

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 21, випуск 3(59) 2016

Одеса
ОНУ
2016

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*)

Закордонні члени редакційної колегії серії:

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; *Bazel Yaroslav*, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; *Gucer Seref*, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; *Gulea Aurelian*, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; *Lukov Vladimir*, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; *Muratov Eugen*, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; *Nefedov Sergey*, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; *Panyushkin Viktor*, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; *Tetko Igor*, Dr, Professor, Muenchen, Germany; *Timco Grigore*, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; *Varnek Alexandre*, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації

Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Протокол № 2 від 25 жовтня 2016 р.

**Відповідно до наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України**

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2016

ЗМІСТ

Р. Є. Хома, А.А.-А. Еннан

МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З N,O-ВМІСНИМИ
ОРГАНІЧНИМИ ОСНОВАМИ (ОГЛЯД)..... 6

**О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, О. А. Чебаненко, О. Г. Песарогло,
О. П. Пожарицький, О. Б. Кравченко**

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ Li-Ge(IV) КОМПЛЕКСІВ
ЛИМОННОЮ, ВИННОЮ ТА КСИЛАРОВОЮ КИСЛОТАМИ 32

**Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, А. С. Труба, І. В. Стоянова, Х. О. Голубчик,
М. С. Сербіна**

ВПЛИВ ПРИРОДИ СИНТЕТИЧНИХ НОСІЇВ НА ГЕОМЕТРІЮ ПОВЕРХНЕВИХ
КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II)..... 42

С. Ю. Третьак, О. А. Голіченко, О. В. Штеменко

ВЗАЄМОДІЯ ДФПГ-РАДИКАЛУ З ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТАМИ
ДИРЕНІО(III)..... 51

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, І. С. Волошановський

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ В РОЗЧИНАХ ЯК СПОСІБ ОПТИМІЗАЦІЇ СИНТЕЗУ
 β -ДИКЕТОНАТНИХ МАКРОІНІЦІАТОРІВ НА ОСНОВІ
ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ58

Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Т. О. Кісельова

ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ З ТІАМУЛІН ФУМАРАТОМ НА ОСНОВІ
ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ
З ВІНІЛОВИМ СПИРТОМ У ЇХ СТРУКТУРІ 67

О. А. Корніснко, С. Ф. Коричев, Ж. Д. Богатирьова, О. Р. Андрієвська

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ZrO_2 - Dy_2O_3 ПРИ 1100 °C 77

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ 88

СОДЕРЖАНИЕ

Р. Е. Хома, А.А.-А. Эннан МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С N,O-СОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ (ОБЗОР)	6
Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко, А. Г. Песарогло, А. Ф. Пожарицкий, Е. Б. Кравченко СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ Li-Ge(IV) КОМПЛЕКСОВ С ЛИМОННОЙ, ВИННОЙ И КСИЛАРОВОЙ КИСЛОТАМИ	32
Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, А. С. Труба, И. В. Стоянова, К. О. Голубчик, М. С. Сербина ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ НА ГЕОМЕТРИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II).....	42
С. Ю. Третьак, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДФПГ-РАДИКАЛА С ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ-КАРБОКСИЛАТАМИ ДИРЕНИЯ(III)	51
О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, И. С. Волошановский ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ КАК СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА β-ДИКЕТОНАТНЫХ МАКРОИНИЦИАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.....	58
Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Т. А. Киселёва ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТИАМУЛИН ФУМАРАТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН С ФРАГМЕНТАМИ СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ В ИХ СТРУКТУРЕ	67
О. А. Корниенко, С. Ф. Коричев, Ж. Д. Богатырева, Е. Р. Андриевская ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Dy_2O_3$ ПРИ 1100 °C.....	77
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	88

CONTENT

R. E. Khoma, A.A.-A. Ennan MOLECULAR COMPLEXES OF SULPHUR DIOXIDE WITH N,O-CONTAINING ORGANIC BASES (REVIEW)	6
E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, E. A. Chebanenko, A. G. Pesaroglo, A. Ph. Pozharitskiy, E. B. Kravchenko SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF MIXED-METAL Li-Ge(IV) COMPLEXES WITH CITRIC, TARTARIC AND XYLARIC ACIDS	32
T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola, A. S. Truba, I. V. Stoyanova, K. O. Golubchik, M. S. Serbina EFFECT OF THE NATURE OF SYNTHETIC SUPPORTS ON THE GEOMETRY OF SURFACE COPPER(II) COMPLEXES	42
S. Y. Treyak, A. A. Golichenko, A. V. Shtemenko THE INTERACTION OF DPPH RADICAL WITH CIS-TETRACHLORODI- μ -CARBOXYLATES OF DIRHENIUM(III)	51
O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova, I. S. Voloshanovsky POLYMERIZATION IN SOLUTION AS A WAY TO OPTIMIZE THE SYNTHESIS OF BETA-DIKETONATE MACROINITIATORS BASED ON POLYMETHYLMETHACRYLATE.....	58
T. V. Rudenchyk, R. A. Roznova, N. A. Galatenko, T. O. Kiselova FILM MATERIALS WITH TIAMULIN FUMARATE ON THE BASIS OF POLYURETHANEUREAS, WHICH CONTAINING IN THE STRUCTURE FRAGMENTS OF A COPOLYMER OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH VINYL ALCOHOL	67
O. A. Kornienko, S. F. Korychev, J. D. Bogatyryova, E. R. Andrievskaya PHASE EQUILIBRIA IN THE ZrO_2 - Dy_2O_3 SYSTEM AT 1100 °C.....	77
INFORMATION FOR AUTHORS	88

УДК 546.224-3:547-36

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А.-А. Эннан²¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН
и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С N,O-СОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ (ОБЗОР)

Систематизированы и обобщены литературные данные по синтезу, стехиометрии, строению и относительной устойчивости молекулярных комплексов оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями. Особое внимание уделено механизмам образования комплексов с переносом заряда, в которых реализуется S←N- и S←O-связывание, а также ван-дер-ваальсовых комплексов. Отмечены корреляции между электронными, спектральными параметрами, строением, относительной устойчивостью и другими характеристиками образуемых соединений.

Ключевые слова: оксид серы (IV), N,O-содержащие органические основания, комплексы с переносом заряда, ван-дер-ваальсовы комплексы.

Оксид серы (IV) – один из основных газообразных токсичных загрязнителей атмосферы антропогенного происхождения (более 200 млн. т/год), последствия воздействия которого на окружающую среду обнаруживаются в виде так называемых «кислотных» дождей [1, 2]. В качестве эффективных хемосорбентов в схемах очистки отходящих газов от кислых газов (SO₂, H₂S, CO₂, HF, SiF₄, BF₃) используются органические основания и их соли [3–9], обладающие рядом преимуществ перед традиционными неорганическими хемосорбентами. В работе [10] обобщены данные по матрично изолированным комплексам, в том числе с SO₂. В обзоре [3] обсуждаются известные примеры осуществления процессов сорбции оксида серы (IV) органическими основаниями и их полимерными формами, пути регенерации хемосорбентов и утилизации продуктов сорбции. С другой стороны, авторами [11] обобщены лишь данные, касающиеся координационных соединений, в (для) которых SO₂ выступает в качестве лиганда либо среды их синтеза.

Хотя более 100 лет известно, что SO₂ способен образовывать комплексы 1:1 с аминами (в том числе с аммиаком, анилином, гидразином и третичными аминами), однако некоторое обобщение сведений об указанных продуктах взаимодействия и возможных путях их дальнейшего применения сделано лишь в работах [12–14].

Вместе с тем, в последние годы появилось значительное число интересных публикаций в этой области, и, очевидно, назрела необходимость в новом обзоре. Цель настоящего обзора – систематизация и обобщение данных по методам синтеза, строению и относительной устойчивости молекулярных комплексов оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями.

Электронное строение и кислотность по Льюису оксида серы (IV)

Электронное строение молекулы оксида серы (IV) была предметом анализа многочисленных публикаций (см., например, [15–17]). В основном состоянии

в угловой молекуле SO_2 реализуется электронная конфигурация $(5a_1)^2(3b_2)^2(6a_1)^2(4b_2)^2(7a_1)^2(2b_1)^2(5b_2)^2(1a_2)^2(8a_1)^2$, что приводит к $\sim X1A1$ состоянию [18, 19]. Низшая занятая МО (НЗМО) $5a_1$ является сильно связывающей σ -орбиталью: основной вклад в связывание вносит взаимодействие $3s$ -АО серы с симметричной σ -орбиталью лигандов. Следующая по энергии МО $3b_1$ в основном π -типа, причем связь осуществляется целиком за счет $3p$ -АО серы. Орбиталь $6a_1$ главным образом σ -типа, $1a_2$ и $4b_2$ – чистого π -типа, $7a_1$ и $8a_1$ – смешанного σ - и π -типа. В образовании σ -связи принимают участие только $3s$ - и $3p$ -АО серы. Энергию связывания почти полностью компенсирует $\sigma\sigma$ -разрыхление МО $3b_2$ и $8a_1$. π -Связывание осуществляется при участии $3p$ - и $3d$ -АО серы. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) [20], с позиций которой геометрия соединений непереходных элементов представляется как результат минимизации электростатических взаимодействий локализованных на центральном атоме электронных пар, предусматривает тригональную координацию AX_2E двух атомов кислорода и неподеленной электронной пары у атома серы. Судя по результатам полуэмпирических (метод РМ3) [21] и неэмпирических расчетов [22], на атоме серы локализуется значительный эффективный положительный заряд (+1,3 [21], +1,1 [22, 23]) и этим обусловлена активность оксида серы (IV) в реакциях с нуклеофильными реагентами. Согласно [24], маллиkenовская заселенность атома серы в SO_2 составляет +1,5 и +1,25 при расчетах в sp - и spd -базисах соответственно; отмечена несущественная роль $3d$ -АО S в связывании.

Молекула SO_2 может реагировать как слабая кислота Льюиса, используя локализованную в основном на атоме серы нижнюю свободную МО (НСМО) симметрия $8a_1$, или как основание Льюиса, используя либо верхнюю занятую МО (ВЗМО) $1a_2$, локализованную на атомах кислорода, либо орбиталь $3b_1$, локализованную на атоме серы [25].

В рамках концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона [26] оксид серы (IV) обычно рассматривается как кислота Льюиса, пограничная по своим свойствам между «жесткими» и «мягкими» кислотами. Следует однако отметить, что известные данные об относительной устойчивости комплексов SO_2 с основаниями Льюиса различной природы [13] свидетельствуют скорее в пользу «жестких» свойств оксида серы (IV), что в какой-то степени подтверждается результатами количественной оценки льюисовской кислотности SO_2 в газовой фазе по отношению к фторид- и хлорид-ионам методом ион-циклотронного резонанса [27]. По данным [27] значение сродства $D(SO_2-F^-) > D(SO_2-Cl^-)$ (43,8 и 20,9 ккал/моль соответственно), что, в общем, характерно для «жестких» кислот Льюиса. Судя по приведенным выше величинам D , SO_2 является заметно более слабой кислотой Льюиса по сравнению, например, с такими акцепторами, как BF_3 и SiF_4 .

Энергия сродства к электрону для SO_2 равняется 1,107 eV [28]. Существует несколько шкал льюисовской кислотности (основности) [29]. В рамках ЖМКО используются шкалы электроотрицательности ($\chi = 6,7$ eV) и жесткости ($\eta = 5,6$ eV) [29]; в уравнении Драго оперируют электростатической ($E_A = 1,04$) и ковалентной ($C_A = 3,19$) составляющей [30]; в методе принципиального компонентного анализа используют хеометрическую ($\theta = -45$) и ковалентно-электростатическую ($C_A/E_A = 3,1$) характеристики [29].

Методы синтеза молекулярных комплексов SO₂

Три- и тетракоординационные комплексы оксида серы (IV) с органическими основаниями наиболее часто синтезируют по общей схеме (1) следующими путями:



- а) сорбцией SO₂ органическим растворителем (в качестве растворителя выступает само основание) [31-43];
- б) растворением органического основания в жидком SO₂ с (в качестве растворителя выступает сам оксид серы (IV) [44, 45];
- в) насыщением растворителя газообразным оксидом серы (IV), а затем прибавлением к полученному раствору органического основания [46-48];
- г) пропусканием газообразного SO₂ через раствор, содержащий органическое основание [36, 46-59];
- д) изучением превращений в матрицах N₂ или благородных газов [10, 22, 60-68].

На выход продуктов реакции оксида серы (IV) с аминами существенное влияние оказывает природа растворителя, температура синтеза и соотношение SO₂:L в реакционной среде. Так, в ряду растворителей бензол – толуол – хлороформ – ацетонитрил – пропанол уменьшается выход продукта реакции оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином (ГМТА) состава 2SO₂·C₆H₁₂N₄ [47]. Это может быть объяснено тем, что в указанном ряду увеличивается донорное число по Гутману (D_N) [69, 70], то есть с повышением основности растворителя понижается выход целевого продукта за счет конкурентной реакции:



где Solv – растворитель. Согласно [47], практический выход продуктов взаимодействия алифатических аминов с оксидом серы (IV) из толуола на 7 % выше, чем из менее полярного бензола.

Согласно [47, 55], при взаимодействии оксида серы (IV) с бензиламином, дибензиламином и трибензиламином в бензольных растворах при молярном соотношении в реакционной среде SO₂:амин = 1:6 образуются мелкокристаллические осадки состава SO₂·L. Увеличение времени пропускания оксида серы (IV) через насыщенный раствор амина в растворителе, значительно повышает выход конечного продукта.

Выход соединения SO₂·*o*-CH₃C₆H₄NH₂ из таких растворителей, как ацетон и этанол, значительно ниже, чем при синтезе в среде апротонных растворителей. Выход комплекса SO₂·*o*-CH₃C₆H₄NH₂ снижается в ряду растворителей толуол – бензол – хлороформ – гексан – ацетон – этанол [49, 71, 72], что также может быть обусловлено конкурирующей реакцией (2), так как в указанном ряду растворителей увеличивается значение (D_N) [69, 70].

Значительное увеличение выхода аддукта оксида серы (IV) с анизидином (SO₂·*o*-CH₃OC₆H₄NH₂) в работе [46] было достигнуто при понижении температуры синтеза вплоть до -9 °С. Увеличение времени пропускания оксида серы (IV) через толуольный раствор *n*-толуидина приводит к увеличению выхода аддукта (SO₂·*n*-CH₃C₆H₄NH₂) (до ~63 % при времени пропускания 90 мин), а затем к некоторому снижению, что в работе [46] связывают с его растворимостью в реакционном растворе.

Стехиометрия и типы координации молекулярных комплексов

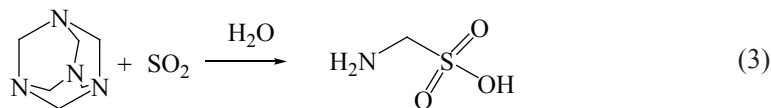
Судя по данным, представленным в работах [13, 35, 46-49, 55, 64, 65, 73-76], моноамины и гидразины (1,1-диметилгидразин, N-аминопиперидин, N-аминогиперидин и N-аминоморфолин) независимо от положения и размера заместителей в неводных растворах образуют с оксидом серы (IV) продукты типа $SO_2 \cdot L$. Для имидазола и его производных характерно образование продуктов состава $SO_2 \cdot Am$ [77]. Следует отметить, что анилин, *o*- и *p*-толуидины, *n*-анизидин [13, 49, 72, 78], подобно аммиаку [79], образуют также продукты состава $SO_2 \cdot 2L$. Для гексаметилендиамина, 4,4'-бипиридила, 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октана (DABCO) и N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилендиамина (TMPDA) выделены соединения состава $2SO_2 \cdot L$, что связано с наличием двух электронодонорных атомов N в молекулах лигандов [47, 80-83].

Для системы «оксид серы (IV) – N-метил-2-пирролидон» максимумы на диаграмме «состав – температура замерзания» наблюдаются при соотношении компонентов 1:1 (+2,6 °C) и 1:2 (-14,0 °C) [31], что является косвенным подтверждением состава образующихся соединений. Приготовленные эквимольные системы «оксид серы (IV) – N,N'-(диметилпропилен)карбамид» и «оксид серы (IV) – N-метил-2-пирролидон», по мнению авторов [38], являются индивидуальными соединениями. На образование комплекса $SO_2 \cdot L$ в последней системе указывают данные работы [84].

В системе «оксид серы (IV) – N-формилморфолин» зафиксировано два соединения: $SO_2 \cdot L$ и $2SO_2 \cdot L$ [39]; «оксид серы (IV) – диметилформамид» – три ($2SO_2 \cdot L$, $SO_2 \cdot L$ и $2SO_2 \cdot L$) [34]. Из этанольных растворов в случае амбидентантного карбамида выделены продукты состава $SO_2 \cdot L$ и $3SO_2 \cdot 2L$, а тиокарбамида – только $SO_2 \cdot L$ [85]. Из системы « $SO_2 - NH_2C(O)NH_2 - H_2O$ » путем изотермического испарения выделен молекулярный комплекс состава $SO_2 \cdot L_2 \cdot (H_2O)_2$ [86]. В подобных условиях с 2,2'-бипиридилом выделены соединения состава $SO_2 \cdot (L)_3 \cdot H_2O$ и $SO_2 \cdot (L)_2 \cdot (H_2O)_2$ [87].

Применение возможностей УФ-спектрофотометрии (метод молярных отношений) и потенциометрии (метод насыщения) позволило установить соотношение оксида серы (IV) и амидов в образуемых соединениях в воде [53, 54, 56-58, 86, 88, 89].

ГМТА с оксидом серы (IV) в неводных средах образует только соединение состава $2SO_2 \cdot L$ [13, 85, 90], в отличие от водных растворов, где в результате кислотно катализируемого гидролитического распада лиганда образуются продукты конденсации, в частности аминотетрансульфокислота [91, 92]:



Из растворов в хлороформе тетрадендантные *мезо*-терафенилпорфирин и его *n*-Cl, *n*-CH₃ и *n*-CH₃O производные дают только комплексы состава $2SO_2 \cdot L$ [59].

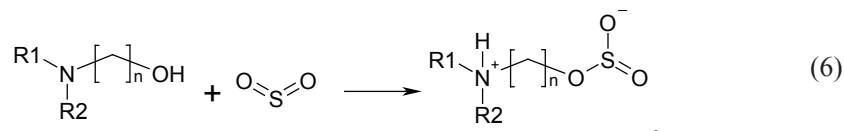
Из бензола, толуола, хлороформа выделен продукт с моноэтаноламином белого цвета состава $SO_2 \cdot 2L$ [93]. Для диэтаноламина и триэтаноламина получены тяжелые вязкие жидкие продукты ярко-желтого цвета состава $SO_2 \cdot L$ [93]. Из эквимольной жидкой системы «оксид серы (IV) – N-метилдиэтаноламин» выделен кристал-

лический продукт состава $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ [38]. Взаимодействие SO_2 с метилдиэтаноломином авторы [94, 95] описывают уравнениями:

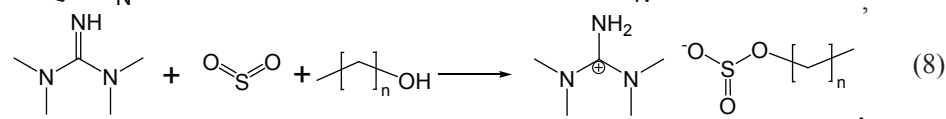
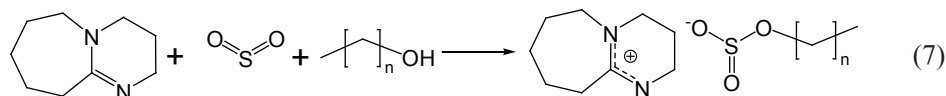


Согласно результатам термодинамических расчетов [94, 95], вероятность протекания реакций (4, 5) достаточно велика, причем схема (5) предпочтительно реализуется при увеличении температуры и содержания SO_2 в газовой смеси.

Судя по данным ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии и ИК-спектроскопии [42], при взаимодействии N,N-дибутилундеканола с оксидом серы (IV) образуется ионная жидкость, которая представляет собой соединение состава $\text{SO}_2:\text{L} = 1:1$:



где R1, R2 = $-\text{C}_4\text{H}_9$; n = 11. В случае 1,2-аминоспиртов по данным ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии и ИК-спектроскопии [96, 97] также отмечено образование продуктов не молекулярного, а цвиттерионного строения. Очевидно, это свойственно и для других аминоспиртов при образовании соединений 1:1. Подтверждением этого являются реакции 1,8-дiazобисцикло[5.4.0]ундек-7-ена и тетраметилгуанидина с SO_2 в присутствии гексанола-1 [41]:



где n = 5.

Согласно квантово-химическим расчетам в молекулярных комплексах оксида серы (IV) с H_2O , H_2S , NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и PH_3 происходит взаимодействие неподеленной электронной пары лиганда, находящейся на электроотрицательном атоме (O, S, N), с π^* MO SO_2 таким образом, что π -дативная связь находится ортогонально к плоскости SO_2 [61, 98, 99]. В аминокомплексах плоскость молекулы SO_2 является приблизительно перпендикулярной к $\text{S} \leftarrow \text{N}$ связи [61, 75, 100], которая находится в коллинеарном положении к оси C_3 амина, что обнаружено в твердом [64, 82, 101] и газовом состоянии [65-68, 102]. Данный факт не свидетельствует о дипольном взаимодействии, но благоприятствует при учете электростатических членов высшего порядка при проведении квантово-химических расчетов [102, 103]. При взаимодействии оксида серы (IV) с гидразинами (R_2NNH_2) π -дативное $\text{S} \leftarrow \text{N}$ связывание происходит за счет π -электронов атомов азота R_2N групп [74]; с имидазолом и его производными – π -электронов имидазольного атома N [77]; с мезо-терафенилпорфиринами – π -электронов пирролидинового азота [59].

Данные микроволновой спектроскопии матрично изолированного ван-дер-ваальсового комплекса $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ показали, что молекула SO_2 находится параллельно бензольному кольцу [102]. При этом π -электронная плотность ароматического кольца реагирует с π^* -орбиталями SO_2 . В комплексе $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ реализуются $\text{S} \leftarrow \text{N}$ и *орто* $\text{O} \cdots \text{H}$ связывание [75]; пиридин повернут на $70\text{--}80^\circ$ так, что он находится почти перпендикулярно к плоскости SO_2 [66, 67]. Подобное наблюдается при $\text{Se} \leftarrow \text{N}$ связывании в молекулярных комплексах SeO_2 с пиридином и триметиламином [105].

При теоретических расчетах комплексов с ароматическими аминами (например N,N-диметиланилином [43]) учитывается, что π -неподеленная электронная пара атома N находится в сопряжении с ароматической π -системой кольца [106]. Однако данные ^{13}C ЯМР спектроскопии указывают на то, что комплексообразование ариламинов с оксидом серы (IV) включает в себя перенос заряда с молекулярной орбитали, локализованной в основном на атоме азота, то есть образующиеся при этом молекулярные комплексы преимущественно имеют n -характер [35].

Упрочнение структуры молекулярных комплексов SO_2 с аминами, гидразинами, мезо-терафенилпорфиринами происходит за счет межмолекулярных водородных связей между аминными, гидразинными, пиррольными и т.д. протонами и закомплексованным SO_2 [59, 68, 74, 84, 107].

В молекулярном комплексе $\text{SO}_2 \cdot (\text{NH}_2\text{CONH}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, судя по данным ИК-спектроскопии, ^{13}C и ^1H ЯМР спектроскопии реализуется $\text{S} \leftarrow \text{O}=\text{C}$ координация, а дополнительная стабилизация происходит за счет H-связей с участием карбамидных протонов и молекул воды [86]. В соединениях состава $\text{SO}_2 \cdot \text{L}$ с амидами (N-метил-2-пирролидинон и ДМФА) по данным ИК- и КР-спектроскопии, ^{17}O , ^{13}C и ^1H ЯМР спектроскопии, а также квантово-химических расчетов $\text{S} \leftarrow \text{O}=\text{C}$ связывание происходит за счет π -электронов $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ системы [31, 84, 108].

Согласно данным, представленным в табл. 1, в комплексах длины связей $\text{S} \leftarrow \text{N}$ являются промежуточными между суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов N и S ($\approx 3,25 \text{ \AA}$) [109] и рассчитанной длины одинарной связи $\text{S}-\text{N}$, как суммы ковалентных радиусов ($1,76 \text{ \AA}$) [110], что свидетельствует о «частичном связывании» [111]. В соединениях $\text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_3)_n\text{NH}_{3-n}$ ($n = 0 \div 3$) $\text{S} \leftarrow \text{N}$ связь ($d_{\text{S} \leftarrow \text{N}} = 1,771\text{--}1,844 \text{ \AA}$ [112]) имеет более ковалентный характер, чем в молекулярных комплексах SO_2 (табл. 1). Для «слабых» комплексов межмолекулярные расстояния составляют $2,51\text{--}3,06 \text{ \AA}$, тогда как для сильно взаимодействующих димеров – $1,68\text{--}1,95 \text{ \AA}$ [113]. Расстояния S-O ($1,433\text{--}1,461 \text{ \AA}$) по величине примерно такие же, как и в твердом ($1,430 \text{ \AA}$) [114] и газообразном ($1,431 \text{ \AA}$) SO_2 [115]. С другой стороны, углы O-S-O значительно сокращены ($112,3\text{--}116,9^\circ$), по сравнению с теми, которые характерны для твердого и газообразного SO_2 ($119,5$ и $119,3^\circ$), что согласуется с данными [101]. Согласно расчетным данным [61, 75], с увеличением p -характера атома N (в ряду $sp > sp^2 > sp^3$) и степени метилирования атома N за счет положительного +I-эффекта CH_3 -групп (в ряду $\text{NH}_3 - \text{CH}_3\text{NH}_2 - (\text{CH}_3)_2\text{NH} - (\text{CH}_3)_3\text{N}$) происходит усиление смещения π -электронной плотности от N на π^* -МО орбитали SO_2 , о чем свидетельствует уменьшение длины связи $\text{S} \leftarrow \text{N}$ (табл. 1) [68, 75]. Как отмечено в [100], энергия связи $\text{S} \leftarrow \text{N}$ коррелирует с основностью амина или его D_N , а стерический эффект заместителя уменьшает энергию связи с увеличением величины расстояний $d_{\text{S} \leftarrow \text{N}}$.

Авторами [117] для учета различия в размерах гетероатомов, образующих полярную донорно-акцепторную связь, введена характеристическая величина Δr_{DA} :

$$\Delta r_{AD} = r_{AD} - a_1(r_A + r_D), \quad (9)$$

где r_{AD} – длина донорно-акцепторной связи; r_A и r_D – значения гомополярных ковалентных радиусов гетероатомов, образующих эту связь; эмпирический коэффициент $a_1 = 0,901 \pm 0,007$. При $\Delta r_{AD} > 1$ прочность комплексов определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между компонентами. При увеличении прочности связывания длина донорно-акцепторной связи приближается к сумме гетерополярных ковалентных радиусов атомов, образующих эту связь и величина Δr_{AD} стремится к нулю. При этом по своему физическому смыслу произведение $a_1(r_A + r_D)$ является суммой ковалентных радиусов для гетерополярных связей.

С увеличением величины сродства к протону (PA) основания наблюдается уменьшение значений Δr_{SN} (табл. 1). При этом вклад сил переноса заряда возрастает, а ван-дер-ваальсовых падает [117].

Данные КР и ИК спектроскопии показали, что для N-метиланилина, N,N-диметиланилина и N,N-диэтиланилина взаимодействия с оксидом серы (IV) слабее, чем для алифатических аминов, в то время как для *n*-фенилендиамин и N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин взаимодействия сопоставимы с триметиламином. Вместе с тем, спектральные данные для комплекса $C_6H_5NH_2 \cdot SO_2$ свидетельствуют о наличии прочных межмолекулярных водородных связей NH_2 -групп анилина с оксидом серы (IV) [107].

По данным [35], в спектрах ^{13}C ЯМР продуктов взаимодействия ариламинов с оксидом серы (IV) не наблюдается корреляций между значениями химических сдвигов ($\Delta\delta$) сигналов атомов углерода и основностью аминов (pK_b). В то же время корреляций также не было найдено между смещением частот SO_2 (ν_s и ν_{as}), в его КПЗ с ароматическим аминами и их pK_b [107]. Наблюдаемые несоответствия можно объяснить следующим образом. С одной стороны, значения pK_b являются мерой протонодонорной способности – ситуация, в которой эффекты стерического препятствия имеют второстепенное значение; с другой стороны, размеры молекулы оксида серы (IV) таковы, что эффекты стерических помех могут изменять ожидаемую тенденцию в положении $\nu_s(SO_2)$, $\nu_{as}(SO_2)$ и $\delta(^{13}C)$ на основании значений pK_b .

С увеличением степени метилирования атома N в ряду $NH_3 - CH_3NH_2 - (CH_3)_2NH - (CH_3)_3N$ растут абсолютные значения $\Delta\nu_{as}(SO_2)\Delta\delta(SO_2)$ [61]. В обзоре [10] для матрично изолированных комплексов отмечены зависимости $\nu_{as}(SO_2)$ от PA .

Устойчивость молекулярных комплексов

Одной из важнейших характеристик молекулярных комплексов является энтальпия реакции комплексообразования (ΔH_{AD}), характеризующая прочность донорно-акцепторной связи. ΔH_{AD} , в отличие от энтальпии образования ковалентной связи, изменяется в весьма широком диапазоне – от несколько единиц до ста и более Дж [117].

Для понимания природы донорно-акцепторного взаимодействия неоднократно предпринимались попытки установить взаимосвязь ΔH_{AD} с другими характеристиками молекулярных комплексов, например, с положением полос переноса заряда в электронных спектрах поглощения (ЭСП), дипольными моментами комплексов, изменением энтропии реакций комплексообразования, химическим сдвигом при координации и т.д. [117].

