мухленов И.П., Добрыкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сорока В.Е. Технология катализаторов // Под ред. И.П. Мухленова. – Изд. 2-е, перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
  8. Prasad M., Xu H., Saxena S. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 154, No. 1–3. – P. 221–229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.019>
  9. Sheng G., Wang S., Hu J., Lu J., Dong Y., Wang X. Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2009. – Vol. 339, No. 1–3. – P. 159–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.016>
  10. Шашкова И.Л., Ратько А.И., Мильевит Н.В. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонатсодержащих терпелов // Журн. приклад. химии. – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 915–919
  11. Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I. Selective Sorption of Fe(III) ions from Ni(II)-Fe(III) mixtures with chemisorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2005. – Vol. 78, No. 11. – P. 1827–1831. <http://dx.doi.org/10.1007/s11167-005-0615-2>
  12. Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—effects of contact time, pH, ionic strength and temperature // Appl. Radiation Isotopes. – 2008. – Vol. 66, No. 10. – P. 1313–1320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.03.005>
  13. Slijovic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia // Appl. Clay Sci. – 2009. – Vol. 43, No. 1. – P. 33–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>

Стаття надійшла до редакції 12.06.15

Т. Л. Ракитская <sup>1</sup>, Т. А. Кюсе <sup>1,2</sup>, А. А. Эннан <sup>2</sup>, К. О. Голубчик <sup>1,2</sup>,  
Н. Н. Абрамова <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.  
E-mail: TLR@edu.onu.ua

<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина. E-mail: eksvar@ukr.net

## КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ УКРАИНЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

Установлено, что активность катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом зависит от фазового состава и природы носителя. Наиболее активный медно-палладиевый катализатор, обеспечивает санитарную очистку воздуха от СО до предельно-допустимой концентрации установленной для воздуха населенных пунктов, формируется на модифицированном терпелов Коноплянской месторождения.

**Ключевые слова:** медно-палладиевые комплексы, монооксид углерода, низкотемпературное окисление СО кислородом воздуха

**T. L. Rakyts'ka<sup>1</sup>, T. O. Kiose<sup>1,2</sup>, A. A. Ennan<sup>2</sup>, K. O. Golubchik<sup>1,2</sup>, N. M. Abramova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology

2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human' Protection, Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

## **CATALYSTS BASED ON UKRAINIAN NATURAL SORBENTS FOR LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION MEANT FOR INDIVIDUAL RESPIRATORY PROTECTIVE DEVICES**

In spite of a great number of patented formulas of catalysts for neutralization of carbon monoxide (CO) which is the most widespread atmospheric pollutant, only batch-produced hopcalite and alumina supported palladium ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) are used in practice. The named catalysts have significant defects: hopcalite is poisonable in the presence of water vapor and  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  is characterized by the great content of palladium. We have found the possibility of using inexpensive Ukrainian natural sorbents differing by their mineralogical and chemical compositions, i.e. zeolites, bentonites, basalt tuffs, and disperse silicas, as supports for development and subsequent application of palladium(II) and copper(II) based catalysts for carbon monoxide oxidation. Acid-thermally modified Ukrainian sorbents have been found to be proper for obtaining supported copper-palladium complexes the most catalytically active in the reaction. Application of Ukrainian natural tripolis permitted to avoid the step of acid-thermal modification complicating the technique of catalyst production. As was found, the origin and phase composition of tripolis affect the activity of catalysts supported on them in the reaction of low-temperature CO oxidation. The most active catalyst permitting sanitary purification of air from CO to a level permissible for atmosphere of populated areas have been obtained in the case of insignificantly (thermally or hydrothermally) modified tripoli from Konoplianskoe deposit.

**Keywords:** copper-palladium complexes, carbon monoxide, low-temperature oxidation with air oxygen

## **References**

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ja., *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
2. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Ennan A.A. Ispol'zovanie prirodnyh aljmosilikatov Ukrainy dlja razrabotki novyh metallokompleksnyh katalizatorov ochistki vozduha ot gazoobraznyh toksichnyh veshhestv [The use of Ukrainian natural aluminosilicates for the development of new metal-complex catalysts for air purification from gaseous toxicants]. *Energoteh. resursosber.*, 2009, no. 6, pp. 18-23 (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshouk 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. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Reznik L.I. Prirodnye i himicheski modifitsirovannye bazal'tovy tuffy. Fazovyy sostav i kataliticheskaja aktivnost' poverhnostnyh Cu(II)-Pd(II)-kompleksov v reakcii okisleniya monooksida ugleroda kislorodom [Natural and chemically modified basalt tuffs. The phase composition and Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Himiya, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2012, vol. 3, no. 2, pp. 215-222 (in Russian).
5. Tarasevich Y.I. *Prirodnye sorbenty v protsesse ochistki vod* [Natural Sorbents in the Process of Water Purification]. Naukova dumka, Kiev. 1985, 208 p. (in Russian).

6. Tarasevich Y.I. *Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov* [Structure and Chemistry of the Surface of Layered Silicates]. Naukova dumka, Kiev. 1988, 248 p. (in Russian).
7. Muhlenov I.P., Dobrykina E.I., Derjuzhkina V.I., Soroka V.E. *Tehnologija katalizatorov* [Catalyst Engineering]. Pod red. I.P. Muhlenova. – Izd. 2-e, pererab. – L.: Himija, 1979, 328 p.
8. Prasad M., Xu H., Saxena S. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 154, no. 1–3, pp. 221–229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.019>
9. Sheng G., Wang S., Hu J., Lu J., Dong Y., Wang X. Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2009, vol. 339, no. 1–3, pp. 159–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.016>
10. Shashkova I.L., Rat'ko A.I., Mil'vit N.V. Izvlechenie ionov tjazhelyh metallov iz vodnyh rastvorov s ispol'zovaniem prirodnyh karbonatsoderzhashhih terpelov [Recovery of heavy metals from aqueous solutions by using natural carbonate-containing tripolis]. *Zhurn. priklad. himii.*, 2000, vol. 73, no 6, pp. 915–919
11. Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I. Selective Sorption of Fe(III) ions from Ni(II)-Fe(III) mixtures with chemisorbents. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2005, vol. 78, no. 11, pp. 1827–1831. <http://dx.doi.org/10.1007/s11167-005-0615-2>
12. Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—effects of contact time, pH, ionic strength and temperature. *Appl. Radiation Isotopes*, 2008, vol. 66, no. 10, pp. 1313–1320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.03.005>
13. Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Appl. Clay Sci.*, 2009, vol. 43, no. 1, pp. 33–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>

УДК 541.13:547.436.3

**Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, Л. Т. Осадчий<sup>2</sup>, Р. М. Длубовский<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082  
e-mail: rek@onu.edu.ua**АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА И ЕЕ N-ПРОИЗВОДНЫЕ – КОМПОНЕНТЫ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ Н. ГУДА**

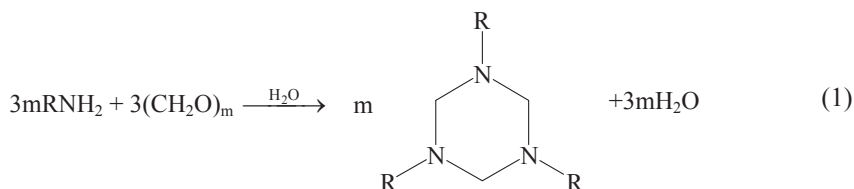
На основании данных pH-метрии установлены температурные зависимости констант ионизации аминометансульфокислоты и ее N-алкилированных производных. Определены границы pH буферного действия их водных растворов и буферные емкости. Методом QSAR оценена липофильность и получены значения молярной рефракции указанных кислот. Выявлены корреляции между результатами обработки экспериментов и данных квантово-химических расчетов.

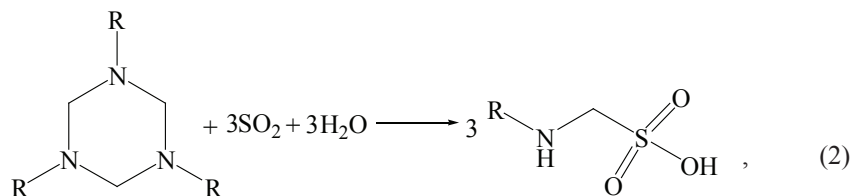
**Ключевые слова:** аминометансульфокислоты, буферные растворы, константа ионизации, липофильность.

В биологических и биохимических исследованиях для регулирования pH среды широкое применение находят буферные растворы, в частности Н. Гуда [1, 2]. В основном, это системы на основе соединений цвиттерионного строения, например аминокансульфокислоты, их производные и соли [1-6].  $pK_2$  указанных кислот находятся в области физиологических pH (6,8 – 7,8) [7], при этом они обладают максимальной буферной емкостью. Другие классы соединений (цитрат, борат и фосфат) в биологических исследованиях неприменимы из-за их токсичности или метаболического воздействия [6].

Аминометансульфокислота (АМСК, I), ее производные и соли – биологически активные вещества, проявляющие антимиотические, цитостатические, бактерицидные и инсектицидные свойства [8].

Ранее [9, 10] нами был предложен новый метод одностадийного синтеза АМСК, отличающийся от известных [8, 11, 12] высоким выходом целевого продукта (до 95 %), дешевизной и доступностью используемого сырья. По оригинальной методике [13-15] синтезирован ряд новых N-производных АМСК (R-АМСК) – перспективных компонентов буферных растворов Н. Гуда:





где R – алкил. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, РСА, КР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. По данным РСА, в случае с Tris выделен продукт гидролиза целевого соединения – гидроксиметансульфонат *трис*(оксиметил)аминометана, как и в случае [6].

Значения констант ионизации в литературе приведены лишь для АМСК ( $\text{p}K_2 = 5,75 \div 6,01$ ) [4, 16] и некоторых ее N-алкилированных производных ( $\text{p}K_2 = 3,9 \div 7,9$ ) [6]. Для водных растворов АМСК на основании данных рН- и кондуктометрии ранее нами [17] установлены температурная и концентрационная зависимости константы ионизации АМСК, а также температурная – предельной молярной электропроводности ее водных растворов ( $\lambda_0 = 951 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$  при 298 К). Ионизация АМСК с ростом ее концентрации и температуры увеличивается. Определены  $\text{p}K'_2$ , границы рН буферного действия и оценки буферной емкости растворов R-АМСК III – V лишь при 293 К [18].

Одним из требований, предъявляемых к буферным растворам для поддержания рН в биологических средах является очень хорошая растворимость их компонентов в воде, но плохая в неполярных растворителях, что затрудняет прохождение компонентов через клеточные мембраны и возможность накапливаться в биологических системах [1, 2]. Для описания транспорта веществ через биологические мембраны, растворимости и токсичности в химии, медицине, фармакологии, токсикологии и экологии широко используется коэффициент распределения в системе октанол – вода ( $P_{\text{ow}}$ ) [19].

Среди многообразия числовых характеристик, получаемых в результате моделирования физико-химических свойств соединений, либо величин, имеющих четкую физико-химическую интерпретацию, наиболее часто используются липофильность ( $\log P_{\text{ow}}$ ), молярная рефракция ( $MR$ ) и молекулярная масса ( $M$ ) [20].

В связи с вышесказанным в данной работе с целью установления температурной зависимости ионизации АМСК, ее N-алкилированных производных и сравнения с известными данными [4, 16-18] проведено рН-метрическое исследование их поведения при 298 – 313 К, а также рассчитаны значения  $\log P_{\text{ow}}$  и  $MR$  для последующего прогнозирования физико-химических и токсикологических свойств указанных соединений.

### Экспериментальная часть

В исследованиях использовали АМСК, N-метиламинометансульфоукислоту (II), N-(гидроксиэтил)аминометансульфоукислоту (III), N-(*трет*-бутил)аминометансульфоукислоту (IV) и N-бензиламинометансульфоукислоту (V), синтезированные по упомянутым выше методикам [9, 10, 13-15]. Дополнительную очистку дистиллированной воды от органических примесей, растворенных кислорода и оксида углерода (IV), а также ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$  проводили по методике [21].

Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра марки рН-121. В качестве электродов использовали стеклянный марки ЭСЛ 43-07 и хлорсеребряный марки ЭВЛ 1М3. Для установления  $\Delta pH/\Delta T$  для соединений I – V было проведено рН-метрическое титрование их 0,001 М водных растворов 0,01 М водным раствором NaOH (рис. 1, 2) при 298-313 К. Значения  $\log P_{ow}$  и  $MR$  рассчитаны методом QSAR с использованием программы HyperChem 8.01 [22].

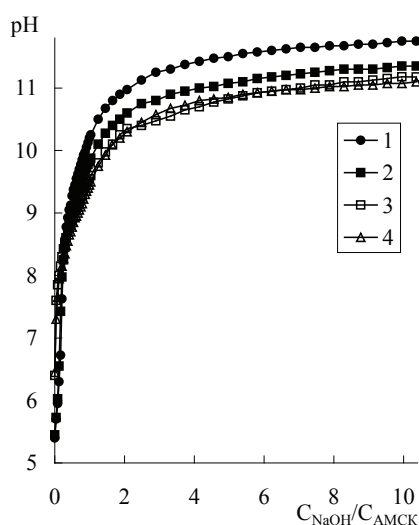


Рис. 1. рН-метрические кривые титрования водного раствора АМСК водным раствором NaOH.  $V_{AMCK}^0 = 20$  мл;  $C_{AMCK}^0 = 0,001$  М;  $C_{NaOH}^0 = 0,01$  М. Т, К: 298 – 1; 303 – 2; 308 – 3; 313 – 4.

На основании данных рН-метрии (рис. 1-5), с использованием математической модели, учитывающей закон действующих масс (3), (4), материальный баланс по R-АМСК (5) и условие электронейтральности (6), рассчитан ион-молекулярный состав водных растворов АМСК и R-АМСК, подобно [17, 18].