Длины связей и валентные углы в молекулярных комплексах SO_2

Таблица 1

Лиганд	pK_a	PA , кДж/ моль [116]	Ком- плексе	Расчетные данные d_{S-N} , Å	Данные микроволновой спектроскопии для газовой фазы				Кристаллографические данные			
					d_{S-N} , Å (Δr_{SN})	α_{OSO}	d_{S-O}	Лит- ра	d_{S-N} , Å (Δr_{SN})	α_{OSO}	d_{S-O}	Лит- ра
$(CH_3)_3N$	9,8	948,9	$SO_2 \cdot L$	2,241 (0,673) [75]	2,262 (0,694)	116,9	1,444-1,444	[101]	2,046 (0,478)	113,7	1,433-1,441	[101]
$(CH_3)_2NH$	10,68	929,5	$SO_2 \cdot L$	2,308 (0,740) [75]	2,341 (0,773)	115,8	1,440-1,452	[68]	2,003 (0,435)	112,8	1,458-1,461	[64]
CH_3NH_2	10,63	899,0	$SO_2 \cdot L$	2,408 (0,840) [75]								
$(CH_2)_5NH$	11,22	954,0	$SO_2 \cdot L$						2,036 (0,468)	112,3	1,440-1,447	[76]
$(CH_3)_2NC_6H_5$	5,15	853,6	$SO_2 \cdot L$	2,601 (1,033) [43]								
4- $CH_3C_6H_4N$	6,02	947,2	$SO_2 \cdot L$	2,409 (0,841) [75]								
C_6H_5N	5,25	930,0	$SO_2 \cdot L$	2,437 (0,869) [75]	2,615 (1,047)			[66]				
$H_3CC \equiv N$		779,2	$SO_2 \cdot L$	2,893 (1,478) [75]								
$HC \equiv N$	4,79	772,3	$SO_2 \cdot L$	2,957 (1,542) [75]	2,981 (1,413)			[68]				
DABCO*	8,82	963,4	$2SO_2 \cdot L$						2,096-2,173			[83]
TMPDA*			$2SO_2 \cdot L$						2,337-2,340	113,5- 115,0	1,434	[82]

*DABCO – 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октан; TMPDA – N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин

Согласно [46, 47], чем сильнее электронодонорные свойства N-лигандов, тем выше энтальпия образования их комплексов с оксидом серы (IV). Зависимость энтальпии образований комплексов с алкиламинами и бензиламинами состава $\text{SO}_2 \cdot \text{Am}$ от основности лиганда по данным [47] имеет вид:

$$-\Delta H^0 = 15,693 + 11,723 \cdot \text{p}K_a; R^2 = 0,9893 \quad n = 6 \quad (10)$$

Рост электронодонорной способности ариламиналиганда сопровождается увеличением значения энтальпии разложения соответствующего комплекса в следующем порядке: $\text{SO}_2 \cdot o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \approx \text{SO}_2 \cdot m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ [46]. В то же время по данным [46] значения ΔH^0 комплексов с ариламинами линейно коррелируют с величинами смещений $\Delta \nu_{\text{CN}}$ в ИК-спектрах этих соединений:

$$-\Delta H^0 = 40,952 + 1,969 \cdot \Delta \nu_{\text{CN}}; R^2 = 0,9592 \quad n = 6 \quad (11)$$

В монографии [103] только для соединений I_2 , SnCl_4 , TiCl_4 с N-лигандами приведена линейная зависимость ΔH_{AD} от степени переноса заряда от донора (D) к акцептору (A) $\mu_{\text{AD}}/(e \cdot r_{\text{DA}})$:

$$-\Delta H_{\text{AD}} = 35,5 \mu_{\text{AD}}/(e \cdot r_{\text{AD}}), \quad (12)$$

где μ_{AD} – дипольный момент, r_{AD} – длина донорно-акцепторной связи, e – заряд электрона. Однако, предпринятая нами попытка получить зависимость ΔH^0 от степени переноса заряда от N к S в молекулярных комплексах $\text{SO}_2 \cdot \text{L}$ с привлечением данных квантово-химических расчетов [75] положительных результатов не дала.

Как и для многих других физико-химических процессов [119-121], в случае образования вышеуказанных молекулярных комплексов I_2 , SnCl_4 , TiCl_4 [117] отмечена энтальпийно-энтропийная компенсация, заключающаяся в том, что усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к понижению конфигурационной свободы системы, следовательно, к понижению энтропии. Компенсационный эффект выражается уравнением (13), в котором изотермодинамическая температура (β_i) равна 337 К, а свободный член (α_i) – 3100 Дж/моль. В монографии [29] отмечены корреляции между значениями ΔH_{AD} и ΔG_{AD} для молекулярных комплексов SbCl_5 , I_2 и комплексов с водородными связями.

$$\Delta H_{\text{AD}} = \alpha_i + \beta_i \cdot \Delta S_{\text{AD}} \quad (13)$$

В случае комплексообразования оксида серы (IV) с различными основаниями Льюиса по данным [31, 39, 122-125] нами выявлена энтальпийно-энтропийная компенсация (рис. 1). При этом коэффициенты в уравнении (13) численно равны $\beta_{\text{S} \leftarrow \text{N}} = 292$ К, $\alpha_{\text{S} \leftarrow \text{N}} = 650$ Дж/моль (при $n = 19$; $R^2 = 0,967$), $\beta_{\text{S} \leftarrow \text{O}} = 284$ К, $\alpha_{\text{S} \leftarrow \text{O}} = 440$ Дж/моль (при $n = 10$; $R^2 = 0,959$) и отличаются от таковых для комплексов I_2 , SnCl_4 , TiCl_4 .

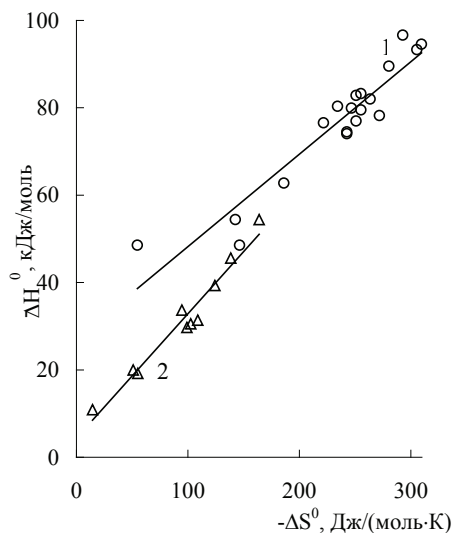


Рис. 1. Энтальпийно-энтропийная компенсация при образовании молекулярных комплексов оксида серы (IV). 1 – S←N комплексы; 2 – S←O комплексы.

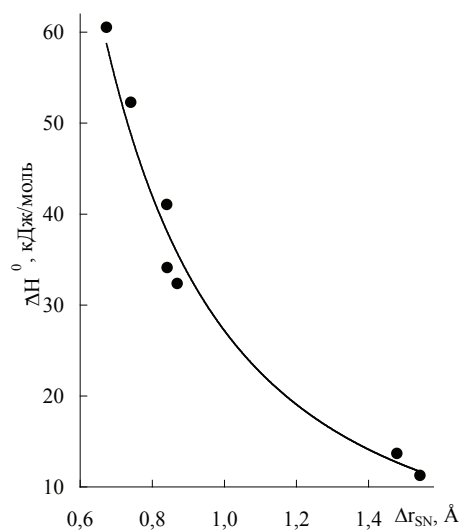


Рис. 2. Зависимость энтальпий образования (ΔH^0 , кДж/моль) молекулярных комплексов SO_2 от характеристической величины (Δr_{SN} , Å).

В результате анализа данных, относящихся к структуре и термодинамике образования молекулярных комплексов [117], отмечена взаимосвязь между ΔH_{AD} и характеристической величиной Δr_{AD} :

$$-\Delta H_{AD} = a_2 \cdot (\Delta r_{AD})^{-k}, \quad (14)$$

где эмпирический коэффициент $a_2 = 21,6 \pm 1,6$ кДж·Å/моль; $k = 1$. При $\Delta r_{AD} > 1$ ΔH_{AD} стремится к нулю.

Однако в обработанном массиве данных (80 молекулярных комплексов) авторами [117] оксид серы (IV) упомянут только единичным примером, в виде комплекса $SO_2 \cdot (CH_3)_3N$. Очевидно, это связано с ограниченностью экспериментальных данных относительно термодинамики комплексообразования и длин донорно-акцепторных связей для одних и тех же соединений.

В связи с выше сказанным нами была сделана попытка установить взаимосвязь ΔH_{DA} и $r_{DA}(\Delta r_{DA})$ с привлечением данных квантово-химических расчетов [75]. Полученная зависимость $\Delta H^0 = f(\Delta r_{SN})$ (рис. 2) описывается уравнением (15), с коэффициентом достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9841$.

$$-\Delta H^0 = 27,2 \cdot (\Delta r_{SN})^{-1,95}, \quad n = 7 \quad (15)$$

Согласно полученным данным, учитывая идентичность уравнений (4) и (5), в случае с молекулярными комплексами $SO_2 \cdot L$ эмпирический коэффициент a_2 (27,2) принимает значение, приблизительно равное величине, вычисленной в [117] (21,6); показатель степени $k \approx 2$, отличен от 1. Последнее говорит о непригодности для молекулярных комплексов SO_2 модели [117], не учитывающей влияния дополнительных взаимодействий.

Известно [29], что константа (K_K) и энтальпия комплексообразования (ΔH^0),

зависят от межмолекулярных взаимодействий SO_2 , L и $\text{SO}_2 \cdot \text{L}$ с растворителем. «Слабые» комплексы обычно имеют большие константы комплексообразования в газовой фазе, чем в растворе, в то время как обратное часто наблюдается для «сильных» комплексов [29] (табл. 2). Кроме того, электростатические силы в комплексах менее прочны в среде растворителя, что делает электростатически связанные молекулярные комплексы более стабильными в газовой фазе, чем в растворе [126]. То есть, если комплексы более стабильны в газовой фазе, чем в растворе, то электростатическая составляющая (ван-дер-ваальсовы силы) преобладает над ковалентной (силы переноса заряда) и наоборот.

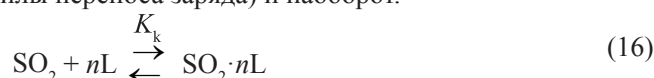


Таблица 2
Константы (K_k , л/моль) и энтальпии (ΔH° , кДж/моль) комплексообразования
Льюисовских комплексов кислота-основание

Кислота	Основание	Газовая фаза		Раствор			Лит-ра
		K_{κ} , л/моль	$-\Delta H^0$, кДж/моль	Растворитель	K_{κ} , л/моль	$-\Delta H^0$, кДж/моль	
Комплексы более стабильны в газовой фазе, чем в растворе							
SO ₂	<i>транс</i> -2-бутен	3,1		C ₆ H ₁₄	0,08		[29]
I ₂	C ₆ H ₆	4,5	8,4	C ₇ H ₁₆	0,24	6,8	[29]
I ₂	(C ₂ H ₅) ₂ O	6,4	18,8	C ₇ H ₁₆	0,9	17,6	[29]
I ₂	(C ₂ H ₅) ₂ S	226	35,1	C ₇ H ₁₆	195	35,2	[29]
CH ₃ OH	(CH ₃) ₃ N	20,8	28,9	C ₂ Cl ₄	4,6	23,7	[29]
CF ₃ CH ₂ OH	CH ₃ C(O)CH ₃	47,3	30,9	CCl ₄	7,3	21,1	[29]
Комплексы более стабильны в растворе, чем в газовой фазе							
SO ₂	(CH ₃) ₃ N	340	40,6	C ₇ H ₁₆	2550	46,1	[127, 128]
SO ₂	(CH ₃) ₃ N	340	40,6	CH ₂ Cl ₂	63500	63,6	[127, 129]
SO ₂	(CH ₃) ₃ N	340	40,6	CHCl ₃	36100	59,5	[127, 129]
BF ₃	(CH ₃) ₃ N		11,3	CH ₂ Cl ₂		129,5	[29]
BF ₃	(CH ₃) ₃ P		79,1	CH ₂ Cl ₂		87,4	[29]

По данным УФ-спектроскопии [93], в этанольных растворах этаноламинов реализуются комплексы состава $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_{3-n}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n$. Константы устойчивости этих соединений численно равны $(2,10 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$, $(2,34 \pm 0,60) \cdot 10^{-3}$ и $(0,78 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$ для моно-, ди- и триэтаноламина соответственно. Рассчитанные значения констант устойчивости находятся в соответствии с pK_a этаноламинов в этаноле [93].

Ван-дер-ваальсовы клатраты

Особое место в химии оксида серы (IV) занимают его ван-дер-ваальсовы комплексы $\text{SO}_2 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}$, $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 = \text{CH}_2$, $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6$ [116], в том числе решетчатые клатраты $\text{SO}_2 \cdot (p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ [117], $(\text{SO}_2) \cdot (\text{bipy})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ и $(\text{SO}_2) \cdot (\text{bipy})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ [87].

В пустоты кристаллической решетки 2,2'-дипиридила (bipy), не искажая ее структуры, входят рентгеноаморфные моно- и дигидрат SO_2 , которые взаимодействуют с каркасом хозяина посредством только ван-дер-ваальсовых сил [87]. Охарактеризованные комплексы – первые представители молекулярных соединений гидратов оксида серы (IV) и гетероциклического основания bipy указанного типа, в отличие от описанного комплекса $\text{SO}_2 \cdot \text{py}$, в котором реализуется взаимодействие $\text{S} \leftarrow \text{N}$ [75]. При образовании $\text{SO}_2 \cdot (p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ реализуется структура β -гидрохинона, в которой основным супрамолекулярным синтоном является образованный водородными связями цикл $(\text{O-H})_6$, построенный из гидроксильных групп (по одной от каждой из шести молекул гидрохинона) [131].

Очевидно, что при взаимодействии в системе $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{bipy}$ не происходит диссоциация так называемой «сернистой» кислоты ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $pK_{a1} = 1,86$ [132]) с последующим протонированием N-атома сравнительно низкоосновного bipy ($pK_a = 4,34$ [133]), в отличие от описанных ранее процессов взаимодействия SO_2 в воде с этаноламинами (выделены «ониевые» маслообразные гидросульфиты [134, 135] и кристаллический сульфит [136]) и высокоосновным двухкислотным аминогуанидином (образуется кристаллический моногидрат «ониевого» сульфита [137]). Кроме того, каркас хозяина bipy не способствует окислению гостевых молекул SO_2 кислородом воздуха, в отличие от систем с участием Tris [138], алкиламинов [139, 140], бензиламинов [141] и гексаметилендиамина [139] (выделены и структурно охарактеризованы продукты «мягкого» окисления S(IV) в S(VI) – «ониевые» сульфаты). С другой стороны, заметно более сильные по сравнению с $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ минеральные кислоты (H_2SiF_6 [142], HBr [143] и HClO_4 [144]) ожидают протонируют bipy с образованием соответствующих «ониевых» солей.

Таким образом можно отметить, что на выход продуктов реакции оксида серы (IV) с органическими основаниями (в частности, аминами) существенное влияние оказывают условия синтеза: природа растворителя (основность, полярность), температура и соотношение $\text{SO}_2 : \text{L}$ в реакционной среде. Стехиометрия молекулярных комплексов $\text{SO}_2 \cdot n\text{L}$ зависит от дентантности лиганда, а также от его способности к H-связыванию. В результате взаимодействия оксида серы (IV) с органическими основаниями возможна реализация $\text{S} \leftarrow \text{N}$ - и $\text{S} \leftarrow \text{O}$ -связывания. Отмечены зависимости энтальпий образования молекулярных комплексов от основности амина и спектральных характеристик; выявлена энтальпийно-энтропийная компенсация для $\text{S} \leftarrow \text{N}$ - и $\text{S} \leftarrow \text{O}$ -связанных комплексов. Несмотря на ограниченность экспериментальных данных по термодинамике комплексообразования и длин донорно-акцепторных связей для одних и тех же соединений, установлено, что прочность связи $\text{S} \leftarrow \text{N}$ в молекулярных комплексах SO_2 зависит от характеристической величины Δr_{SN}^* . Отмечен вклад ван-дер-ваальсовых сил и сил переноса заряда в образование молекулярных комплексов оксида серы (IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X.-B., Du J.-B., Cui H. Sulfur dioxide, a double-faced molecule in mammals // *Life Sci.* – 2014. – Vol. 98, N 2. – P. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2013.12.027>
2. Shallcross D.E. Dirty air // *Educ. Chem.* – 2006. – Vol. 43, No5. – P. 131-135.
3. Гельмбольдт В.О., Хома Р.Е., Эннан А.А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2008. – № 4. – С. 51–58.
4. Huang K., Lu J.-F., Wu Y.-T., Hu X.-B., Zhang Z.-B. Absorption of SO₂ in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 215–216. – P. 36–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.091>
5. Hong S.Y., Kim H., Kim Y.J., Jeong J., Cheong M., Lee H., Kim H.S., Lee J.S. Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible SO₂ absorbents // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol. 264. – P. 136–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.026>
6. Эннан А.А., Кац Б.М. Аддукты тетрафторида кремния // *Успехи химии.* – 1974. – Т. 43, № 7. – С. 1186–1206.
7. Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А. Стереохимия и реакционная способность фторокомплексов кремния. – М.: ВИНТИ, 1989. – 100 с.
8. Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Тетрафторид кремния в реакциях с органическими основаниями. – Одесса: Экология, 2005. – 160 с.
9. Гельмбольдт В.О. Ониеые фторосиликаты: структуры, свойства, применения. Одесса: Астропринт, 2012. – 160 с.
10. Young N.A. Main Group Coordination Chemistry at Low Temperatures: A Review of Matrix Isolated Group 12 to Group 18 Complexes. // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 257, N 5-6. – P. 956–1010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.013>
11. Mews R., Lork E., Watson P.G., Gortler B. Coordination chemistry in and of sulfur dioxide // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 197. – P. 277-320. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00191-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00191-5)
12. Emmett E.J., Willis M.C. The development and application of sulfur dioxide surrogates in synthetic organic chemistry // *Asian J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 4, N 7. – P. 602-611. <http://dx.doi.org/10.1002/ajoc.201500103>
13. Никитин В.И. О взаимодействии азотсодержащих органических оснований с диоксидом серы // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2003. – Т. 8, № 4. – С. 200-211.
14. Хома Р.Е., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.І. Кислотно-основні взаємодії SO₂ з водними розчинами азотовмісних сполук (огляд) // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2002. – Т. 6, № 8. – С. 176-193.
15. Bae S.C., Son H.S., Kim G.H., Ku J.K. Vibronic Relaxation among the Clements Bands of SO₂ from the E-Band Excitation // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 1-3. – P. 7432-7436. <http://dx.doi.org/10.1021/jp990390f>
16. Guantes R., Farantos S.C. High order finite difference methods algorithms far solving Scrodinger equation in molecular dynamics. II Periodic variables // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113, N 23. – P. 10429 – 10437. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1324004>
17. Prosmi R., Farantos S.C., Guo H. Assigning the transition from normal to local vibrotional mode in SO₂ by periodic orbits // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – N 311. – P. 241-247. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00850-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00850-7)
18. Cooper G., Zarate E.B., Jones R.K., Brion C.E. Absolute oscillator strengths for photoabsorption, photoionization and ionic photofragmentation of sulphur dioxide. I. The valence shell // *Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 150, N 2. – P. 237-250. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)80132-2](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(91)80132-2)
19. Singh P.J., Shastri A., D'Souza R., Bhaskara Rao S.V.N., Jagatap B.N. VUV photoabsorption spectroscopy of sulphur dioxide in the 1400-1600 Å region: Vibronic analysis of the $\tilde{E}-\tilde{X}$ system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2012. – Vol. 113, N 4. – P. 267-278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.11.007>
20. Гиллесті Р., Харгиттаі І. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. – М.: Мир, 1992. – 296 с.
21. Хома Р.Е., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Напівемпіричні розрахунки рівноваг в системах діоксид сірки – карбамід – вода методом Монте-Карло // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2004. – Т.9, № 2. – С. 28–45.
22. Li S., Kurtz H., Korambath P., Li Y.-S. Infrared spectra, photochemistry, and ab initio calculations of matrix isolated methanethiol/sulfur dioxide complex // *J. Mol. Struct.* – 2000. – Vol. 550-551. – P. 235–244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00520-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00520-2)
23. Risberg E.D., Eriksson L., Mink J., Pettersson L.G.M., Skripkin M.Yu., Sandström M. Sulfur X-ray Absorption and Vibrational Spectroscopic Study of Sulfur Dioxide, Sulfite, and Sulfonate Solutions and of the Substituted Sulfonate Ions X₃CSO₃⁻ (X = H, Cl, F) // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, N 20. – P. 8332–8348. <http://dx.doi.org/10.1021/ic062440i>

24. Magnusson E. Hypercoordinate molecules of second-row elements: d functions or d orbitals? // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – Vol. 112, N 22. – P. 7940–7951. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00178a014>
25. Schenk W.A. Sulfur Oxides as Ligands in Coordination Compounds // Angew. Chem. Int. Edn. Engl. – 1987. – Vol. 26. – P. 98–109. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198724352>
26. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept // Coord. Chem. Rev. – 1990. – Vol. 100. – P. 403–425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
27. Larson J.W., McMahon T.B. Fluoride and chloride affinities of main group oxides, fluorides, oxofluorides, and alkyls. Quantitative scales of Lewis acidities from ion cyclotron resonance halide-exchange equilibria // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107, N 4. – P. 766–773. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198527075>
28. Brinkmann N.R., Tschumper G.S., Schaefer III H.F. Electron affinities of the oxides of aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, and chlorine // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, N 13. – P. 6240–6245. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478528>
29. Laurence C., Gal J.-F. Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement. John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
30. Vogel G.C., Drago R.S. The ECW Model // J. Chem. Educ. – 1996. – Vol. 73, N 8. – P. 701–707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
31. Adams W.A., Kruus P., Patraoy T.J. The system sulfur dioxide – N-methyl-2-pyrrolidinone // Can. J. Chem./ Rev. Can. Chim. – 1983. – Vol. 61, N 1. – P. 37–44. <http://dx.doi.org/10.1139/v83-007>
32. Hartel G.H. Low-Volatility Polar Organic Solvents for Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Carbonyl Sulfide // J. Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30, N 1. – P. 57–61. <http://dx.doi.org/10.1021/je00039a019>
33. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B., Gans P. Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 7. A Raman spectroscopic study of adduct formation between sulphur dioxide and dimethyl sulfoxide // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1986. – N 12. – P. 2597–2602. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002597>
34. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B. Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 8. Phase studies of sulphur dioxide–dimethyl sulfoxide and sulphur dioxide–dimethylformamide mixtures // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1986. – N 12. – P. 2603–2605. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002603>
35. Faria D.L.A., Santos P.S. ^{13}C NMR Spectra of some Sulphur Dioxide-Aromatic Amine Complexes // Magn. Reson. Chem. – 1987. – Vol. 25, N 7. – P. 592–593. <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.1260250708>
36. Demyanovich R.J., Lynn S. Vapor-Liquid Equilibria of Sulfur Dioxide in Polar Organic Solvents // Ind. Eng. Chem. Res. – 1987. – Vol. 26, N 3. – P. 548–555. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00063a022>
37. Sciamanna S.F., Lynn S. Solubility of Hydrogen Sulfide, Sulfur dioxide, Carbon Dioxide, and n-Butane in Poly(glycol ethers) // Ind. Eng. Chem. Res. – 1988. – Vol. 27. – P. 492–499.
38. Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C. Selective Sulfur Dioxide Removal using Organic solvents // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36, N 11. – P. 4628–4637. <http://dx.doi.org/10.1021/ie970111f>
39. Kermadec R., Lapoicque F., Roizard D., Roizard C. Characterization of the SO_2 -N-Formylmorpholine Complex: Application to a Regenerative Process for Waste Gas Scrubbing // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – Vol. 41, N 2. – P. 153–163. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010173c>
40. Nagel D., Kermadec R., Lintz H.G., Roizard C., Lapoicque F. Absorption of sulfur dioxide in N-formylmorpholine: investigations of the kinetics of the liquid phase reaction // Chem. Eng. Sci. – 2002. – Vol. 57, N 22–23. – P. 4883–4893. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509\(02\)00283-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00283-x)
41. Heldebrant D.J., Yonker C.R., Jessop P.G., Phan L. Reversible Uptake of COS, CS_2 , and SO_2 : Ionic Liquids with O-Alkylxanthate, O-Alkylthiocarbonyl, and O-Alkylsulfite Anions // Chem. Eur. J. – 2009. – Vol. 15, N 31. – P. 7619–7627. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200802602>
42. Heldebrant D.J., Koeck P.K., Yonker C.R. A reversible zwitterionic SO_2 -binding organic liquid // Energy Environ. Sci. – 2010. – Vol. 3, N 1. – P. 111–113. <http://dx.doi.org/10.1039/B916550A>
43. Ando R.A., Matazo D.R.C., Santos P.S. Detailed analysis of the charge transfer complex N,N-dimethylaniline– SO_2 by Raman spectroscopy and density functional theory calculations // J. Raman Spectrosc. – 2010. – Vol. 41, N 7. – P. 771–775. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2514>
44. Nagai T., Katayama K., Tokura N. Electron transfer from amines to liquid sulfur dioxide // Chem. Lett. – 1973. – Vol. 2, N 8. – P. 919–922. <http://doi.org/10.1246/cl.1973.919>
45. Wu K.T., Yencha A.J. Rate processes and nuclear magnetic resonance spectra of amine• SO_2 complexes + H_2O in liquid SO_2 // Can. J. Chem. – 1981. – Vol. 59, N 1. – P. 8–13. <http://dx.doi.org/10.1139/v81-002>
46. Рамадан А.М. Синтез и физико-химические исследования продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с ароматическими и гетероциклическими азотсодержащими основаниями: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1994. – 121 с.
47. Курандо С.В. Координационные соединения оксидов серы (IV) и (VI) с азотсодержащими органическими основаниями: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.23. – Одесса, 1995. – 130 с.

48. Курандо С.В., Нікітін В.І. Аддукти оксиду сірки (IV) з алкіламінами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, №7. – С. 94–99.
49. Эннан А.А., Нікітін В.І., Гудимович Т.Ф., Березина Л.П., Тихоненко Л.М. Комплексообразование оксида серы (IV) с *n*, *o*-толуидином // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, №3. – С. 783–786.
50. Мохамед Р.А., Нікітін В.І., Карпинчик В.А. Исследование взаимодействия оксида серы (IV) с пиридином и изомерными пиколинами // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, №4. – С. 621–624.
51. Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Карпинчик В.А., Мохамед Р.А. Комплексообразование оксида серы (IV) с 4,4'-дипиридилем // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 1994. – Т. 37, №1. – С. 30–34.
52. Березина Л.П., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Самойленко Г.В. Вплив етиленгліколю і сорбиту на фізико-хімічні властивості етаноламінів // Вісник ОНУ. Хімія. – 2000. – Т. 5, №2. – С. 3–8.
53. Нікітін В.І., Хома Р.Е., Гавриленко М.І. Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 14–16.
54. Хома Р.Е., Нікітін В.І., Гавриленко М.І. pH-метрическое исследование процесса сорбции диоксида серы 0,1 М раствором карбамида // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2001. – Т. 44, №6. – С. 42–44.
55. Курандо С.В., Нікітін В.І. Синтез і фізико-хімічні дослідження продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) з бензиламінами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, №6. – С. 164–168.
56. Хома Р.Е., Нікітін В.І., Гавриленко М.І. О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, №4. – С. 533–537.
57. Хома Р.Е., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Исследования комплексообразования в системе вода – карбамид – диоксид серы при 293 К // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, №8. – С. 1266–1270.
58. Хома Р.Е., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Журн. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 771–777.
59. Dehghani H., Fathi F. Molecular complexation of meso-tetraphenylporphyrins with SO₂ // Dyes Pigments. – 2008. – Vol. 77, N 2. – P. 323–326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.05.017>
60. Basu R.K., Dutta B.K. Kinetics of absorption of sulfur dioxide in dimethylaniline solution. // Can. J. Chem. Eng. – 1987. – Vol. 65, N 1. – P.27-35. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450650106>
61. Wong M.W., Wiberg K.B. Structures, Bonding, and Absorption Spectra of Amine – Sulfur Dioxide Charge-Transfer Complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – P. 7527–7535. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00045a028>
62. Eigner A.A., Wrass J.P., Smith E.L., Knutson C.C., Phillips J.A. Structural properties of CH₃CN-SO₂ in the gas phase and condensed-phase media via density functional theory and infrared spectroscopy // J. Mol. Struct. – 2009. – Vol. 919, N 1-3. – P. 312-320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.09.024>
63. Ito F., Hirabayashi S. Infrared spectroscopy of SO₂ clusters in rare gas matrices revisited: Assignment of species in Ar matrix // Chem. Phys. – 2009. – Vol. 358, N 3. – P. 209–218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.02.007>
64. Phillips J.A., Britton D., Leopold K.R. Gas-solid structure differences in the donor-acceptor complex (CH₃)₂NH–SO₂ // J. Chem. Crystallogr. // 1996. – Vol. 26, N 8. – P. 533-538. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01668411>
65. LaBarge M.S., Matos J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Microwave Spectrum and Structure of the Trimethylamine – Sulfur Dioxide Charge –Transfer Complex // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109. – P. 7222-7223. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00257a070>
66. Labarge M.S., Oh J.-J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. The benzene-SO₂ and pyridine-SO₂ complexes // Chem. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 159, N 5–6. – P. 559-562. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87532-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(89)87532-3)
67. Oh J.J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Microwave spectrum and structure of the pyridine-sulfur dioxide complex // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, N 20. – P. 7480–7484. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00020a004>
68. Oh J.J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Structure of the Dimethylamine-Sulfur Dioxide Complex // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95, N 19. – P. 7211-7216. <http://dx.doi.org/10.1021/j100172a022>
69. Structure and Dynamics of Solutions. Ed. H. Ohtaki, H. Yamatera. // Stud. Phys. Theor. Chem. – 1992. – Vol. 79. – P.16. <http://dx.doi.org/10.1016/c2009-0-10162-9>
70. Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds. // Biophysical and Chemical Aspects of Porphyrins, Pigments, Drugs, Biodegradable Polymers and Nanofibers. Ed. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. Leiden-Boston (Netherland): Brill, 2008. – P. 194.
71. Нікітін В.І., Карпинчик В.А., Мохамед Р.А., Гельмбольдт В.О. Синтез, ИК-спектры и термохимические характеристики аддуктов оксида серы (IV) с ариламинами // Журн. неорг. химии. – 1996. – Т.41, № 2. – С. 283–286.

72. Сохраненко Г.П., Никитин В.И., Карпинчик В.А., Мохамед Рамадан Исследование процессов взаимодействия оксида серы (IV) с ароматическими аминами // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 1994. – Т. 37, № 2. – С. 20-24.
73. Pradeep T., Sreekanth C.S., Hegde M.S., Rao C.N.R. Experimental electronic structures of sulfur dioxide complexes: an electron spectroscopic study // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111, N 14. – P. 5058–5063. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00196a006>
74. Kanamuel J.M. Sulfur dioxide adducts of some disubstituted hydrazines // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – Vol. 33, N 12 – P. 4051-4055. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80503-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(71)80503-1)
75. Keller J.W. Sulfur Dioxide–Pyridine Dimer. FTIR and Theoretical Evidence for a Low-Symmetry Structure // J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. 119, N 41. – P. 10390–10398. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06122>
76. Maier N., Schiewe J., Matschiner H., Maschmeier C.-P., Boese R. Zur Struktur Von Sek. Amin-SO₂-komplexen // Phosphorus Sulfur. – 1994. – Vol. 91, N 1-4. – P.179-188. <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021944>
77. Shannon M.S., Irvin A.C., Liu H., Moon J.D., Hindman M.S., Turner C.H., Bara J.E. Chemical and Physical Absorption of SO₂ by N-Functionalized Imidazoles: Experimental Results and Molecular-level Insight // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol. 54, N 1. – P. 462–471. <http://dx.doi.org/10.1021/ie503752h>
78. Сохраненко Г.П., Никитин В.И., Карпинчик В.А., Березина Л.П. О взаимодействии в трехкомпонентных системах SO₂ – n-анидин – C₂H₅OH и SO₂–5,6-бензохинолин–C₂H₅OH при 20°С. // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 1999. – Т. 42, № 6. – С. 33–36.
79. Steudel R., Steudel Y. Charge-Transfer Complexes between the Sulfur Molecules SO₂, S₂O, S₈, SONH, and SOCl₂ and the Amine Donors NH₃ and NMe₃ – A Theoretical Study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 2007, N 27. – P. 4385–4392. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700399>
80. Сохраненко Г.П., Березина Л.П., Карпинчик В.А., Никитин В.И. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилендиаминном // Журн. неорг. химии. – 1992. – Т. 37, № 10. – С. 2265-2268.
81. Martial L., Bischoff L. Stoichiometric Release of SO₂ from Adducts: Application to the Direct Synthesis of Protected Dienes Source // Synlett. – 2015. – Vol. 26, N 9. – P. 1225-1229. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0034-1380508>
82. Childs J.D., Helm D.V., Christian S.D. Amine-sulfur dioxide complexes. Structure of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine-bis(sulfur dioxide) // Inorg. Chem. – 1975. – Vol. 14, N 6. – P. 1386–1390. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50148a036>
83. Woolven H., González-Rodríguez C., Marco I., Thompson A.L., Willis M.C. DABCO-Bis(sulfur dioxide), DABSO, as a Convenient Source of Sulfur Dioxide for Organic Synthesis: Utility in Sulfonamide and Sulfamide Preparation // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13, N 18. – P. 4876-4878. <http://dx.doi.org/10.1021/ol201957n>
84. Huang K., Xia S., Zhang X.-M., Chen Y.-L., Wu Y.-T., Hu X.-B. Comparative Study of the Solubilities of SO₂ in Five Low Volatile Organic Solvents (Sulfolane, Ethylene Glycol, Propylene Carbonate, N-Methylimidazole, and N-Methylpyrrolidone) // J. Chem. Eng. Data. – 2014. – Vol. 59, N 4. – P. 1202-1212. <http://dx.doi.org/10.1021/je4007713>
85. Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И. Обобщение результатов исследований взаимодействий в трёхкомпонентных системах SO₂ – Ам – растворитель // Вісник ОНУ. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1. – С. 26-34.
86. Хома Р.Е. Кислотно-основна взаємодія діоксиду сульфору з водними розчинами амінів: Афтореф дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / Одеса, 2005. – 21 с.
87. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Цапко М.Д. Продукты взаимодействия в системе SO₂ – 2,2'-дипиридил – H₂O. Ван-дер-ваальсовы клатраты // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1471-1476.
88. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазolidоном и биуретом в водных растворах // Вісник ОНУ. Хімія. – 2009. – Т.14, № 11. – С. 62-70.
89. Хома Р.Е. Состав и относительная устойчивость продуктов комплексообразования в системах «оксид серы (IV) – амид – вода» // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 49-57. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31998](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31998)
90. Santos P.S., Lieder R. On the interaction of hexamethylenetetramine and sulfur dioxide // J. Mol. Struct. – 1986. – Vol. 144, N 1–2. – P. 39-45. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)80165-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(86)80165-X)
91. 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.
92. 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) – гексаметилентетрамин – 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>

93. Березіна Л.П., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П. Визначення складу і стійкості комплексів оксиду сірки (IV) з етаноламінами в неводних і водних середовищах // Вісник ОДУ. Природничі науки. – 1998. – № 2. – С. 16–18.
94. Когтев С.Е., Блохин П.В., Ксандров Н.В., Борисенко А.С. Извлечение диоксида серы из газовых выбросов аминсодержащими сорбентами // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 10. – С. 1682-1684.
95. Блохин П.В., Когтев С.Е., Петров С.В., Обливина Т.А. Очистка газовых выбросов от диоксида серы раствором метилдиэтанолamina // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 8. – С. 1344-1346.
96. Yang D., Hou M., Ning H., Zhang J., Ma J., Han B. Efficient SO₂ capture by amine functionalized PEG // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15, N 41. – P. 18123-18127. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP52911H>
97. Tailor R., Sayari A. Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO₂ in the presence of CO₂ // Chem. Eng. J. – 2016. – Vol. 289. – P. 142-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>
98. Ford T.A. Ab initio molecular orbital calculations of the structures and vibrational spectra of some molecular complexes containing sulphur dioxide // J. Mol. Struct. – 2009. – Vol. 924–926. – P. 466–472. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.10.007>
99. Mingos D.M.P. A theoretical analysis of ambivalent and ambiphilic Lewis acid/bases with symmetry signatures // Coord. Chem. Rev. – 2014. – Vol. 293. – P. 2-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.11.009>
100. Shim J.-G., Jhon Y.-H., Kim J.-H., Jang K.-R., Kim J.-H. Computational Studies on the Sulfur Dioxide Absorption by Organic Lewis Bases // Bull. Korean Chem. Soc. – 2007. – Vol. 28, N 9. – P. 1609-1612. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.9.1609>
101. Helm D., Childs J.D., Christian S.D. The geometry of the charge transfer complex (CH₃)₃N·SO₂ in the solid state // J. Chem. Soc. D. – 1969. – N 15. – P. 887-888. <http://dx.doi.org/10.1039/C29690000887>
102. Oh J.J., LaBarge M.S., Matos J., Kampf J.W., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. Structure of the trimethylamine-sulfur dioxide complex // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, N 13. – P. 4732–4738. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00013a003>
103. Singh U.C., Kollman P.A. Ab initio calculations on the structure and nature of the hydrogen bonded complex H₂S...HF // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 80. – P. 353-355. <http://dx.doi.org/10.1063/1.446454>
104. Taleb-Bendiab A., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. Microwave spectrum of benzene·SO₂: Barrier to internal rotation, structure, and dipole moment // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 97, N 5. – P. 2996-3006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463041>
105. Toužín J., Nepelchová K., Žák Z., Černík M. Syntheses and structures of donor–acceptor complexes of selenium dioxide with pyridine and trimethylamine // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2002. – Vol. 67. – P. 577-586.
106. Smith M.B. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. Wiley: New York, 2013. – 2080 p.
107. Faria D.L.A., Santos P.S. Raman and infrared spectra of some aromatic amine–sulphur dioxide molecular complexes // J. Raman Spectrosc. – 1988. – Vol. 19, N 7. – P. 471–478. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250190708>
108. Gao F., Zhang J., Niu Y., Wei X. Desorption Property and Spectral Investigation of Dilute Sulfur Dioxide in Ethylene Glycol + N,N-Dimethylformamide System // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol. 53, N 19. – P. 7871-7876. <http://dx.doi.org/10.1021/ie500427m>
109. Batsanov S.S. Van der Waals Radii of Elements // Inorg. Mater. – 2001. – Vol. 37, N 9. – P. 871–885. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011625728803>
110. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent radii revisited // Dalton Trans. – 2008. – Vol. 21. – P. 2832–2838. http://dx.doi.org/10.1039/b801115j-Cordero_2008
111. Leopold K.R., Canagaratna M., Phillips J.A. Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere // Acc. Chem. Res. – 1997. – Vol. 30, N 2. – P. 57-64. <http://dx.doi.org/10.1021/ar950115l>
112. Fiocco D.L., Toro A., Leopold K.R. Structure, Bonding, and Dipole Moment of (CH₃)₃N·SO₂. A Microwave Study // Inorg. Chem. – 2000. – Vol. 39, N 1. – P. 37–43. <http://dx.doi.org/10.1021/ic990925j>
113. Mo Y., Gao J. Polarization and Charge-Transfer Effects in Lewis Acid–Base Complexes // J. Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105, N 26. – P. 6530–6536. <http://dx.doi.org/10.1021/jp010348w>
114. Post B., Schwartz R.S., Fankuchen I. The crystal structure of sulfur dioxide // Acta Cryst. – 1952. – Vol. 5, N 3. – P. 372-374. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X5200109X>
115. Morino Y., Tanimoto M., Saito S. Critical Survey of the Molecular Structure Determination by the Use of Spectroscopic Data for SO₂ // Acta. Chem. Scand. – 1988. – Vol. 19, N 46. – P. 346-351. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.42a-0346>
116. Hunter E.P.L., Lias S.G. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – Vol. 27, N 3. – P. 413-656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>

117. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. Прочность и длина донорно-акцепторных связей в молекулярных комплексах // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. – № 10. – С. 1869–1878.
118. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. – 400 с.
119. Лихтенштейн Г.И. Компенсационный эффект // Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. – С. 868.
120. Starikov E.B., Norden B. Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 538. – P. 118–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
121. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 К // Журн. физ. химии. – 2017. – Т. 91, № 1.
122. Gardner C.L., Day R.W. Vapour pressure and thermodynamic data for the binary liquid mixture of pyridine and sulphur dioxide // Can. J. Chem. – 1984. – Vol. 62, N 5. – P. 986–989. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-162>
123. Lorimer J.W., Smith B.C., Smith G.H. Total vapour pressures, thermodynamic excess functions and complex formation in binary liquid mixtures of some organic solvents and sulphur dioxide // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1975. – Vol. 71. – P. 2232–2250. <http://dx.doi.org/10.1039/F19757102232>
124. Zipp A.P. Formation thermodynamics of aniline- SO_2 adducts // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – Vol. 36, N 6. – P. 1399–1402. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80086-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(74)80086-2)
125. Benoit R.L., Milanova E. Vapour pressure and calorimetric data for the solution of sulfur dioxide in aprotic solvents // Can. J. Chem. – 1979. – Vol. 57, N 11. – P. 1319–1323. <http://dx.doi.org/10.1139/v79-215>
126. Woods A.S., Ferré S. Amazing Stability of the Arginine–Phosphate Electrostatic Interaction // J. Proteome Res. – 2005. – Vol. 4, N 4. – P. 1397–1402. <http://dx.doi.org/10.1021/pr050077s>
127. Grundnes J., Christian S.D. Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. I. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in Gas and in Heptane // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90, N 9. – P. 2239–2245. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01011a006>
128. Grundnes J., Christian S.D., Cheam V., Farnham S.B. Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. IV. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in the Vapor Phase // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93, N 1. – P. 20–23. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00730a003>
129. Grundnes J., Christian S.D. Solvent Effects on Strong Charge Transfer Complexes. III. Trimethylamine and Sulphur Dioxide in Polar Solvents. // Acta Chem. Scand. – 1969. – Vol. 23, N 10. – P. 3583–3585. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.23-3583>
130. Kuczkowski R.L., Taleb-bendiab A. Tunneling motions in sulfur dioxide complexes // Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules. – 1993. – Vol. 410. – P. 257–276. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2074-6_13
131. Бишоп Р., Крэйг Д.К., Дэнс Я.Д., Скуддер М.Л., Унг А.Т. Взаимопроникающие решетки включения: сравнение – гидрохинона и эллипсоидальных клатратных структур. // Журн. структ. химии. – 1999. – Т. 40, № 5. – С. 822–831.
132. Huss A. J., Eckert C.A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81, N 24. – P. 2268–2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
133. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants. Vol. 6: Second Supplement. New York: Plenum Press, 1989. – 660 p.
134. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и хим. технол. – 2012. – № 1. – С. 133–136.
135. Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N-алкилированных производных моноэтаноламина // Вопросы химии и хим. технол. – 2013. – № 1. – С. 136–138.
136. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. Синтез и строение моногидрата сульфита N-(гидроксиэтил)этилендиаммония // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 716–719. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X14060099>
137. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Шишкин О.В., Короева Л.В. Синтез и строение моногидрата сульфита аминогуанидиния // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 7. – С. 950–954. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X13070143>
138. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н. Синтез, кристаллическая структура, колебательные спектры и термодинамические превращения сульфата трис(оксиметил)аминометана // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 60–65. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X14010061>
139. Хома Р.Е., Эннан А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Гельмбольдт В.О. Продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами гексаметилендиамина и трет-бутиламина. Кристаллическая струк-

- тура дигидрата сульфата гексаметилендіаммонія // Журн. неорган. хімії. – 2012. – Т. 57, № 12. – С. 1658-1661.
140. Хома Р.Є., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Еннан А.А. Синтез і строєння сульфата метиламмонія // Журн. неорган. хімії. – 2015. – Т. 60, № 10. – С. 1315-1319. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X15100104>
141. Хома Р.Є., Еннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкін О.В., Баумер В.Н., Мазєна А.В., Брусиловський Ю.Є. Синтез і деякі фізико-хімічні властивості сульфатів бензиламмонія // Журн. загальної хімії. – 2014. – Т. 84, № 4. – С. 557-561.
142. Belin C., Roziere J., Potier J. The Structure of 2,2'-Bipyridinium Bis(fluorosulfate) // Acta Cryst. 1981. – Vol. B37. – P. 1306-1309. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740881005761>
143. Bowen R.J., Fernandes M.A., Gitari P.W., Layh M. 2,2'-Bipyridinium(1+) bromide monohydrate // Acta Crystallogr. C. – 2004. – Vol. C60(Pt 2). – P. o113-114. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270103028282>
144. Ma G., Ilyukhin A., Glaser J. 2,2'-Bipyridinium bis(perchlorate) // Acta Crystallogr. C. – 2000. – Vol. C56. – P. 1473-1475. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270100012452>

Стаття надійшла до редакції 24.08.2016

Р. Є. Хома^{1,2}, А. А.-А. Еннан²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

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

МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З N,O-ВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ ОСНОВАМИ (ОГЛЯД)

Систематизовано та узагальнено літературні дані щодо синтезу, стехіометрії, будови та відносної стійкості молекулярних комплексів оксиду сірки (IV) з N,O-вмісними органічними основами. Особливу увагу приділено механізмам утворення комплексів з переносом заряду, в яких реалізується S←N і S←O зв'язування, а також ван-дер-ваальсових комплексів. Відзначено кореляції між електронними, спектральними параметрами, будовою, відносною стійкістю і іншими характеристиками утворених сполук.

Ключові слова: оксид сірки (IV), N,O-вмісні органічні основи, комплекси з переносом заряду, ван-дер-ваальсові комплекси.

R. E. Khoma^{1,2}, A. A.-A. Ennan²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

MOLECULAR COMPLEXES OF SULPHUR DIOXIDE WITH N,O-CONTAINING ORGANIC BASES (REVIEW)

The literature data on the synthesis, stoichiometry, structure and relative stability of molecular complexes of sulphur dioxide with N,O-containing organic bases have been systematized and generalized. It was shown that the yield of the reaction product of sulfur dioxide with organic bases (such as amines) are strongly influenced by the conditions of synthesis: the nature of the solvent (basicity, polarity), the temperature and SO₂:L ratio in the reaction medium. The stoichiometry of SO₂:nL molecular complexes depends on ligand denticity, as well as its ability to H-bonding. The reaction of the sulfur oxide (IV) with organic bases can give S←N

and S←O complexes. With the increase of the value of base proton affinity the decrease Δr_{SN} values has been marked. Characteristic parameter $\Delta r_{SN} = r_{SN} - a_1(r_s + r_N)$ (where r_{SN} is the S←N donor-acceptor bond length) has been determined by microwave spectroscopy and X-ray analysis, r_s and r_N were the tabulated values of the homopolar covalent radii of sulphur and nitrogen heteroatoms.

The dependence of formation enthalpy of molecular complexes of basic amines and spectral characteristics has been noted; enthalpy-entropy compensation for S←N and S←O complexes has been stated. Despite the limited experimental data on the thermodynamics of complex formation and the lengths of donor-acceptor bonds for the same compounds it has been found bond S←N strength in SO_2 molecular complexes to depend on the intrinsic value of Δr_{SN} . The contribution of van der Waals forces and charge transfer forces to the formation of molecular complexes of sulphur dioxide has been stated.

Keywords: sulphur dioxide, N,O-containing organic bases, charge transfer complexes, van der Waals complexes.

REFERENCES

1. Wang X.-B., Du J.-B., Cui H. *Sulfur dioxide, a double-faced molecule in mammals*. Life Sci., 2014, vol. 98, no 2, pp. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2013.12.027>
2. Shallcross D.E. *Dirty air*. Educ. Chem., 2006, vol. 43, no5, pp. 131-135.
3. Gelmboldt V.O., Khoma R.E., Ennan A.A. *Organic bases in the processes of catching and utilization of sulfur oxide (IV) (review)*. Jenergetologii i resursosberezhenie, 2008, no 4, pp. 51-58. (in Russian)
4. Huang K., Lu J.-F., Wu Y.-T., Hu X.-B., Zhang Z.-B. *Absorption of SO_2 in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids*. Chem. Eng. J., 2013, vol. 215-216, pp. 36-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.091>
5. Hong S.Y., Kim H., Kim Y.J., Jeong J., Cheong M., Lee H., Kim H.S., Lee J.S. *Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible SO_2 absorbents*. J. Hazard. Mater., 2014, vol. 264, pp. 136-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.026>
6. Ennan A.A., Kats B.M. *Silicon Tetrafluoride Adducts*. Russ. Chem. Rev., 1974, vol. 43, no 7, pp. 539-550. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1974v043n07ABEH001830>
7. Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Gavrilova L.A. *Stereohimija i reakcionnaja sposobnost' ftorokompleksov kremnija*. Moscow, VINITI, 1989, 100 p. (in Russian)
8. Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *Tetraftorid kremnija v reakcijah s organicheskimi osnovanijami*. Odessa, Ecology, 2005, 160 p. (in Russian)
9. Gelmboldt V.O. *«Onium» fluorosilicates: structures, properties, practical applications*. Odessa, Astroprint, 2012, 160 p. (in Russian)
10. Young N.A. *Main Group Coordination Chemistry at Low Temperatures: A Review of Matrix Isolated Group 12 to Group 18 Complexes*. Coord. Chem. Rev., 2013, vol. 257, no 5-6, pp. 956-1010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.013>
11. Mews R., Lork E., Watson P.G., Gortler B. *Coordination chemistry in and of sulfur dioxide*. Coord. Chem. Rev., 2000, vol. 197, pp. 277-320. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00191-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00191-5)
12. Emmett E.J., Willis M.C. *The development and application of sulfur dioxide surrogates in synthetic organic chemistry*. Asian J. Org. Chem., 2015, vol. 4, no 7, pp. 602-611. <http://dx.doi.org/10.1002/ajoc.201500103>
13. Nikitin V.I. *On interaction of nitrogen-containing organic bases with sulfur dioxide*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 4, pp. 200-211. (in Russian)
14. Khoma R.E., Nikitin V.I., Sokhranenko G.P., Gavrilenko M.I. *SO_2 acid-base interaction with aqueous solutions of nitrogen-containing compounds (review)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 8, pp. 176-193. (in Ukrainian)
15. Bae S.C., Son H.S., Kim G.H., Ku J.K. *Vibronic Relaxation among the Clements Bands of SO_2 from the E-Band Excitation*. J. Phys. Chem. A., 1999, vol. 1-3, pp. 7432-7436. <http://dx.doi.org/10.1021/jp990390f>
16. Guantes R., Farantos S.C. *High order finite difference methods algorithms for solving Scrodinger equation in molecular dynamics. II Periodic variables*. J. Chem. Phys., 2000, vol. 113, no 23, pp. 10429-10437. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1324004>
17. Prosmi R., Farantos S.C., Guo H. *Assigning the transition from normal to local vibrotional mode in SO_2 by periodic orbits*. Chem. Phys. Lett., 2000, no 311, pp. 241-247. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00850-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00850-7)

18. Cooper G., Zarate E.B., Jones R.K., Brion C.E. *Absolute oscillator strengths for photoabsorption, photoionization and ionic photofragmentation of sulphur dioxide. I. The valence shell*. Chem. Phys., 1991, vol. 150, no 2, pp. 237-250. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)80132-2](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(91)80132-2)
19. Singh P.J., Shastri A., D'Souza R., Bhaskara Rao S.V.N., Jagatap B.N. *VUV photoabsorption spectroscopy of sulphur dioxide in the 1400-1600 Å region: Vibronic analysis of the $\tilde{E}-\tilde{X}$ system*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 2012, vol. 113, no 4, pp. 267-278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.11.007>
20. Gillespie R.J., Hargittai I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Boston, Allyn&Bacon, 2012, 260 p.
21. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. *Semiempirical Researches of Interaction of Sulfur Dioxide with Urea in Water by Monte-Carlo Method*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no 2, pp. 28-45. (in Ukrainian)
22. Li S., Kurtz H., Korambath P., Li Y.-S. *Infrared spectra, photochemistry, and ab initio calculations of matrix isolated methanethiol/sulfur dioxide complex*. J. Mol. Struct., 2000, vol. 550-551, pp. 235-244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00520-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00520-2)
23. Risberg E.D., Eriksson L., Mink J., Pettersson L.G.M., Skripkin M.Yu., Sandström M. *Sulfur X-ray Absorption and Vibrational Spectroscopic Study of Sulfur Dioxide, Sulfite, and Sulfonate Solutions and of the Substituted Sulfonate Ions $X_3CSO_3^-$ ($X = H, Cl, F$)*. Inorg. Chem., 2007, vol. 46, no 20, pp. 8332-8348. <http://dx.doi.org/10.1021/ic062440i>
24. Magnusson E. *Hypercoordinate molecules of second-row elements: d functions or d orbitals?* J. Am. Chem. Soc., 1990, vol. 112, no 22, pp. 7940-7951. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00178a014>
25. Schenk W.A. *Sulfur Oxides as Ligands in Coordination Compounds*. Angew. Chem. Int. Edn. Engl. 1987, vol. 26, pp. 98-109. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198724352>
26. Pearson R.G. *Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept*. Coord. Chem. Rev., 1990, vol. 100, pp. 403-425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
27. Larson J.W., McMahon T.B. *Fluoride and chloride affinities of main group oxides, fluorides, oxofluorides, and alkyls. Quantitative scales of Lewis acidities from ion cyclotron resonance halide-exchange equilibria*. J. Am. Chem. Soc., 1985, vol. 107, no 4, pp. 766-773. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198527075>
28. Brinkmann N.R., Tschumper G.S., Schaefer III H.F. *Electron affinities of the oxides of aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, and chlorine*. J. Chem. Phys., 1999, vol. 110, no 13, pp. 6240-6245. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478528>
29. Laurence C., Gal J.-F. *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*. John Wiley & Sons Ltd, 2010, 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
30. Vogel G.C., Drago R.S. *The ECW Model*. J. Chem. Educ., 1996, vol. 73, no 8, pp. 701-707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
31. Adams W.A., Kruus P., Patraby T.J. *The system sulfur dioxide – N-methyl-2-pyrrolidinone*. Can. J. Chem./Rev. Can. Chim., 1983, vol. 61, no 1, pp. 37-44. <http://dx.doi.org/10.1139/v83-007>
32. Hartel G.H. *Low-Volatility Polar Organic Solvents for Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Carbonyl Sulfide*. J. Chem. Eng. Data., 1985, vol. 30, no 1, pp. 57-61. <http://dx.doi.org/10.1021/jc00039a019>
33. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B., Gans P. *Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 7. A Raman spectroscopic study of adduct formation between sulphur dioxide and dimethyl sulphoxide*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1986, no 12, pp. 2597-2602. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002597>
34. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B. *Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 8. Phase studies of sulphur dioxide–dimethyl sulphoxide and sulphur dioxide–dimethylformamide mixtures*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1986, no 12, pp. 2603-2605. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002603>
35. Faria D.L.A., Santos P.S. *^{13}C NMR Spectra of some Sulphur Dioxide-Aromatic Amine Complexes*. Magn. Reson. Chem., 1987, vol. 25, no 7, pp. 592-593. <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.1260250708>
36. Demyanovich R.J., Lynn S. *Vapor-Liquid Equilibria of Sulfur Dioxide in Polar Organic Solvents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1987, vol. 26, no 3, pp. 548-555. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00063a022>
37. Sciamanna S.F., Lynn S. *Solubility of Hydrogen Sulfide, Sulfur dioxide, Carbon Dioxide, and n-Butane in Poly(glycol ethers)*. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, vol. 27, pp. 492-499.
38. Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C. *Selective Sulfur Dioxide Removal using Organic solvents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, vol. 36, no 11, pp. 4628-4637. <http://dx.doi.org/10.1021/ie970111f>
39. Kermadec R., Lapoicque F., Roizard D., Roizard C. *Characterization of the SO_2 -N-Formylmorpholine Complex: Application to a Regenerative Process for Waste Gas Scrubbing*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, vol. 41, no 2, pp. 153-163. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010173c>
40. Nagel D., Kermadec R., Lintz H.G., Roizard C., Lapoicque F. *Absorption of sulfur dioxide in N-formylmorpholine: investigations of the kinetics of the liquid phase reaction*. Chem. Eng. Sci., 2002, vol. 57, no 22-23, pp. 4883-4893. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509\(02\)00283-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00283-x)

41. Heldebrant D.J., Yonker C.R., Jessop P.G., Phan L. *Reversible Uptake of COS, CS₂, and SO₂: Ionic Liquids with O-Alkylxanthate, O-Alkylthiocarbonyl, and O-Alkylsulfite Anions*. Chem. Eur. J., 2009, vol. 15, no 31, pp. 7619–7627. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200802602>.
42. Heldebrant D.J., Koeck P.K., Yonker C.R. *A reversible zwitterionic SO₂-binding organic liquid*. Energy Environ. Sci., 2010, vol. 3, no 1, pp. 111–113. <http://dx.doi.org/10.1039/B916550A>
43. Ando R.A., Matazo D.R.C., Santos P.S. *Detailed analysis of the charge transfer complex N,N-dimethylaniline–SO₂ by Raman spectroscopy and density functional theory calculations*. J. Raman Spectrosc., 2010, vol. 41, no 7, pp. 771–775. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2514>
44. Nagai T., Katayama K., Tokura N. *Electron transfer from amines to liquid sulfur dioxide*. Chem. Lett., 1973, vol. 2, no 8, pp. 919–922. <http://doi.org/10.1246/cl.1973.919>
45. Wu K.T., Yencha A.J. *Rate processes and nuclear magnetic resonance spectra of amine•SO₂ complexes + H₂O in liquid SO₂*. Can. J. Chem., 1981, vol. 59, no 1, pp. 8–13. <http://dx.doi.org/10.1139/v81-002>
46. Ramadan A.M. *Синтез і фізико-хімічні дослідження продуктів взаємодії оксиду сери (IV) з ароматическими і гетероцикліческими азотсодержащими основаними*. Diss. Candidate of Chemical Sciences, Odessa, 1994, 121 p.
47. Kurando S.V. *Koordinacionnye soedinenija oksidov sery (IV) i (VI) s azotsoderzhashhimi organicheskimi osnovanijami*. Diss. Candidate of Chemical Sciences, Odessa, 1995, 130 p.
48. Kurando S.V., Nikitin V.I. *The adducts of sulfur dioxide with alkylamines*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 7, pp. 94–99.
49. Ennan A.A., Nikitin V.I., Gudimovich T.F., Berezina L.P., Tikhonenko L.M. *Kompleksoobrazovanie oksida sery (IV) s p, o-toluidinom*. Zhurn. neorgan. himii., 1989, vol. 34, no 3, pp. 783–786. (in Russian)
50. Mokhamed R.A., Nikitin V.I., Karpinchik V.A. *Issledovanie vzaimodejstija oksida sery (IV) s piridinom i izomernymi pikolinami*. Zhurn. neorgan. himii., 1993, vol. 38, no 4, pp. 621–624. (in Russian)
51. Nikitin V.I., Sokhranenko G.P., Karpinchik V.A., Mokhamed R.A. *Kompleksoobrazovanie ok-sida sery (IV) c 4,4'-dipiridilom*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 1994, vol. 37, no 1, pp. 30–34. (in Russian)
52. Berezina L.P., Nikitin V.I., Sokhranenko G.P., Samojlenko G.V. *Vpliv etilenglikolju i sorbitu na fiziko-himichni vlastivosti etanolaminiv*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2000, vol. 5, no 2, pp. 3–8. (in Russian)
53. Nikitin V.I., Khoma R.E., Gavrilenko M.I. *Potentiometric studies on sulfur dioxide sorption by aqueous carbamide solution*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 2000, vol. 43, no 2, pp. 14–16. (in Russian)
54. Khoma R.E., Nikitin V.I., Gavrilenko M.I. *pH-metric investigation of sulfur dioxide sorption by 0.1 M urea solution*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 2001, vol. 44, no 6, pp. 42–44. (in Russian)
55. Kurando S.V., Nikitin V.I. *Synthesis and physico-chemical studies on the products of the interaction of sulfur dioxide with benzylamines*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 6, pp. 164–168. (in Ukrainian)
56. Khoma R.E., Nikitin V.I., Gavrilenko M.I. *On reaction of sulfur dioxide with aqueous solutions of carbamide*. Russ. J. Appl. Chem., 2003, vol. 76, no 4, pp. 513–517.
57. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. *A study of complexation in the system constituted by water, carbamide, and sulfur dioxide at 293 K*. Russ. J. Appl. Chem., 2004, vol. 77, no 8, pp. 1249–1254.
58. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. *Interaction of Sulfur Dioxide with Aqueous Solutions of Amides*. Russ. J. Gen. Chem., 2005, vol. 75, no 5, pp. 727–733. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0308-9>.
59. Dehghani H., Fathi F. *Molecular complexation of meso-tetraphenylporphyrins with SO₂*. Dyes Pigments., 2008, vol. 77, no 2, pp. 323–326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.05.017>
60. Basu R.K., Dutta B.K. *Kinetics of absorption of sulfur dioxide in dimethylaniline solution*. Can. J. Chem. Eng., 1987, vol. 65, no 1, pp. 27–35. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450650106>
61. Wong M.W., Wiberg K.B. *Structures, Bonding, and Absorption Spectra of Amine – Sulfur Dioxide Charge-Transfer Complexes*. J. Am. Chem. Soc., 1992, vol. 114, pp. 7527–7535. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00045a028>
62. Eigner A.A., Wrass J.P., Smith E.L., Knutson C.C., Phillips J.A. *Structural properties of CH₃CN–SO₂ in the gas phase and condensed-phase media via density functional theory and infrared spectroscopy*. J. Mol. Struct., 2009, vol. 919, no 1–3, pp. 312–320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.09.024>
63. Ito F., Hirabayashi S. *Infrared spectroscopy of SO₂ clusters in rare gas matrices revisited: Assignment of species in Ar matrix*. Chem. Phys., 2009, vol. 358, no 3, pp. 209–218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.02.007>
64. Phillips J.A., Britton D., Leopold K.R. *Gas-solid structure differences in the donor-acceptor complex (CH₃)₂FN–SO₂*. J. Chem. Crystallogr., 1996, vol. 26, no 8, pp. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01668411>
65. LaBarge M.S., Matos J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. *Microwave Spectrum and Structure of the Trimethylamine – Sulfur Dioxide Charge –Transfer Complex*. J. Am. Chem. Soc., 1987, vol. 109, pp. 7222–7223. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00257a070>
66. Labarge M.S., Oh J.-J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. *The benzene–SO₂ and pyridine–SO₂ complexes*. Chem. Phys. Lett., 1989, vol. 159, no 5–6, pp. 559–562. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87532-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(89)87532-3)