Используя полученные данные, рассчитаны константы ионизации N-производных АМСК (7).

$$K_2 = \frac{[RNHCH_2 SO_2 O^-] \cdot [H^+]}{[R \overset{+}{N} H_2 CH_2 SO_2 O^-]} \quad (7)$$

$$pK_2 = -\lg K_2 \quad (8)$$

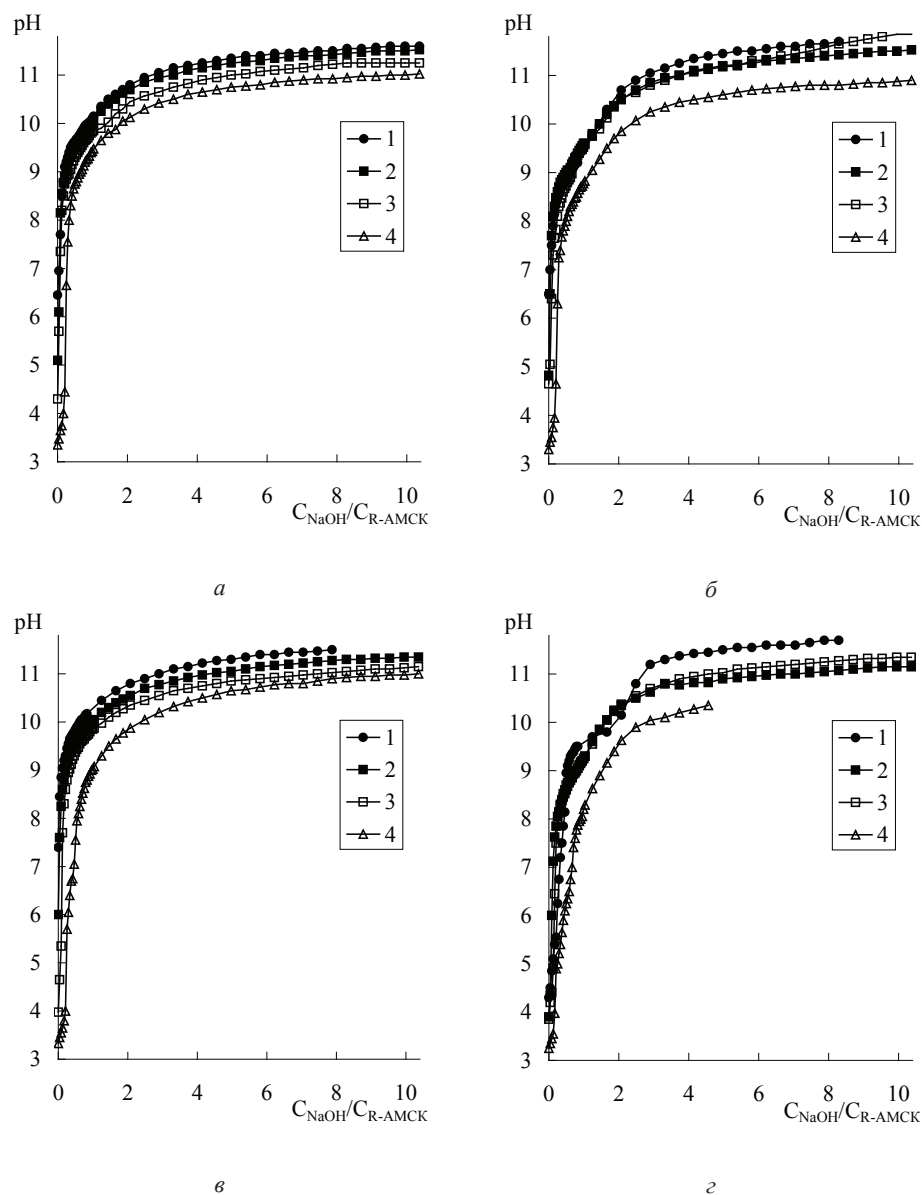


Рис. 2. pH-метрические кривые титрования водных растворов II – V водным раствором NaOH.  
 $V_{\text{R-AMCK}}^0 = 20$  мл;  $C_{\text{R-AMCK}}^0 = 0,001$  М;  $C_{\text{NaOH}}^0 = 0,01$  М. Т, К: 298 – 1; 303 – 2; 308 – 3; 313 – 4.  
 R-AMCK: II – а; III – б; IV – в; V – г.



Ввиду того, что зависимости  $pK_2 = f(C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}})$  имеют различный характер [18], для сравнения силы исследованных R-AMCK были выбраны значения их  $pK_2$  в изоэлектрических точках при  $\frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{R}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}=1$  (табл. 1). Следует отметить,

что при этих условиях ионная сила ( $\mu$ , М) всех исследуемых систем (рис. 1, 2) равна  $4,75 \cdot 10^{-4}$  М. С повышением силы азотсодержащих оснований ( $pK_a$ ) сила соответствующих им кислот ( $pK_2$ ) понижается. Указанная зависимость при 293 К описывается уравнением (9) с достоверностью аппроксимации  $R^2$ :

$$pK_2 = 2,30 + 0,722 \cdot pK_a; R^2 = 0,9758; n = 8. \quad (9)$$

Зона эффективного буферного действия раствора ( $pH_{\text{буф}}$ ) лежит в области рН, при которой  $\frac{1}{10} \leq \frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{R}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]} \leq \frac{10}{1}$  [23] (табл. 1).

Таблица 1

Кисотно-основные характеристики азотсодержащих оснований и соответствующих им аминотансульфокислот при 298 К

| Основание                                    | $pK_a$     | R-AMCK | $pK_2$        | $pH_{\text{буф}}$ | $\Delta pH/\Delta T$ |
|----------------------------------------------|------------|--------|---------------|-------------------|----------------------|
| $\text{NH}_3$                                | 10,24 [24] | I      | 5,75* [4, 16] | 5,95 – 11,75      | 0,0438               |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2$                     | 10,66 [25] | II     | 9,67          | 7,05 – 11,70      | 0,0465               |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$        | 9,20 [25]  | III    | 9,36 [18]     | 7,55 – 11,70      | 0,0490               |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$                | 10,59 [25] | IV     | 9,96 [18]     | 8,06 – 11,35      | 0,0511               |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 9,34 [25]  | V      | 8,76 [18]     | 6,50 – 11,15      | 0,0997               |

\* значение для термодинамической константы.

Следует отметить, что  $pH_{\text{буф}}$  растворов AMCK и ее N-бензил производного позволяют поддерживать кислотность, совместимой с жизнью [7].

Буферная емкость раствора ( $\beta$ ) определяется числом эквивалентов сильного основания или сильной кислоты, которые необходимо прибавить для того, чтобы изменить рН на единицу [26]:

$$\beta = \frac{dC}{dpH}, \quad (10)$$

где  $dC$  – число молей добавленного основания ( $\text{OH}^-$ ), которое вызвало численно равное увеличение концентрации основания ( $\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ ) за счет присутствующего в растворе сопряженной кислоты ( $\text{R}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ ), согласно:



Согласно данным, представленным в [18], с ростом соотношения  $\frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}$  буферная емкость систем с R-АМСК I – IV увеличивается, а V – уменьшается. При  $\frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]} \geq 0,7$  β симбатно изменяется  $\text{pK}_a$  соответствующих R-АМСК.

Ввиду сложной температурной зависимости  $\text{pK}_2$  (рис. 3) в качестве величины, характеризующей  $\Delta\text{pH}/\Delta T$ , выбрано среднее значение  $\Delta\text{pK}_2/\Delta T$  (табл. 2).

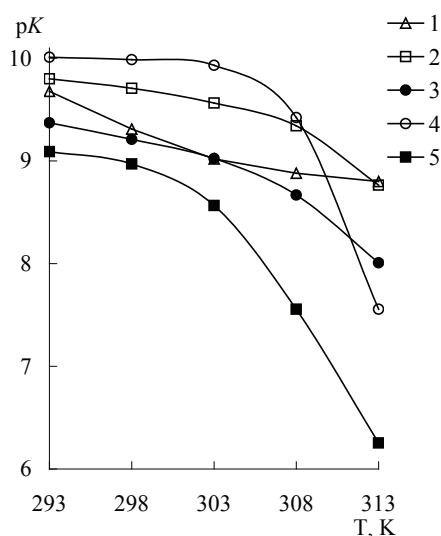


Рис. 3. Температурные зависимости констант ионизации аминотсульфокислот.  
R-АМСК: I – 1; II – 2; III – 3; IV – 4; V – 5.

Зависимости  $\text{pK}_2 = f(T)$  (рис. 3) в первом приближении описываются уравнением (12), коэффициенты которого представлены в табл. 2.

$$\text{pK}_2 = -A_i + \frac{B_i}{T} \quad (12)$$

Таблица 2  
Значения параметров уравнения (12)\*\* , молярной рефракции ( $MR, \text{\AA}$ ) и  $\log P_{ow}$

| R-AMSA | M, г/моль | $A_i$  | $B_i$  | R     | $MR, \text{\AA}$ | $\log P_{ow}$ |
|--------|-----------|--------|--------|-------|------------------|---------------|
| I      | 111,12    | 4,177  | 4032,1 | 0,967 | 19,38            | -0,67         |
| II     | 125,15    | 5,212  | 4435,7 | 0,926 | 24,15            | -0,27         |
| III    | 155,17    | 10,847 | 5966,8 | 0,949 | 30,44            | -0,71         |
| IV     | 167,23    | 23,348 | 9911,7 | 0,815 | 37,95            | 0,57          |
| V      | 201,25    | 34,537 | 12908  | 0,936 | 48,76            | 1,51          |

\*\* R – величина достоверности аппроксимации

Необходимо отметить симбатность в изменении значений  $\Delta pH/\Delta T$  (табл. 1) и коэффициента  $B_i$  (табл. 2). Абсолютные значения коэффициентов в уравнении (12) для аминосульфокислот коррелируют с их молярными массами (табл. 2):

$$A_i = -37,888 + 0,3521 \cdot M; R^2 = 0,9229; n = 5 \quad (13)$$

$$B_i = -8236,8 + 103,22 \cdot M; R^2 = 0,9165; n = 5 \quad (14)$$

Для синтезированных нами соединений I – V рассчитаны значения  $\log P_{ow}$  и  $MR$  (табл. 2). Наблюдаемые линейные зависимости  $A_i = f(MR)$  и  $B_i = f(MR)$  описываются уравнениями (15) и (16), соответственно.

$$A_i = -19,91 + 1,1058 \cdot MR; R^2 = 0,9707; n = 5 \quad (15)$$

$$B_i = -2986,5 + 324,79 \cdot MR; R^2 = 0,9676; n = 5 \quad (16)$$

Таким образом, определены температурные зависимости констант ионизации АМСК и ее N-производных, границы pH буферного действия их водных растворов, установлены их буферные емкости, а также рассчитаны значения молярной рефракции и липофильности. Полученные данные в данной работе планируется использовать для последующего прогнозирования физико-химических и токсикологических свойств исследованных соединений.

### Список литературы

1. Good N.E., Winget G.D., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. Hydrogen Ion Buffers for Biochemical Research // *Biochemistry*. – 1966. – Vol. 5, No 2. – P. 467–477. <https://dx.doi.org/10.1021/bi00866a011>
2. Good N.E., Izawa S. Hydrogen ion buffers // *Methods Enzymol.* – 1972. – Vol. 24. – P. 53–68. [https://dx.doi.org/10.1016/0076-6879\(72\)24054-x](https://dx.doi.org/10.1016/0076-6879(72)24054-x)
3. Grady J.K., Chasteen N.D., Harris D.C. Radicals from “Good’s” Buffers // *Analyt. Biochem.* – 1988. – No 173. – P. 111–115. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(88\)90167-4](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(88)90167-4)
4. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid // *Can. J. Chem.* – 1988. – Vol. 66. – P. 3038–3043. <http://dx.doi.org/10.1139/v88-470>
5. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. Avoiding Interferences from Good’s Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11 // *Analyt. Biochem.* – 1997. – No 253. – P. 50–56. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1997.2349>
6. Long R.D., Hilliard Jr. N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 6, No 31. <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
7. Чуєв П.М., Владика А.С. Інтенсивна терапія невідкладних станів – Одеса: Одес. держ. мед. ун-т, 2006. — С. 97–104.
8. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. Reaction of  $\beta$ -iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of  $(\pm)$ -(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2010. – Vol. 80, No 4. – P. 761–764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
9. Патент України на корисну модель UA 59830, МПК C07C 309/00, 309/15. Спосіб одержання амінометансульфонової кислоти / Хома Р.Є., Шестака О.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. – Заявл. 15.11.2010; Опубл. 10.05.2011, Бюл. № 9 2011.
10. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметиленetetрамин –

- вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 3. – С. 525-526. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
11. Neelakantan L., Hartung W.H.  $\alpha$ -Aminoalkanesulfonic Acids // J. Org. Chem. – 1959. – Vol 24, No 12. – P. 1943–1948. <http://dx.doi.org/10.1021/jo01094a029>
  12. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity // Pharm. Chem. J. – 1991. – Vol. 25, No 4. – P. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
  13. Патент України на корисну модель UA 75340 МПК C07C 309/00, 309/15 Спосіб одержання N-похідних амінометансульфонової кислоти / Хома Р.Є., Эннан А.А., Короева Л.В., Лаврека О.О., Гельмбольдт В.О. Заявл. 29.05.2012; Опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22 2012.
  14. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. “Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты” // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 834-836.
  15. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 1650-1652.
  16. Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. Enthalpies of solution of some aromatic sulphonic acids and of some aminosulphonic acids // Thermochimica Acta. – 1993. – Vol. 222, No 1. – P. 69-77. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80540-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(93)80540-Q)
  17. Хома Р.Е. Электрохимические свойства аминотетрагидрофурансульфокислоты // Вестник ОНУ. Химия – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
  18. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотетрагидрофурансульфокислоты // Вестник ОНУ. Химия – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
  19. Tetko I.V., Tanchuk V.Yu., Villa A.E.P. Prediction of n-Octanol/Water Partition Coefficients from PHYSPROP Database Using Artificial Neural Networks and E-State Indices // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001. – Vol. 41, No 5. – P. 1407-1421. <https://dx.doi.org/10.1021/ci010368v>
  20. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ. // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 6. – С. 555-575; Raevsky O.A. Molecular structure descriptors in the computer-aided design of biologically active compounds // Russ. Chem. Rev. – 1999. – Vol. 68, No 6. – P. 505-524. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1999v068n06ABEH000425>
  21. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
  22. <http://hypercube.com>
  23. Harvey D.T. Modern analytical chemistry. DePauw University, 2000. – P. 167-171.
  24. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. К.: Наукова думка, 1974. – 991 с.
  25. Hall H.K., Jr. Correlation of the Base Strengths of Amines // J. A.m. Chem. Soc. 1957. – Vol. 79, No 20. – P. 5441-5444. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01577a030>
  26. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. Пер. с польск. – М.: Мир, 1975. – 240 с.

Стаття надійшла до редакції 25.08.15

**Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>, Л. Т. Осадчий<sup>2</sup>, Р. М. Длубовський<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини,  
МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082  
e-mail: rek@onu.edu.ua

## АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА ТА ЇЇ N-ПОХІДНІ – КОМПОНЕНТИ БУФЕРНИХ РОЗЧИНІВ Н. ГУДА

На основі даних рН-метрії встановлені температурні залежності констант іонізації амінометансульфокислоти і та N-алкілованих похідних. Визначено межі рН буферної

дії їхніх водних розчинів і буферні ємності. Методом QSAR оцінена ліпофільність та отримані значення молярної рефракції зазначених кислот. Виявлено кореляції між результатами експериментів і даних квантово-хімічних розрахунків.

**Ключові слова:** амінометансульфокислоти, буферні розчини, константа іонізації, ліпофільність.

**R. E. Khoma<sup>1,2</sup>, L. T. Osadchiy<sup>2</sup>, R. M. Dlubovskiy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine, rek@onu.edu.ua

## AMINOMETHANESULPHONIC ACIDS AND ITS N-DERIVATIVES ARE COMPONENTS OF N. GOODS BUFFERS

On the basis of pH measuring the temperature dependence of the second ionization constant ( $pK_2$ ) are set for aminomethanesulfonic acid (AMSA) and its N-derivatives. It was found that the area of effective buffering of AMSK and its N-benzyl derivative allows to maintain the pH of acid-compatible with life. The absolute values of the coefficients in the equation  $pK_2 = -A_i + B_i/T$  for the aminosulfonic acids correlated with their molar masses. A simultaneous change in values  $\Delta pH / \Delta T$  and  $B_i$  coefficient for the studied acids QSAR method are stayed. The values of the distribution coefficients in the octanol – water (Pow) and molar refraction are calculated.

In the future the data obtained in this study will be used to predict the physical, chemical and toxicological properties of the compounds studied.