67. Oh J.J., HilligII K.W., Kuczkowski R.L. *Microwave spectrum and structure of the pyridine-sulfur dioxide complex*. J. Am. Chem. Soc., 1991, vol. 113, no 20, pp. 7480–7484. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00020a004>
68. Oh J.J., HilligII K.W., Kuczkowski R.L. *Structure of the Dimethylamine-Sulfur Dioxide Complex*. J. Phys. Chem., 1991, vol. 95, no 19, pp. 7211–7216. <http://dx.doi.org/10.1021/j100172a022>
69. *Structure and Dynamics of Solutions*. Ed. H. Ohtaki, H. Yamatera. Stud. Phys. Theor. Chem., 1992, vol. 79, pp. 16. <http://dx.doi.org/10.1016/c2009-0-10162-9>
70. *Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds*. Biophysical and Chemical Aspects of Porphyrins, Pigments, Drugs, Biodegradable Polymers and Nanofibers. Ed. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. Leiden-Boston, Netherland, Brill, 2008, pp. 194.
71. Nikitin V.I., Karpinchik V.A., Mokhamed R.A., Gelmboldt V.O. *Synthesis, IR spectra, and thermochemical properties of sulfur(IV) oxide adducts with arylamines*. Zhurn. Neorgan. Khim., 1996, vol. 41, no 2, pp. 283–286. (in Russian)
72. Sohranenکو G.P., Nikitin V.I., Karpinchik V.A., Mohamed Ramadan *Issledovanie processov vzaimodeystviya oksida sery (IV) s aromaticheskimi aminami*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 1994, vol. 37, no 2, pp. 20–24. (in Russian)
73. Pradeep T., Sreekanth C.S., Hegde M.S., Rao C.N.R. *Experimental electronic structures of sulfur dioxide complexes: an electron spectroscopic study*. J. Am. Chem. Soc., 1989, vol. 111, no 14, pp. 5058–5063. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00196a006>
74. Kanamueller J.M. *Sulfur dioxide adducts of some disubstituted hydrazines*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, vol. 33, no 12, pp. 4051–4055. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80503-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(71)80503-1)
75. Keller J.W. *Sulfur Dioxide–Pyridine Dimer: FTIR and Theoretical Evidence for a Low-Symmetry Structure*. J. Phys. Chem. A., 2015, vol. 119, no 41, pp. 10390–10398. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06122>
76. Maier N., Schiewe J., Matschiner H., Maschmeier C.-P., Boese R. *Zur Struktur Von Sek. Amin-SO₂-komplexen*. Phosphorus Sulfur., 1994, vol. 91, no 1–4, pp. 179–188. <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021944>
77. Shannon M.S., Irvin A.C., Liu H., Moon J.D., Hindman M.S., Turner C.H., Bara J.E. *Chemical and Physical Absorption of SO₂ by N-Functionalized Imidazoles: Experimental Results and Molecular-level Insight*. Ind. Eng. Chem. Res., 2015, vol. 54, no 1, pp. 462–471. <http://dx.doi.org/10.1021/ie503752h>
78. Sohranenکو G.P., Nikitin V. I., Karpinchik V.A., Berezina L.P. *O vzaimodeystvii v treh-komponentnykh sistemah SO₂ – p-anizidin – C₂H₅OH i SO₂–5,6-benzohinolin–C₂H₅OH pri 20° C*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 1999, vol. 42, no 6, pp. 33–36. (in Russian)
79. Steudel R., Steudel Y. *Charge-Transfer Complexes between the Sulfur Molecules SO₂, S₂O, S₈, SONH, and SOCl₂ and the Amine Donors NH₃ and NMe₃ – A Theoretical Study*. Eur. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 2007, no 27, pp. 4385–4392. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700399>
80. Sohranenکو G.P., Berezina L.P., Karpinchik V.A., Nikitin V.I. *Kompleksoobrazovanie oksida sery (IV) s geksametilendiaminom*. Zhurn. Neorgan. Khim., 1992, vol. 37, no 10, pp. 2265–2268. (in Russian)
81. Martial L., Bischoff L. *Stoichiometric Release of SO₂ from Adducts: Application to the Direct Synthesis of Protected Dienes Source*. Synlett., 2015, vol. 26, no 9, pp. 1225–1229. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0034-1380508>
82. Childs J.D., Helm D.V., Christian S.D. *Amine-sulfur dioxide complexes. Structure of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine-bis(sulfur dioxide)*. Inorg. Chem., 1975, vol. 14, no 6, pp. 1386–1390. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50148a036>
83. Woolven H., González-Rodríguez C., Marco I., Thompson A.L., Willis M.C. *DABCO-Bis(sulfur dioxide), DABSO, as a Convenient Source of Sulfur Dioxide for Organic Synthesis: Utility in Sulfonamide and Sulfamide Preparation*. Org. Lett., 2011, vol. 13, no 18, pp. 4876–4878. <http://dx.doi.org/10.1021/ol201957n>
84. Huang K., Xia S., Zhang X.-M., Chen Y.-L., Wu Y.-T., Hu X.-B. *Comparative Study of the Solubilities of SO₂ in Five Low Volatile Organic Solvents (Sulfolane, Ethylene Glycol, Propylene Carbonate, N-Methylimidazole, and N-Methylpyrrolidone)*. J. Chem. Eng. Data., 2014, vol. 59, no 4, pp. 1202–1212. <http://dx.doi.org/10.1021/je4007713>
85. Sokhranenکو G.P., Gavrilenko M.I. *Generalization of the Results of Studies in Ternary Systems SO₂ – Am – Solvent*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2006, vol. 11, no 1, pp. 26–34. (in Russian)
86. Khoma R.E. *Acid-base interaction of sulfur dioxide with amides aqueous solutions*: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Odessa, 2005, 21 p.
87. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Tsapko M.D. *Interaction Products in the System Sulfur Dioxide – 2,2'-Bipyridine – Water: Van der Waals Clathrates*. Russ. J. Gener. Chem., 2016, vol. 86, no 8, pp. 2237–2241. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363216090097>
88. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *The interaction of sulphur dioxide with 2-imidazolidinone and biuret in aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2009, vol. 14, no 11, pp. 62–70. (in Russian)

89. Khoma R.E. *The composition and the relative stability of complexation products in «sulphur dioxide – amide – water» systems*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 2, pp. 49-57. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31998](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31998) (in Russian)
90. Santos P.S., Lieder R. On the interaction of hexamethylenetetramine and sulfur dioxide // J. Mol. Struct. – 1986. – Vol. 144, No 1–2. – P. 39-45. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)80165-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(86)80165-X)
91. Khoma R.E., Shestaka A.A., Koroeva L.V., Ennan Gelmboldt V.O. *Process for the preparation of aminomethanesulfonic acid*. Patent UA, no 59830, 2011. (in Ukrainian)
92. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gelmboldt 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*. Rus. J. Gen. Chem. – 2011. – Vol. 81, No 3. – P. 620-621. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
93. Berezina L.P., Nikitin V.I., Sohranenko G.P. *Vyznachenja skladu i stijkosti kompleksiv oksydu sirkky (IV) z etanolaminamy v nevodnyh i vodnyh seredovyshhah*. Visn. Odes. nac. univ., Prirodnichi nauki, 1998, no 2, pp. 16–18. (in Ukrainian)
94. Kogtev S.E., Blokhin P.V., Ksandrov N.V., Borisenko A.S. *Recovery of sulfur dioxide from discharged gases using amine-containing sorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 1999, vol. 72, no 10, pp. 1777-1779.
95. Blokhin P.V., Kogtev S.E., Petrov A.V., Oblivina T.A. *Treatment of exhaust gases with methyldiethanolamine solution to remove sulfur dioxide*. Russ. J. Appl. Chem., 2000, vol. 73, no 8, pp. 1417-1419.
96. Yang D., Hou M., Ning H., Zhang J., Ma J., Han B. *Efficient SO_2 capture by amine functionalized PEG*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, vol. 15, no 41, pp. 18123-18127. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP52911H>
97. Tailor R., Sayari A. *Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO_2 in the presence of CO_2* . Chem. Eng. J., 2016, vol. 289, pp. 142-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>
98. Ford T.A. *Ab initio molecular orbital calculations of the structures and vibrational spectra of some molecular complexes containing sulphur dioxide*. J. Mol. Struct., 2009, vol. 924–926, pp. 466–472. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.10.007>
99. Mingos D.M.P. *A theoretical analysis of ambivalent and ambiphilic Lewis acid/bases with symmetry signatures*. Coord. Chem. Rev., 2014, vol. 293, pp. 2-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.11.009>
100. Shim J.-G., Jhon Y.-H., Kim J.-H., Jang K.-R., Kim J.-H. *Computational Studies on the Sulfur Dioxide Absorption by Organic Lewis Bases*. Bull. Korean Chem. Soc., 2007, vol. 28, no 9, pp. 1609-1612. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.9.1609>
101. Helm D., Childs J.D., Christian S.D. *The geometry of the charge transfer complex $(CH_3)_3N \cdot SO_2$ in the solid state*. J. Chem. Soc. D., 1969, no 15, pp. 887-888. <http://dx.doi.org/10.1039/C29690000887>
102. Oh J.J., LaBarge M.S., Matos J., Kampf J.W., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. *Structure of the trimethylamine-sulfur dioxide complex*. J. Am. Chem. Soc., 1991, vol. 113, no 13, pp. 4732–4738. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00013a003>
103. Singh U.C., Kollman P.A. *Ab initio calculations on the structure and nature of the hydrogen bonded complex $H_2S \cdots HF$* . J. Chem. Phys., 1984, vol. 80, pp. 353-355. <http://dx.doi.org/10.1063/1.446454>
104. Taleb-Bendiab A., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. *Microwave spectrum of benzene- SO_2 : Barrier to internal rotation, structure, and dipole moment*. J. Chem. Phys., 1992, vol. 97, no 5, pp. 2996-3006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463041>
105. Toužín J., Neplechová K., Žák Z., Černík M. *Syntheses and structures of donor–acceptor complexes of selenium dioxide with pyridine and trimethylamine*. Collect. Czech. Chem. Commun., 2002, vol. 67, pp. 577-586.
106. Smith M.B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. Wiley, New York, 2013, 2080 p.
107. Faria D.L.A., Santos P.S. *Raman and infrared spectra of some aromatic amine–sulphur dioxide molecular complexes*. J. Raman Spectrosc., 1988, vol. 19, no 7, pp. 471–478. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250190708>
108. Gao F., Zhang J., Niu Y., Wei X. *Desorption Property and Spectral Investigation of Dilute Sulfur Dioxide in Ethylene Glycol + N,N-Dimethylformamide System*. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, vol. 53, no 19, pp. 7871-7876. <http://dx.doi.org/10.1021/ie500427m>
109. Batsanov S.S. *Van der Waals Radii of Elements*. Inorg. Mater., 2001, vol. 37, no 9, pp. 871–885. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011625728803>
110. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. *Covalent radii revisited*. Dalton Trans., 2008, vol. 21, pp. 2832–2838. http://dx.doi.org/10.1039/b801115jCordero_2008
111. Leopold K.R., Canagaratna M., Phillips J.A. *Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere*. Acc. Chem. Res., 1997, vol. 30, no 2, pp. 57-64. <http://dx.doi.org/10.1021/ar950115l>

112. Fiacco D.L., Toro A., Leopold K.R. *Structure, Bonding, and Dipole Moment of $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{SO}_2$. A Microwave Study*. Inorg. Chem., 2000, vol. 39, no 1, pp. 37–43. <http://dx.doi.org/10.1021/ic990925j>
113. Mo Y., Gao J. *Polarization and Charge-Transfer Effects in Lewis Acid–Base Complexes*. J. Phys. Chem. A., 2001, vol. 105, no 26, pp. 6530–6536. <http://dx.doi.org/10.1021/jp010348w>
114. Post B., Schwartz R.S., Fankuchen I. *The crystal structure of sulfur dioxide*. Acta Cryst., 1952, vol. 5, no 3, pp. 372–374. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X5200109X>
115. Morino Y., Tanimoto M., Saito S. *Critical Survey of the Molecular Structure Determination by the Use of Spectroscopic Data for SO_2* . Acta. Chem. Scand., 1988, vol. 19, no 46, pp. 346–351. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.42a-0346>
116. Hunter E.P.L., Lias S.G. *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Aupdate*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1998, vol. 27, no 3, pp. 413–656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>
117. Romm I.P., Noskov Yu.G., Malkova A.A. *The strength and length of donor-acceptor bonds in molecular complexes*. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., vol. 56, no 10, pp. 1935–1944. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-007-0300-0>
118. Guryanova E.N., Goldstein I.P., Romm I.P. *Donor-Acceptor Bond*. Wiley, New York, 1975, 366 pp.
119. Lihtenshtejn G.I. *Kompensatsionnyj jeffekt*. Himicheskaja jenciklopedija. Pod red. Zefirova N.S. T. 2. Moscow, Sovetskaja jenciklopedija, 1990, pp. 868. (in Russian)
120. Starikov E.B., Norden B. *Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data*. Chem. Phys. Lett., 2012, vol. 538, pp. 118–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
121. Khoma R.E. *Thermodynamics of the Dissociation of Aminomethanesulfonic Acid and its N-Substituted Derivatives in Aqueous Solutions at 293–313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76–79. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>
122. Gardner C.L., Day R.W. *Vapour pressure and thermodynamic data for the binary liquid mixture of pyridine and sulphur dioxide*. Can. J. Chem., 1984, vol. 62, no 5, pp. 986–989. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-162>
123. Lorimer J.W., Smith B.C., Smith G.H. *Total vapour pressures, thermodynamic excess functions and complex formation in binary liquid mixtures of some organic solvents and sulphur dioxide*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1., 1975, vol. 71, pp. 2232–2250. <http://dx.doi.org/10.1039/F19757102232>
124. Zipp A.P. *Formation thermodynamics of aniline- SO_2 adducts*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, vol. 36, no 6, pp. 1399–1402. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80086-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(74)80086-2)
125. Benoit R.L., Milanova E. *Vapour pressure and calorimetric data for the solution of sulfur dioxide in aprotic solvents*. Can. J. Chem., 1979, vol. 57, no 11, pp. 1319–1323. <http://dx.doi.org/10.1139/v79-215>
126. Woods A.S., Ferré S. *Amazing Stability of the Arginine–Phosphate Electrostatic Interaction*. J. Proteome Res., 2005, vol. 4, no 4, pp. 1397–1402. <http://dx.doi.org/10.1021/pr050077s>
127. Grundnes J., Christian S.D. *Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. I. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in Gas and in Heptane*. J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, no 9, pp. 2239–2245. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01011a006>
128. Grundnes J., Christian S.D., Cheam V., Farnham S.B. *Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. IV. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in the Vapor Phase*. J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, no 1, pp. 20–23. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00730a003>
129. Grundnes J., Christian S.D. *Solvent Effects on Strong Charge Transfer Complexes. III. Trimethylamine and Sulphur Dioxide in Polar Solvents*. Acta Chem. Scand., 1969, vol. 23, no 10, pp. 3583–3585. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.23-3583>
130. Kuczkowski R.L., Taleb-bendiab A. *Tunneling motions in sulfur dioxide complexes. Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules.*, 1993, Vol. 410, pp. 257–276. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2074-6_13
131. Bishop R., Craig D.C., Dance I.G., Scudder M.L., Ung A.T. *Interpenetrating inclusion lattices: Comparison of the β -hydroquinone and ellipsoidal clathrate structures*. J. Struct. Chem., 1999, vol. 40, no 5, pp. 663–671. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02903443>
132. Huss A. J., Eckert C.A. *Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions*. J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, no 24, pp. 2268–2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
133. Martell A.E., Smith R.M. *Critical stability constants*. Vol. 6: Second Supplement. New York, Plenum Press, 1989, 660 p.
134. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ennan A.A., Mazepa A.V., Brusilovskiy Yu.E. *Spectral characterization of products descriptions of sulphur (IV) oxide ineraction with ethanalamines aqueous solutions*. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii, 2012, no 1, pp. 133–136. (in Russian)

135. Khoma R.E., Ennan A.A., Mazepa A.V., Gelmboldt V.O. *Spectral characterization of products interaction of sulphur dioxide with N-alkylated monoethanolamines derivatives aqueous solutions*. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii, 2013, no 1, pp. 136-138. (in Russian)
136. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A., Rakipov I.M. *Synthesis and structure of N-(hydroxyethyl)ethylenediammonium sulfite monohydrate*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 84, no 5, pp. 541-544. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614060096>
137. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Shishkin O.V., Koroeva L.V. *Synthesis and structure of aminoguanidinium sulfite monohydrate*. Russ. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 7, pp. 843-847. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023613070140>
138. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Ennan A.A. *Synthesis, crystal structure, vibrational spectra, and thermochemical transformations of tris(hydroxymethyl)aminomethane*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 1, pp. 1-6. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614010069>
139. Khoma R.E., Ennan A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Gelmboldt V.O. *Products of interaction between Sulfur(IV) oxide and aqueous solutions of hexamethylenediamine and tert-Butylamine: The crystal structure of hexamethylenediammonium sulfate dihydrate*. Russ. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 12, pp. 1559-1562. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602361212008X>
140. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. *Methylammonium sulfate: Synthesis and structure*. Russ. J. Inorg. Chem., 2015, vol. 60, no 10, pp. 1199-1203. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023615100101>
141. Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Mazepa A.V., Brusilovskii Yu.E. *Preparation and some physicochemical properties of benzylammonium sulfates*. Russ. J. Gen. Chem., 2014, vol. 84, no 4, pp. 637-641. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363214040069>
142. Belin C., Roziere J., Potier J. *The Structure of 2,2'-Bipyridinium Bis(fluorosulfate)*. Acta Cryst. 1981, vol. B37, pp. 1306-1309. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740881005761>
143. Bowen R.J., Fernandes M.A., Gitari P.W., Layh M. *2,2'-Bipyridinium(1+) bromide monohydrate* Acta Crystallogr C., 2004, vol. C60(Pt 2), pp. o113-114. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270103028282>
144. Ma G., Ilyukhin A., Glaser J. *2,2'-Bipyridinium bis(perchlorate)*. Acta Crystallogr. C., 2000, vol. C56, pp. 1473-1475. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270100012452>

УДК 541.49+546.814

Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко¹, А. Г. Песарогло²,
А. Ф. Пожарицкий², Е. Б. Кравченко¹

¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

²Одесский государственный аграрный университет, кафедра садоводства,
виноградарства, биологии и химии, ул. Канатная, 99, Одесса. 65039

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ Li-Ge(IV) КОМПЛЕКСОВ С ЛИМОННОЙ, ВИННОЙ И КСИЛАРОВОЙ КИСЛОТАМИ

Разработаны методики синтеза, впервые выделены и охарактеризованы методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии разнометалльные Li-Ge(IV) комплексы на основе лимонной (H_4Cit), винной (H_4Tart) и ксиларовой (H_5Xylar) кислот. По результатам исследования совокупностью физических и химических методов установлено, что полученные координационные соединения представляют собой комплексы катион-анионного типа: $Li_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ (I), $Li_2[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2] \cdot 4H_2O$ (II), $Li_4[Ge_2(OH)_2(\mu-Xylar)_2] \cdot 4H_2O$ (III). Предложены схемы строения соединений I – III. Установлено антипсихотическое действие комплекса III.

Ключевые слова: германий, литий, гидроксикарбоновые кислоты, координационные соединения, антипсихотическая активность.

На сегодняшний день широкая распространенность заболеваний психоэмоциональной сферы становится все более актуальной проблемой. Ее решением занимаются медики, фармакологи, химики. Их совместными усилиями создаются высокоэффективные нейротропные препараты с наименее выраженными побочными эффектами [1].

Известно, что соединения лития используются в медицине с начала 20-го столетия: бромид и хлорид – в качестве успокаивающего средства, цитрат – для лечения подагры. В конце 40-х годов обнаружена способность карбоната лития предотвращать развитие тяжелых фаз психозов [2, 3]. В последнее время препараты лития нашли широкое применение для лечения эндогенных аффективных состояний. Появились различные литийсодержащие средства, как, например, литий оксидбутират, литий никотинат [4], которые вошли в группу «нормотимических». Их высокая эффективность в качестве антипсихотических средств, стимулирует поиск новых препаратов [5, 6].

Современная методология создания последних включает весьма перспективный подход, основанный на развитии стратегии синтеза новых координационных соединений биометаллов и биологически активных лигандов. Поскольку литий не относится к типичным комплексообразователям, возникла идея синтезировать комплексы на основе цитрато-, тартрато-, ксиларатогерманатных анионов и Li^+ в качестве катиона. Как кандидаты для терапии больных с нарушением психического состояния организма, они особенно интересны, поскольку их составляющие, в частности, выбранные для данного исследования германий и гидроксикарбоновые кислоты характеризуются широким спектром биологической активности: нейротропная, анальгезирующая, антиоксидантная, иммуномодулирующая и др. [7, 8].

Ранее нами было определено, что разнометалльный K-Ge(IV) комплекс с лимонной кислотой $K_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ проявляет высокую противоишемическую активность, его введение с лечебной целью при острой тотальной ишемии головного мозга характеризуется наиболее благоприятным течением симптомов цереброваскулярной недостаточности. Данное соединение было запатентовано [9]. Установлено также, что комплекс на основе ксиларовой кислоты $K_4[Ge_2(\mu-Xylar)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ проявляет противосудорожное действие на модели острого судорожного синдрома, его можно рассматривать как перспективный противоэпилептический препарат [10].

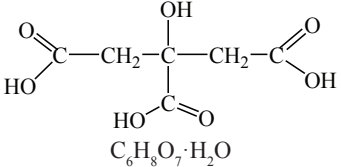
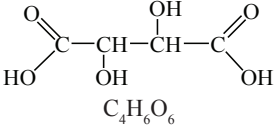
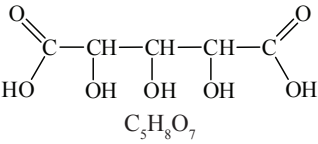
Цель данной работы – разработать методики и получить биметаллические Li-Ge(IV) координационные соединения с биологически активными лимонной, винной и ксиларовой кислотами, определить их состав и строение, изучить физико-химические и антипсихотические свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений использованы следующие реактивы (содержание основного вещества 99% – 99.5%): диоксид германия GeO_2 , ацетат лития $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ и гидроксикарбоновые кислоты (табл. 1).

Таблица 1

Список лигандов

Название соединения	Формула	М, г/моль	$t_{пл}$, °C
лимонная кислота (H_4Cit) – моногидрат	 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210	100
D-винная кислота (H_4Tart)	 $C_4H_6O_6$	150	171-174
ксиларовая кислота (H_5Xylar)	 $C_5H_8O_7$	180	152-154

Синтез $Li_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ (I): навески 1.046 г (0.01 моль) GeO_2 и 4.2 г (0.02 моль) моногидрата лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ вносили в 300 мл горячей воды. Смесь нагревали (80-90°C) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов, полученный прозрачный раствор (pH 1.5-2.5) упаривали на водяной бане до объема 50 мл (~ 4.5 часа), охлаждали (20-25°C) и добавляли при

постоянном перемешивании навески по 0.02 моль $\text{CH}_3\text{COOLi} \times 2\text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь перемешивали без нагревания в течение 10 минут и фильтровали. Осадок **I** выпадал после добавления к раствору двукратного избытка 96%-го этанола (выход 70-75%).

Найдено, %: Ge 14.38; C 29.00; H 2.77.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{16}\text{GeLi}_2$ ($M=500.6$ г/моль)

вычислено, %: Ge 14.50; C 28.77; H 2.80.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3470 $\nu(\text{OH})$; 1580 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1420, 1350 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1072 $\nu(\text{C-O})$, 667, 630, 582 $\nu(\text{Ge-O})$.

Синтез $\text{Li}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**II**): навеску 1.046 г (0.01 моль) GeO_2 и 1.5 г (0.01 моль) D-винной кислоты вносили в 250 мл горячей воды, нагревали до полного растворения реагентов ($\text{pH}=2$), упаривали на водяной бане до объема 50 мл (~ 2,5 часа), охлаждали до ~80 °С и постепенно вносили навеску 0.01 моль ацетата лития. Полученный раствор (pH 4-5) дважды фильтровали. Через сутки из раствора выпадали крупные кристаллы комплекса **II** (выход 70%).

Найдено, %: Ge 23.01; C 17.11; H 2.45.

Для $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_9\text{GeLi}$ ($M=278.6$ г/моль)

вычислено, %: Ge 23.06; C 17.23; H 2.51.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3440 $\nu(\text{OH})$; 1685 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1350 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$; 1070 $\nu(\text{C-O})$; 710, 660, 600 $\nu(\text{Ge-O})$; 860 $\delta(\text{GeOH})$.

Синтез $\text{Li}_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Xylar})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**): навески 1.046 г (0.01 моль) GeO_2 и 1.8 г (0.01 моль) ксиларовой кислоты вносили в 250 мл горячей воды, полученные прозрачные растворы (pH 1,5-2) упаривали на водяной бане до объема 50 мл (~ 4,5 часа), охлаждали до 80 °С и добавляли 0.02 моль $\text{CH}_3\text{COOLi} \times 2\text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь перемешивали без нагревания в течение 5 минут и фильтровали. Осадок комплекса **III** выпадал при добавлении 50 мл ацетонитрила (выход 60%).

Найдено, %: Ge 23.00; C 19.00; H 2.43.

Для $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_{10}\text{GeLi}_2$ ($M=314.6$ г/моль)

вычислено, %: Ge 23.08; C 19.08; H 2.54.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3465 $\nu(\text{OH})$; 1670, 1660 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1395, 1346 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$; 1070 $\nu(\text{C-O})$; 670, 615, 605 $\nu(\text{Ge-O})$; 830 $\delta(\text{GeOH})$.

Элементный анализ соединений выполнен на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе, содержание германия определено pH-метрически пирокатехиновым методом после предварительного разложения образцов кипячением в течение часа в 20%-ном растворе азотной кислоты [11].

ИК спектры поглощения (400-4000 см^{-1}) комплексов в виде таблеток с KBr записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 150 мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании элементного анализа продуктов синтеза разнометалльных комплексов установлено, что образуются соединения различного состава: Li : Ge : цитрат = 2:1:2; Li : Ge : тартрат = 1:1:1; Li : Ge : ксиларат = 2:1:1.

Для полной физико-химической характеристики синтезированных комплексов **I** – **III** и определения молекулярных формул проведено их сравнительное исследование методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

Установлено, что термолит **I** – **III** носит сложный, ступенчатый характер (табл. 2).

Таблица 2

Термические превращения комплексов **I** – **III**

№	Δt (ДТА), °C	$t_{\max}$ (ДТА), °C	Характер процесса	Убыль массы, %	
				найдено	вычислено
I	60-140	105(↓)	- 2H ₂ O термодеструкция	7.20	7.19
	180-290	250(↑)		24.00	
	290-500	450(↑)		28.95	
	500-790	700(↑)		12.96	
II	70-130	100(↓)	- H ₂ O - H ₂ O термодеструкция	6.50	6.46
	130-180	160(↑)		6.50	6.46
	200-500	410(↑)		30.10	
	580-800	690(↑)		13.97	
III	90-130	120(↓)	- 2H ₂ O термодеструкция	11.50	11.44
	340-390	370(↑)		20.00	
	390-560	490(↑)		11.65	
	560-710	650(↑)		14.07	

На первой стадии термораспада **I** и **III** (табл. 2) наблюдается эндотермический эффект. Его температурный интервал и соответствующая убыль массы, зафиксированная на термогравиметрической кривой, позволяет заключить, что комплексы содержат по две молекулы кристаллизационной воды.

При анализе термогравиметрии соединения **II** обнаружено, что удаление кристаллизационной воды происходит в два этапа: одна молекула – при 70-130 °C, а затем еще одна в интервале 130-180 °C, что, вероятно, обусловлено особым способом упаковки молекул воды в структуре **II**.

Отличием термического разложения комплекса **III** является его термостабильность в интервале 130-340 °C, нагревание происходит без утраты массы. При более высокой температуре происходит окислительная термодеструкция **I** – **III**. На основании расчета утраты массы по термогравиметрической кривой установлено, что конечным продуктом термораспада синтезированных соединений при 1000 °C является метагерманат лития.

Отнесение полос поглощения, обнаруженных в ИК спектрах синтезированных комплексов (для примера на рис. 1 приведен ИК спектр комплекса **II**) было проведено в соответствии с данными, полученными для бис(цитрато)-, тартрато- и ксиларатогерманатов с экзо-лигандами, ионами s- и d-металлов [12-23].

В ИК-спектрах **I** – **III** присутствуют полосы валентных колебаний молекул воды в области 3440-3470 см⁻¹, указывающая на присутствие кристаллизационных молекул воды. Отмечено также появление двух либо одной характеристических полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (1580 – **I**, 1685 – **II**, 1670, 1660 – **III**); $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (1420, 1350 – **I**, 1350 – **II**,

1395, 1346 – **III**); $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типа в области 1070 см^{-1} (при отсутствии деформационных колебаний C-OH) и трех полос $\nu(\text{Ge-O})$ при $\sim 700\text{-}600\text{ см}^{-1}$.

О наличии несвязанной группы COOH в молекуле **I** свидетельствует имеющаяся в его ИК-спектре полоса $\nu(\text{C=O}) = 1708\text{ см}^{-1}$. В соединениях **II** и **III** присутствует гидролизованная форма германия, о чем свидетельствует наличие в их спектрах полосы деформационных колебаний $\delta(\text{GeOH})$ в области $830\text{-}860\text{ см}^{-1}$.

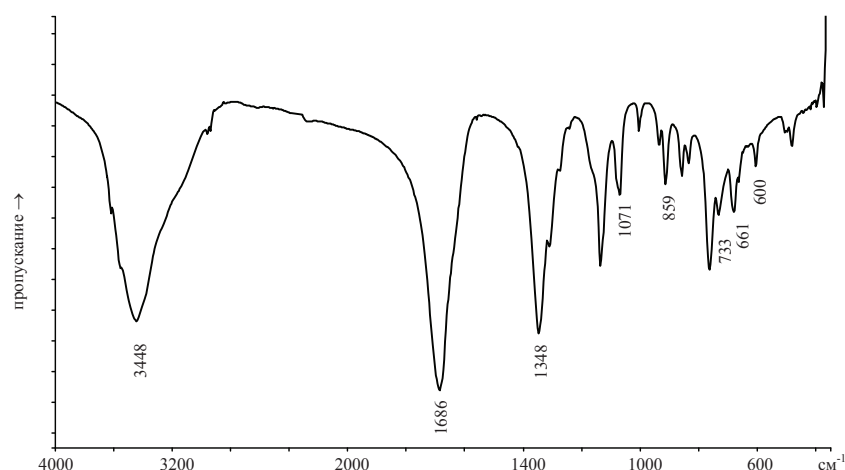


Рис. 1. ИК-спектр комплекса **II**

Зафиксированные особенности ИК-спектров синтезированных комплексов были интерпретированы следующим образом. В соединении **I** сохраняется не только такая же, как и в бис(цитрато)германатах с органическими катионами, другими s- и d-металлами [12-16], координируемая форма HCitr^{3-} , но и сам полиэдр германия GeO_6 (в связях участвуют кислороды депротонированных двух карбоксильных и одной гидроксильной групп).

Исходя из определенного нами ранее в результате РСА димерного строения тартрато- и ксиларатогерманатов калия [20, 22], а также аналогий, наблюдаемых в ИК-спектрах и характере термораспада рассматриваемых комплексов, для **I** – **III** предложены молекулярные формулы: $\text{Li}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{Li}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $\text{Li}_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Xylar})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**) и схемы строения (рис. 2).

В результате фармакологических исследований установлено антипсихотическое действие комплекса **III** – бис(μ -ксиларато)дигидроксодигерманата(IV) лития. Данный комплекс в дозе $1400\text{-}1200\text{ мг/кг}$ наиболее эффективно защищает от возникновения и развития синдрома стереотипного поведения крыс (модель параноидной формы шизофрении) по сравнению с референс-препаратами – хлоридом лития и галоперидолом.

Таким образом, можно констатировать, что при замене в молекулах бис(цитрато)-, тартрато- и ксиларатогерманатов катионов натрия и калия [16, 20, 22] на литий строение комплексов не меняется. Однако это существенно влияет на проявляемую фармакологическую активность: ранее исследованные биметаллические Na-Ge(IV) и K-Ge(IV) комплексы с ксиларовой кислотой антипсихотической активности практически не проявляли [24].

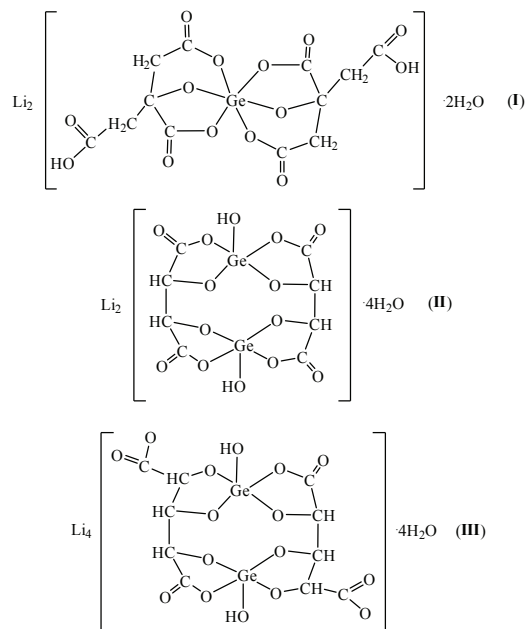


Рис. 2. Схемы строения комплексов I – II

Следовательно, действие оказывает комплекс в целом, а не отдельно его составляющие. Стереохимию комплексов определяют в рассматриваемых случаях полидентатные лиганды, гибкость их молекул, способность выполнять роль мостика, наличие, число и расположение хелатирующих гидроксильных и карбоксильных групп.

Авторы выражают благодарность Годован В.В., Шандре А.А., Кащенко О.А., Варбанец Е.И. (Одесский национальный медицинский университет) за проведенные исследования антипсихотической активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bromet E.J., Gluzman S.F., Paniotto V.I., Webb C.P.M., Tittle N.L., Zakhozha V., Havenaar J.M., Gutkovich Z., Kostyuchenko S., Schwartz J.E. Epidemiology of psychiatric and alcohol disorders in Ukraine Findings from the Ukraine World Mental Health survey // Soc. Psychiatr. Epidemiol. – 2005. – Vol. 40. – P. 681 – 690. <http://dx.doi.org/10.1007/s00127-005-0927-9>
2. Координационные соединения металлов в медицине / Е.Е. Крисс, И.И. Волченкова, А.С. Григорьева, К.Б. Яцимирский, Л.И. Бударин. – Киев: Наукова думка, 1986. – 216 с.
3. Иммунофармакология микроэлементов / Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А., Скальная М.Г., Громова О.А. – М.: КМК, 2000. – 537 с.
4. Машковский М.А. Лекарственные средства. – 16-е изд., перераб., испр. И доп. – М.: Новая волна, 2012. – 1216 с.
5. Рустанович А.В., Шамрей В.К. Клиническая психиатрия в схемах, таблицах и рисунках. – Издание 3-е, перераб. и доп. – Санкт-Петербург: ЭЛБИ-СПб, 2006. – 216 с.
6. Edwards S., Hamilton V., Nherera L., Trevor N. Lithium or an atypical antipsychotic drug in the management of treatment-resistant depression: a systematic review and economic evaluation // Health Technol. Assess. – 2013. – Vol. 17. № 54. P. 1-190. <http://dx.doi.org/10.3310/hta17540>

7. Биологическая активность соединений германия / Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. – Рига: Зинатие, 1990. – 191 с.
8. Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А. Биологическая активность органических соединений германия (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. – 2012. – Т. 46. №11. – С. 3-6. <http://dx.doi.org/10.1007/s11094-013-0860-2>
9. Пат. 71812 Україна, А61Р 9/00 А61К 33/00. Калій біс(цитрато)германат(IV), що виявляє протиішемічну активність // Лук'янчук В.Д., Житіна І.О., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Песарогло О.Г.; заявл. 30.01.2012; опубл. 25.07.2012. Бюл. № 14. – 4 с.
10. Варбанець О.І., Годован В.В., Шандра О.О., Кащенко О.А., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е. Протисудомна дія нового ксиларатного комплексу германію(IV) з калієм на різних моделях судомного синдрому // Інтегративна антропологія. – 2012. – № 2(20). – С. 33-36.
11. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 262 с.
12. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S. Bis(citrato)germanate Complexes with Organic Cations: Crystal Structure of (HNic)₂[Ge(HCit)₂]-3H₂O // Rus. J. Inorg. Chem. – 2006. – V. 51, No 12. – P. 1892-1899. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023606120096>
13. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A. Products of Reaction between Bis(citrato)hydroxogermanic Acid and Organic Molecules. Molecular and Crystal Structure of (HNad)₂[Ge(HCit)₂]-4H₂O // Rus. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 60, No 1. – P. 33-37. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023615010143>
14. Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. The Coordination Polymer Triaquabarium-μ-bis(citrato)germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of {[Ge(μ-HCit)₂ Ba(H₂O)₃]-3H₂O} _n // Rus. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 55, No 9. – 1366-1372. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023610090068>
15. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. Bis(citrato)germanates of Bivalent 3d Metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Crystal and Molecular Structure of [Fe(H₂O)₆][Ge(HCit)₂]-4H₂O // Rus. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 56, No 8. – 1243-1249. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611080171>
16. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г. Получение и характеристика разнометалльных комплексов s(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3-6.
17. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. The Conditions of Formation of Heterometallic Complexes in the GeCl₄ (SnCl₄)-Citric Acid-M(CH₃COO)₂-H₂O Systems. The Crystal and Molecular Structures of [M(H₂O)₆][Ge(HCit)₂]-4H₂O (M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn) and [M(H₂O)₆][Sn(HCit)₂]-4H₂O (M = Mg, Co, Ni) // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 58, No 5. – 515-522. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602361305015x>
18. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Ilyukhin A.B., Seifullina I.I., Sergienko V.S. Ammonium and Potassium Citratogermanates(IV): Synthesis, Chemical Compositions, and Structures. The Crystal Structures of (NH₄)[Ge(OH)(H₂Cit)₂]-H₂O and K₄[Ge(HCit)₂(H₂Cit)]-3H₂O // Rus. J. Coord. Chem. – 2013. – V. 39, No 9. – 629-635. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413090054>
19. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantipyrylmethanium Bis(μ-Tartrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate (HDam)₂[Ge₂(μ-L)₂(OH)₂]-4H₂O // Rus. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 53, № 11. – P. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
20. Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V. Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of K₂[Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂]-4.5H₂O and (NH₄)_{2n}[Ge₂(μ-O)(μ-Tart)₂]_n-nMeCN·nH₂O // Rus. J. Coord. Chem. – 2013. – V. 39, No 11. – 751-757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
21. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Hexaquaquacopper(IV) Bis(diaquaquacuprato-μ₃-trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate [Cu(H₂O)₆][Ge(μ₃-Thgl)₂{Cu(H₂O)₂}]₂·2H₂O // Rus. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 56, No 2. – P. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
22. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. Heteronuclear Alkali Metal bis(μ-Trihydroxyglutarato)dihydroxydigermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of K₄[Ge₂(μ-Thgl)₂(OH)₂]-4H₂O // Rus. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57, No 3. – P. 343-349. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
23. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis and Characterization of Cobalt(II) and Manganese(II) Xylaratogermanates: The Molecular and Crystal Structures

- of the $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ Complexes ($M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1$) // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58, No 2. – P. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>
24. Варбанець О.І., Годован В.В., Шандра О.О., Кащенко О.А., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е. Вплив нових ксиларатних комплексів германію (IV) на прояви синдрому стереотипної поведінки у щурів // *Одеський медичний журнал.* – 2012. – №4(132). – С. 15-18.

Стаття надійшла до редакції 04.08.2016

**О. Е. Марцинко¹, І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹, О. Г. Песарогло²,
О. П. Пожарицький², О. Б. Кравченко¹**

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

²Одеський державний аграрний університет, кафедра садівництва, виноградарства, біології та хімії, вул. Канатна, 99, м. Одеса, 65039, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ Li-Ge(IV) КОМПЛЕКСІВ ЛИМОННОЮ, ВИННОЮ ТА КСИЛАРОВОЮ КИСЛОТАМИ

Розроблено методики синтезу, вперше одержано та охарактеризовано методами елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії різнометальні комплекси літію та германію(IV) на основі лимонної (H_4Citr), винної (H_4Tart), ксиларової (H_5Xylar) кислот. За результатами дослідження сукупністю фізичних та хімічних методів встановлено, що отримані координаційні сполуки являють собою комплекси катіон-аніонного типу: $Li_2[Ge(HCitr)_2] \cdot 2H_2O$ (I), $Li_2[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2] \cdot 4H_2O$ (II), $Li_4[Ge_2(OH)_2(\mu-Xylar)_2] \cdot 4H_2O$ (III). Запропоновано схеми будови сполук I – III. Встановлено антипсихотичну дію комплексу III.

Ключові слова: германій, літій, гідроксикарбонові кислоти, координаційні сполуки, антипсихотична активність.

**E. E. Martsinko¹, I. I. Seifullina¹, E. A. Chebanenko¹, A. G. Pesaroglo²,
A. Ph. Pozharitskiy², E. B. Kravchenko¹**

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

²Odessa State Agrarian University, Department of Gardening, Viticulture, Biology and Chemistry, Kanatnaya St., 99, Odessa, 65039

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF MIXED- METAL Li-Ge(IV) COMPLEXES WITH CITRIC, TARTARIC AND XYLARIC ACIDS

Different-metal complexes of lithium and germanium(IV) with hydroxycarbonic acids – citric (H_4Citr), tartaric (H_4Tart) and xylaric (H_5Xylar) have been obtained for the first time and characterized by methods of elemental analyses, thermogravimetry, IR-spectroscopy.

In the first step of the compounds' synthesis, weighed portions of GeO_2 and hydroxycarbonic acid (H_4Citr , H_4Tart or H_5Xylar) have been added into hot water (250-300 ml), heated (pH 1,5-2) and concentrated in the water bath to 50 ml (~4.5 h). In the second step, precisely weighed portion of $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ has been added to obtain solutions. The mixtures have been stirred for 5-10 min without heating and then filtered. The resulting complexes have

been precipitated by adding an equal volumes of ethanol (for **I**) or acetonitrile (for **III**) to the corresponding solutions. Residue of the complex **II** have been precipitated from the corresponding solution in one day. The yield of the products has been 60–75%.

Study of the thermal stability of complexes **I–III** has shown that their thermolysis is proceed stepwise. Their IR-spectrums contain bands $\nu(\text{C}=\text{O})$ (only complex **I**), one or two $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ bands and $\nu_s(\text{COO}^-)$ bands, three $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ bands and also alcoholate $\nu(\text{C}-\text{O})$ (in the absence of the $\text{C}-\text{OH}$ bending vibrations).

According to the results of research and physical and chemical analyzes, there have been established, that obtained coordination compounds are complexes of cationic-anionic type: $\text{Li}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{Li}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $\text{Li}_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Xylar})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**). Schemes of structures of the compounds **I–III** have been proposed. Antipsychotic activity of the complex **III** has been shown.

Keywords: germanium, lithium, hydroxycarbonic acids, coordination compounds, antipsychotic activity.

REFERENCES

1. Bromet E.J., Gluzman S.F., Paniotto V.I., Webb C.P.M., Tintle N.L., Zakhosha V., Havenaar J.M., Gutkovich Z., Kostyuchenko S., Schwartz J.E. *Epidemiology of psychiatric and alcohol disorders in Ukraine Findings from the Ukraine World Mental Health survey* Soc. Psychiatr. Epidemiol., 2005, vol. 40, pp. 681–690. <http://dx.doi.org/10.1007/s00127-005-0927-9>
2. Kriss E.E., Volchenkova I.I., Grigoreva A.S., Yatsimirskiy K.B., Budarin L.I. *Koordinatsionnyye soedineniya metallov v meditsine*. Kiev, Naukova dumka, 1986, 216 p. (in Russian)
3. Kudrin A.V., Skalnyiy A.V., Zhavoronkov A.A., Skalnaya M.G., Gromova O.A. *Immunofarmakologiya mikroelementov*. Moscow, KMK, 2000, 537 p. (in Russian)
4. Mashkovskiy M.A. *Lekarstvennyye sredstva*. Moscow, Novaya volna, 2012, 1216 p. (in Russian)
5. Rustanovich A.V., Shamrey V.K. *Klinicheskaya psichiatriya v shemah, tablitsah i risunkah*. Sankt-Peterburg, ELBI-SPb, 2006, 216 p. (in Russian)
6. Edwards S., Hamilton V., Nherera L., Trevor N. *Lithium or an atypical antipsychotic drug in the management of treatment-resistant depression: a systematic review and economic evaluation* Health Technol. Assess., 2013, vol. 17, no 54, pp. 1–190. <http://dx.doi.org/10.3310/hta17540>
7. Lukevits E.Ya., Gar T.K., Ignatovich L.M., Mironov V.F. *Biologicheskaya aktivnost soedineniy germaniya*, Riga, Zinatie, 1990, 191 p.
8. Menchikov L.G., Ignatenko M.A. *Biologicheskaya aktivnost organicheskikh soedineniy germaniya (obzor)* Himiko-farmatsevticheskii zhurnal, 2012, vol. 46, no11, pp. 3–6. <http://dx.doi.org/10.1007/s11094-013-0860-2> (in Russian)
9. Lukyanchuk V.D., Zhitina I.O., Seifullina I.I., Martsinko E.E. Potassium bis(citrato)germanate (IV), that shows the antiischemic activity Patent UA, no 71812, zayavl. 30.01.2012, opubl. 25.07.2012. Bull. no 14. (in Ukrainian)
10. Varbanets O.I., Godovan V.V., Shandra O.O., Kaschenko O.A., Seyfullina I.I., Martsinko E.E. *Protisudomna dlya novogo ksilaratnogo kompleksu germaniyu(IV) z kaliem na riznih modelyah sudomnogo sindromu*. Integrativna antropologiya., 2012, no 2(20), pp. 33–36.
11. Nazarenko V. A. *Analiticheskaya himiya germaniya*. Moscow, Nauka, 1973, 262 p. (in Russian)
12. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S. *Bis(citrato)germanate Complexes with Organic Cations: Crystal Structure of $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2006, vol. 51, no 12, pp. 1892–1899. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023606120096>
13. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A. *Products of Reaction between Bis(citrato)hydroxogermanic Acid and Organic Molecules. Molecular and Crystal Structure of $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2015, vol. 60, no 1, pp. 33–37. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023615010143>
14. Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *The Coordination Polymer Triaquabarium- μ -bis(citrato)germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of $[\{\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 55, no 9, pp 1366–1372. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023610090068>

15. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. *Bis(citrato) germanates of Bivalent 3d Metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Crystal and Molecular Structure of $[Fe(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 8, pp. 1243-1249. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611080171>
16. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Pesaroglo E.G. *Synthesis and characteristics of mixed-metal complexes of s(Na, K, Mg, Ca, Sr)-metals on the basis of bis(citrato)germanate acid*. Ukr. Chem. Journ., 2011, vol. 77, no 9, pp. 3-6. (in Russian)
17. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *The Conditions of Formation of Heterometallic Complexes in the $GeCl_4$ ($SnCl_4$)–Citric Acid– $M(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ Systems. The Crystal and Molecular Structures of $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn$) and $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni$)*. Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 5, pp 515-522. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602361305015x>
18. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Ilyukhin A.B., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *Ammonium and Potassium Citratogermanates(IV): Synthesis, Chemical Compositions, and Structures. The Crystal Structures of $(NH_4)_2[Ge(OH)(H_2Cit)] \cdot H_2O$ and $K_2[Ge(HCit)_2(H_2Cit)] \cdot 3H_2O$* . Rus. J. Coord. Chem., 2013, vol. 39, no 9, pp. 629-635. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413090054>
19. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. *Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantipyrilmethanium Bis(μ -Tartrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate (HDam) $[Ge_2(\mu-L)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2008, vol. 53, no 11, pp. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
20. Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V. *Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of $K_2[Ge_2(OH)_2(\mu-L)_2(OH)_2] \cdot 4.5H_2O$ and $(NH_4)_{2n}[Ge_2(\mu-O)(\mu-Tart)_2]_n \cdot nMeCN \cdot nH_2O$* . Rus. J. Coord. Chem., 2013, vol. 39, no 11, pp 751-757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
21. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I. I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Hexaquaacopper(IV) Bis(diaquaacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Thgl)_3[Cu(H_2O)_6]_2] \cdot 2H_2O$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 2, pp. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
22. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. *Heteronuclear Alkali Metal bis(μ -Trihydroxyglutarato)dihydroxydigermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of $K_2[Ge_2(m-Thgl)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 3, pp. 343-349. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
23. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis and Characterization of Cobalt(II) and Manganese(II) Xylaratogermanates: The Molecular and Crystal Structures of the $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2[M(H_2O)_6]_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ Complexes ($M = Co, n = 0$; $M = Mn, n = 1$)*. Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 2, pp. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>
24. Varbanets O.I., Godovan V.V., Shandra O.O., Kaschenko O.A., Seyfullina I.Y., Martsinko O.E. *Vpliv novih ksilaratnih kompleksiv germaniyu(IV) na proyavi sindromu stereotipnoi povedinki u schuriv*. Odeskiy medichniy zhurnal., 2012, no 4(132), pp. 15-18.

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т. Л. Ракитская^{1,2}, Л. А. Раскола¹, А. С. Труба¹, И. В. Стоянова²,
К. О. Голубчик¹, М. С. Сербина¹

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

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская
дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ НА ГЕОМЕТРИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Методами ИК спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимой области охарактеризованы синтетические носители и установлена геометрия комплексов меди(II), закрепленных на них методом импрегнирования по влагеомкости с последующей сушкой при 110 °С. На синтетических носителях цеолитах – NaX, NaA, KA, а также алюмогеле и силикагеле (КСМГ) медь(II) находится в смешанно-лигандном (H₂O, Cl⁻) октаэдрическом окружении. Носитель вызывает коротковолновое смещение полосы d-d-перехода в ионе Cu(II) в такой последовательности CuCl₂/SiO₂(КСМГ) (820 нм) > CuCl₂/NaA (733 нм) > CuCl₂/Al₂O₃ (720 нм) ≈ CuCl₂/NaX (716 нм) > CuCl₂/KA (690 нм).

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, синтетические цеолиты, силикагель, алюмогель, медь(II)

Катализаторы, содержащие в своем составе медь(II) и носители различного происхождения, широко используются в редокс-процессах с участием газообразных токсичных веществ (CO, SO₂, O₃, NO) [1, 2]. Состав и геометрия поверхностных соединений меди(II) оказывают существенное влияние на их каталитическую активность. В зависимости от условий получения катализаторов медь(II) на поверхности носителей может находиться в виде комплексных соединений или оксидной формы (CuO). В первом случае, как правило, используют метод импрегнирования носителя раствором соли меди(II) либо метод ионного обмена с последующей сушкой при 100-110 °С [1-5]. В том случае, когда после импрегнирования и сушки, следует стадия прокаливания образцов при температурах выше 300 °С на поверхности носителя формируется оксидная форма меди(II) [6-15]. О геометрии поверхностных соединений, в частности меди(II), судят по данным спектров диффузного отражения (СДО). Анализ данных [3-15] позволил сделать ряд выводов. Независимо от природы носителя (NaX, NaY, HEU, Монт, FAU, TUD-1, ZrO₂, γ-Al₂O₃, SiO₂) медь(II) находится преимущественно в октаэдрической симметрии (O_h). Однако, при высоком содержании (до 21,4 масс. %) медь(II) на γ-Al₂O₃ может находиться в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении [13, 14]. Положение полосы поглощения, характеризующей d-d-переход в меди(II), зависит от форм нахождения меди(II) и содержания ее в образце. Как правило, с увеличением содержания меди(II) полоса d-d-перехода смещается в низковолновую область [7, 9-11, 13], что свидетельствует об искажении октаэдрического полиэдра. Аналогичное явление наблюдали авторы [3] при дегидратации образцов, содержащих медь(II) на монтмориллоните в виде [Cu(H₂O)₆]²⁺.

Из краткого обзора цитируемых источников следует, что информация о состоянии комплексов меди(II), нанесенных на носители методом импрегнирования, ограничена. Более того, поскольку образцы получены при разных условиях и содержании меди(II), невозможно проследить влияние природы носителя на геометрию поверхностных соединений меди(II).

Цель работы – установить геометрию комплексов меди(II), закрепленных на поверхности некоторых синтетических носителей методом импрегнирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве носителей (S) использовали синтетические цеолиты марок NaA, NaX, KA, а также алюмогель и силикагель марки КСМГ, основные характеристики которых представлены в табл. 1. Перед нанесением пропиточного раствора носители измельчали ($d_3 = 0,5-1,0$ мм) и сушили до постоянной массы при $t = 110$ °С, а затем импрегнировали водным раствором CuCl_2 . Объем пропиточного раствора должен примерно в 1,5 раз превышать суммарный объем пор носителя. Содержание меди(II) во всех образцах составило $5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г (3,58 масс. %). Рыхлые образцы сушили до постоянной массы в воздушной среде при 110 °С.

Таблица 1

Характеристика синтетических сорбентов

Образец	Нормативный документ	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	pH _s	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
NaA	ТУ 38.10281-88	2,0	10,37	750
NaX	ТУ 2163-077-05766575-99	2,4-2,7	9,85	1030
KA	ТУ 38.10281-88	-	10,08	-
Al_2O_3	ТУ 2163-004-04610600-2003	-	5,43	195
SiO_2 (КСМГ)	ГОСТ 3956-76	-	4,09	360

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System (400-4000 cm^{-1}) (разрешение 4 cm^{-1} , функция аподизации Нортон-Бира сильная). Спектры образцов снимали в прессованных таблетках с KBr.

Спектры диффузного отражения в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, где $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка, снимали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения MgO. Все материалы тщательно растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров диффузного отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры в областях 400-1800 и 3000-4000 cm^{-1} исходных синтетических цеолитов (NaA, NaX, KA), алюмогеля и силикагеля марки КСМГ.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах цеолитов NaX, NaA, KA и сравнение их с литературными данными представлены в табл. 2. Видно, что в исследуемых нами синтетических цеолитах наблюдаются полосы поглощения, характеризующие как колебания молекул воды, так и колебания кристаллического каркаса. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

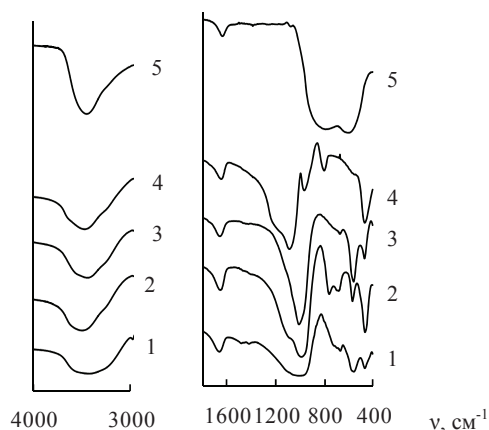


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – KA, 4 – SiO₂ (KCMГ), 5 – Al₂O₃

Таблица 2
Отнесение полос поглощения (ν , см⁻¹) в ИК-спектрах цеолитов NaX, NaA, KA

Образец	$\nu_{\text{он}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	Область колебаний кристаллического каркаса				Источник
			$\nu_{\text{ас}}$ Т-О-Т	$\nu_{\text{сим}}$ Т-О-Т	$\nu_{\text{сдвоен.}}$ Т-колец	$\nu_{\text{деф}}$ Т-О	
NaX $\text{H}_{0,2}\text{Na}_{0,98}(\text{AlO}_2)_1(\text{SiO}_2)_{1,11}$ Вакуумная обработка, 25 °C, 4 час.	3690 3390 3235	1658 1585	985	758 683	568	465	[16]
NaX Сушка при 110 °C	3498	1649	1092 1055 984	756 678	565	462	Эта работа
NaA $\text{H}_{0,3}\text{Na}_{0,97}(\text{AlO}_2)_1(\text{SiO}_2)_1$ Обработка при 400 °C	3450 3290	1665 1570	983	760 683	570	465	[17]
NaA Сушка при 110 °C	3432	1656	1106 1069 1001	718 692 664	555	464	Эта работа
KA Сушка при 110 °C	3445	1656	1004	671	555	466	Эта работа

В ИК-спектре SiO_2 обнаруживаются 6 основных полос поглощения валентных и деформационных колебаний OH-групп, молекул воды и связей Si-O-Si, Si-O, Si-OH (табл. 3). Как видно, полученные для SiO_2 (КСМГ) результаты согласуются с литературными данными.

Таблица 3

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах SiO_2

Полосы, ν , см^{-1}	Силикагель [10]	SiO_2 (КСМГ) [Эта работа]
$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{H}_2\text{O}}$	3400	3469
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1640	1642
$\nu_{\text{ac Si-O-Si}}$	1200; 1100	1147; 1083
$\delta_{\text{Si-OH}}$	-	960
$\nu_{\text{сим Si-O}}$	810	797
$\delta_{\text{Si-O}}$	465	463
Прочие	720; 630; 560	541

В ИК-спектре Al_2O_3 обнаруживаются полосы поглощения валентных колебаний OH-групп, связанных с алюминием в тетраэдрической (Al_{IV}) и октаэдрической (Al_{VI}) конфигурациях (табл. 4). В спектре образца, высушенного при 110 °С, не проявляется широкая полоса, характерная для связи $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-O}$. Связи $\text{Al}_{\text{VI}}\text{-O}$ обнаруживаются в области 200-700 см^{-1} ; к ним отнесены колебания при 330, 370, 480, 620 и 735 см^{-1} .

Таблица 4

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах Al_2O_3

Полосы, ν , см^{-1}	Al_2O_3 прокаленный при 300 °С [9]	Al_2O_3 высушенный при 110 °С [Эта работа]
ν_{OH}	3700-3000	3449
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	-	1632
$\nu_{\text{Al}_{\text{IV}}\text{-O}}$	850-900	-
$\nu_{\text{Al}_{\text{VI}}\text{-O}}$	735; 620	786; 603
$\nu_{\text{Al}_{\text{VI}}\text{-OH}}$	1070; 1160	1073
Другие полосы	330; 370; 480	1383

На рис. 2 представлены спектры диффузного отражения образцов CuCl_2/S (S – NaX, NaA, KA, Al_2O_3 и SiO_2 (КСМГ)) в видимой области. Спектральные характеристики носителей и закрепленных на них композиций, содержащих ионы Cu(II), обобщены в табл. 5.