**Keywords:** aminomethanesulphonic acids, buffer solutions, ionization constant, lipophilicity.

## References

1. Good N.E., Winget G.D., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. *Hydrogen Ion Buffers for Biological Research*. Biochemistry, 1966, vol. 5, no 2, pp. 467–477. <https://dx.doi.org/10.1021/bi00866a011>
2. Good N.E., Izawa S. *Hydrogen ion buffers*. Methods Enzymol, 1972, vol. 24, pp. 53–68. [https://dx.doi.org/10.1016/0076-6879\(72\)24054-x](https://dx.doi.org/10.1016/0076-6879(72)24054-x)
3. Grady J.K., Chasteen N.D., Harris D.C. *Radicals from "Good's" Buffers*. Analyt. Biochem, 1988, no 173, pp. 111–115. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(88\)90167-4](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(88)90167-4)
4. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. *Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid*. Can. J. Chem, 1988, vol.66, pp. 3038–3043. <http://dx.doi.org/10.1139/v88-470>
5. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. *Avoiding Interferences from Good's Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11*. Analyt. Biochem, 1997, no 253, pp. 50–56. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1997.2349>
6. Long R.D., Hilliard Jr. N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. *Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2010, vol. 6, no 31. <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
7. Chujev P.M., Vladyka A.S. *Intensyvna terapija nevidkladnyh staniv*, Odessa: Odes. derzh. med. un-t, 2006, pp. 97–104. (in Ukrainian)
8. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. Reaction of  $\beta$ -iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of  $(\pm)$ -(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids // Russ. J. Gen. Chem, 2010, vol. 80, no 4, pp. 761–764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
9. Khoma R.E., Shestaka O.O., Korojeva L.V., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *Sposib oderzhannja aminometansul'fonovoi' kysloty* [Process for the preparation of aminomethanesulfonic acid] Pat. UA 59830, Publ. 10.05.2011. (in Ukrainian)

10. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'd V.O. *Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond*. Russ. J. Gen. Chem., 2011, vol. 81, no 3, pp. 620-621. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
11. Neelakantan L., Hartung W.H.  *$\alpha$ -Aminoalkanesulfonic Acids*. J. Org. Chem., 1959, vol 24, no 12, pp. 1943–1948. <http://dx.doi.org/10.1021/jo01094a029>
12. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. *Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity* Pharm. Chem. J, 1991, vol. 25, no 4, pp. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
13. Khoma R.E., Ennan A.A., Koroeva L.V., Lavreka O.O., Gelmbold V.O. *Sposib oderzhannja N-pohidnyh aminometansul'fonovoi' kysloty* [Process for the preparation of n-derivatives of aminomethanesulfonic acid] Pat. UA 75340, Publ. 26.11.12. (in Ukrainian)
14. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(Hydroxyethyl)aminomethanesulfonic acid* Russ. J. Gen. Chem., 2013, vol. 83, no 5, pp.969-971. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213050149>
15. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. *Synthesis, Crystal Structure, and Spectral Characteristics of N-(Tert-butyl)aminomethanesulfonic Acid*. Russ. J. Gen. Chem, 2015, vol. 85, no 10, pp. 2282-2284. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215100102>
16. Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. *Enthalpies of solution of some aromatic sulphonic acids and of some aminosulphonic acids*. Thermochemica Acta, 1993, vol. 222, no 1, pp. 69-77. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80540-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(93)80540-Q)
17. Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acid – water system*. Odesa National University Herald. Chemistry, 2013, vol. 18, no 3, pp. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
18. Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acids N-derivatives* Odesa National University Herald. Chemistry, 2013, vol. 18, no 4, pp. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
19. Tetko I.V., Tanchuk V.Yu., Villa A.E.P. *Prediction of n-Octanol/Water Partition Coefficients from PHYSPROP Database Using Artificial Neural Networks and E-State Indices* J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2001, vol. 41, no 5, pp. 1407-1421. <https://dx.doi.org/10.1021/ci010368v>
20. Raevsky O.A. *Molecular structure descriptors in the computer-aided design of biologically active compounds*. Russ. Chem. Rev., 1999, vol. 68, no 6, pp. 505-524. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1999v068n06ABEH000425>
21. Karjakin Ju.V., Angelov I.I. *Chistye himicheskie veshhestva*, M.: Himija, 1974, 407 p. (in Russian)
22. <http://hypercube.com>
23. Harvey D.T. *Modern analytical chemistry*. DePauw University, 2000, pp. 167-171.
24. Goronovskij I.T., Nazarenko Ju.P., Nekrjach E.F. *Kratkij spravochnik himika*. K.: Naukova dumka, 1974, 991 p. (in Russian)
25. Hall H.K., Jr. *Correlation of the Base Strengths of Amines*. J. A.m. Chem. Soc. 1957, vol. 79, no 20, pp. 5441-5444. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01577a030>
26. Guljanickij A. *Reakcii kislot i osnovanij v analiticheskoj himii*. M.: Mir, 1975, 240 p. (in Russian)

УДК 541.49:546.273'16

**М. В. Шестакова<sup>1</sup>, А. Н. Чеботарев<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, Одесса, Украина, 65000<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, alexch@ukr.net

### **СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ Zn(II) С ИЗОМЕРНЫМИ ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ**

Препаративным путем синтезированы комплексные тетрафторобораты Zn(II) с изомерными фенилендиаминами. С помощью ряда физико-химических методов исследования доказаны состав и строение синтезированных соединений. Установлен внешнесферный характер координации тетрафтороборат-иона. Показано, что положение аминогруппы в бензольном кольце фенилендиаминов и способ синтеза определяет состав и строение комплексных тетрафтороборатов аминов.

**Ключевые слова:** тетрафтороборат, фенилендиамин, комплекс.

Комплексные тетрафторобораты металлов с азотсодержащими органическими основаниями обладают некоторыми особенностями состава и строения и давно вызывают интерес у исследователей [1, 2]. Важной особенностью подобных соединений является неоднозначный характер связывания  $\text{BF}_4^-$ . Тетрафтороборат-ион в силу своей природы в координационных соединениях выступает обычно как противоион. Однако известен ряд соединений, в которых  $\text{BF}_4^-$  участвует в координации как полноценный моно- либо бидентатный лиганд [3, 4] или находится в состоянии “полукоординации” – промежуточном между ковалентно связанным и ионным [1, 5]. Ранее нами установлено [6], что определяющее значение для состояния тетрафтороборат-иона в координационных соединениях имеет электронодонорная способность азотсодержащего органического лиганда, как правило, относящихся к классу аминов (**Am**). Действие данного фактора заключается в определении числа молекул Am, принимающих участие в координации, что в свою очередь сказывается и на характере связывания тетрафтороборат-иона.

Для подтверждения выявленной закономерности синтезированы и проведены физико-химические исследования по определению состава и строения тетрафтороборатных комплексов Zn(II) с изомерными фенилендиаминами, относящихся к органическим основаниям средней силы: *o*-фенилендиамин (*o*-ФДА,  $\text{pK}_a$  4.57), *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА,  $\text{pK}_a$  5.11), *n*-фенилендиамин (*n*-ФДА,  $\text{pK}_a$  6.31). Выбор данных органических оснований позволил получить дополнительные экспериментальные подтверждения ранее установленным закономерностям, а также влияние положения аминогруппы на состав полученных комплексов.

Синтез, элементный, титриметрический и ИК-спектроскопический анализы, а также измерение электропроводности растворов соединений осуществляли согласно методикам, приведенным в работах [6, 7]. Содержание металла и бора определяли атомно-абсорбционным и титриметрическими методами [8, 9]. Индивидуальность соединений подтверждена данными рентгенофазового анализа [6].



В соответствии с результатами элементного и атомно-абсорбционного анализа независимо от способа синтеза для *м*- и *п*-изомеров реализуются соединения  $Zn(ФДА)_4(BF_4)_2$ . В случае *о*-ФДА при синтезе без растворителя при соотношении компонентов 1:6 получен комплекс  $Zn(о-ФДА)_2(BF_4)_2$ . Уменьшение же соотношения *З*н:о-ФДА до 1:4 и использование в качестве растворителя этанола привело к включению во внутреннюю координационную сферу двух молекул воды  $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ .

Результаты измерений молярной электропроводности растворов синтезированных соединений в диметилформамиде свидетельствуют, что комплексы в случае *м*- и *п*-ФДА являются трехионными электролитами общего состава  $[Zn(ФДА)_4] \cdot (BF_4)_2$ , а в случае *о*-ФДА –  $[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$  и  $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ .

В табл.1 приведены результаты анализов на содержание В и *З*н в комплексах, а также значения удельной электропроводности их растворов в диметилформамиде.

Таблица 1

Состав и некоторые физико-химические свойства комплексных тетрафторборатов *З*н(II) с ФДА

| Соединение                      | Атомно-абсорбционный анализ, %<br>(вычислено/найденно) |           | Титриметрический анализ, %<br>(найденно) | $\mu, \text{Ом}^{-1} \times \text{см}^2 \times \text{моль}^{-1}$<br>(ДМФА) |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                                 | <i>З</i> н                                             | В         | <i>З</i> н                               |                                                                            |
| $[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$         | 14.37/14.43                                            | 4.75/4.83 | 14.29                                    | 155                                                                        |
| $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ | 13.31/13.32                                            | 4.40/4.54 | 13.39                                    | 148                                                                        |
| $[Zn(м-ФДА)_4](BF_4)_2$         | 9.74/9.50                                              | 3.22/3.38 | 9.67                                     | 150                                                                        |
| $[Zn(п-ФДА)_4](BF_4)_2$         | 9.74/9.61                                              | 3.22/3.32 | 9.63                                     | 154                                                                        |

Результаты ИК спектроскопического исследования представлены в табл. 2, где приведены отнесения основных полос поглощения колебаний органических лигандов и тетрафторборат-иона в спектрах синтезированных комплексов.

Таблица 2

Основные характеристические частоты в ИК спектрах комплексных тетрафторборатов *З*н(II)

| Соединение                      | $\nu(NH)$ | $\nu(\text{кольца})$            | $\nu_3(BF_4^-)$ | $\nu_4(BF_4^-)$    | $\nu(Zn-N)$ |
|---------------------------------|-----------|---------------------------------|-----------------|--------------------|-------------|
| $[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$         | 3010 ср.  | 1585ср.<br>1605 ср.             | 1020 о.с.ш.     | 515 ср.<br>525 ср. | 270 сл.     |
| $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ | 3005 ср.  | 1583ср.<br>1605 ср.<br>1615 сл. | 1010 о.с.ш.     | 520 ср.            | 235 ср.     |
| $[Zn(м-ФДА)_4](BF_4)_2$         | 3270 ср.  | 1589ср.<br>1600 ср.<br>1615 ср. | 1040 о.с.ш.     | 520 ср.            | 265 ср.     |
| $[Zn(п-ФДА)_4](BF_4)_2$         | 3185 ср.  |                                 | 1080 о.с.ш.     | 518 ср.            | 285 ср.     |

В спектрах исходных аминов наблюдаются полосы поглощения с максимумами в области  $1450\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  бензольного кольца; полосы при  $1043\text{--}1170\text{ см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям связи  $\text{C-N}$ ; серия полос в интервале  $3000\text{--}3065\text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями  $\text{C-H}$  связей, а полосы при  $670\text{--}760\text{ см}^{-1}$ ,  $962\text{--}1015\text{ см}^{-1}$  – с их внеплоскостными деформационными колебаниями. Валентным колебаниям некоординированной аминогруппы отвечают полосы поглощения около  $3290\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  (симметричные валентные колебания –  $\nu_c$ ) и  $3390\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  (асимметричное валентное колебание –  $\nu_{ac}$ );  $1590\text{--}1610\text{ см}^{-1}$  – плоскостные деформационные колебания ( $\beta(\text{NH}_2)$ ) и  $845\text{--}850\text{ см}^{-1}$  – внеплоскостные деформационные колебания ( $\gamma(\text{NH}_2)$ ) свободных аминогрупп.

В ИК спектрах комплексных тетрафтороборатов наибольшие изменения фиксируются в области проявления валентных колебаний  $\text{NH}_2$  групп органических лигандов. Величины смещения в низкочастотную область полос, отнесенных к  $\nu_{ac}$  колебаниям составляет  $\Delta\nu_{ac} = 52\text{--}97\text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_c = 45\text{--}90\text{ см}^{-1}$  наряду с низкочастотным смещением в области  $1580\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ , позволяет говорить о бидентатном характере *o*-ФДА в комплексах  $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ . В случае комплексов с *p*- и *m*-изомерами расщепление и низкочастотное смещение полос поглощения аминогрупп свидетельствует о координации цинка по атому азота одной из  $\text{NH}_2$ -групп.

Понижение частот валентных колебаний связи  $\text{C-N}$  свидетельствуют об ослаблении данной связи, что также является результатом комплексообразования.

В ИК спектрах комплексов  $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  появляются полосы поглощения, характерные для координированных молекул воды:  $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  – область валентных колебаний  $\text{OH}$ -группы,  $1630\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  – область деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$  – веерные и маятниковые колебания координированной воды. К тому же в области  $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$  четко фиксируются полосы, соответствующие валентному колебанию донорно-акцепторной связи  $\nu(\text{Zn-O}_{\text{H}_2\text{O}})$ .

В ИК спектрах всех комплексных тетрафтороборатов появляются новые полосы, обусловленные колебаниями тетрафтороборат-иона. В спектре соединения  $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)$  некоторые изменения колебательных характеристик  $\text{BF}_4^-$  – расщепление полосы деформационного колебания  $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ , позволили предположить о включении аниона в систему водородных связей. В целом же для всех соединений характер положения основных полос поглощения тетрафтороборат-иона свидетельствует о том, что  $\text{BF}_4^-$  выступает в качестве противоиона. Это подтверждается отсутствием в ИК спектрах полос поглощения  $\nu_1(\text{BF}_4^-)$  и  $\nu_2(\text{BF}_4^-)$ , а также нерасщепленной структурой полос поглощения  $\nu_3(\text{BF}_4^-)$  и  $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ , что свидетельствует о сохранении типа симметрии данного аниона  $T_d$ , присущего тетраэдрической конфигурации данного аниона, а, следовательно, и о его внешнесферной координации.

Образование координационных связей  $\text{Zn} \leftarrow \text{N}$  во всех полученных комплексах подтверждается наличием в длинноволновой области спектров полос поглощения  $\nu(\text{Zn-N})$  ( $235\text{--}270\text{ см}^{-1}$ ).

Установленный состав координационной сферы комплексов позволяет сделать вывод о тетраэдрической структуре соединений с *m*-, *n*-ФДА и  $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$  и октаэдрической – в случае комплекса  $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ , так как

именно такое строение координационного узла характерно для данного металла-комплексобразователя с координационными числами 4 и 6. Как и следовало ожидать, пространственное расположение аминогрупп в лиганде (L) определяет его дентатность и состав внутренней сферы комплекса.

Таким образом, как и было показано ранее [6], в случае комплексных тетрафтороборатов Zn (II) с азотсодержащими лигандами относящимися к органическим основаниям средней силы ( $pK_a = 4.57 - 6.31$ ), реализуются соединения с координационным числом Zn равным четырем общей формулы  $[ZnL_4](BF_4)_2$  в случае монодентатных и  $[ZnL_2](BF_4)_2$  в случае бидентатных органических лигандов. При синтезе с добавлением органического растворителя возможно образование разнولیгандных комплексов с участием в координации молекул воды, что может повышать координационное число комплексобразователя до шести. При этом во всех случаях тетрафтороборат-ион не входит во внутреннюю координационную сферу.

### Литература

1. Brown D.S., Lee J.D., Melsom B.G.A. The Structure of  $Cu(en)_2(BF_4)_4$  and an infrared spectral criterion for "semi-co-ordinated" polyanious // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1967. – № 8 – P. 369-371. <http://dx.doi.org/10.1039/c19670000369>
2. Reedijk J. Pyrazoles and imidazoles as ligands, Part I. Some simple metal (II) perchlorates and tetrafluoroborates solvated by neutral pyrazole and imidazole // Recueil. – 1969. – 88, № 12. – P. 1451-1469. <http://dx.doi.org/10.1002/recl.19690881210>
3. Tomlinson A.A.G. Crystal and molecular structure of aquobis (ethylenediamine)(tetrafluoroborate) nickel (II) tetrafluoroborate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1972. – № 15. – P. 1671-1674. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9720001671>
4. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)-μ-tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)-μ-perchlorato-copper (II) perchlorate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1983. – № 21. – P. 2333-2338. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9830002333>
5. Verrosi I.M., Zanolli F.A. Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands // Inorg. chim. acta. – 1985. – T. 105, № 1. -P. 13-17. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85240-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85240-8)
6. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. К проблеме состояния тетрафтороборат-иона в комплексных соединениях с азотсодержащими органическими основаниями // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 2. – С. 140-143. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014288219106>
7. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. Комплексные тетрафторобораты меди (II) и цинка (II) азотсодержащих органических оснований // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 272 -275.
8. Захарія О.М., Чеботарьов О.М., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. Атомно-абсорбційне визначення складу комплексних тетрафтороборатів металів з азотовмісними органічними основами // Вісник Одеського національного університету. – 2000. – Т. 5, № 2. – С. 15-20.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

Стаття надійшла до редакції 12.08.15

М. В. Шестакова<sup>1</sup>, О. М. Чеботарьов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Одеський національний морський університет, вул. Мечникова, 34, Одеса, 65000

<sup>2</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

## СКЛАД ТА БУДОВА КОМПЛЕКСНИХ ТЕТРАФТОРОБОРАТІВ Zn(II) З ІЗОМЕРНИМИ ФЕНІЛЕНДІАМІНАМИ

Препаративним шляхом синтезовано комплексні тетрафтороборати Zn(II) з ізомерними фенілендіамінами. За допомогою ряду фізико-хімічних методів дослідження визначено склад і будову синтезованих сполук. Встановлено зовнішньосферний характер координації тетрафтороборат-іона. Відмічено, що положення аміногрупи у бензольному кільці фенілендіамінів та метод синтезу визначають склад та будову комплексних тетрафтороборатів амінів.

**Ключові слова:** тетрафтороборат, фенілендіамін, комплекс.

M. V. Shestakova<sup>1</sup>, A. N. Chebotaryov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Odessa National Maritime University, Mechnikova str., 34, Odessa, 65000, Ukraine

<sup>2</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine, alexch@ukr.net

## STOICHIOMETRY AND STRUCTURE OF TETRAFLUOROBORATE COMPLEXES OF Zn(II) WITH ISOMERIC PHENYLENDIAMINES

The tetrafluoroborate complexes of Zn (II) with *o*-, *m*- and *p*-phenylenediamines (FDA) have been synthesized. The investigation of the stoichiometry and the structure of synthesized compounds have been carried out by different physicochemical methods.

In accordance with the results of element analysis and atomic absorption spectroscopy the compounds of general formula  $Zn(FDA)_4(BF_4)_2$  have been obtained for *m*- and *p*-isomers independently of synthesis method. In the case of *o*-FDA at a synthesis without a solvent and components ratio 1:6 the complex  $Zn(o-FDA)_2(BF_4)_2$  has been synthesized. The lowering of ratio Zn:*o*-FDA to 1:4 and the ethanol use as a solvent resulted in two water molecules inclusion into inner coordination sphere  $[Zn(o-FDA)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ .

The molar conductivity measurement of dimethylformamide solutions of synthesized compounds shown that complexes are the three-ionic electrolytes of general formula  $[Zn(FDA)_4](BF_4)_2$  for *m*- and *p*-FDA and  $[Zn(o-FDA)_2](BF_4)_2$  and  $[Zn(o-FDA)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$  for *o*-FDA.

The centers of the organic ligand coordination and the outer sphere character of the  $BF_4^-$  bonding have been found by IR spectroscopy. It was determined the nature of the organic ligand and synthesis method determine the stoichiometry and structure of complexes.

**Keywords:** tetrafluoroborate, phenylenediamine, complex

## References

1. Brown D.S., Lee J.D., Melsom B.G.A. *The Structure of  $Cu(en)_2(BF_4)_4$  and an infrared spectral criterion for "semi-co-ordinated" polyanions*. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1967, no 8, pp. 369-371. <http://dx.doi.org/10.1039/c19670000369>

2. Reedijk J. *Pyrazoles and imidazoles as ligands. Part I. Some simple metal (II) perchlorates and tetrafluoroborates solvated by neutral pyrazole and imidazole*. Recueil. 1969, vol. 88, no 12, pp. 1451-1469. <http://dx.doi.org/10.1002/recl.19690881210>
3. Tomlinson A.A.G. *Crystal and molecular structure of aquobis (ethylenediamine)(tetrafluoroborate) nickel (II) tetrafluoroborate*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, no15, pp. 1671-1674. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9720001671>
4. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. *The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'- bipyridyl)-μ-tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'- bipyridyl)-μ-perchlorato-copper (II) perchlorate*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, no 21, pp. 2333-2338. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9830002333>
5. Verrosi I.M., Zanolì F.A. *Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands*. Inorg. chim. Acta, 1985, vol. 105, no 1, pp. 13-17. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85240-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85240-8)
6. Chebotaryov A.N., Shestakova M.V., Scherbakova T.M. *To the tetrafluoroborate-ion state problem in complexes with nitrogen organic bases*. Russ. Coord. Chem., 2002, vol. 28, no 2, pp. 140-143. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014288219106>
7. Chebotaryov A.N., Shestakova M.V., Scherbakova T.M. *Complex tetrafluoroborates of copper (II) and zinc (II) with nitrogen organic bases*. Russ. J. Inorg. Chem., 1993, vol. 38, no 2, pp. 272-275.
8. Zachariya A.N., Chebotaryov A.N., Shestakova M.V., Scherbakova T.M. *Atomic absorption spectroscopy determination of the stiochiometry of metal complex tetrafluoroborates with nitrogen organic bases*. Visnyk Odes'kogo nacional'nogo universytetu, 2000, vol. 5, no 2, pp. 15-20.
9. Shvarzenbah G., Flashka G. *Complexonometricheskoe titrovaniye [Complexometric titration]*. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p.

УДК 544.7+544.22+544.02.4

**G. M. Starukh<sup>1</sup>, O. I. Oranska<sup>1</sup>, S. I. Levytska<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine<sup>2</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine  
email: starukh\_galina@ukr.net**RECONSTRUCTION OF CALCINED Zn-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES DURING TETRACYCLINE ADSORPTION**

Zn-Al mixed oxides containing ZnO different degree crystallinity were obtained by calcinations of Zn-Al layered double hydroxides (LDHs). The reconstruction of calcined Zn-Al LDHs has been performed under stirring in aqueous suspensions. The as-synthesized LDHs, its decomposition products, as well as the reconstructed solids upon hydration were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption, differential and thermal gravimetric analysis. It was found that the ability of Zn-Al LDHs to recover a layered structure under the hydration of mixed oxides depends on the degree of ZnO crystallinity. The partial reconstruction of Zn-Al layered structure occurs in tetracycline solutions irrespective to the degree of ZnO crystallinity in calcined LDHs. Calcined Zn-Al LDHs demonstrate the higher adsorption capacity to tetracycline in comparison with as-prepared Zn-Al LDHs. The adsorption of TC on calcined and uncalcined ZnAl LDHs occurs on the centers of one particular type. It is suggested that surface complexation of the A-ring ligand of TC with Al-OH centers takes place.

**Keywords:** Zn-Al layered double hydroxides, layered structure reconstruction, tetracycline, adsorption.

**Introduction**

Layered double hydroxides (LDHs) are a group of anion-intercalated inorganic functional materials which are also known as hydrotalcite-like compounds or anionic clays. LDHs composed of positively charged layers of general formula  $[M^{3+}_x M^{2+}_{1-x} (OH)_2]^+$ , and interlayer inorganic or organic anions compensating the positive charge, as well as hydrate water molecules. The large variety of compositions can be developed by altering the nature of the divalent ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.) and trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , etc.) cations and the interlayer anions [1, 2]. The application of LDHs in the fields of catalysis, separation science, and medicine have been well documented [3-5].

An important features of the hydrotalcite-like materials are their limited thermal stability and ease formation of mixed oxide phases. Due to the homogeneous interdispersion of constituting elements in the matrix of LDHs, the mixed oxides formed upon its thermal decomposition possess unique properties, unattainable by other preparative procedures. For this reason, LDHs gain increasing importance as extremely attractive precursors of multicomponent catalysts for many reactions of industrial interest [5].

After calcination at an appropriate temperature, the adsorption capacity of calcined hydrotalcite-like materials can be markedly enhanced over that of the original LDHs. Exposure of the as-prepared mixed oxides to an aqueous solution of an anion results in regeneration of the layered structure, with intercalation of the anion concerned [2, 6]. This phenomenon is sometimes described in the literature as the structural memory

effect of LDHs. It is an important method of synthesizing both inorganic and organic anion-intercalated LDHs [6]. The memory effect is revealed during the preparation of intercalated systems with valuable catalytic properties [7] as well as adsorption of organic and inorganic components from aqueous media [5, 8]. The calcined samples behave as good adsorbents not only because of their ability to incorporate anions in the interlayer space, but also because they usually exhibit high specific surface areas, so they can act as adsorbing oxides [9].

Tetracycline (TC) is one of the most important antibiotics and is ranked as the second in the production in the world. A series of researches show that it is widely distributed in various waste streams [10]. Most tetracycline antibiotics enter the environment through municipal effluent, sewage sludge, solid wastes and manure applications. The continuous release of TC into the aquatic environment increases the potential for antibiotic resistance among microbial populations and the degradation by-products have been proven even more toxic than the parents [11]. Therefore, it is urgent to develop efficient and economical technologies to remove TC. There are many technologies available for TC removal including adsorption, oxidation, and photochemical degradation [12]. An adsorption, a relatively simple and inexpensive method, appears to offer the best prospects for the removal of TC from wastewater *in situ*.

Calcined LDHs have been extensively used as sorbents for the sorption of organic pollutants, such as glyphosate, 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid, sodium dodecylbenzenesulfonate, dicamba, and acidic pesticides [4, 13].

Recently it has been reported that the Mg-Al LDHs and its calcined forms were used as the sorbents for TC in water. Calcined Mg-Al LDHs showed markedly higher adsorption capacities for aqueous TC compared to LDHs [14]. Zn-Al LDHs, as prepared or calcined by a controlled decomposition, are often used as sorbents [15]. However, the presented in the literature results show that these solids have vast potential as photocatalysts [16, 17]. Calcined Zn-Al LDHs were active in the photocatalytic reduction of Cr (VI) and degradation of organic molecules due to presence of ZnO.

A detailed understanding of the mechanism of the transformation of mixed oxides into the LDHs is essential if the properties of the LDHs materials are to be successfully tailored for specific target applications. For the successful use of LDHs as sorbents and precursors of sorbents, catalysts and photocatalysts, it is important to understand the thermal stability of the LDHs and the ability to recover layered structure of its calcined forms under hydration in aqueous suspensions.

In this study, Zn-Al mixed oxides with defect and crystalline ZnO structures obtained upon calcinations of LDHs have been used to study the TC adsorption. The phase transformation under hydration of calcined LDHs in aqueous suspensions and in TC solutions were investigated. The influence of crystallinity of ZnO in mixed oxides and CO<sub>2</sub> presence in aqueous suspensions on the ability of calcined LDHs to restore layered structure has been studied.

## Experimental section

ZnAl LDHs with carbonate as the interlayer anion was obtained according to the standard coprecipitation method [1] as follows. A solution containing sodium carbonate (0.5 M) and sodium hydroxide (1.5 M) was prepared. Another solution containing a mixture of zinc and aluminium nitrates (total metal concentration 0.6 M, Zn/Al molar ratio 2:1) was prepared and added dropwise to the solution with sodium carbonate under



stirring. Once addition was completed, the temperature was raised up to 85°C and the slurry was being kept for 6 h at this temperature under continuous stirring. Next day, the precipitate was filtered, washed with distilled water and dried at 100°C. The sample was labeled as HT. Zn-Al LDHs have been calcined at 600 °C over 1 and 2 hours and were labeled as cHT1h and cHT2h.

The calcined LDHs were hydrated by treatment with an excess of water for 24 h at room temperature under stirring. The samples were labeled as cHT1h-rehH<sub>2</sub>O and cHT2h-rehH<sub>2</sub>O. The hydrated samples were dried at 100°C in air. The hydration procedure was performed in aqueous TC solution without previous decarbonation. The slurries of 2 g of mixed oxides and 50 ml of aqueous 4·10<sup>-3</sup> M TC solution were stirred for 24 h at room temperature. These samples were labeled as cHT1h-rehTC and cHT2h-rehTC.

XRD patterns of samples were recorded with the DRON-4-07 diffractometer (CuK<sub>α</sub> radiation). Calculation of apparent crystallite size for ZnO and LDHs has been performed by Debye-Scherrer formula  $\beta(2\theta) = 0.94\lambda/(D\cos \theta^\circ)$ , using (1 0 0) reflections for ZnO and (1 1 0) reflection for LDH, employing the FWHM procedure. The thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were carried out using Derivatograph Q-1500 D MOM (Hungary) equipment at heating rate of 10° min<sup>-1</sup>. Nitrogen adsorption and desorption isotherms at 77K were measured on a Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer. Prior to analysis, the samples were degassed in vacuum at 120°C for 20 h. Infrared spectra were obtained in the range of 4000–400 cm<sup>-1</sup> on a Thermo Nicolet NEXUS FT-IR spectrophotometer (Nicollet, USA).

TC adsorption isotherms for the adsorbents were determined using a batch adsorption approach. At a set of an adsorbent mass and an initial concentration of the TC solutions we guided the optical density of the TC solutions after the establishing of equilibrium was in the range of 0.05 – 1 a.u. Typically, 0.05 g freshly Zn-Al mixed oxides and LDHs were introduced into 100-mL glass tubes containing 40 mL of freshly prepared aqueous TC solutions with concentrations ranging from 2×10<sup>-5</sup> mol/l to 1.5×10<sup>-4</sup> mol/l. About 90% of the adsorption occurred in the first hour, followed by a slow increase to the maximum over time. Based on this observation, 24 h was chosen as the equilibration time for later studies to ensure adequate time was given to reach equilibrium. Particles were removed by centrifugation at 6000 RPM, and the residual concentration of TC in the solution was determined using UV-Vis spectrometry at a detecting wavelength of 375 nm. The equilibrium adsorption amount of TC in the sample was calculated according to equation:  $q_e = (C_0 - C_e)V/m$ , where  $q_e$  is the amount of TC adsorbed at equilibrium,  $C_0$  is the initial TC concentration,  $C_e$  is the equilibrium concentration of TC in solution,  $V$  is the total volume of solution, and  $m$  is the sorbent mass.

## Results and discussion

The XRD pattern for as-synthesized Zn-Al LDHs is characteristic of layered materials with hydrotalcite-like structure (Fig. 1a). The pattern can be indexed to a hexagonal cell ( $a = 3.070 \text{ \AA}$ ;  $c = 22.50 \text{ \AA}$ ). A pair of basal reflections  $00l$  ( $l = 3, 6$ ) indicating an interlayer spacing of 7.50 Å corresponding to the intercalated carbonate [1]. All the reflections are sharp indicative of an ordered material. Upon thermal treatment, it can be seen that all the reflections corresponding to the hydrotalcite have disappeared indicating a break down of the layered structure (Fig. 1a). The observed profiles of HT calcined at 600 °C over 1 hour are fit to defect structure of wurtzite ZnO (fig. 1a). A substantial improvement of the product crystallinity is achieved by elongation of calcination at

600 °C from 1 to 2 hours representing by sharper and narrower characteristic peaks of wurtzite ZnO (ICSD CC No. 44058) (fig. 1a). No diffraction peaks relating to the crystalline alumina modifications were observed, indicating that Al (III) cations are very well dispersed in the ZnO matrix.