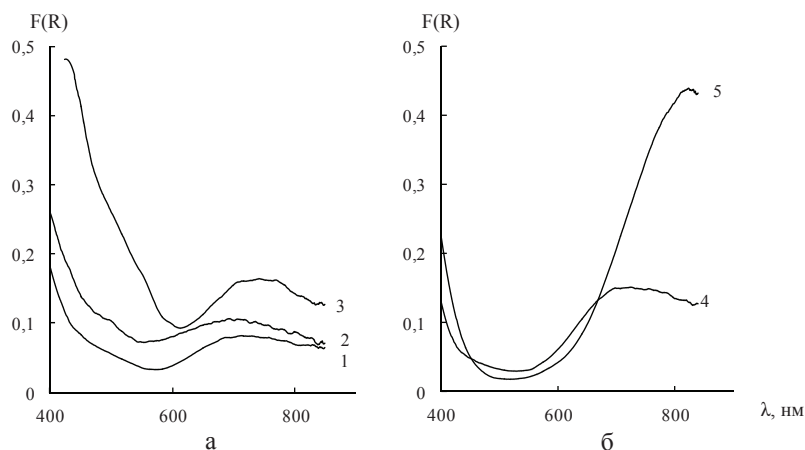


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в видимой области образцов CuCl_2/S

S: 1 – NaX, 2 – KA, 3 – NaA, 4 – Al_2O_3 , 5 – SiO_2 .

В УФ-области для образца NaX наблюдается полоса поглощения, центрированная при 230 нм (43478 см^{-1}), которая отнесена к полосе переноса заряда от решеточного кислорода к иону металла $\text{O}_{\text{цеол}} \rightarrow \text{M}^{n+}$ (табл. 5). В качестве иона металла чаще всего может быть примесный ион Fe(III) , присутствие которого обусловлено применением бентонитов в технологии формирования промышленного цеолита. При нанесении хлорида меди(II) положение полосы поглощения практически не изменяется (233 нм), однако существенно возрастает ее интенсивность. В соответствии с литературными данными, полоса переноса заряда $\text{O}_{\text{цеол}} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ наблюдается при 250 нм для $\text{Cu(Ac)}_2/\text{NaX}$ [7] и $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{Монт}$ [3], при 225 нм для $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{FAU}$ [9], при 286 нм для $\text{Cu}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поскольку носитель белого цвета, то в видимой области поглощение отсутствует (табл. 5). Спектр образца CuCl_2/NaX (табл. 5, рис. 2а) в видимой области характеризуется широкой полосой поглощения в области 580–830 нм с максимумом при 716 нм (13966 см^{-1}). Эта полоса приписана d-d переходу в ионе Cu^{2+} в октаэдрическом окружении. Поскольку образец CuCl_2/NaX сушили при 110°C , то можно говорить, что октаэдрическое поле образуют молекулы воды и хлорид-ионы, т.е. на поверхности цеолита NaX медь(II) находится в виде смешанно-лигандного (H_2O , Cl^-) комплекса.

Спектр диффузного отражения образца CuCl_2/NaA в УФ и видимой областях характеризуется следующим образом: как и в случае носителя NaX, наблюдается полоса переноса заряда при 232 нм, интенсивность которой возрастает при закреплении хлорида меди(II) (табл. 5). Широкая малоинтенсивная полоса в области 622–830 нм с центром при 733 нм (13642 см^{-1}) (рис. 2а) отнесена к d-d переходу в ионе Cu^{2+} в октаэдрической симметрии.

При использовании в качестве носителя синтетического цеолита КА в спектрах отражения в видимой и ультрафиолетовой областях наблюдаются некоторые особенности: более четко проявляется полоса переноса заряда в цеолите КА при 229 нм, а в образце $\text{CuCl}_2/\text{КА}$ – при 233 нм с повышением интенсивности поглощения; в видимой области спектра максимум полосы поглощения d-d перехода обнаруживается в более коротковолновой области – при 690 нм (14492 см^{-1}) (табл. 5).

Таблица 5

Спектральные характеристики и конфигурация ионов меди(II), закрепленных на синтетических носителях

Образец	Полоса поглощения ν , см ⁻¹ (λ , нм)		
	УФ-область	Видимая область, d-d переход	Симметрия
NaX CuCl ₂ /NaX	43478 (230) 42918 (233)	- 580-830 нм макс. 13966 (716)	O _h
NaA CuCl ₂ /NaA	43103 (232) 43478 (230)	- 622-830 нм макс. 13642 (733)	O _h
KA CuCl ₂ /KA	43668 (229) 42918 (233)	- 550-830 нм макс. 14492 (690)	O _h
Al ₂ O ₃ CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	37037 (270) 28090 (356) 40816 (245) 30120 (332)	- 660-820 нм макс. 13888 (720)	O _h
SiO ₂ (КСМГ) CuCl ₂ /SiO ₂	45871 (218) 36900 (271)	- 12195 (820)	O _h

Полученные результаты свидетельствуют о том, что структура синтетических цеолитов NaX, NaA и KA не влияет на координационное состояние меди(II), которая находится в смешанном аквахлоридном октаэдрическом окружении. В видимой области СДО образцов CuCl₂/S наблюдается коротковолновое смещение максимума полосы поглощения d-d перехода в ионе Cu(II) в ряду CuCl₂/NaA(733 нм) > CuCl₂/NaX (716 нм) > CuCl₂/KA (690 нм), что свидетельствует об увеличении степени искажения октаэдрического поля лигандов вокруг катионов меди(II).

Носитель γ -Al₂O₃ характеризуется сложной структурой: один атом Al находится в тетраэдрическом, второй – в октаэдрическом кислородном окружении. В УФ-области спектра диффузного отражения образца Al₂O₃ (табл. 5) наблюдаются две полосы переноса заряда при 270 нм и 356 нм, интенсивность которых намного ниже, чем для цеолитов. При закреплении хлорида меди(II) спектры в УФ и видимой области изменяются (рис. 2б). Полосы переноса заряда O_{Al} → Cu²⁺ являются интенсивными и максимумы наблюдаются при 245 и 332 нм, т.е. несколько смещены в коротковолновую область. В спектре образца CuCl₂/Al₂O₃ в области 660-820 нм наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 720 нм (13888 см⁻¹), которая приписана d-d переходу Cu(II) в октаэдрической симметрии. Полученный результат согласуется с данными [13-15].

Спектры отражения в УФ-видимой области образцов SiO₂ (КСМГ) и CuCl₂/SiO₂ (КСМГ) (табл. 5) свидетельствуют о наличии полос переноса заряда для SiO₂ (КСМГ) при 218 нм и для CuCl₂/SiO₂ (КСМГ) при 271 нм. В видимой области спектра наблюдается полоса при 820 нм (12195 см⁻¹), отнесенная к d-d переходу в ионе Cu²⁺ в октаэдрическом окружении. Эти результаты очень близки к полученным ранее [18].

Таким образом, показано, что на носителях NaX, NaA, KA, γ -Al₂O₃ и SiO₂ (КСМГ), отличающихся структурой и физико-химическими свойствами, при импрегнировании их раствором хлорида меди(II) с последующей сушкой при 110 °С форми-

руются поверхностные комплексы, в которых медь(II) находится в смешанном аквахлоридном поле лигандов октаэдрической симметрии. Носитель влияет на положение максимума поглощения и коротковолновое смещение наблюдается в ряду $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2(\text{КСМГ}) (820 \text{ нм}) > \text{CuCl}_2/\text{NaA} (733 \text{ нм}) > \text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 (720 \text{ нм}) \approx \text{CuCl}_2/\text{NaX} (716 \text{ нм}) > \text{CuCl}_2/\text{KA} (690 \text{ нм})$. Наибольшее искажение октаэдрического окружения меди(II) происходит при нанесении её на синтетический цеолит КА.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
- 2 Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
- 3 Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом // Колл. журн. – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 814-817.
- 4 Tominaga H., Ono Y., Keii T. Spectroscopic Study of Cu(II) Ions Supported on Silica Gel by Cation Exchange Method // J. Catal. – 1975. – Vol. 40, N 2. – P. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
- 5 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Yu., Golub A.A. Effect of the structure of copper(II) complexes adsorbed on the surface of SiO_2 on their activity in ozone decomposition // Theor. Experm. Chem. – 2006. – Vol. 42, N 1. – P.60-66
- 6 Михайкин Д.И., Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение мест локализации ионов меди в цеолитах типа с помощью оптических спектров и спектров ЭПР // Кинетика и катализ. – 1970. – Т. 11, № 3. – С.747-752.
- 7 Abu-Zied B. Cu^{2+} -acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N_2O decomposition activity // Micropor. Mesopor. Mater. – 2011. – Vol. 139, N 1-3. – P. 59-66 <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
- 8 Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsiplis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N -diethyldithiocarbamate anions // Micropor. Mesopor. Mater. – 1999. – Vol. 33, N 1-3. – P.77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
- 9 Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere // J. Catal. – 1999. – Vol. 183, N 2. – P. 267-280. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2398>
- 10 Hamdy M.S., Mul G., Wei W., Anand R., Hanefeld U., Jansen J.C., Moulijn J.A. Fe, Co and Cu-incorporated TUD-1: Synthesis, characterization and catalytic performance in N_2O decomposition and cyclohexane oxidation // Catal. Today. – 2005. – Vol. 110, N 3-4. – P. 264-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.026>
- 11 Shimokawabe M., Asakawa H., Takezawa N. Characterization of Copper/Zirconia Catalysts Prepared by an Impregnation Method // Appl. Catal. – 1990. – Vol. 59, N 1. – P.45-58. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82186-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82186-7)
- 12 Centi G., Perathoner S., Biglino D., Giamello E. Adsorption and reactivity of NO on Copper-on-Alumina Catalysts I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH_3 conversion // J. Catal. – 1995. – Vol. 152, N 1. – P. 75-92. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1995.1062>
- 13 Jacono M. L., Cimino A., Inversi M. Oxidation States of Copper on Alumina Studied by Redox Cycles // J. Catal. – 1982. – Vol. 76, N 2. – P. 320-332. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90263-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(82)90263-9)
- 14 Freeman J., Friedman R.M. Re-examination of the Diffuse Reflectance Spectra of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1978. – Vol. 74. – P.758-761. <http://dx.doi.org/10.1039/F19787400758>
- 15 Friedman R.M., Freeman J., Lytle F.W. Characterization of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // J. Catal. – 1978. – Vol. 55, N 1. – P. 10-28. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90181-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90181-1)
- 16 Жданов С.П., Лыгин В.И., Титова Т.И. Инфракрасные спектры цеолитов различной структуры // Матер. II Всесоюз. совещ. По цеолитам «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». – М.-Л.: Наука, 1965. – С. 53-58.
- 17 Лыгин В.И. Инфракрасные спектры адсорбированных цеолитами молекул // Матер. II всесоюз. совещ. По цеолитам «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». – М.-Л.:Наука, 1965. – С. 58-64.
- 18 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. Effect of composition and structure of cobalt(II) complexes with oxyaldiminopropylaerosils on their catalytic activity in the decomposition of ozone // Theor. Experm. Chem. – 2011. – Vol. 47, N 5. – P.337-341.

Стаття надійшла до редакції 07.09.2016

Т. Л. Ракитська^{1,2}, Л. А. Раскола¹, А. С. Труба¹, І. В. Стоянова²,
Х. О. Голубчик¹, М. С. Сербіна¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ВПЛИВ ПРИРОДИ СИНТЕТИЧНИХ НОСІЇВ НА ГЕОМЕТРІЮ ПОВЕРХНЕВИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II)

Методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття охарактеризовані синтетичні носії та встановлено геометрію комплексів купруму(II), що закріплені на них методом імпрегнації по вологоємкості з наступною сушкою при 110 °С. На синтетичних носіях – цеолітах NaX, NaA, KA, а також алюмогелі та силікагелі (КСМГ) купрум(II) знаходиться в змішано-лігандному (H₂O, Cl⁻) октаедричному оточенні. Носій викликає короткохвильовий зсув смуги d-d-переходу в йоні Cu(II) у такій послідовності CuCl₂/SiO₂(КСМГ) (820 нм) > CuCl₂/NaA (733 нм) > CuCl₂/Al₂O₃ (720 нм) ≈ CuCl₂/NaX (716 нм) > CuCl₂/KA (690 нм).

Ключові слова: ІЧ-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття, синтетичні цеоліти, силікагель, алюмогель, купрум(II).

T. L. Rakitskaya^{1,2}, L. A. Raskola¹, A. S. Truba¹, I. V. Stoyanova²,
K. O. Golubchik¹, M. S. Serbina¹

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine

E-mail: tlr@onu.edu.ua

²A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Lustdorskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

EFFECT OF THE NATURE OF SYNTHETIC SUPPORTS ON THE GEOMETRY OF SURFACE COPPER(II) COMPLEXES

Synthetic supports and copper(II) complexes anchored on them by an incipient wetness impregnation with subsequent drying at 100 °C have been characterized by IR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. As can be seen, the synthetic zeolites demonstrate IR bands corresponding to both water molecule vibrations (stretching and deformation) and stretching vibrations of the crystal framework. The 6 main absorption bands in the IR spectrum of SiO₂ are characteristic of stretching and deformation vibrations of OH groups, water molecules, and the bonds in Si–O–Si, Si–O, and Si–OH fragments. Absorption bands in the IR spectrum of Al₂O₃ correspond to stretching vibrations of OH groups bound to aluminum being in its tetrahedral (Al_{IV}) and octahedral (Al_{VI}) configurations. As appears from the UV-vis diffuse reflectance spectra, on all supports under study, i.e. synthetic zeolites (NaX, NaA, KA), alumogel, and silica gel (KSMG grade), copper(II) is situated in the mixed-ligand (H₂O, Cl⁻) octahedral surroundings. A wavelength corresponding to d-d transition in the Cu(II) ion anchored to the supports under study decreases in the order CuCl₂/SiO₂(KSMG) (820 nm) > CuCl₂/NaA (733 nm) > CuCl₂/Al₂O₃ (720 nm) ≈ CuCl₂/NaX (716 nm) > CuCl₂/KA (690 nm). Thus, in addition to the geometry of the surface copper(II) complexes, it has been found that the role of the support is in the short-wave shifting of the band corresponding to d-d transition in the Cu(II) ion showing a distortion in the octahedral symmetry of Cu(II) environment.

Keywords: IR-spectroscopy, DR UV-vis spectroscopy, synthetic zeolites, silica gel, aluminogel, copper(II)

REFERENCES

- 1 Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja oshistka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
- 2 Rakitskaya T.L., Ennan A.A. *Fosfin. Fiziko-Himicheskie Svoystva i Prakticheskie Aspekty Ulavlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Elimination]. Astroprint, Odessa, 2012. 208 p. (in Russian).
- 3 Tarasevich Y.I., Sivalov E.G. *Elektronnye spektry akvacionov dvuhvalentnoy medi, sorbirovannykh montmorillonitom* [Electronic spectra of montmorillonite sorbed aqua cations of bivalent copper]. Koll. zhurn., 1975, vol. 37, no. 4, pp. 814-817.
- 4 Tominaga H., Ono Y., Keii T. *Spectroscopic study of cu(II) ions supported on silica gel by cation exchange method*. J. Catal., 1975, vol. 40, no. 2, pp. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
- 5 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Yu., Golub A.A. *Effect of the structure of copper(II) complexes adsorbed on the surface of SiO₂ on their activity in ozone decomposition*. Theor. Experim. Chem., 2006, vol. 42, no. 1, pp. 60-66.
- 6 Miheykin D.I., Shvets V.A., Kazanskiy V.B. *Izuchenie mest lokalizatsii ionov medi v tseolite Y-tipa s pomoshchyu opticheskikh spektrov i spektrov EPR* [Investigation of sites of copper ion location in Y type zeolites with the help of optical and EPR spectra]. Kinetika i kataliz, 1970, vol. 11, no. 3, pp. 747-752.
- 7 Abu-Zied B.M. *Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity*. Micropor. Mesopor. Mater., 2011, vol. 139, no. 1-3, pp. 59-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
- 8 Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsiipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. *Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions*. Micropor. Mesopor. Mater., 1999, vol. 33, no. 1-3, pp. 77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
- 9 Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B. *Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere*. J. Catal., 1999, vol. 183, no. 2, pp. 267-280. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2398>
- 10 Hamdy M.S., Mul G., Wei W., Anand R., Hanefeld U., Jansen J.C. *Moulijn J.A. Fe, Co and Cu-incorporated TUD-1: Synthesis, characterization and catalytic performance in N₂O decomposition and cyclohexane oxidation*. Catal. Today, 2005, vol. 110, no. 3-4, pp. 264-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.026>
- 11 Shimokawabe M., Asakawa H., Takezawa N. *Characterization of Copper/Zirconia Catalysts Prepared by an Impregnation Method*. Appl. Catal., 1990, vol. 59, no. 1, pp. 45-58. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82186-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82186-7)
- 12 Centi G., Perathoner S., Biglino D., Giamello E. *Adsorption and reactivity of NO on Copper-on-Alumina Catalysts I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH₃ conversion*. J. Catal., 1995, vol. 152, no. 1, pp. 75-92. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1995.1062>
- 13 Jacono M. L., Cimino A., Inversi M. *Oxidation States of Copper on Alumina Studied by Redox Cycles*. J. Catal., 1982, vol. 76, no. 2, pp. 320-332. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90263-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(82)90263-9)
- 14 Freeman J., Friedman R.M. *Re-examination of the Diffuse Reflectance Spectra of Cu/Al₂O₃ Catalysts*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1978, vol. 74, pp. 758-761. <http://dx.doi.org/10.1039/F19787400758>
- 15 Friedman R.M., Freeman J., Lytle F.W. *Characterization of Cu/Al₂O₃ Catalysts*. J. Catal., 1978, vol. 55, no. 1, pp. 10-28. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90181-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90181-1)
- 16 Zhdanov S.P., Lygin V.I., Titova T.I. *Infrakrasnyie spektry tseolitov razlichnoy struktury* [Infrared spectra of zeolites of different structure]. Mater. II vsesoyuz. sovesch. po tseolitam «Tseolity, ih sintez, svoystva i primeneniye». M.-L.: Nauka, 1965, pp. 53-58.
- 17 Lygin V.I. *Infrakrasnyie spektry adsorbirovannykh tseolitami* [Infrared spectra of zeolite adsorbed molecules]. Mater. II Vsesoyuz. sovesch. po tseolitam «Tseolity, ih sintez, svoystva i primeneniye». M.-L.: Nauka, 1965, pp. 58-64.
- 18 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. *Effect of composition and structure of cobalt(II) complexes with oxyaldiminopropylaerosils on their catalytic activity in the decomposition of ozone*. Theor. Experim. Chem., 2011, vol. 47, no. 5, pp. 337-341.

УДК 546.719:54-386

С. Ю. Третяк, А. А. Голиченко, А. В. ШтеменкоГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
кафедра неорганической химии,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДФПГ-РАДИКАЛА
С ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ-μ-КАРБОКСИЛАТАМИ
ДИРЕНИЯ(III)**

Методом электронной абсорбционной спектроскопии исследована антирадикальная активность цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III) по реакции со свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом. Показано, что комплексные соединения дирения(III) обладают антирадикальной активностью. Установлено, что использование кластеров дирения(III) с экваториальными лигандами, которые содержат кратные связи, приводит к увеличению скорости реакции со свободными радикалами. Ускорение реакции с радикалом происходит также при увеличении сольватирующих свойств и электронодонорности использованного растворителя.

Ключевые слова: рений, кластеры, свободные радикалы, четверная связь, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил.

ВВЕДЕНИЕ

Препараты с антиоксидантным действием используются в медицине для коррекции избыточной интенсивности процессов свободнорадикального окисления при различных заболеваниях. В связи с этим актуальным является поиск и исследование веществ с антирадикальным спектром действия. Уникальность комплексных соединений дирения(III), содержащих четверную связь металл-металл, состоит в том, что они способны проявлять широкий спектр биологической активности, для некоторых из них, например, доказано наличие противоопухолевого, гепато- и нефропротекторного действия с одновременным проявлением антирадикальной активности. В наших предыдущих работах возможность нейтрализации соединениями дирения(III) свободных радикалов оценивалась по реакции с модельным 1,3,5-трифенилвердазильным радикалом [1, 2]. В тоже время, для анализа антиоксидантных свойств продуктов питания и медицинских препаратов чаще всего используется 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), который является представителем гидразильного класса свободных радикалов [3]. Поэтому целью данного исследования было изучение взаимодействия цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III), для которых было доказано наличие биологической активности, с ДФПГ-радикалом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе проведено исследование антирадикальной активности $\text{cis-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (где $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ -, $i\text{-C}_3\text{H}_7$ -, DMSO – диметилсульфоксид) (рис. 1,а), $\text{cis-Re}_2(\text{Fer})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (где Fer – остаток феруловой кислоты) (рис. 1,б) и $\text{cis-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (где IAA – остаток индолил-3-уксусной кислоты) (рис.

1,в), синтезированных на кафедре неорганической химии УГХТУ по методикам [4-6].

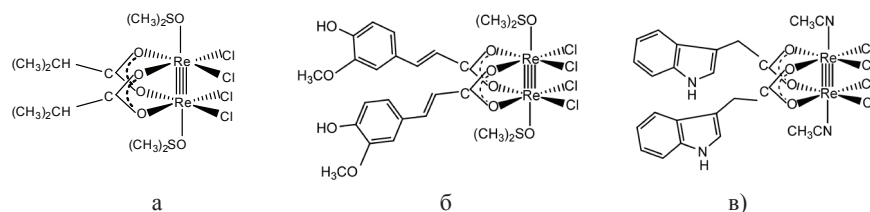


Рис. 1. Строение $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (а), $\text{cis-Re}_2(\text{Fer})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (б) и $\text{cis-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (в)

Для количественного определения антирадикальной активности данных комплексных соединений рения(III) использовали стабильный свободный ДФПГ-радикал (рис. 2) фирмы Aldrich (без дополнительной очистки).

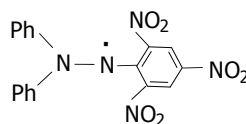


Рис. 2. Строение ДФПГ радикала

Исследования антирадикальной активности проводились в 1,2-дихлорэтаноле и метаноле, которые предварительно очищали по методике [7].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне $25000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре Specord M-40.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свободный ДФПГ-радикал стабилен в различных средах и в широких интервалах температур, что обусловлено максимальной делокализацией свободного электрона по всей молекуле и пространственным экранированием атомов, которые несут наибольшую спиновую плотность. Известно, что в видимой области спектра ДФПГ содержится характеристический максимум поглощения при 540 нм (в 1,2-дихлорэтаноле), по изменению интенсивности которого можно проводить оценку антирадикальной активности исследуемых веществ. В качестве растворителя для проведения реакции с ДФПГ использовали 1,2-дихлорэтан и метанол, что позволяет установить зависимость скорости реакции от природы растворителя.

Анализ данных ЭСП раствора $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ с ДФПГ-радикалом (мольное соотношение 1:2) в 1,2-дихлорэтаноле показал, что в результате взаимодействия постепенно уменьшается интенсивность характеристического для ДФПГ максимума поглощения при 540 нм и специфическая фиолетовая окраска раствора исчезает (рис. 3). Такие изменения спектральной картины свидетельствуют о переходе ДФПГ в нерадикальную форму [8, 9]. Причём, за 8 часов реакции превращению подвергается только половина ДФПГ-радикала.

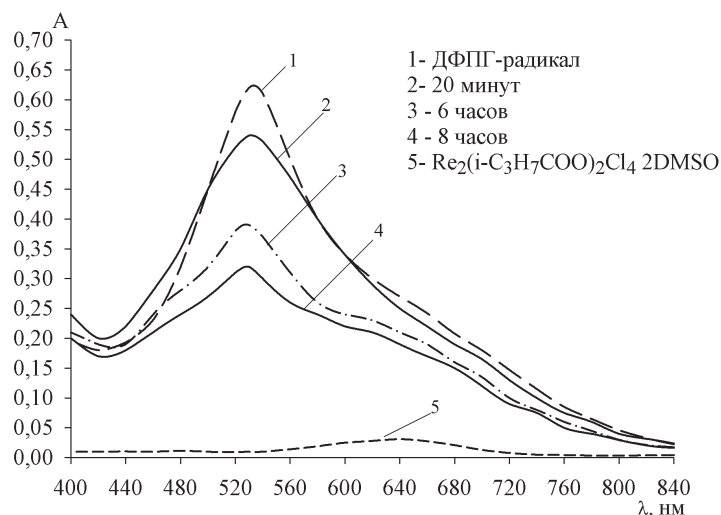


Рис. 3. Взаимодействие $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ с ДФПГ-радикалом в мольном соотношении 1:2 в 1,2-дихлорэтане.

При исследовании взаимодействие $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ с ДФПГ-радикалом в метаноле в ЭСП также наблюдается постепенное уменьшение интенсивности характеристического для ДФПГ максимума поглощения при 520 нм (исчезает фиолетовая окраска раствора), что свидетельствует о нейтрализации свободного радикала с переходом в нерадикальную форму, при этом половина исходного количества ДФПГ реагирует за три часа, т.е. значительно быстрее (приблизительно в 3 раза), чем в 1,2-дихлорэтане, что может быть связано с довольно высокой сольватирующей способностью метанола (рис. 4).

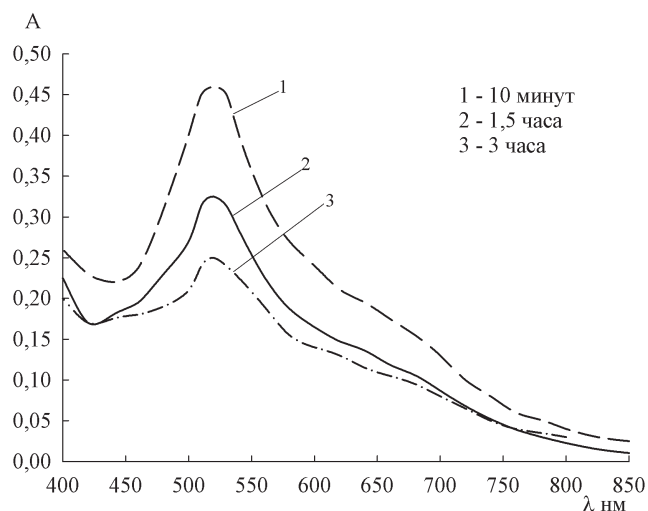


Рис. 4. Взаимодействие $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ с ДФПГ-радикалом в мольном соотношении 1:2 в метаноле.

Наряду с изученными алкильными производными *cis*-тетрахлориди- μ -карбоксилатов дирения(III) были исследованы $cis\text{-Re}_2(\text{Fer})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ и $cis\text{-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ с более сложными лигандами, которые содержат π -связи.

Анализ экспериментальных данных взаимодействия $cis\text{-Re}_2(\text{FerCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ и $cis\text{-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ с ДФПГ показал, что при этом наблюдается изменение спектральной картины, аналогичное описанному для алкильных производных. При этом в 1,2-дихлорэтано под действием $cis\text{-Re}_2(\text{FerCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ радикал разрушается в течении 5 часов (половина за 2 часа) (рис. 5), а в метаноле в течении 10 минут (половина за 2 минуты) (рис. 6). Таким образом, при переходе от 1,2-дихлорэтана к метанолу скорость реакции увеличивается примерно в 30 раз.

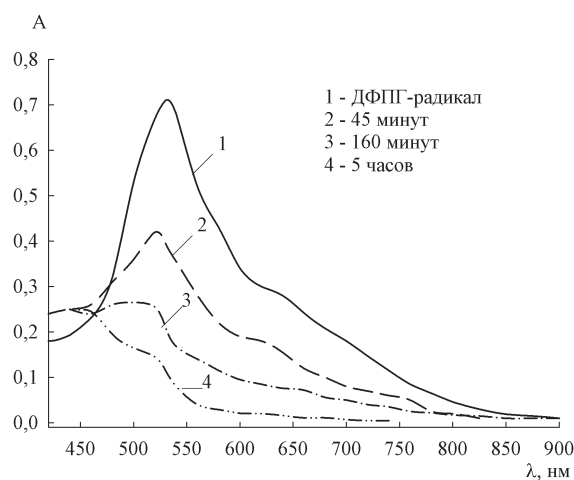


Рис. 5. ЭСП раствора $\text{Re}_2(\text{FerCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ ($C_m^0 = 8,51 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с ДФПГ-радикалом ($C_m^0 = 1,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в 1,2-дихлорэтано;

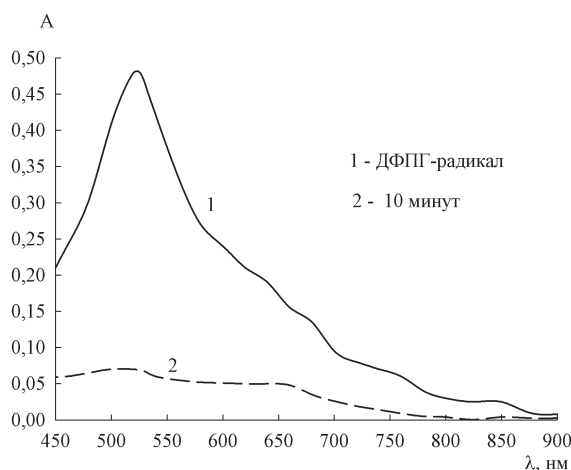


Рис. 6. ЭСП раствора $cis\text{-Re}_2(\text{FerCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ ($C_m^0 = 5,52 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с ДФПГ-радикалом ($C_m^0 = 1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в метаноле

Также было изучено взаимодействие $\text{cis-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ с ДФПГ-радикалом. Время взаимодействия комплексного соединения с ДФПГ в 1,2-дихлорэтаноле составило 6 часов, а в метаноле – около 15 минут, то есть приблизительно в 25 раз быстрее.

Результаты исследования взаимодействия цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III) с ДФПГ представлены в таблице.