Hydration of calcined hydrotalcite cHT1h leads to the reconstruction of its original layered structure (fig. 1b). Zn-Al LDHs with high crystalline structure was obtained. The hydration of Zn-Al LDHs calcined at 600 °C over 2 hours (sample cHT2h) causes to partial reconstitution of layered structure (fig. 1b).

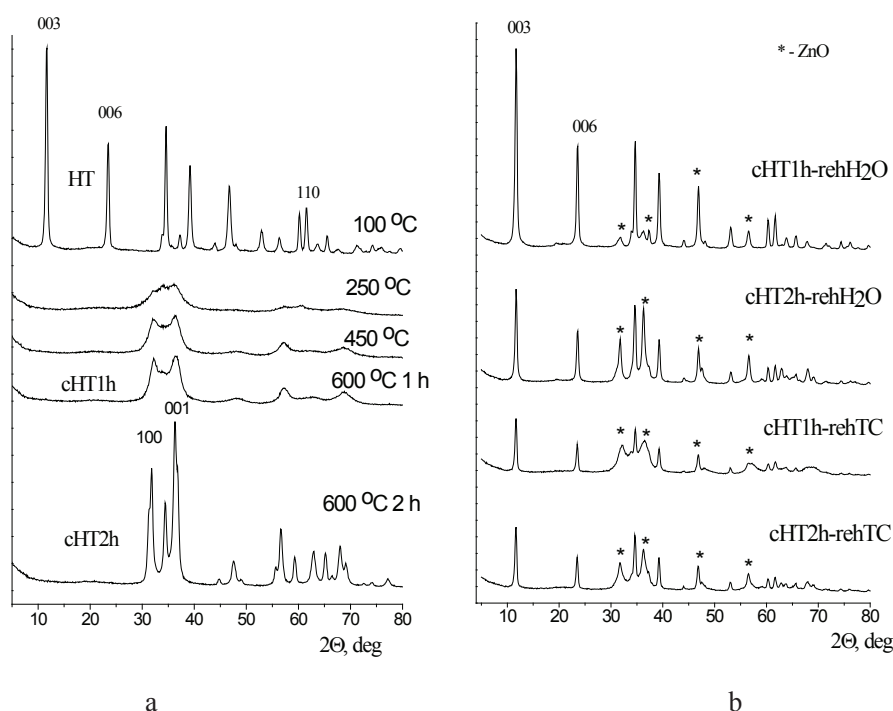


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of as prepared and calcined Zn-Al LDHs – *a*; calcined Zn-Al LDHs after hydration – *b*.

The partial reconstruction of Zn-Al layered structure occurs under hydration of calcined cHT1h and cHT2h in TC aqueous solution (fig. 1b). In presented work, TC adsorption study was conducted at pH 7.0 when aqueous TC consists of about 70 % zwitterionic species and 30 % anionic species [18]. It is well known that interlayer distance in LDHs depends on kind of anion of interlayer space [5]. The value of the distance between layers of rehydrated LDHs was calculated from the first basal reflection  $d_{003}$ . The interlayer distance of cHT1h-rehTC and cHT2h-rehTC was similar to that of cHT1h-rehH<sub>2</sub>O and cHT2h-rehH<sub>2</sub>O, that is, 2.80 Å. Zn-Al HT surface has a positive charge due to the isomorphous substitution of Zn<sup>2+</sup> ions by Al<sup>3+</sup> ions. The positive charge-balancing anions are located in the interlayer space of LDHs. Therefore, negatively charged form of TC can be integrated into interlayer space as charge compensating anions.

TC is an amphoteric molecule having multiple ionizable functional groups (fig. 2). Two conformations were generally accepted for TC [18].

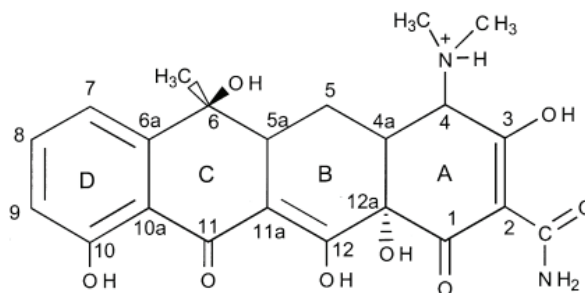


Fig. 2. Chemical structure of tetracycline

In basic solution TC has extended conformation when the dimethylamino group lies below the plane spanned by the ring system and in acidic to neutral solutions TC has twisted conformation when the dimethylamino group lies above the ring system TC. In the twisted form TC was 12.9 Å long, 7.5 Å wide, and 6.2 Å high [19]. Therefore, the interlayer distance of Zn-Al LDHs of hydrated samples is smaller than the sizes of the TC molecule and no intercalation of TC into Zn-Al LDHs occurs. There is no other peak in XRD patterns evidenced the expansion of interlayer space.

Thermoanalytical measurements were recorded to investigate the phase transformations during the calcination of ZnAl LDHs and its hydrated derivatives. The TG curves are characterized by a continuous weight loss without well-defined plateau between the decomposition steps. In order to study the contribution of water and CO<sub>2</sub>, weight losses were divided in three intervals: 60–190, 190–300 and 300–500 °C (Table 1). In the literature, three events have been assigned to these ranges: in the first one, the weight loss is attributed to the removal of water loss from internal gallery surfaces and the external non-gallery surface; in the second interval, the loss is ascribed to the dehydroxylation of the brucite-like sheets and removal of interlayer anions, in this case, carbonate; in the last one the weight loss is recognized as the total dehydroxylation, and collapse of the structure due to the removal of the remaining interlayer anions [5]. The small weight loss observed in interval 500 – 700 °C can be ascribed to the loss of some carbonate anions strongly adsorbed on the mixed oxides crystallites.

The highest weight loss was observed at 190-300 °C for all samples due to intensive processes of dehydroxylation and decarboxylation. The endothermic peak at 250 °C was observed at DTG patterns of HT and its rehydrated derivatives that corresponded to the collapse of the double layer structure of HT. Accordingly, the XRD pattern of Zn-Al hydrotalcite calcined at 250 °C refers to the defect zink oxide phase (fig. 1, a).

At 700 °C, a total weight loss for HT was the highest in comparison with hydrated samples (table 1).

The smaller total weight loss of hydrated samples is determined by the fact that the layered structure was not fully restored by hydration of cHT1h and cHT2h. So, the hydrated sample contained fewer hydroxides and carbonate ions in comparison with as prepared HT. As shown by XRD analysis, the traces of ZnO remain in the pattern of cHT1h-rehH<sub>2</sub>O (fig. 1b).

Table 1

The thermal decomposition stages of Zn-Al LDHs

| Samples                   | Temperature intervals, °C |           |           |           | Total weight loss, % |
|---------------------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
|                           | 60-190                    | 190 – 300 | 300 – 500 | 500 – 700 |                      |
| HT                        | 4.8                       | 20.4      | 4.5       | 1.7       | 31.4                 |
| cHT1h-rehH <sub>2</sub> O | 3.9                       | 17.6      | 4.0       | 1.3       | 26.8                 |
| cHT2h-rehH <sub>2</sub> O | 3.9                       | 11.9      | 2.6       | 0.9       | 19.3                 |
| HT-TC                     | 5.4                       | 22.7      | 7.7       | 1.1       | 36.9                 |
| cHT1h-rehTC               | 5.9                       | 10.6      | 5.8       | 0.6       | 22.9                 |
| cHT2h-rehTC               | 6.2                       | 8.1       | 6.2       | 0.6       | 21.1                 |

The thermal behavior of the samples with adsorbed TC is shown at Fig.4. The total weight loss of HT-TC is higher in comparison with HT (Table 1). The additional endothermic peak is observed in the range between 300 and 500 °C which corresponds to the thermal decomposition of TC. According to the literature [20] tetracycline hydrochloride undergoes decomposition in three steps in the temperature ranges 233-260, 260-286 and 386- 570 °C. The weight loss at the first step points to the elimination of H<sub>2</sub>O and HCl. The anhydrotetracycline is formed in the second step after losing the radical  $\bullet\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . The third step corresponds to the total decomposition of TC molecule.

The total weight loss for cHT1h-rehTC and cHT2h-rehTC differs insignificantly (Table 1). The samples that were hydrated in suspensions of TC solutions have shown the lower weight loss in the range between 190 and 300 °C in comparison with the samples hydrated in aqueous suspensions at the same conditions. As was shown by XRD the restoration of the layered structure under hydration of mixed oxides in TC solution was not as intense as in aqueous suspensions without previous decarbonation in spite of TC solutions containing carbon dioxide. So, we can conclude that TC adsorption on the surface of mixed oxides prevents the formation of hydrotalcite structure. That is why for the samples cHT1h-rehTC and cHT2h-rehTC the decarboxylation processes at 190-300 °C are less intensive than for cHT1h-rehH<sub>2</sub>O and cHT2h-rehH<sub>2</sub>O. The most intensive weight lost between 300 and 500 °C for the samples with adsorbed TC is explained by decomposition of TC molecules.

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of as-prepared LDHs and its calcined forms show an uptake at intermediate relative pressures, typical for mesoporous materials (Fig. 3). The shape of the hysteresis loops can be explained by the presence of slit-shaped pores or plate-like particles. Upon calcination of HT for 1 h at 600°C, the porosity of obtained samples is increased, probably due to the increase in surface area from 31 to 61 m<sup>2</sup>/g. Such a behavior has been reported for hydrotalcites and assigned to the formation of craters through the layers due to the evolution of carbon dioxide and water [21]. The prolongation of calcination to 2 h causes to further increasing of BET surface area to 94 m<sup>2</sup>/g. As is seen, cHT2h has the highest pore volume (0.92 cm<sup>3</sup>/g) compared to cHT1h and as-prepared HT (0.19 and 0.26 cm<sup>3</sup>/g correspondingly).

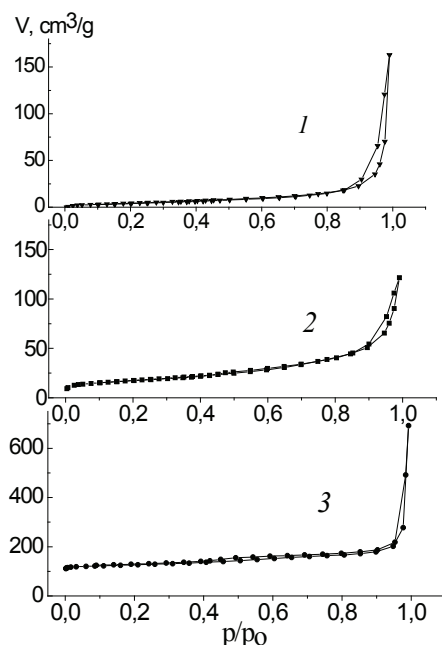


Fig. 3. The  $N_2$  adsorption/desorption isotherms of: HT – 1, cHT1h – 2, cHT2h – 3.

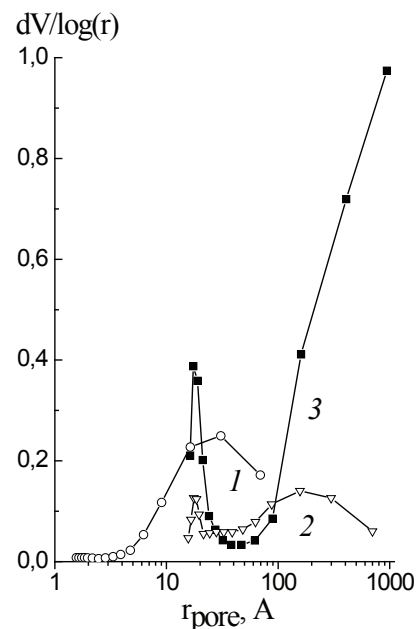


Fig. 4. BJH pore radius distributions of: HT – 1, cHT1h – 2, cHT2h – 3

Pore size distributions were obtained by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. HT presented a one-mode distribution with the most frequent pore radius in the 40 to 700 Å range (fig. 4; curve 1). In contrast, two-mode distributions were observed for calcined LDHs (fig. 4; curves 2,3). cHT1h presented narrow pore distribution with maximum at 18 Å and broad pore size distribution with pore radius in the 50 to 700 Å range. cHT2h contained the increased quantity of pores of two modes distribution.

The adsorption of TC from aqueous solutions on Zn-Al LDHs and its derivatives was studied using a batch adsorption approach. The isotherms of TC adsorption are presented at fig. 5.

The adsorption capacity of Zn-Al LDHs was lower in comparison with it calcined forms. We explain this by the restriction of access of adsorbate to sorption centers of LDHs matrix. As was written above, Zn-Al LDHs are presented as brucite-type octahedral layers, in which  $Al^{3+}$  cations substitute partially for  $Zn^{2+}$  cations. The positive charge resulting from this substitution is balanced by carbonate ions and water molecules arranged in interlayers. In addition, LDHs adsorb  $CO_2$  from the air due to its high basic properties [8]. All these facts confirm our assumption about carbonate ions blocking of TC molecules access to  $Al^{3+}$  ions of the LDHs surface.

The adsorption capacity of cHT1h and cHT2h was 97 and 95  $m^2/g$ , correspondingly.

The strong metal-binding tendency of TC to  $Al^{3+}$  ions plays an important role in contributing to their strong interactions with mineral surfaces [22, 23]. We suggest the preference of Al species as sorption centers TC molecules. The formation of soluble TC complexes with  $Al^{3+}$  ions derived from the LDHs matrix after contact of Zn-Al mixed

oxides with TC solution was observed in the study [23]. There was shown the similarity of absorption spectra of TC solutions and the absorption spectra of TC- $\text{Al}^{3+}$  complexes with TC: $\text{Al}^{3+}$  ratio 1:1. The same picture we observed for our systems.

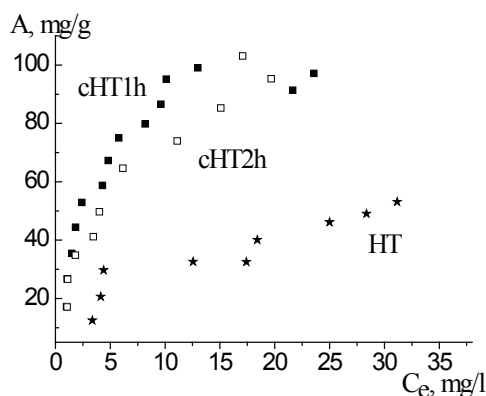


Fig. 5. Adsorption isotherms of Tetracycline on HT, cHT1h and cHT2h.

FT-IR was used to determine a possible coordination of tetracycline on the surface of the evaluated solids (fig. 6). The FT-IR spectra of as-prepared HT, cHT2h-reh $\text{H}_2\text{O}$  and cHT2h-rehTC show a wide band placed between 3600 and 3200  $\text{cm}^{-1}$ , that is attributed to OH-stretching vibration of the surface and from interlayer water molecules [1].

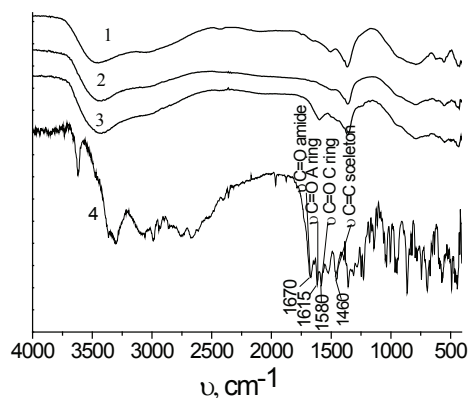


Fig. 6. FT-IR spectra of HT – 1; cHT2h-reh $\text{H}_2\text{O}$  – 2; cHT2h-rehTC – 3, crystalline tetracycline – 4.

The broad shoulder close to 3000  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 6, 1-3) has been attributed to hydrogen bonding between water and carbonate anions in the interlayer galleries of three samples [1]. The narrow band at 1360  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the  $\nu_3$  stretching mode of the interlayer carbonate anions in a symmetric environment was observed for all samples (fig. 6, 1-3).

These results indicate that the carbonate ions in the interlayers of reconstructed LDHs were not replaced by TC molecules. The bands in the low-frequency region correspond

to the lattice vibration modes such as the translation vibrations of Zn-OH ( $612\text{ cm}^{-1}$ ), Al-OH ( $785, 558\text{ cm}^{-1}$ ) and deformation vibrations of HO-Zn-Al-OH ( $436\text{ cm}^{-1}$ ) and Al-OH (around  $937\text{ cm}^{-1}$ ) [24].

The difference between as-prepared HT and TC-adsorbed LDHs was a minute. The major difference was the appearance of the vibration band at  $1600\text{ cm}^{-1}$  due to the interaction of TC with Zn-Al LDHs. The most characteristic region of the TC IR spectrum has been observed in the range of  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  [25]. The tricarbonylamide system of the A ring is responsible for this region [25]. The bands at  $1670, 1615$  and  $1580\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to amide I, the C=O stretching at ring A, and the C=O stretching at ring C, respectively. The vibration bands at  $1600\text{ cm}^{-1}$  evidenced of the involvement of the A-ring ligand of TC in surface complexation with Zn-Al LDHs. The large shift to lower frequency of the amide vibrations C=O at  $1665\text{ cm}^{-1}$  evidenced of the participation of the A-ring ligand of TC in complexation with hydroxyapatite [25]. A shift of ketone carbonyl vibrations to lower frequency when organic compounds are adsorbed by clay was observed in cases where the carbonyl group was directly coordinated with the interlayer cations or when the carbonyl group hydrogen bonded with hydroxyl groups of the water coordinated to the interlayer cation [26]. We suggest that  $\text{Al}^{3+}$  ions of LDHs coordinate with carbonyl or/and tricarbonylamide groups of adsorbed TC. Gu and Karthikeyan [22] indicated that TC complexation with hydrous Al oxide and hydrous Fe oxide could be occurring at the tricarbonylamide and carbonyl functional groups.

#### From the results of this study the following conclusions can be drawn:

1. Calcined ZnAl LDHs with defect structure of ZnO are able to restore hydrotalcite structure under hydration in aqueous suspensions. Calcined ZnAl LDHs with well crystalline ZnO structure partially restore the lamellar structure in aqueous suspension due to the presence of carbon dioxide.
2. In aqueous suspensions of TC and calcined LDHs the lamellar structure was partially restored, and a significant amount of Zn/Al oxides solid remained. There was no intercalation of TC into the interlayer space of restored LDHs.
3. Calcined ZnAl LDHs possesses the higher adsorption capacity to TC in comparison with as prepared LDHs. The influence of zinc oxide crystallinity in calcined ZnAl LDHs on adsorption capacity to TC is not significant. The adsorption of TC on calcined and uncalcined ZnAl LDHs occurs on the centers of one particular type. It is suggested that surface complexation of the A-ring ligand of TC with Al-OH centers takes place.
4. TC adsorption on active centers prevents carbon dioxide molecules access to the interlayer space that reduces the degree of layered structure reconstruction in calcined ZnAl LDHs with defect zinc oxide structure.

#### References

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // Catal. Today. – 1991 – Vol. 11, N 2. – P. 173–301. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
2. Xu R., Pang W., Huo Q. Modern Inorganic Synthetic Chemistry [Assembly chemistry of anion-intercalated layered materials]. Amsterdam, Elsevier, 2011. 590p.
3. Abelló S., Medina F., Tichit D., Pérez-Ramírez J., Groen J., Sueiras J., Salagre P., Cesteros Y. Aldol Condensations Over Reconstructed Mg–Al Hydrotalcites: Structure–Activity Relationships Related to the Rehydration Method // Chem. Eur. J. – 2005 – Vol. 11, N 2. – P. 728–739. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200400409>
4. Del Hoyo C. Layered double hydroxides and human health: An overview // Appl. Clay Sci. – 2007 – Vol. 36, N 1–3. – P. 103–121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.010>
5. Vaccari A. Clays and catalysis: a promising future // Appl. Clay Sci. – 1999. – Vol. 14, N 3. – P. 161–198.



6. Goh K., Lim T., Gong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42, N 6-7. – P. 1343-1368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.003>
7. Rives V., Ulibarri M. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 181, N 1. – P. 61-120. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00216-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00216-1)
8. Constantino V., Pinnavaia T. Basic properties of  $\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions // *Inorg. Chem.* – 1995. – Vol. 34, N 4. – P. 883-892. <http://dx.doi.org/10.1021/ic00108a020>
9. Geng C., Xu T., Li Y., Chang Z., Sun X. Effect of synthesis method on selective adsorption of thiosulfate by calcined MgAl-layered double hydroxides // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 232. – P. 510-518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.010>
10. Gonzalez-Pleiter M., Gonzalo S., Rodea-Palomares I., Leganes, F., Rosal, R., Boltes K., Marco E., Fernandez-Pinas F. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment // *Water Res.* – 2013. – Vol. 47, N 6. – P. 2050-2064. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.020>
11. Jeong J., Song W., Cooper W., Jung J., Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. // *Chemosphere.* – 2010. – Vol. 78, N 5. – P. 533 – 540. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.024>
12. Homem V., Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review // *J. Environ. Managem.* – 2011. – Vol. 92, N 10. – P. 2304-2347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
13. Li C., Wei M., Evans D., Duan X. Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media // *Catal. Today.* – 2015. – Vol. 247. – P. 163-169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.032>
14. Xu Z., Fan J., Zheng S., Ma F., Yin D. On the adsorption of tetracycline by calcined magnesium-aluminum hydrotalcites // *J. Environ. Qual.* – 2009. – Vol. 38, N 3. – P. 1302-1310. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2008.0246>
15. Zhang Y., Hao X., Kuang X., Zhao H., Wen Z. Preparation, characterization and dye adsorption of Au nanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 283. – P. 505-534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.136>
16. Morimoto K., Anraku, C., Hoshino, J., Sato T. Surface complexation reactions of inorganic anions on hydrotalcite-like compounds // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 384, N 9. – P. 99-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.072>
17. Alanis C., Natividad R., Barrera-Diaz C., Martínez-Miranda V., Prince J., Valente J. Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me: Mg and/or Zn) layered double hydroxides // *Appl. Catalysis B.* – 2013. – Vol. 140-141. – P. 546-551. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.053>
18. Figueroa R., Leonard A., Mackay A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38, N 2. – P. 476-483. <http://dx.doi.org/10.1021/es0342087>
19. Chang P., Zhao Li, Zh., Jean J.-Sh., Jiang W.-T., Wang Ch.-J., Lin K.-H. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite // *Appl. Clay Sci.* – 2012. – Vol. 67-68. – P. 158-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.004>
20. Aly A., Osman A., El-Maali N., Al-Hazmi G. Thermal decomposition of tetracycline and cephalosporins metal complexes // *Bull. Pharm. Sci., Assiut University.* – 2005. – Vol. 28, N 2. – P. 269-276.
21. Reichle W., Kang S., Everhardt D. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral // *J. Catal.* – 1986. – Vol. 101, N 2. – P. 352-359. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9)
22. Gu C., Karthikeyan K. G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 8. – P. 2660-2667. <http://dx.doi.org/10.1021/es048603o>
23. Starukh G. Study of tetracycline adsorption by Zn-Al mixed oxides and layered double hydroxides // *Chemistry, Physics and Technology of Surface* – 2015. – Vol. 6, N 2. – P. 169-178.
24. Trujillano R., Holgado M.J., Rives V. Cu-Al-Fe layered double hydroxides with  $\text{CO}_3^{2-}$  and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer // *Solid State Sci.* – 2005. – Vol. 7, N 8. – P. 931-935. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.03.003>
25. Feng Y., Li D., Wang Y., Evans D., Duan X. Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide // *Pol. Deg. Stab.* – 2006. – Vol. 91, N 4. – P. 789-794. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.006>
26. Myers H., Tochon-Danguy H., Baud C. IR absorption spectrophotometric analysis of the complex formed by tetracycline and synthetic hydroxyapatite // *Calcif. Tissue Int.* – 1983. – Vol. 35, N 1. – P. 745-749. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02405117>

Стаття надійшла до редакції 15.08.15

Г. М. Старух<sup>1</sup>, О. І. Оранська<sup>1</sup>, С. І. Левицька<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164 Україна

<sup>2</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164 Україна

## РЕКОНСТРУКЦИЯ ПРОКАЛЕННЫХ Zn–Al ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ ПІД ЧАС АДСОРБЦІЇ ТЕТРАЦИКЛІНУ

Zn–Al змішані оксиди, які містили ZnO різного ступеня кристалічності, були отримані при прокалюванні Zn–Al шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ). Реконструкція прокалених Zn–Al ШПГ проводилась при перемішуванні їх водних суспензій. Було показано, що здатність Zn–Al ШПГ відновлювати шарувату структуру шляхом гідратації змішаних оксидів, залежить від ступеня кристалічності ZnO. Часткова реконструкція Zn–Al шаруваті структури відбувається в розчинах тетрацикліну незалежно від ступеня кристалічності ZnO в прокалених ШПГ. Прокалені ШПГ проявляють високу адсорбційну здатність до тетрацикліну.

**Ключові слова:** Zn–Al шаруваті подвійні гідроксиди, реконструкція шаруваті структури, тетрациклін, адсорбція.

Г. Н. Старух<sup>1</sup>, Е. И. Оранская<sup>1</sup>, С. И. Левицкая<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйко НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164 Україна

<sup>2</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164 Україна

## РЕКОНСТРУКЦИЯ ПРОКАЛЕННЫХ Zn–Al СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ВО ВРЕМЯ АДСОРБЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА

Zn–Al смешанные оксиды, содержащие ZnO разной степени кристалличности, были получены при прокаливании Zn–Al слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Реконструкция смешанных оксидов проводилась при перемешивании их водных суспензий. Было показано, что способность Zn–Al СДГ восстанавливать слоистую структуру путем гидратации смешанных оксидов, зависит от степени кристалличности ZnO в прокаленных СДГ. Частичная реконструкция Zn–Al слоистой структуры происходит в растворах тетрациклина независимо от степени кристалличности ZnO в прокаленных СДГ. Прокаленные Zn–Al СДГ проявляют высокую адсорбционную способность к тетрациклину.

**Ключевые слова:** Zn–Al слоистые двойные гидроксиды, реконструкция слоистой структуры, тетрациклин, адсорбция.

## REFERENCES

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catal. Today, 1991, vol. 11, no 2, pp. 173–301. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
2. Xu R., Pang W., Huo Q. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry [Assembly chemistry of anion-intercalated layered materials]*. Amsterdam, Elsevier, 2011. 590p.
3. Abelló S., Medina F., Tichit D., Pérez-Ramírez J., Groen J., Sueiras J., Salagre P., Cesteros Y. *Aldol Condensations Over Reconstructed Mg–Al Hydrotalcites: Structure–Activity Relationships Related to the Rehydration Method*. Chem. Eur. J., 2005, vol. 11, no 2, pp. 728–739. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200400409>
4. Gok, A., Gok, M. K., Asci Y., Lalikoglu M. *Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for separation of malic acid on layered double hydroxide (LDH)*. Fluid Phase Equilibria., 2014, vol. 372, pp. 15–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.023>

5. Vaccari A. *Clays and catalysis: a promising future* // Appl. Clay Sci. – 1999. – Vol. 14, N 3. – P.161–198.
6. Goh K., Lim T., Gong Z. *Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review*. Water Res., 2008, vol. 42, no 6-7. pp. 1343-1368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.003>
7. Rives V., Ulibarri M. *Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates*. Coord. Chem. Rev., 1999, vol. 181, no 1. pp. 61-120. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00216-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00216-1)
8. Constantino V., Pinnavaia T. *Basic properties of  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions*. Inorg. Chem., 1995, vol. 34, no 4. pp. 883-892. <http://dx.doi.org/10.1021/ic00108a020>
9. Geng C., Xu T., Li Y., Chang Z., Sun X. *Effect of synthesis method on selective adsorption of thiosulfate by calcined MgAl-layered double hydroxides*. Chem. Eng. J., 2013, vol. 232, pp. 510-518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.010>
10. Gonzalez-Pleiter M., Gonzalo S., Rodea-Palomares I., Leganes, F., Rosal, R., Boltes K., Marco E., Fernandez-Pinas F. *Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment*. Water Res., 2013, vol. 47, no 6, pp. 2050-2064. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.020>
11. Jeong J., Song W., Cooper W., Jung J., Greaves J. *Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes*. Chemosphere, 2010, vol. 78, no 5, pp. 533 – 540. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.024>
12. Homem V., Santos L. *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review*. J. Environ. Managem., 2011, vol. 92, no 10, pp. 2304-2347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
13. Li C., Wei M., Evans D., Duan X. *Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media*. Catal. Today, 2015, vol. 247, pp. 163-169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.032>
14. Xu Z., Fan J., Zheng S., Ma F., Yin D. *On the adsorption of tetracycline by calcined magnesium-aluminum hydrotalcites*. J. Environ. Qual., 2009, vol. 38, no 3, pp. 1302-1310. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2008.0246>
15. Zhang Y., Hao X., Kuang X., Zhao H., Wen Z. *Preparation, characterization and dye adsorption of Au nanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites*. Appl. Surf. Sci., 2013, vol. 283, pp. 505-534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.136>
16. Morimoto K., Anraku, C., Hoshino, J., Sato T. *Surface complexation reactions of inorganic anions on hydrotalcite-like compounds*. J. Colloid Interface Sci., 2012, vol. 384, no 9. pp. 99-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.072>
17. Alanis C., Natividad R., Barrera-Diaz C., Martínez-Mirandab V., Prince J., Valente J. *Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides*. Appl. Catalysis B, 2013. vol.140-141. pp. 546- 551. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.053>
18. Figueroa R., Leonard A., Mackay A. *Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays*. Environ. Sci. Technol., 2004, vol. 38, no 2, pp. 476-483. <http://dx.doi.org/10.1021/es0342087>
19. 19Chang P., Zhaohui Li, Zh., Jean J.-Sh., Jiang W.-T., Wang Ch.-J., Lin K.-H. *Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite*. Appl. Clay Sci., 2012, vol. 67-68, pp. 158–163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.004>
20. Aly A., Osman A., El-Maali N., Al-Hazmi G. *Thermal decomposition of tetracycline and cephalosporins metal complexes*. Bull. Pharm. Sci., Assiut University, 2005, vol. 28, no 2, pp. 269-276.
21. Reichle W., Kang S., Everhardt D. *The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral*. J. Catal., 1986, vol. 101, no 2, pp. 352-359. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9)
22. Gu C., Karthikeyan K. G. *Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides*. Environ. Sci. Technol., 2005, vol. 39, no 8, pp. 2660-2667. <http://dx.doi.org/10.1021/es048603o>
23. Starukh G. *Study of tetracycline adsorption by Zn-Al mixed oxides and layered double hydroxides* // Chemistry, Physics and Technology of Surface – 2015. – Vol. 6, N 2. – P. 169-178.
24. Trujillano R., Holgado M.J., Rives V. *Cu-Al-Fe layered double hydroxides with  $CO_3^{2-}$  and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer*. Solid State Sci., 2005, vol. 7, no 8, pp. 931-935. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.03.003>
25. Feng Y., Li D., Wang Y., Evans D., Duan X. *Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide*. Pol. Deg. Stab., 2006, vol. 91, no 4, pp.789-794. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.006>
26. Myers H., Tochon-Danguy H., Baud C. *IR absorption spectrophotometric analysis of the complex formed by tetracycline and synthetic hydroxyapatite*. Calcif. Tissue Int., 1983, vol. 35, no 1, pp. 745-749. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02405117>
27. Porubcan L., Serna C., White J., Hem S., *Mechanism of adsorption of clindamycin and tetracycline by montmorillonite*. J. Pharm. Sci., 1978, vol. 67, no 8, pp.1081-1087. <http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600670815>

**ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ**

УДК 929: 543.86: 543.89

**В. В. Ведута, Е. А. Краснова**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра органической химии, ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина;  
e-mail: vera.veduta@mail.ru

**ЖИЗНЬ И НАУЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПРОФЕССОРА  
АЛЕКСАНДРА АНДРЕЕВИЧА ВЕРИГО**

Показаны основные этапы жизненного и научного пути профессора Вериги А.А., его роль в организации научной и преподавательской деятельности кафедры химии Новороссийского Императорского университета (ныне – ОНУ имени И. И. Мечникова). Описана его научно-исследовательская деятельность в области органической химии, весомый вклад в популяризацию химии. Неоценим вклад профессора Вериги в благоустройство Одессы: он обосновал водозабор из Днестра для одесского водопровода, разработал схему процессов водоотведения, организовал первую в Российской империи лабораторию по анализу пищевых продуктов.