Таблица

Время расходования половины концентрации ДФПГ-радикала при реакции с цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатами дирения(III)		
	$C_{1/2}$ (ДФПГ) в 1,2-дихлорэтаноле	$C_{1/2}$ (ДФПГ) в метаноле
$\text{Re}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$	7,5 часов	2,8 часа
$\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$	8 часов	3 часа
$\text{cis-Re}_2(\text{FeCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$	2 часа	2 минуты
$\text{cis-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	3 часа	5 минут

Установлено, что исследуемые вещества проявляют антирадикальные свойства, однако такое взаимодействие зависит от структуры комплексного соединения (в данном случае от природы экваториальных лигандов) и природы растворителя. Использование комплексных соединений рения(III) с экваториальными лигандами, которые содержат кратные связи, приводит к увеличению скорости реакции со свободными радикалами. В тоже время увеличение длины и разветвленности алкильной группы приводит к уменьшению антирадикальной активности как в 1,2-дихлорэтаноле, так и в метаноле. Кроме того, ускорение реакции с радикалом происходит также при увеличении сольватирующих свойств и электронодонорности использованного растворителя.

Таким образом, на примере взаимодействия цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III) с модельным ДФПГ-радикалом было показано, что комплексные соединения рения с четверной связью металл-металл могут быть использованы как препараты, обладающие антирадикальной активностью, уменьшая при этом интенсивность процессов свободнорадикального окисления при различных заболеваниях в живых организмах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голиченко А.А., Хохотва Е.В., Третьяк С.Ю., Штеменко А.В. Антирадикальные свойства цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III) с индолил-3-уксусной и феруловой кислотами // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2013. – № 6. – С. 88-91.
2. Голиченко А.А., Третьяк С.Ю., Штеменко А.В. Антирадикальная активность цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III) // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2016. – №2 – С. 21-25.
3. Dawidowicz A. Windowska D., Olsowy M. On practical problems in estimation of antioxidant activity of compounds by DPPH method // *Food Chem.* – 2012. – Vol. 131. – P. 1037-1043. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.067>
4. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III) // *Journal of Inorganic Biochemistry.* – 2013 – Vol.129. – P.127-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>

5. Голиченко А.А., Роман А.А., Штеменко А.В. Синтез, строение и свойства цис-тетрахлороди-μ-карбоксилата дирения(III) с феруловой кислотой // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 4 – С. 112-115.
6. Голиченко А.А., Петросян Ю.С., Штеменко А.В. Синтез, строение и свойства цис-тетрахлороди-μ-карбоксилата дирения(III) с индолил-3-уксусной кислотой // Вісник Одеського нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2012. – Т.17. – № 1 – С. 28-35.
7. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. – Elsevier Inc., Burlington, 2009. – 760 p.
8. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. – М., 1979. – С. 273-312.
9. Починок Т.В., Тараховский М.Л., Портнягина В.А. Экспрес-метод определения антиокислительной активности лекарственных веществ // Хим.-фарм. журн. – 1985. – Т. 19. – № 5. – С. 565-569.

Стаття надійшла до редакції 13.07.2016

С. Ю. Третьак, О. А. Голиченко, О. В. Штеменко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
кафедра неорганічної хімії,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна

ВЗАЄМОДІЯ ДФПГ-РАДИКАЛУ З ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ-μ-КАРБОКСИЛАТАМИ ДИРЕНІЮ(III)

Методом електронної абсорбційної спектроскопії досліджено антирадикальну активність цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатів диренію(III) по реакції з вільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразилом. Показано, що комплексні сполуки ренію(III) мають антирадикальну активність. Встановлено, що використання кластерів диренію(III) з екваторіальними лігандами, які містять кратні зв'язки, призводить до збільшення швидкості реакції з вільними радикалами. Прискорення реакції з радикалом відбувається також при збільшенні сольватуючих властивостей та електронодонорності використаного розчинника.

Ключові слова: реній, кластери, вільні радикали, почверний зв'язок, 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразил.

S. Y. Treyak, A. A. Golichenko, A. V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology
Department of Inorganic Chemistry
Gagarin Av. 8, Dnipropetrovs'k 49005, Ukraine

THE INTERACTION OF DPPH RADICAL WITH CIS-TETRACHLORODI-μ-CARBOXYLATES OF DIRHENIUM(III)

The antiradical activity of cis-tetrachlorodi-μ-carboxylate of dirhenium(III) with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) was studied by electron absorption spectroscopy.

It is known that in the visible region of the spectrum DPPH contains the characteristic absorption maximum at 540 nm (in 1,2-dichloroethane), the antiradical activity of the investigated substances is determined by the change in the intensity of this band. 1,2-dichloroethane and methanol was used as solvent for the reaction with DPPH, which allows to establish dependence of the reaction rate on the nature of the solvent.

As a result of the interaction of the characteristic intensity gradually decreases (for DPPH) absorption maximum at 540 nm and a specific purple color of the solution disappears. Such changes in the spectrum indicates a transition DPPH to non-radical form. Thus, it is shown

that the investigated substances exhibit antiradical properties. The dependence of this interaction from the nature of the equatorial ligands and solvent were shown.

Using the complex compounds of rhenium(III) with the equatorial ligands – ferulic and indole-3-acetic acids which contain multiple bonds, leads to an increase rate of reaction with free radicals of 3-4 times in 1,2-dichloroethane at 40-80 times in methanol in comparison with analogous alkyl derivatives.

At the same time increasing the length and branching of alkyl groups leads to a slowdown in the antiradical activity. In addition, the acceleration of the reaction with the radical also occurs by increasing of electron donation and solvating properties of the solvent. So for complex compounds of rhenium(III) with ferulic acid in methanol reaction is about 30 times faster than in 1,2-dichloroethane.

On the example of interaction of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with a model DPPH radical, it was shown that complex compounds of rhenium with the quadruple metal-metal bond can be used as drugs with antiradical activity, reducing the intensity of free radical oxidation in various diseases in living organisms.

Keywords: rhenium, cluster, free radical, quadruple bond, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl.

REFERENCES

1. Golichenko A.A., Khokhotva Ye.V., Tretyak S.Y., Shtemenko A.V. *Antiradical properties of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with indole-3-acetic and ferulic acids* [Antiradikal'nye svoystva cis-tetrahlordi- μ -karboksilatov direnija(III) s indolil-3-uksusnoj i ferulovoj kislotami]. *Voprosy khimii i khim. tekhnologii*, 2013, vol. 6, pp. 88–91.
2. Golichenko A.A., Tretyak S.Y., Shtemenko A.V. *The antiradical activity of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III)* [Antiradikal'nye svoystva cis-tetrahlordi- μ -karboksilatov direnija(III)]. *Voprosy khimii i khim. tekhnologii*, 2016, no 2, pp. 21–25.
3. Dawidowicz A., Windowska D., Olsowy M. *On practical problems in estimation of antioxidant activity of compounds by DPPH method*. *Food Chem.*, 2012, vol. 131, pp. 1037-1043. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.067>
4. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. *Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III)*. *J. Inorg. Biochem.*, 2013, vol. 129, pp. 127-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
5. Golichenko A.A., Roman. A.A., Shtemenko A.V. *The synthesis and properties of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with ferulic acid* [Sintez i svoystva cis-tetrahlordi- μ -karboksilata direnija(III) s ferulovoj kislotoj]. *Voprosy khimii i khim. tekhnologii*, 2012, no 4, pp. 112–115.
6. Golichenko A.A., Petrosjan Ju.S., Shtemenko A.V. *The synthesis, structure and properties of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with indole-3-acetic acid* [Sintez stroenie i svoystva cis-tetrahlordi- μ -karboksilata direnija(III) s indolil-3-uksusnoj kislotoj]. *Visnik Odes'kogo nacional. univ. Khimija*, 2012, vol. 1, no. 17, pp. 28-35.
7. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier Inc., Burlington, 2009, 760 p.
8. Rozancev Je.G., Sholle V.D. *Organic chemistry of free radicals* [Organicheskaja himija svobodnyh radikalov] Moscow, 1979, pp. 273-312.
9. Pochinok T.V., Tarahovskij M.L., Portnjagina V.A. *Rapid method of determination of antioxidant activity of drugs* [Jekspres-metod opredelenija antiokislitel'noj aktivnosti lekarstvennyh veshhestv]. *Pharmaceutical Chem. J.*, 1985, vol. 19, no 5, pp. 565-569.

УДК 541.64:542.952.6

О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, И. С. Волошановский

Одесский национальный университет им. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; e-mail: volis15@ukr.net

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ КАК СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА β -ДИКЕТОНАТНЫХ МАКРОИНИЦИАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Изучена полимеризация метилметакрилата (ММА) инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом Co(II) (МГД-Со) в растворах диметилформамида (ДМФА), метилэтилкетона (МЭК) и толуола. Показано, что в растворе ДМФА полимеризация не идет вследствие образования неактивных комплексов β -дикетонат-растворитель. Максимальная скорость полимеризации наблюдалась в МЭК. Полученные продукты растворимы в мономерах, имеют большое количество металлохелатных групп и могут быть использованы в качестве макроинициаторов (МИ) при получении разветвленных и привитых полимеров. При этом общая молекулярная масса привитых цепей во много раз больше, чем основной цепи.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, радикальная полимеризация, метилметакрилат, макроинициаторы.

Существует целый ряд методов модификации свойств полимерных материалов. Наиболее применяемая группа методов предусматривает получение различных типов сополимеров на основе известных мономеров. Работы по синтезу статистических сополимеров достаточно многочисленны. Значительно меньше изучены способы получения привитых и блоксополимеров. Кроме того в последнее время возник интерес к получению разветвленных полимеров, которые по комплексу физико-химических характеристик значительно превосходят линейные полимеры [1].

Ранее нами был предложен метод получения разветвленных и привитых полимеров с использованием макроинициаторов β -дикетонатного типа на основе стирола и ряда винил- β -дикетонатов 3d металлов [2]. В процессе полимеризации винил- β -дикетонаты выполняли одновременно функции инициатора и сомономера. Получение таких МИ в блоке с использованием в качестве матрицы полиметилметакрилата (ПММА) было затруднено в связи с особенностями процесса [3]. В предыдущих работах нами были проанализированы причины этих особенностей [4]. Было показано, что причиной невысоких скоростей полимеризации ММА, инициированной МГД-Со, является низкая активность образующихся из МГД-Со радикалов и их полярный фактор. Кроме того, при полимеризации ММА, инициированной МГД-Со, образовывались полностью или частично сшитые полимеры, и только использование концентраций хелата $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, приводило к образованию растворимых продуктов [3]. Использование малых концентраций хелата обеспечивает, соответственно, и низкое содержание β -дикетонатных групп в МИ, что приводит к снижению их эффективности в процессах пост-полимеризации.

Поэтому целью настоящей работы является модификация метода синтеза полиметилметакрилатных МИ, который позволит получать растворимые МИ с большим числом β -дикетонатных фрагментов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез винил- β -дикетона 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [5], а кобальтовый комплекс получали по методике [6]. Радикальную полимеризацию ММА в присутствии МГД-Со проводили в растворах при температуре 70°C. В качестве растворителей использовали толуол, МЭК и диметилформамид при соотношении мономер:растворитель 1:1,5. Растворители предварительно очищали по стандартным методикам. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. Определение молекулярных масс (м.м.) проводили методом вискозиметрии. Вязкость определяли в растворе бензола на вискозиметре Убеллоде при 25°C. Содержание кобальта в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн». Навеску полимера (0,05-0,10г) предварительно растворяли при нагревании на песчаной бане в 25-30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Для определения использовали стандартные растворы ГСОПМ – Со производства СКТБ Физико-химического института НАНУ им. А.В. Богатского (г.Одесса). Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризацию ММА, инициированную МГД-Со проводили в различных растворителях, которые отличались донорной силой и комплексообразующей способностью. Были использованы толуол, метилэтилкетон (МЭК), диметилформамид (ДМФА), донорная способность которых в этом ряду возрастает при переходе от толуола к ДМФА. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Полимеризации ММА в растворе ДМФА, независимо от взятой концентраций МГД-Со, не происходит. Вероятной причиной отсутствия полимеризации в растворе ДМФА является комплексообразование МГД-Со с растворителем. В литературе описано влияние донорных добавок на инициирующую активность ацетилацетонатов различных металлов [7, 8]. Так, полимеризация ММА, инициированная ацетилацетонатами, ускоряется донорными добавками. Наиболее активным является фенантролин, имеющий два координационных центра (атомы азота с неподеленными электронными парами). Но фенантролин ускоряет процесс полимеризации лишь при инициировании некоторыми ацетилацетонатами, например, Со (III). В случае ацетилацетоната Со (II) фенантролин является ингибитором процесса полимеризации. Авторы не объясняют причину этого явления. Однако избирательность действия донорных добавок общеизвестна и описана в большом числе публикаций. В нашем случае, опираясь на литературные данные, вероятнее всего предположить, что ДМФА образует комплекс с МГД-Со:

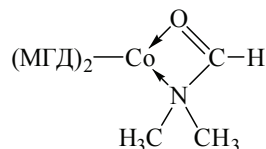


Таблица 1

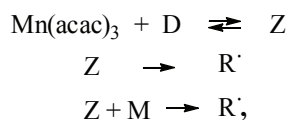
Кинетические и молекулярно-массовые параметры
полимеризации метилметакрилата в растворителях. Инициатор МГД-Со. Т = 70°C.
Объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 1,5

Растворитель	$C_{\text{ин}} \cdot 10^3$, моль/л	$S_{\text{днл}}$, %	$V_{\text{пол}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$[\eta]$, дл/г	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$w_{\text{Со}}^{\text{МИ}}$ мас. %	Обозн. МИ
Толуол	30,0	—	0	—	—	—	Тол I
	10,0	8,4	3,7	гель	гель	0,35	Тол II
	5,0	11,1	3,7	1,60	3,72	0,20	Тол III
	2,5	12,9	3,7	2,18	5,54	0,06	Тол IV
	1,0	9,1	5,6	2,29	5,92	0,03	Тол V
МЭК	30,0	10,6	5,9	гель	гель	0,43	МЭК I
	10,0	10,0	9,8	1,38	3,05	0,23	МЭК II
	5,0	10,1	15,5	0,76	1,40	0,12	МЭК III
	2,5	10,6	21,9	0,49	0,78	0,05	МЭК IV
	1,0	10,9	22,6	0,49	0,78	0,02	МЭК V

$w_{\text{Со}}^{\text{МИ}}$ — массовое содержание атомов кобальта в МИ.

Наличие в ДМФА двух донорных центров (атома азота и карбонила) приводит к тому, что он занимает два координационных места у атома кобальта, еще четыре координационных места занимают два МГД-лиганда. Таким образом, шестикоординационный кобальт насыщается, образуется устойчивый комплекс, не инициирующий полимеризацию.

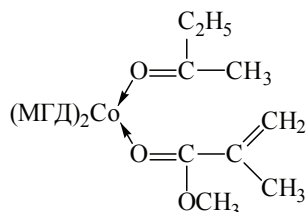
В случае растворителей толуола и МЭК не происходит образования насыщенных комплексов. Толуол вообще слабый донор, а МЭК обладает только одним донорным центром. В случае этих растворителей процесс протекает по классическому механизму, предложенному Бемфордом [7] для ацетилацетоната Mn (III)



где Z — комплекс между β-дикетонатом и добавкой, M — мономер

На первой стадии хелат образует с донорной добавкой первичный комплекс Z, который может распадаться с образованием активных радикалов R[·]. Вероятно, такой одностадийный процесс проходит в растворе толуола. Для МЭК первичный комплекс Z образуется из молекул МГД-Со и МЭК. МЭК за счет карбонила запо-

лняет в координационной сфере атома кобальта (II) только одно место, при этом создается возможность образования вторичного комплекса между Z и ММА:



В этом комплексе молекула ММА координируется за счет карбонила, а не двойной связи. Большая донорная сила карбонила по сравнению с двойной связью показана в работе [9]. При этом в таком тройном комплексе двойная связь ММА активируется. Таким образом, в случае МЭК реализуется селективный двухстадийный механизм. Поэтому скорость полимеризации в этом случае должна быть больше. И действительно, скорости полимеризации ММА в МЭК во много раз выше, чем в толуоле.

Анализ данных табл. 1 также показывает, что при полимеризации в растворителях, гелеобразование проходит только при высоких концентрациях β -дикетоната: для толуола при $C_{\text{хел}} = 10 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для МЭК при $C_{\text{хел}} = 30 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полимеризации ММА в блоке не приводила к образованию структурированных продуктов лишь при $C_{\text{хел}} \leq 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [3]. Таким образом, полимеризация в растворе позволяет получать растворимые МИ на основе ММА с высоким содержанием кобальта в макромолекуле. Молекулярные массы ПММА, полученных в растворе толуола, выше, чем в МЭК, что, очевидно, связано с более высокими скоростями процесса в МЭК.

В наших предыдущих исследованиях была показана необычная особенность в поведении винил- β -дикетонатов при радикальной полимеризации, которая заключается в способности одновременно проявлять иницирующее и ингибирующее действие [10,11]. Соотношение этих функций определяет скорость полимеризации и может регулироваться концентрационным интервалом, температурой процесса и использованием растворителя. Для большинства изученных нами винил- β -дикетонатов концентрационный максимум при полимеризации в блоке составляет $\sim 1 \times 10^{-2}$ моль/л. Использование более высоких концентраций хелата приводит к усилению ингибирующей функции, что приводит к снижению скорости процесса и снижению выходов полимера. В работе [10] было показано, что повышение температуры реакции, а также использование растворителей, являющихся донорными добавками, позволяет существенно увеличить иницирующую составляющую. При этом предельная концентрация используемых металлокомплексов может быть увеличена до 5 раз, что позволяет значительно повысить содержание β -дикетонатных фрагментов в получаемых МИ.

Сопоставление данных табл. 1 с полученными нами ранее данными [10] для 3-аллилпентан-2,4-дионата кобальта (АПД-Со) (табл. 2) позволяют сделать еще один важный вывод о селективности действия растворителя в зависимости от строения β -дикетонатного лиганда. Так, если в случае МГД-Со ДМФА оказывается неэффективен, то при полимеризации ММА в присутствии АПД-Со использование ДМФА позволяет проводить процесс с приемлемыми скоростями в концентрационном интервале $(1,0 \div 2,5) \times 10^{-2}$ моль/л. При этом образуются растворимые

полимеры, содержащие ~0,2 мас.% кобальта, являющиеся хорошими макроинициаторами. Известно, что селективное действие донорных добавок обусловлено стерическими и электронными факторами. Изменение природы β -дикетонатного лиганда приводит к перераспределению электронной плотности в хелатном цикле, что сказывается на прочности образования комплекса между хелатом и добавкой. Вероятно, в нашем случае наличие изопропенильного фрагмента, сопряженного с β -дикетонатным циклом, приводит к созданию более прочных комплексов с ДМФА по сравнению с АПД, в котором такое сопряжение отсутствует.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата в растворителях [10].
Инициатор АПД-Со. Т = 70°C.
Объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 1,5

Растворитель	$C_{ин} \cdot 10^2$, моль/л	$V_{пол} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	S, %	$[\eta]$, дл/г	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$w_{Со}^{МИ}$ мас. %
Толуол	25,0	0	—			
	2,0	6,1	12,1			
	1,0	21,4	11,7	1,44	6,25	0,09
	0,5	10,3	9,9	1,49	6,52	0,11
	0,25	8,4	10,1			
ДМФА	50,0	8,1	11,1			
	25,0	20,9	27,5	1,08	4,34	0,26
	10,0	14,8	11,4	0,73	2,64	0,19
	2,0	4,9	10,2			
	1,0	3,0	9,0			
МЭК	25,0	4,2	14,0			
	10,0	6,2	13,6			
	2,0	41,8	13,1	0,54	1,80	0,09
	1,0	48,5	16,0	0,57	1,93	0,04
	0,5	40,3	24,1			
	0,25	19,4	13,5			

В МЭК максимальные скорости полимеризации ММА для АПД-Со наблюдаются при концентрации $1,0 \times 10^{-2}$ моль/л, тогда как у МГД-Со, исходя из данных табл. 1, этот показатель на порядок ниже ($1,0-2,5 \times 10^{-3}$ моль/л). Эти данные подтверждают сделанные ранее выводы о более сильном ингибирующем действии МГД-Со по сравнению с винил- β -дикетонатами, у которых отсутствует сопряжение двойной связи лиганда с хелатным циклом. Причины этого явления обсуждены нами в работе [4].

Далее синтезированные полиметилметакрилатные МИ использованы для иницирования пост-полимеризации ММА. Кинетические и молекулярно-

массовые характеристики процесса представлены в табл.3. Прививка ММА на полиметилметакрилатные МИ, полученные в растворе толуола и МЭК, идет со скоростями, значительно более высокими, чем при получении этих МИ (табл. 1). Следовательно, выводы о замедляющем действии мономерного МГД-Со и об отсутствии такого действия для МИ с МГД-Со фрагментами, сделанные нами ранее [3, 4] подтверждаются и этими данными.

Таблица 3

Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации метилметакрилата, инициированной макроинициаторами полученными в растворах толуола и метилэтилкетона. $C_{\text{ми}} = 2,0 \text{ мас.}\%$. $T = 85^\circ\text{C}$

МИ	$S_{\text{дил}}, \%$	$V_o \cdot 10^5 \text{ моль/}$ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5 \text{ моль/}$ (л·с)	$[\eta],$ дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$w_{\text{Co}}^{\text{пр}}$ мас.%
Тол III	9,5	34,3	27,5	2,83	7,8	0,050
Тол V	9,5	15,7	15,2	2,93	8,2	0,009
МЭК II	10,3	54,3	46,6	1,64	3,8	0,060
МЭКIII	10,5	39,8	27,5	2,30	5,9	0,030
МЭК IV	10,3	29,0	20,5	3,08	8,7	0,014
МЭК V	10,3	18,4	14,9	3,49	10,3	—

$w_{\text{Co}}^{\text{пр}}$ мас.% — массовое содержание атомов кобальта в привитом полимере

В табл. 3 для МИ, полученных в растворах наблюдается монотонное уменьшение скорости полимеризации с уменьшением содержания МГД-Со фрагментов в макромолекуле, что говорит о малом влиянии ингибирующего действия β -дикетонатов. Средневязкостные м.м. возрастают с уменьшением скоростей полимеризации, что соответствует классическим представлениям. Абсолютные значения м.м. для МИ, полученных в обоих растворителях, мало отличаются. Однако если сравнить м.м. привитых полимеров с м.м. МИ (табл. 1), то четко видно, что в случае МИ, полученных в толуоле, прирост м.м. значительно меньше, чем полученных в МЭК. В последнем случае м.м. возросли более чем в 10 раз и превышают миллион.

Полученные результаты показали, что синтезированные в растворе МЭК МИ обладают высокой иницирующей активностью и могут быть использованы для получения разветвленных и привитых полимеров. Следует подчеркнуть, что растворитель, в котором получены МИ, должен обладать средней донорной силой, так как в сильно донорных растворителях (ДМФА) полимеризация вообще не идет, а слабый донор толуол обеспечивает МИ меньшую иницирующую активность и меньший прирост м.м. продуктов.

Гравиметрические характеристики привитой полимеризации ММА на МИ, полученных в растворителях, представлены в табл. 4. Рассчитанные величины вхождения МГД-Со в полимер показали, что весь МГД-Со, находящийся в МИ, вошел в полимер, что соответствует результатам, полученным ранее для полистирольных МИ [2]. Величины удельного привеса на полиметилметакрилатных МИ,

приведенные в табл. 3, показывают, что эти МИ в два раза более эффективны, чем полистирольные.

Таблица 4

Гравиметрические характеристики полимеризации ММА, инициированной макроинициаторами, полученными в растворах толуола и МЭК. $C_{\text{ми}} = 2,0$ мас.%, $T = 85^\circ\text{C}$

МИ	$m_{\text{м}}, \text{г}$	$m_{\text{ми}}, \text{г}$	$m_{\text{пп}}, \text{г}$	$m_{\text{прив}}, \text{г}$	$m_{\text{Co}}^{\text{ми}} \cdot 10^3, \text{г}$	$m_{\text{Co}}^{\text{пп}} \cdot 10^3, \text{г}$	$\frac{m_{\text{Co}}^{\text{ми}}}{m_{\text{Co}}^{\text{пп}}}, \%$	$m_{\text{прив.уд}}, \text{г}$
Тол III	2,8300	0,0567	0,2276	0,1709	0,114	0,114	100	1,0650
Тол V	3,7800	0,0786	0,2733	0,1947	0,023	0,024	104	0,6553
МЭК II	4,7000	0,0945	0,3566	0,2621	0,210	0,214	99	0,5901
МЭК III	3,780	0,0756	0,2820	0,2064	0,091	0,085	97	0,7232
МЭК IV	4,7000	0,0949	0,3447	0,2498	0,047	0,048	102	0,5600
МЭК V	4,7000	0,0978	0,3006	0,2028	—	—	—	0,4412

$m_{\text{м}}, m_{\text{ми}}, m_{\text{пп}}$ — массы мономера, МИ и привитого полимера, соответственно; $m_{\text{Co}}^{\text{ми}}$ и $m_{\text{Co}}^{\text{пп}}$ — масса кобальта в исходном МИ и привитом полимере, соответственно; $m_{\text{прив}}$ — масса привитых цепей; $m_{\text{прив.уд}}$ — удельный вес привитых цепей (масса привитых цепей, приведенная к 1 г мономера и 1 г МИ).

Таким образом, использование донорного растворителя МЭК позволяет избежать сшивания макромолекул на стадии получения МИ, получать растворимые продукты с более высокой скоростью и в несколько раз большим содержанием β -дикетонатных фрагментов. Использование этих МИ при полимеризации ММА приводит к получению разветвленных продуктов с молекулярной массой привитых цепей более чем в 10 раз превышающих массу матричного полимера. Полученные полиметилметакрилатные макроинициаторы имеют значительно большую эффективность, чем полистирольные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонова Л.А., Губанов Э.Ф., Шугарова Н.Н. Разветвленные полистиролы, полученные на полифункциональных радикальных инициаторах // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань. — 2003. — С. 39.
2. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомолекулярные соединения, Сер. А, — 2006, — Т. 48, № 9. — С.1573-1578. <http://dx.doi.org/10.1134/s0965545x06090045>
3. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2012. — Т. 17, № 2. — С.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972)

4. Шевченко О.В., Волошановський І.С., Буренкова Е.В. Причини кінетических і структурних особливостей полімеризації метилметакрилату, ініційованій метакрилоїлацетонатом кобальта (II). // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т.18, № 2. – С.49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367)
5. Teyssie Ph, Smets S. Synthesis and polymerization of methacryloylacetone. // Makromol. Chem. – 1958. – V. 26, N 3. – P.245-251.
6. Волошановський І.С., Шевченко О.В., Бережницька А.С., Комплекси міді (II), нікелю (II), кобальта (II) з непередельними β -дикетонатами // Укр. хім. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С.5-10.
7. Бемфорд К. Металлоорганіческіе производные переходных металлов как инициаторы радикальной полимеризации // В сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. Под ред. Дженкинс А. и Ледвис А. – М.: Мир, 1977. – 645с.
8. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. – К: Наукова думка, 1983. – 127с.
9. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 254с.
10. Шевченко О.В., Волошановський І.С., Бербат Т.І. Влияние винил – β -дикетонатов переходных металлов на радикальную полимеризацию // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 4. – С.669-673. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206040306>
11. Шевченко О.В., Бербат Т.І., Буренкова Е.В., Захария А.Н. β -Дикетоны и их металлокомплексы в реакциях ингибирования радикальных процессов // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1-2. – С.106-111.

Стаття надійшла до редакції 10.09.2016

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, І. С. Волошановський

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

кафедра органічної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

e-mail: volis15@ukr.net

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ В РОЗЧИНАХ ЯК СПОСІБ ОПТИМІЗАЦІЇ СИНТЕЗУ β -ДИКЕТОНАТНИХ МАКРОІНІЦІАТОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Вивчено полімеризація метилметакрилату, яку ініціювали 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом Со(II) в розчинах диметилформаміду (ДМФА), метилетилкетону (МЕК) та толуолу. Показано, що в ДМФА полімеризації не відбувається внаслідок утворення стійких комплексів β -дикетонат-розчинник. Максимальна швидкість полімеризації спостерігалась в МЕК. Продукти, що отримали, є розчинними в мономері, мають велику кількість металохелатних груп та можуть бути використані для отримання розгалужених та прищеплених полімерів. При цьому загальна молекулярна маса прищеплених ланцюгів в декілька разів більша, ніж основного ланцюга.

Ключові слова: виніл- β -дикетонати, радикальна полімеризація, метилметакрилат, макроініціатори.

O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova, I. S. Voloshanovsky

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Organic Chemistry Department,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: volis15@ukr.net

POLYMERIZATION IN SOLUTION AS A WAY TO OPTIMIZE THE SYNTHESIS OF BETA-DIKETONATE MACROINITIATORS BASED ON POLYMETHYLMETHACRYLATE

The polymerization of methyl methacrylate initiated by Co (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate (MHD-Co) solution in dimethylformamide, methyl ethyl ketone and toluene has been studied. It is shown that polymerization does not take place in the solution of dimethylformamide due to the formation of inactive complexes « β -diketonate-solvent». Maximal polymerization rate has been observed in methyl ethyl ketone. The polymerization rate increases with decreasing of initiator concentration due to the MHD-Co inhibitory effect at high concentrations of chelate. The optimal concentration range of MHD-Co for polymerization initiation of methyl methacrylate in methyl ethyl ketone is $1,0-2,5 \times 10^{-3}$ mol/l. The differences are noted in the behavior of the MHD-Co which chelate ring is conjugated with the double bond of the ligand, in comparison to cobalt 3-allylpentane-2,4-dionate where such conjugation is absent. The synthesized products are soluble in the monomers, they have a large number of metal chelate groups and can be used as macroinitiators in the preparation of branched and graft polymers. The total molecular weight of the grafted chains is much longer than the main chain.

Keywords: vinyl- β -diketonates, radical polymerization, methyl methacrylate, macroinitiators.