**Ключевые слова:** А. А. Вериги, Одесский национальный университет, Новороссийский Императорский университет.

В год празднования 150-летнего юбилея Одесского университета, несомненно, нужно вспомнить тех, кто стоял у его истоков, кто заложил основы и внес первый, самый весомый вклад в научный авторитет нашего университета. В химическом направлении, которое развивалось с самого открытия университета, такими людьми были профессор Николай Николаевич Соколов и его ученик Александр Андреевич Вериги [1-3]. Н. Н. Соколов проработал в университете всего 7 лет, первых и самых важных, а А. А. Вериги проработал целых 30 лет и несколько поколений студентов и будущих преподавателей, так или иначе, ощутили влияние его научных взглядов и жизненных принципов. Ведь так заведено в научном мире: ученики перенимают опыт и знания учителей, и от того, кто и как им передает эти знания, во многом зависит дальнейшая карьера учеников. Поэтому мы считаем, что профессор А. А. Вериги заслужил особое внимание, и считаем своим долгом почтить его память.

Александр Андреевич Вериги родился в Витебской губернии 23 ноября (5 декабря) 1837 года в дворянской семье. Первоначальное образование получил в Петербургском коммерческом училище, по окончании которого в 1855 г. поступил на службу в хозяйственный департамент Министерства внутренних дел статистом. В свободное от служебных обязанностей время он посещал занятия в Санкт-Петербургском университете, увлекшись химией, которую тогда читал Н. Н. Соколов.

В 1860 г. Александр Вериги окончил физико-математический факультет Петербургского университета со степенью кандидата естественных наук. После чего он

был зачислен экстерном в Михайловское артиллерийское училище и при этом продолжал заниматься химией в частной лаборатории Соколова и Энгельгардта.

В августе 1862 г. Александр Андреевич был командирован за границу сроком на 4 года, где работал в Тюбингене у А. Штреккера и в Цюрихе у И. Вислиценуса. В этот период А. Вериге работал над химией азосоединений и в 1864 г. получил из нитробезола бензидин [4].

Как раз в это время, в 1865 г., в Одессе открылся Новороссийский императорский университет, который очень нуждался в преподавателях. Прибывший из Петербурга Н. Н. Соколов, избранный первым деканом физико-математического факультета, обнаружил химическую лабораторию, оставшуюся от Ришельевского лицея, в весьма плачевном состоянии: крохотное помещение на Дворянской, 2, без вентиляции, почти без посуды и реактивов. Профессор Н. Соколов принялся со всей своей энергией добиваться переноса лабораторий в здание на Преображенской и комплектовать их всем необходимым для занятий.

В протоколе заседания Ученого совета университета от 5 сентября 1865 г. обсуждалось представление профессора химии Соколова, в котором он указывал на множество занятий, предстоящих лаборанту в химической лаборатории: 1) по устройству самой лаборатории, 2) по устройству практических занятий студентов, 3) по приготовлению опытов для курса экспериментальной химии и 4) по приготовлению очень многих препаратов, которых невозможно купить в Одессе, а которые совершенно необходимы в лаборатории. Он просил совет назначить, согласно с временным штатом ИНУ, в химлабораторию второго лаборанта. Для занятия этой должности профессор Соколов предлагал кандидата естественных наук Александра Вериге, отправленного Министерством за границу для изучения химии. Вериге уже успел заявить свою ученую деятельность несколькими специальными исследованиями, которые опубликованы им частично в Бюллетене Петербургской АН, частично в «Анналах» Либиха и в журнале Эрленмейера. Совет единогласно избрал Вериге лаборантом.

В протоколе от 1 ноября 1865 г. идет речь «об утверждении в должности лаборанта при ИНУ отставного прапорщика артиллерии Александра Вериге. В настоящее время тот живет в Цюрихе. Ему выделено 300 руб. на дорогу в Одессу».

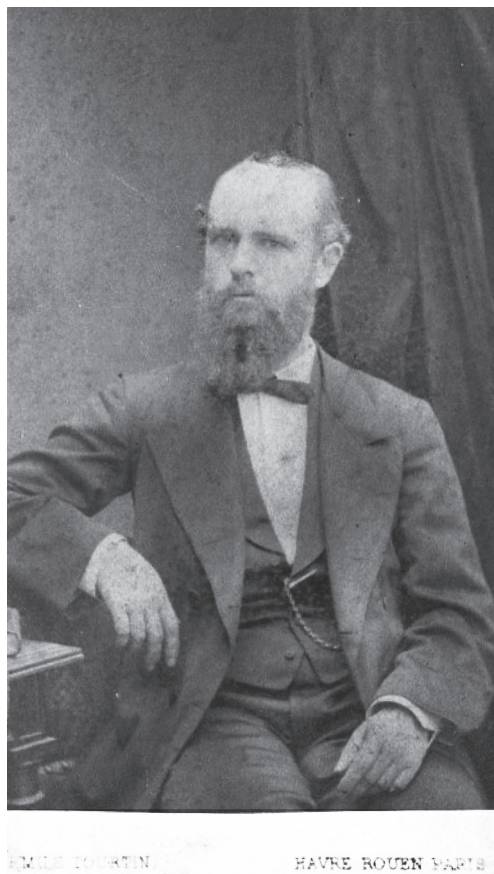
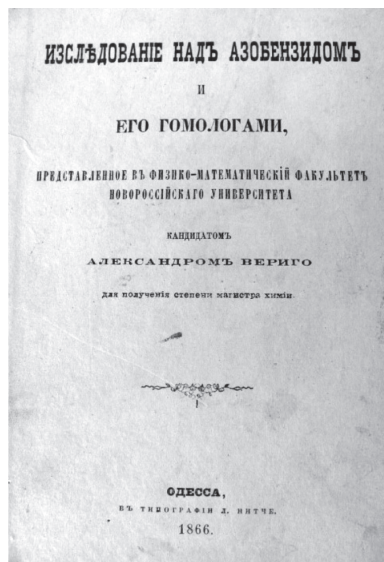


Рис. 1. А. А. Вериге в Париже, 1865 год.

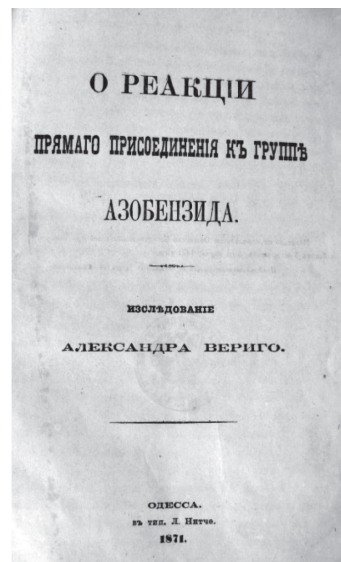


В коллекции одесского коллекционера А.А.Дроздовского чудом сохранилась одна из немногих фотографий А.А. Вериги, сделанная в Европе, на которой видно, каким он был в год основания университета перед началом своей преподавательской деятельности.

Александр Андреевич принял предложение своего учителя и, приехав в Одессу, в должности лаборанта (ныне – ассистента) принялся за организацию химической лаборатории. О результате деятельности Соколова и Вериги можно судить по ежегодным отчетам Новороссийского университета. В отчете за 1865 г. отмечался лишь 1 студент, изучавший химию, а через год их число составило уже 34. Защитив в 1866 г. магистерскую диссертацию «Исследования над азобензидом и его гомологами» [4], Вериги был назначен доцентом по кафедре химии и начал читать курс неорганической химии, а с 1868 г. и техническую химию. В 1871 г. А. А. Вериги защитил в Киевском университете докторскую диссертацию «О реакции прямого присоединения к группе азобензида» [5] и в 1873 г. был избран в профессора Новороссийского университета. С 1874 г. уже читал только органическую химию.



а



б

Рис.2. Диссертации А.А.Вериги: а) магистерская (1866 г.); б) докторская (1871 г.)

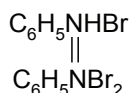
А. А. Вериги был прекрасным преподавателем, горячим энтузиастом химии, к числу его учеников принадлежат многие известные химики: Евгений Валерианович Вернер (с 1893 г. работал в Томском университете), Петр Григорьевич Меликишвили (или Меликов) (с 1917 г. – в Тбилисском университете, его первый ректор), Василий Моисеевич Петриашвили (или Петриев), Севастьян Моисеевич Танатар (в Одесском университете), Николай Дмитриевич Зелинский (с 1886 г. работал в Московском университете).

Из воспоминаний П.Меликова [2]: «Благодаря ясному и живому изложению курса химии, блестяще обставленного опытами, благодаря своей доступности и

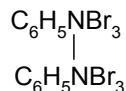
отзывчивости на вопросы тогдашнего студенчества, А. А. Вериги делается одним из любимых профессоров, а вместе с тем химия делается одной из популярных наук в Новороссийском университете... В первые же годы своей работы он организовал небольшой кружок химиков, занимавшийся разработкой некоторых научных вопросов, члены этого кружка впоследствии становятся профессорами и преподавателями в высших учебных заведениях».

Научная деятельность А. Вериги началась в Тюбингене, когда он работал в лаборатории проф. Штреккера. Здесь ему удалось получить азобензол новым способом – действием амальгамы натрия на нитробензол. Пользуясь этой реакцией, он получил гомологи азобензола и показал, что все азосоединения, несмотря на их происхождение из нитросоединений путем восстановления, отличаются от гомологов анилина и не обладают основными свойствами [6, 7].

В дальнейшей работе Вериги изучал продукты прямого присоединения  $\text{PBr}_5$  и  $\text{PCl}_5$  к азо- и азоксибензолу. Он обнаружил, что при действии их на азоксибензол образуется азобензол, кроме того,  $\text{PBr}_5$  одновременно с азобензолом образует и продукт присоединения брома к азобензолу [8]. В этой работе он показал, что азобензол присоединяет 1,5 части галоидводородных кислот –  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ . Если на продукт прямого присоединения бромоводорода подействовать бромом, то происходит присоединение 1 частицы брома с одновременным отщеплением 0,5 частицы бромоводорода и тогда образуется вещество строения



Наиболее интересным является продукт присоединения 3 частиц брома к азобензолу, причем образуется вещество строения



Соединение это непрочное и постепенно отщепляет бром, регенерируясь в азобензол. На основании этих реакций А. А. Вериги делает вывод о пятивалентном характере атома азота.

В 1873 г. Александр Андреевич взялся за изучение производных глицериновой кислоты. Вихельгаус сообщил, что действием  $\text{PCl}_5$  на нее получил  $\beta$ -хлорпропионовую кислоту. Вериги показался такой ход реакции невероятным, и он вместе со студентами Окуlichem и Вернером провел аналогичное исследование [9]. Оказалось, что при вышеупомянутой реакции образуется дихлорпропионовая кислота, которая после обработки гидроксидом бария дает  $\beta$ -хлоракриловую кислоту, ошибочно принятую Вихельгаусом за хлорпропионовую. Те же продукты были получены им (совместно с П. Меликовым) при действии  $\text{HCl}$  на глицериновую кислоту [10]. Исследования, проведенные вместе с С. Танатаром, показали, что при действии цианистого калия на дихлорпропионовую кислоту и последующем омылении получаются 2 продукта – оптически недеятельная яблочная кислота и фумаровая кислота [11].



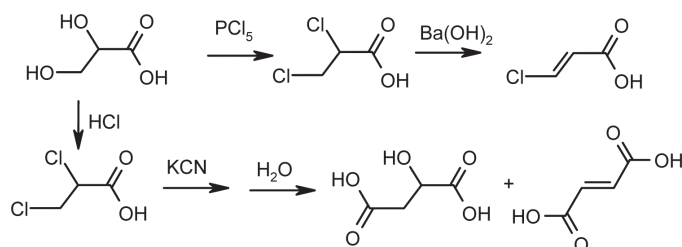


Рис. 3. Схемы реакций, проведенных А. Вериго с учениками

В 1877 г. А. А. Вериго взялся за исследование одесских лиманов и грязей. Как известно, близ Одессы есть 2 лимана: Куяльницкий (более концентрированный) и Хаджибейский, уровень обоих лиманов ниже уровня моря. Профессор Вериго показал, что Куяльницкий лиман заключает в себе все соли морской воды за исключением сернонатриевой и серномагниевой: все сульфаты в лимане связаны с кальцием в виде гипса, который находится в лиманной рапе в «состоянии полного насыщения». Желая установить причинную связь, обуславливающую такое изменение свойств морской воды в лимане, он провел анализ подпочвенных вод. Обобщая результаты, он пришел к выводу, что в лиманах содержится морская вода, которая проникает из моря в лиман через капиллярные пространства, по пути она контактирует с жесткой пресной водой и в результате реакции между ними образуется гипс и сода или оксид магния. Это и делает лиманную воду уникальной [12]. В этой же работе А. А. Вериго изучил состав лиманной грязи и показал ее пригодность для бальнеологического применения. Таким образом, профессора Вериго можно считать научным основоположником курортного дела в Одессе.

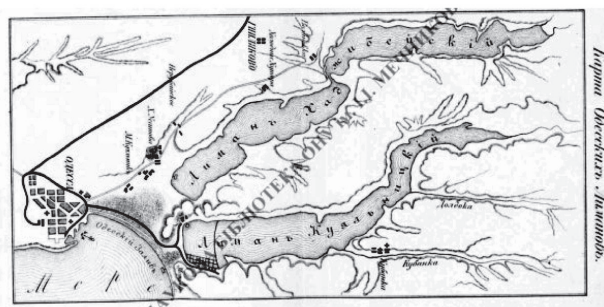
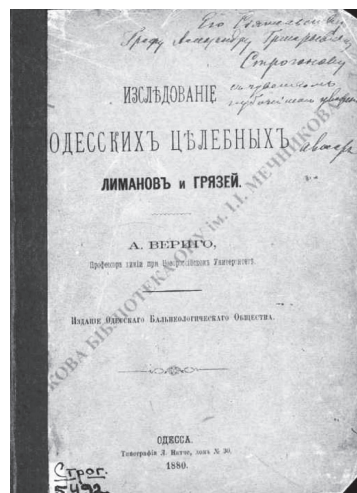


Рис. 4. Обложка и карта исследования одесских целебных лиманов и грязей [12] с автографом А. Вериго

Еще в 1869 г. городская управа озаботилась решением проблемы водоснабжения города и заказала университету в лице профессора Вериги анализ колодезных и родниковых вод в окрестностях Одессы. Нужно отметить, что в первые годы после открытия университета городские службы часто обращались к университету, как к компетентному учреждению, по поводу решения тех или иных вопросов городского хозяйства. И профессор Вериги охотно приходил на помощь городу, как своими знаниями, так и своим трудом. Так случилось и с анализами воды. Вода во всех источниках и колодцах на проверку оказалась непригодной для употребления ввиду ее запредельной жесткости, а вот днестровская вода оказалась хорошей питьевой водой. Эти исследования оказали существенное влияние на решение о снабжении Одессы днестровской водой. В 1873 году водопровод был открыт.

С постройкой водопровода и канализации возникла проблема очистки сточных вод, и Одессе предстояло решить, куда девать городские стоки и как их оздоровить. Профессор Вериги скрупулезно изучил почвы Пересыпи и показал, что именно песчаные почвы благодаря своей проницаемости и содержанию значительного количества известкового песка вполне пригодны для целей окисления и орошения. Кроме того, он указал участок несолончаковой почвы площадью 300 десятин, которая может быть подготовлена для возделывания огородных растений и в настоящее время эти поля заняты под огороды [13].

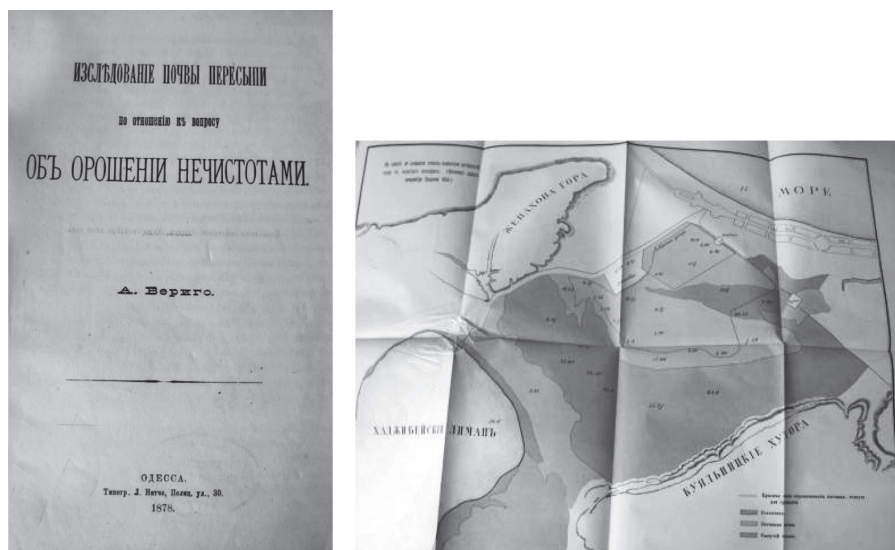


Рис. 5. Обложка исследования почв Пересыпи и прилагаемая карта [13]

К этому же времени относятся исследования светильного газа, на качество которого раздавались жалобы в городе. По исследованию Вериги, светильный газ содержал значительное количество сернистых соединений, определением которых он занялся.

К профессору Вериги все чаще стали обращаться как городские службы, так и частные лица за решением различных научно-практических вопросов. Поэ-

тому в 1880 году он основал на личные средства первую в Российской Империи частную лабораторию по анализу пищевых продуктов. Сначала лаборатория под руководством Вериги работала без помощи города, а потом город стал выделять небольшую субсидию на приобретение приборов и реактивов, и впоследствии лаборатория разрослась до значительных размеров. В 1896 году, когда лабораторию оставил ее основатель, она представляла собой учреждение вполне организованное.

В 1896 г., по истечению 30-летнего срока службы, А. А. Вериге оставил университет и по личной просьбе министра С. Витте занялся обустройством химической лаборатории Министерства финансов. Всего за год он сумел оборудовать лабораторию и подготовить персонал для исследований специальных вопросов. В то же самое время он занялся вопросами применения денатурированного спирта для различных целей – освещения, нагревания, работы двигателей внутреннего сгорания, а также методами определения сивушных масел в спирте.

Тесно связан был профессор Вериге и с Одесским фотографическим обществом и фотографическим отделом императорского технического общества. Увлечшись фотографированием, Александр Андреевич читал лекции на курсах фотографии по химизму фотографических процессов.

К сожалению, сведения о личной жизни профессора Вериге очень скупы. В коллекции Анатолия Дроздовского хранятся фотографии Александра Андреевича и его семьи, попавшие в коллекцию от потомков выдающегося ученого-химика. Нам неизвестно, когда женился Александр Андреевич, но сын его, согласно датировке на обороте фотографии, родился около 1895 года, когда профессору было 58 лет. По словам потомков профессора, сына его звали, как и отца, Александром. Заметим «в скобках», что по традициям того далекого времени годовалых мальчиков фотографировали в девичьих платьицах.



Рис. 6. Фотографии семьи А. А. Вериге из частной коллекции А. А. Дроздовского:  
а) Александр Андреевич с супругой и сыном Александром в середине 1890-х гг;  
б) сын А. А. Вериге 3 мая 1898 г; в) – супруга и сын. Все фотографии сделаны в Одессе,  
в престижном фотоателье И. Антонопуло на ул. Дерибасовской, 12.

В заключение можно сказать, что профессор Вериги посвятил свою жизнь трем вещам: Химии, Университету и Одессе. Он по праву считается одним из основателей химического факультета в Одесском университете.

Скончался Александр Андреевич Вериги 13 марта 1905 г. Память о нем сохранилась в университете, где он оставил учеников и хорошо организованную лабораторию, сохранилась и в городе, где с его именем связан целый ряд учреждений (водопровод, лаборатория по контролю качества пищевых продуктов). Нам хотелось, чтобы эта статья стала тем небольшим вкладом, который мы можем внести для сохранения памяти об этом незаурядном человеке и выдающемся ученом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Березина Л.П.* Вериги Олександр Андрійович // Професори Одеського (Новоросійського) університету. – Одеса, 2000. – Т.2. – С. 238-242.
2. *Меликов П.Г.* Александр Андреевич Вериги // Журнал русского физико-химического общества. – 1905. – Т.37, вып.5. – С.469-475.
3. *Степанова О.С.* Александр Андреевич Вериги // Укр. хим. журнал. – 1956. – Т.24, вып.1. – С.122-125.
4. *Вериги А.А.* Исследования над азобензидом и его гомологами. Дисс. ... магистра химии. – Одесса, 1866. – 47 с.
5. *Вериги А.А.* О реакции прямого присоединения к группе азобензида. – Одесса, 1871. – 72 с.
6. *Verigo A.* Weitere Mittheilung über neue Derivate des Azotoluid // Zeitschrift f. Chemie. – 1866. – S. 196-197.
7. *Verigo A.* Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrobenzol // Lieb. Ann. – 1869. – B.135. – S.178-1879.
8. *Verigo Von A.* Die Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Azoxybenzid // Zeitschrift f. Chemie. – 1870. – S.387.
9. *Verigo A., Werner E.* Ueber dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure // Lieb. Ann. – 1873. – B. 170. – S.163-165.
10. *Verigo A., Melikov P.* Ueber monochlormilchsaure und Bromochlorpropionsäure aus Glycerinsäure // Berl. Ber. – 1875. – Bd.12. – S.178-179.
11. *Verigo A., Tanatar S.* Ueber Fumarsäure und optisch-unwirksame Aepfelsäure aus Glycerinsäure // Lieb. Ann. – 1876. – B. 174. – S.367-368.
12. *Вериги А.* Исследование одесских целебных лиманов и грязей // Журн. Одесского бальнеологического общества. – 1880. – 107 с.
13. *Вериги А.* Исследование почвы Пересыпи по отношению к вопросу об орошении нечистотами. – Одесса, 1878. – 35 с.

Стаття надійшла до редакції 22.07.15

**В. В. Ведута, Є. А. Краснова**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
65026, г. Одеса, вул. Дворянська, 2; vera.veduta@mail.ru

## ЖИТТЯ ТА НАУКОВА ДІЯЛЬНІСТЬ ПРОФЕСОРА ОЛЕКСАНДРА АНДРІЙОВИЧА ВЕРИГО

### Резюме

Показані основні етапи життєвого і наукового шляху професора Вериги О. А., його роль в організації наукової та викладацької діяльності кафедри хімії Новоросійського Імператорського університету (нині – ОНУ імені І. І. Мечникова). Олександр Андрійович Вериги народився у Вітебській губернії 23 листопада (5 грудня) 1837 року. Навчався у Петербурзі, спочатку у комерційному училищі, потім – на фізико-математичному відділенні Санкт-Петербурзького університету, де вивчав хімію під керівництвом М. М. Соколова. Починав наукову діяльність у А. Штреккера в Тюбінгені

та у І. Вісліченуса в Цюріху. У 1865 році був запрошений працювати в Новоросійський університет, де захистив магістерську (у 1866 р.) та докторську (1871 р.) дисертації і де пропрацював на посаді професора кафедри хімії до 1896 року. Описано плідну педагогічну та науково-дослідну діяльність професора Веріго в галузі органічної хімії. Його учнями були багато відомих вчених-хіміків. Вагомий внесок професора Веріго О. А. у популяризацію хімії та благоустрій Одеси: він серед перших досліджував склад ропи та грязей Куяльницького лиману, обґрунтував водозабір з Дністра для одеського водопроводу, шляхом аналізу ґрунтів запропонував ділянки для водовідведення та зрошення, першим в Російській Імперії організував лабораторію з аналізу харчових продуктів. О.А.Веріго пішов з життя 13 березня 1905 року.

**Ключові слова:** О. А. Веріго, Одеський національний університет, Новоросійський Імператорський університет.

**V. V. Veduta, E. A. Krasnova**

Chemical Faculty, I.I.Mechnikov Odessa National University, UKRAINE, Odessa,  
Dvoryanskaya st. 2, E-mail: vera.veduta@mail.ru

## **LIFE AND SCIENTIFIC ACTIVITY OF PROFESSOR ALEXANDER A. VERIGO**

### **Summary**

The basic stages of life and scientific career of Professor A. A. Verigo are described, his role in the organization of research and teaching activities of the department of chemistry of Novorossiyski Imperial University (now – I.I.Mechnikov Odessa National University) is reviewed. Alexander A. Verigo was born in Vitebsk region on November 23 (December 5), 1837. He studied in St. Petersburg, first at the commercial college, then – on physics and mathematics department of St. Petersburg University, where he studied chemistry under the supervision of N. Sokolov. He started his scientific career at laboratory of Prof. A. Strecker in Tübingen and Prof. J. Wislicenus in Zurich. In 1865 he was invited to work in Novorossiyski University, where he defended his master's (in 1866) and doctoral (in 1871) theses and where he worked as a Professor of chemistry until 1896. A fruitful pedagogical and research activity of Professor A. Verigo in organic chemistry is described. Many famous scientists and chemists were his students. An important contribution has been done by Professor A.A. Verigo to the promotion of chemistry and to improvement of Odessa: he is among the first investigated the composition of brine and mud of Kuyalnik Estuary; he grounded water intake of the Dniester for the Odessa water pipeline; developed a scheme of water disposal and irrigation; organized the first in the Russian Empire laboratory for analysis of food products. A.A.Verigo died on March 13, 1905.

**Keywords:** A. A. Verigo, Odessa National University, Novorossiyski Imperial University.

### **REFERENCES**

1. Berezina L.P. *Verigo Oleksandr Andriyovich Profesori Odes' kogo (Novorosij's'kogo) universitetu*. Odessa, 2000, vol .2, pp. 238-242. (in Ukrainian)
2. Melikov P.G. *Alexander Andreevich Verigo Zhurnal russkogo fiziko-himicheskogo obshchestva.*, 1905, vol.37, no.5, pp.469-475. (in Russian)
3. Stepanova O.S. *Alexander Andreevich Verigo Ukr. him. zhurnal.*,1956, vol.24, no 1, pp. 122-125. (in Russian)
4. Verigo A.A. *Issledovaniia nad azobenzidom i ego gomologami*. Diss. ... magistra himii., Odessa, 1866. – 47 p. (in Russian).
5. Verigo A.A. *O reakcii priamogo prisoedineniia k gruppe azobenzida.*, Odessa, 1871. – 72 p. (in Russian)



6. Werigo A. *Weitere Mittheilung über neue Derivate des Azotoluid* Zeitschrift f. Chemie., 1866, pp. 196-197. (in German)
7. Werigo A. *Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrobenzol* Lieb. Ann., 1869, B.135, pp.178-1879. (in German)
8. Werigo Von A. *Die Einwirkung von funffach Bromphosphor auf Azoxybenzid* Zeitschrift f. Chemie., 1870, pp.387. (in German)
9. Werigo A., Werner E. *Ueber dichlorpropionsaeureaether aus Glycerinsaeure* Lieb. Ann., 1873, B. 170, pp.163-165. (in German)
10. Werigo A., Melikov P. *Ueber monochlormilchsaure und Bromochlorpropionsaeure aus Glycerinsaeure* Berl. Ber., 1875. – Bd.12. – S.178-179. (in German)
11. Werigo A., Tanatar S. *Ueber Fumarsaeure und optisch-unwirksame Aepfelsaeure aus Glycerinsaeure* Lieb. Ann. – 1876. – B. 174. – S.367-368. (in German)
12. Verigo A. *Issledovanie odesskikh tcelebnykh limanov i griazej* Zhurn. Odesskogo bal'neologicheskogo obshchestva, 1880. – 107 p. (in Russian).
13. Verigo A. *Issledovanie pochvy Peresypi po otnosheniiu k voprosu ob oroshenii nechistotami.*, Odessa, 1878. – 35 p. (in Russian).

## 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) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розмішувати 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 дискеті у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

### 2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

### 3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа 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, 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. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

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

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

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

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

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер праці у «Списку літератури» (див. далі «Література»).

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 дискеті – 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:



*a*



*б*

Рис. Підпис рисунку.

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

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

## 5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

### Приклади бібліографічних описань

#### Книги, монографії

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

#### Статті із журналів (з назвою статті)

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

#### 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.

## **6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ**

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

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.

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

Згідно додатку до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання

**ВІСНИК  
ОДЕСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія  
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

**Том 20 Випуск 3(55)**

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
Редакційна колегія «Вісника ОНУ. Хімія»  
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна  
Тел: (+380-48) 723-82-64  
E-mail: [heraldchem@onu.edu.ua](mailto:heraldchem@onu.edu.ua)  
Сайт: [heraldchem.onu.edu.ua](http://heraldchem.onu.edu.ua)  
<http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 10.11.2015 р. Формат 70×108/16.  
Ум. друк. арк. 9,8. Тираж 100 прим. Зам. № 1308.

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