REFERENCES

1. Antonova L.A., Gubanov E.F., Shugarova N.N. *Razvetvlenyie polistirolyi, poluchennyie na polifunktsionalnykh radikalnykh initsiatorakh* Tezisy dokladov XVII Mendelevskogo s'ezda po obshchey i prikladnoy himii. Kazan, 2003, pp. 39. (in Russian)
2. Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Voloshanovskiy I.S. *Graft polymerization of methyl methacrylate: New macroinitiators containing β -diketonate moieties* Polymer Science Series A, 2006, vol. 48, no 9, pp. 905-909. <http://dx.doi.org/10.1134/s0965545x06090045>
3. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikalnoy polimerizatsii metilmetakrilata, initsiirovannoy 5-metil-5-geksen-2,4-dionatom kobalta (II)* Visn. Odes. nac. univ., 2012, vol. 17, no 2, pp.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972) (in Russian)
4. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Burenkova E.V. *Prichiny kineticheskikh i strukturnykh osobennostey polimerizatsii metilmetakrilata, initsiirovannoy metakrilolatsetonatom kobalta (II)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no. 2, pp. 49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367) (in Ukrainian)
5. Teyssie Ph., Smets S. *Synthesis and polymerization of methacrylacetone*. Makromol. Chem., 1958, vol. 26, no 3, pp. 245-251.
6. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Berezhnitskaya A.S. *Kompleksy medi (II), nikelya (II), kobalta (II) s nepredelnyimi β -diketonatami* Ukr. him. zhurn., 2001, vol. 67, no 5, pp. 5-10. (in Ukrainian)
7. Bemford K. *Metalloorganicheskie proizvodnyie perehodnykh metallov kak initsiatory radikalnoy polimerizatsii* V sb.: Reaktsionnaya sposobnost, mehanizmy reaktsiy i struktura v himii polimerov. Pod red. Dzhenkins A. i Ledvis A., Moscow, Mir, 1977, 645 p. (in Russian)
8. Nizelskiy Yu.N. *Kataliticheskie svoystva β -diketonatov metallov*. Kiev, Naukova dumka, 1983, 127 p. (in Russian)
9. Kabanov V.A., Zubov V.P., Semchikov Yu.D. *Kompleksno-radikalnaya polimerizatsiya*. Moscow, Himiya, 1987, 254 p. (in Russian)
10. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Berbat T.I. *Radical polymerization in the presence of vinyl-substituted transition metal β -diketonates* Russ. J. Appl. Chem., 2006, vol. 79, no 4, pp. 660-664. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206040306>
11. Shevchenko O.V., Berbat T.I., Burenkova E.V., Zahariya A.N. *β -Diketony i ih metallokompleksy v reaktsiyah ingibirovaniya radikalnykh protsessov* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2006, vol.11, no 1-2, pp. 106-111. (in Ukrainian)

УДК 678.665:678.744.7:615.281.9

Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Т. О. КісельоваІнститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160, Україна,
e-mail: Rudenchyk@yandex.ua**ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ З ТІАМУЛІН ФУМАРАТОМ
НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ
КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ З ВІНІЛОВИМ
СПИРТОМ У ЇХ СТРУКТУРІ**

Синтезовано ряд гідрофільних плівкових матеріалів з тіаmulін фумаратом на основі поліуретансечовин (ПУС), які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом за різного співвідношення компонентів. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено структуру отриманих полімерних матеріалів та встановлено, що іммобілізація тіаmulін фумарату відбувається за рахунок фізичних зв'язків. Введення до складу ПУС тіаmulін фумарату приводить до підвищення фізико-механічних властивостей, які знаходяться в межах 3,0-7,3 МПа. Полімерні матеріали з тіаmulін фумаратом синтезовані за співвідношення ГМДА:ВП-ВС = 70:30 володіють найвищими значеннями міцності (7,3 МПа) та відносного подовження при розриві (100 %) та можуть бути запропоновані для проведення медико-біологічних випробувань.

Ключові слова: поліуретансечовини, кополімер N-вінілпіролідону з вініловим спиртом, гідрофільність, тіаmulін фумарат.

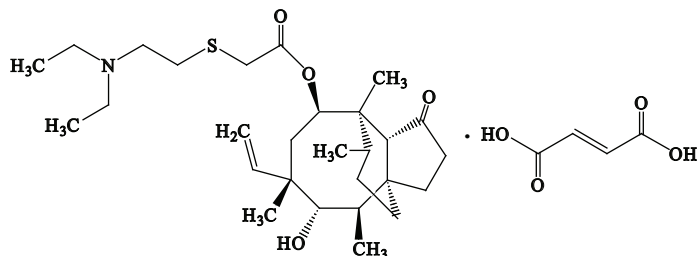
На сьогодні створення гідрофільних поліуретансечовин (ПУС) є перспективним напрямом в області полімерів медичного призначення, оскільки завдяки гідрофільності полімерні матеріали мають здатність пролонговано вивільняти лікарські речовини (ЛР). Ефективним шляхом в цьому напрямі є введення до їх структури гідрофільних ланцюгів кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), який широко використовується в медицині [1–3].

Так, на основі ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС розроблено плівкові матеріали з декаметоксином, які проявляють протимікробну дію та запропоновані для лікування ран та опіків [4–6] та плівкові матеріали з циклосерином, який проявляє бактерицидні властивості [7].

Проте питання отримання плівкових матеріалів на основі гідрофільних ПУС з покращеними властивостями залишається актуальним.

Оскільки полімерна матриця на основі ПУС, що містить у своїй структурі кополімер ВП-ВС задовільняє вимоги до полімерів медичного призначення за фізико-механічними властивостями, є біосумісною та здатною пролонговано вивільняти ЛР здається доцільним створення на її основі полімерних матеріалів іншої біологічної дії.

З цієї точки зору заслуговує на увагу тіаmulін фумарат – антибіотик, який являє собою напівсинтетичне похідне природного походження антибіотика плевромутіліна та використовується в медичній практиці як гідрофумарат:



Тіамулін фумарат активний по відношенню до грампозитивних мікроорганізмів і мікоплазми [8]. Він відносно швидко всмоктується в шлунку, метаболізується в печінці та виводиться з організму протягом 72 год [9]. Введенням тіамулін фумарату до складу полімерних матеріалів можна отримати матеріали з антимікробною активністю, які можуть бути використані для виготовлення дренажів в абдомінальній хірургії.

Метою роботи є синтез ряду гідрофільних ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом за різного співвідношення компонентів та отримання на їх основі полімерних матеріалів з тіамулін фумаратом, дослідження їхньої структури та властивостей.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Матеріали. Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) («Rokopol», Польща) ММ 1052 сушили при залишковому тиску 1–3 мм рт. ст. за температури $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ в потоці сухого аргону протягом 8 год. безпосередньо перед синтезом. Вміст води за Фішером не перевищував 0,01–0,02 %;

2,4-;2,6-толуїлендііоціанат (ТДІ, 80/20) $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (Merck, Німеччина) (ММ = 174,16; $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{кип}} = (133 \pm 1)^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5678$) – суміш ізомерів 2,4- та 2,6- за співвідношення 80/20, очищали перегонкою в вакуумі за залишкового тиску 0,67 кПа, $T_{\text{кип}} = (100 \pm 1)^\circ\text{C}$. Використовували свіжоперегнаним.

1,6-гексаметилендіамін (ГМДА) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ (Fluka, 99,9 %) застосовували без додаткового очищення. N,N'-диметилацетамід (ДМАА) (Merck, Німеччина, 99,7 %) (ММ = 87,12; $\rho = (0,940\text{--}0,942) \text{ г/см}^3$) переганяли з сумішню бензол-вода у вакуумі ($T_{\text{кип}} = (52 \pm 1)^\circ\text{C}$ / 14 мм рт.ст.) [10].

Потрійний кополімер ВП-ВА-ВС (ОН = 6,3), який у подальшому буде мати аббревіатуру ВП-ВС, попередньо синтезований з кополімеру N-вінілпіролідону з вініацетатом (ВП-ВА) (Sigma-Aldrich) (ММ 50000) шляхом лужного алкоголізу [4] за умов неповного омилення [11].

Лікарська речовина – тіамулін фумарат $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{NO}_8\text{S}$ (Sigma-Aldrich, 99,9 %) (ММ = 609,81; $T_{\text{пл}} = 145,2\text{--}149,8^\circ\text{C}$) застосовували без додаткового очищення.

Методи дослідження. ІЧ-спектри поглинання в області $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ були зняті на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням «Tensor-37» фірми «Bruker» методом порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ), з використанням призми-трапеції кристалу алмаза (число відображень $N = 1$, кут падіння $\varphi = 39^\circ$). Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [12].

Фізико-механічні показники, такі як міцність при розриві (σ , МПа) та відносне подовження при розриві (ϵ , %) синтезованих ПУС знімали на модернізованій розривній машині 2166 P5 зі швидкістю руху захватів $50 \pm 5 \text{ мм/хв}$ за ГОСТ 18299-72.

Гідрофільність досліджували визначенням водопоглинання ПУС після їх витримки в дистильованій воді за температури 37 °С протягом 24 годин [13]. Водопоглинання W (%) розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

де m_1 – маса зразка після інкубації у воді протягом 24 годин, г;
 m_0 – початкова маса сухого зразка, г.

Метод синтезу ПУС. Гідрофільні ПУС отримували у чотири стадії за методикою описаною в [6] за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС (40:60; 50:50; 60:40 та 70:30). Схема реакції синтезу полімерних матеріалів зображено на рис. 1.

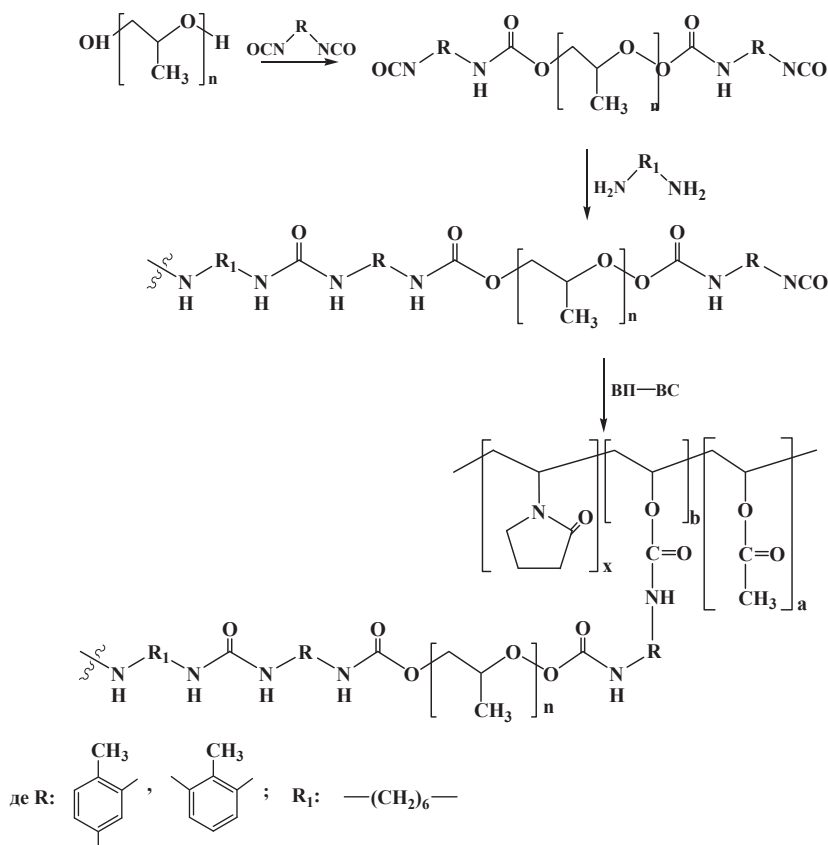


Рис. 1. Схема реакції синтезу ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС.

Наповнення синтезованих ПУС тіамулін фуаратом у кількості 1 % мас. здійснювали шляхом механічного перемішування полімерної основи та розчину тіамулін фуарату в ДМАА.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Задля вибору оптимального складу полімерного матеріалу, якому будуть властиві покращені фізико-механічні властивості, отримано ряд ПУС за різного співвідношення подовжувача полімерного ланцюга ГМДА до кополімеру ВП-ВС (40:60; 50:50; 60:40; 70:30).

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями проведено вивчення структури ПУС та ПУС з тіаулін фумаратом синтезованих за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС (рис. 2).

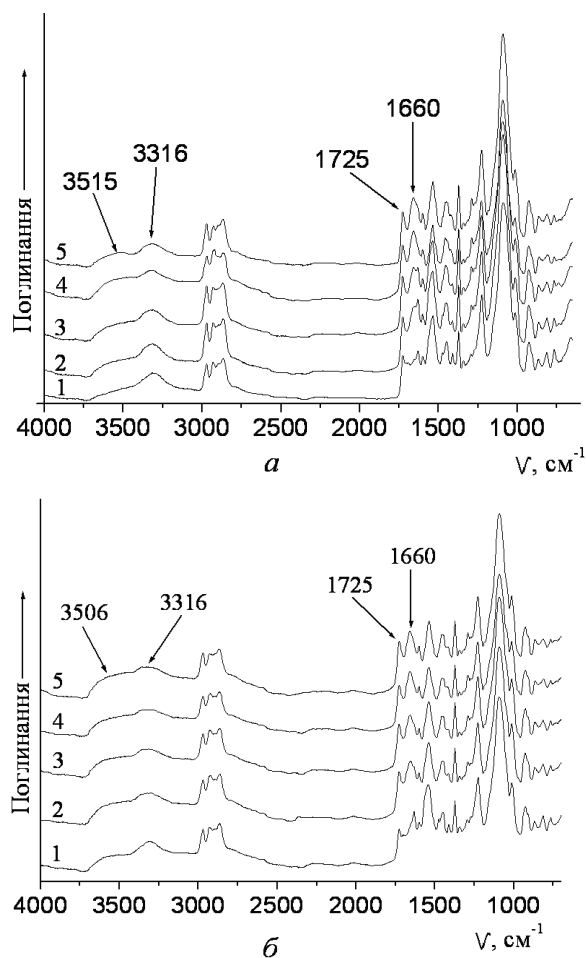


Рис. 2. ІЧ-спектри ПУС (а) та ПУС з тіаулін фумаратом (б)
за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС:
1 – МДІ+ГМДА; 2 – ПУС (70:30); 3 – ПУС (60:40); 4 – ПУС (50:50); 5 – ПУС (40:60)

На ІЧ-спектрах ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС (рис. 2а, крива 2, 3, 4, 5) спостерігається поява смуги поглинання $\nu_{C=O}$ вінілпі-

ролідонного кільця 1660 см^{-1} . Із збільшенням вмісту кополімеру у структурі досліджуваних полімерних матеріалів відбувається збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} 1725\text{ см}^{-1}$ СОО-груп, що пов'язано з підсумуванням двох смуг поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ кополімеру та $\nu_{\text{C=O}}$ полімерної матриці, а також збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідонного кільця 1660 см^{-1} .

В діапазоні частот валентних коливань NH-груп $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ спостерігається перерозподіл міжмолекулярних водневих зв'язків NH-груп у структурі ПУС різного складу (рис. 2а). Із появою кополімеру ВП-ВС у структурі ПУС та із збільшенням його вмісту спостерігається перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання вільних та зв'язаних NH-груп (слабке зниження інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}} - 3316\text{ см}^{-1}$, а також збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-вільн.}} 3515\text{ см}^{-1}$).

На ІЧ-спектрах наповнених тіаmulін фумаратом ПУС, синтезованих за різного співвідношення компонентів (рис. 2 б) спостерігаються ідентичні зміни ІЧ-спектрам ПУС ненаповнених (рис. 2 а): збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} 1725\text{ см}^{-1}$ СОО-груп і смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідонного кільця 1660 см^{-1} , а також перерозподіл міжмолекулярних водневих зв'язків NH-груп (слабке зниження інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}} - 3316\text{ см}^{-1}$ та збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-вільн.}} 3506\text{ см}^{-1}$).

Для ІЧ-спектроскопічних досліджень впливу тіаmulін фумарату на структуру синтезованих матеріалів проведено порівняння ІЧ-спектрів ПУС ненаповнених та наповнених лікаською речовиною (рис. 3). Оскільки наповнення ПУС тіаmulін фумаратом у кількості 1 % мас. є незначним для виявлення змін, було синтезовано ПУС наповнені 10 % мас. тіаmulін фумарату (рис. 3, крива 4).

При дослідженні ІЧ-спектрів ПУС та ПУС, наповнених тіаmulін фумаратом різної концентрації (1 та 10 %) було підтверджено відсутність нових смуг поглинання на ІЧ-спектрах ПУС з тіаmulін фумаратом (рис. 3, крива 3, 4), що дає змогу зробити висновок про відсутність хімічної взаємодії ЛР з полімерною матрицею.

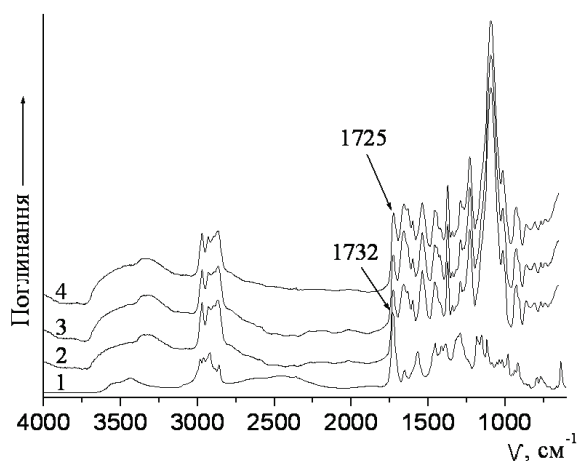


Рис. 3. ІЧ-спектри ПУС і тіаmulін фумарату:
1 – тіаmulін фумарат; 2 – ПУС; 3 – ПУС з тіаmulін фумаратом (1 % мас.);
4 – ПУС з тіаmulін фумаратом (10 % мас.)

Порівнюючи ІЧ-спектри тіамулін фумарату та композитів, що містять його у своєму складі, на ІЧ-спектрах наповнених ПУС спостерігали зсув максимуму смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ 1732 cm^{-1} СОО-груп тіамулін фумарату у низькочастотний діапазон 1725 cm^{-1} , що свідчить про появу більш зв'язаних водневими зв'язками С=О-груп.

В діапазоні частот валентних коливань NH- та OH- груп 3000–3700 cm^{-1} (рис. 4) при введенні до складу ПУС тіамулін фумарату у кількості 1 % мас. та із збільшенням його концентрації до 10 % мас. спостерігали зміщення смуги з приблизним максимумом 3515 cm^{-1} у діапазон менших частот (3472 cm^{-1}) та збільшення її інтенсивності, що свідчить про збільшення кількості груп більш зв'язаних водневими зв'язками за рахунок введення додаткових міжмолекулярних водневих зв'язків, які з'являються між С=О-, OH-, СООН- групами молекул тіамулін фумарату та С=О-, NH- групами полімерної матриці.

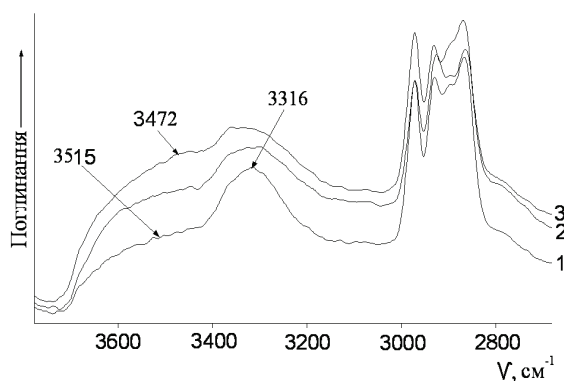


Рис. 4. ІЧ-спектри ПУС і ПУС з тіамулін фумаратом різної концентрації:
1 – 0; 2 – 1 % мас.; 3 – 10 % мас.

Отже, за даними ІЧ-спектроскопії введення до складу ПУС молекул тіамулін фумарату приводить до перерозподілу існуючої сітки міжмолекулярних водневих зв'язків. Таким чином, можна зробити висновок, що іммобілізація тіамулін фумарату відбувається за рахунок фізичних зв'язків (фізична іммобілізація).

Дослідження фізико-механічних властивостей показали, що введення до складу отриманих ПУС кополімеру ВП-ВС та варіювання його вмісту спричиняє зміни фізико-механічних властивостей. Встановлено, що із зменшенням кількості кополімеру ВП-ВС у структурі ПУС спостерігається збільшення міцності та відносного подовження при розриві (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості ПУС,
синтезованих за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС

Зразки ПУС	ГМДА/ВП-ВС	σ , МПа	ϵ , %	W , %
МДІ+ГМДА+ ВП-ВС	40:60	1,9	38	38,5
	50:50	1,6	27	34,5
	60:40	2,0	37	27,6
	70:30	2,8	46	21,0
МДІ+ГМДА	—	6,6	544	3,0

Введення до складу отриманих полімерних матеріалів різної структури тіаmulін фумарату також приводить до підвищення міцності та відносного подовження при розриві (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості ПУС з тіаmulін фумаратом, синтезованих за різного співвідношення ГМДА:ВП-ВС

Зразки ПУС	ГМДА/ВП-ВС	σ , МПа	ϵ , %
МДІ+ГМДА+ ВП-ВС+ тіаmulін фумарат	40:60	5,7	72
	50:50	3,0	43
	60:40	4,1	61
	70:30	7,3	100
МДІ+ГМДА+ тіаmulін фумарат	—	8,5	444

Найвищими значеннями фізико-механічних показників характеризуються ПУС, що не містять у своїй структурі кополімеру ВП-ВС ($\sigma = 6,6$ МПа, $\epsilon = 544$ %) (табл. 1) та ($\sigma = 8,5$ МПа, $\epsilon = 444$ %) для ПУС такого ж складу з тіаmulін фумаратом (табл. 2). Але, оскільки дані зразки не можуть володіти необхідною гідрофільністю і як наслідок пролонговано вивільняти ЛР через відсутність у їх складі гідрофільної складової, вони не представляють інтересу для використання в медичній практиці.

Найбільшими значеннями фізико-механічних властивостей серед ПУС з кополімером ВП-ВС у своїй структурі характеризуються зразки, синтезовані за співвідношення ГМДА:ВП-ВС = 70:30 ($\sigma = 2,8$ МПа, $\epsilon = 46$ % для ПУС та $\sigma = 7,3$ МПа, $\epsilon = 100$ % для ПУС з тіаmulін фумаратом).

Дослідження гідрофільності методом вивчення водопоглинання підтвердили очікувані результати щодо впливу присутності та різної концентрації у структурі ПУС кополімеру ВП-ВС. Згідно отриманих результатів водопоглинання ПУС, що не містять у своїй структурі кополімеру ВП-ВС становить 3 % для ПУС (табл. 1). Введення кополімеру ВП-ВС до структури ПУС, а також збільшення його вмісту приводить до підвищення водопоглинання, яке для ПУС(40:60) становить 38,5 %.

ПУС синтезовані за співвідношення ГМДА:ВП-ВС = 70:30 з найбільшими значеннями фізико-механічних показників характеризуються водопоглинанням, яке становить 21 %, що є достатнім для пролонгованого вивільнення ЛР з полімерної матриці.

ВИСНОВКИ

Таким чином, синтезовано ряд гідрофільних ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом за різного співвідношення подовжувача полімерного ланцюга (ГМДА) та кополімеру ВП-ВС, а також ряд гідрофільних плівкових матеріалів на їх основі з тіаmulін фумаратом. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено структуру отриманих полімерних матеріалів та встановлено, що іммобілізація тіаmulін фумарату відбувається за рахунок фізичних зв'язків. За даними фізико-механічних випробувань ПУС характеризуються міцністю 1,9-2,8 МПа та відносним подовженням при розриві 27-46 %, а також достатньою гідрофільністю 21,0-38,5 %. Введення до складу ПУС тіаmulін фумарату приводить до підвищення фізико-механічних властивостей, які знаходяться в меж-

ах 3,0-7,3 ПМа. Полімерні матеріали з тіаmulін фумаратом, синтезовані за співвідношення ГМДА:ВП-ВС = 70:30 володіють найвищими значеннями міцності (7,3 МПа) та відносного подовження при розриві (100 %) та можуть бути запропоновані для проведення медико-біологічних випробувань.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
2. Суберляк О.В., Кошкуль Ю.М., Мельник Ю.Я. Модифікація поліаміду полівінілпіролідом і біологічно сумісні матеріали для імплантації // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 6. – С. 100-104.
3. Романовская И.И. Потенциальное раневое покрытие с трипсином, иммобилизованным в модифицированный поли-N-винилпирролидон // Доповіді НАН України. – 2009. – № 9. – С. 182-187.
4. Карпенко О.С., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Кисельова Т.О., Нечаева Л.Ю. Синтез новых полиуретансечовин медичного призначення, наповнених декаметоксином // Полімерний журнал – 2015. – Т. 37, № 2. – С. 200-204.
5. Карпенко О.С., Кисельова Т.О., Галатенко Н.А. Створення нових поліуретансечовин з декаметоксином, що містять фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Доповіді Національної академії наук України. – 2014. – № 9. – С. 92-96.
6. Рожнова Р.А., Карпенко О.С., Руденчик Т.В., Галатенко Н.А., Кисельова Т.О. Розробка плівкових матеріалів з декаметоксином на основі поліуретансечовин, які містять у своєму складі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом в макроланцозі // Наукові записки НаУКМа. – 2016. – Т. 183. – С. 54-59.
7. Руденчик Т.В., Кисельова Т.О., Стащенко К.В. Властивості гідрофільних поліуретансечовин з циклосеріном, які містять у структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Збірник тез доповідей дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 2016. – С. 253.
8. Stipkovits L., Varga Z., Laber G., Bockmann J. A comparison of the effect of tiamulin hydrogen fumarate and tylosin tartrate on mycoplasmas of ruminants and some animal ureaplasmas // Veterinary Microbiology. – 1984. – Vol. 9, № 2. – P. 147-153. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-1135\(84\)90030-0](http://dx.doi.org/10.1016/0378-1135(84)90030-0)
9. Islam K.M.S., Klein U., Burch D.G.S. The activity and compatibility of the antibiotic tiamulin with other drugs in poultry medicine – A review // Poultry Science. – 2009. – Vol. 88, N 11. – P. 2353-2359.
10. Беккер Г. Бергер В., Доміке Г. Органикум. Практикум по органической химии в 2-х томах. Т. 2. – Москва: Мир, 1979. – 900 с.
11. Николаев А.Ф., Ржевщина Е.К. Вода в поливиниловом спирте // Пластические массы. – 2001. – № 10. – С. 10-17.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 591 с.
13. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 254 с.

Стаття надійшла до редакції 13.09.2016

Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Т. А. Кисельова

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина
e-mail: Rudenchyk@yandex.ua

ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТИАМУЛИН ФУМАРАТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН С ФРАГМЕНТАМИ СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРОЛИДОНА С ВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ В ИХ СТРУКТУРЕ

Синтезирован ряд гидрофильных пленочных материалов с тиамулин фумаратом на основе полиуретанмочевин (ПУМ), которые содержат в своей структуре фрагменты сополимера N-винилпирролидона с виниловым спиртом при различном соотношении

компонентов. Методом ИК-спектроскопии исследована структура полученных полимерных материалов и установлено, что иммобилизация тиамулин фумарата происходит за счет физических связей. Введение в состав ПУМ тиамулин фумарата приводит к повышению физико-механических свойств, которые находятся в пределах 3,0-7,3 МПа. Полимерные материалы с тиамулин фумаратом синтезированные при соотношении ГМДА:ВП-ВС как 70:30 обладают наиболее высокими значениями прочности (7,3 МПа) и относительного удлинения при разрыве (100 %) и могут быть предложены для проведения медико-биологических испытаний.

Ключевые слова: полиуретанмочевины, сополимер N-винилпирролидона с виниловым спиртом, гидрофильность, тиамулин фумарат.

T. V. Rudenchyk, R. A. Roznova, N. A. Galatenko, T. O. Kiselova

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkivske shausse 48, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: Rudenchyk@yandex.ua

FILM MATERIALS WITH TIAMULIN FUMARATE ON THE BASIS OF POLYURETHANEUREAS, WHICH CONTAINING IN THE STRUCTURE FRAGMENTS OF A COPOLYMER OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH VINYL ALCOHOL

A series of hydrophilic film materials with tiamulin fumarate based on polyurethaneureas (PUU) which contain in its structure fragments of the copolymer N-vinylpyrrolidone and vinyl alcohol at various ratios of components. The structure of the obtained polymer materials was investigated by the method of IR-spectroscopy. It was established that immobilization of tiamulin fumarate occurs due to physical bonds. The introduction of the tiamulin fumarate in to PUU leads to increased physical and mechanical properties which are within the 3,0-7,3 MPa. Polymeric materials with tiamulin fumarate synthesized at ratio GMDA to VP-VA as 70 to 30 characterized by most high values of strength (7.3 MPa) and the relative elongation at break (100%) and can be offered for medical and biological tests.

Keywords: polyurethaneureas, copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol, hydrophilicity, tiamulin fumarate

REFERENCES

1. Kirsh YU.E. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-N-vinilamidy: Sintez i fiziko-himicheskiye svoystva*. Moscow, Nauka, 1988, 252 p. (in Russian).
2. Suberliak O.V., Koshkul Yu.M., Melnyk Yu.YA. Modification of polyamide by polyvinylpyrrolidone and biocompatible materials for implants Issues of Chemistry and Chemical Technology. 2002, no 6, pp. 100–104. (in Ukrainian).
3. Romanovskaya Y.Y. *The potential wound coating with trypsin immobilized in modified poly-N-vinylpyrrolidone*. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2009, no 9, pp. 182–187. (in Ukrainian).
4. Karpenko O.S., Galatenko N.A., Rozhnova R.A., Kiselova T.O., Nechaeva L.U. *Synthesis of new polyurethaneureas of the medical using filled by decametoxine*. Polymer journal, 2015, Vol. 37, no 2, pp. 200–204. (in Ukrainian).
5. Karpenko O.S., Kiseleva T.O., Galatenko N.A. *Synthesis of new polyurethaneureas with decametoxine containing fragments of copolymers of N-vinyl pyrrolidone with vinyl alcohol*. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2014, no 9, pp. 92–96. (in Ukrainian).
6. Roznova R.A., Karpenko O.S., Rudenchyk T.V., Galatenko N.A., Kiselova T.O. *Synthesis film materials with decametoxine on the basis of polyurethaneureas, which containing in the structure fragments of a copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol*. Naukovi zapysky NaUKMa, 2016, Vol. 183, pp. 54–59. (in Ukrainian).

7. Rudenchyk T.V., Kiselova T.O., Stashenko K.V. Vlastyvoli hidrofilykh poliuretansechovyn z tsykloserynom, yaki mistiat u strukturi frahmenty kopolimeru N-vinilpirolidonu z vinilovym spyrtom. Zbirnyk tez dopovidey deviatoi Ukrainskoi naukovoï konferentsii studentiv, aspirantiv i molodykh uchenykh z mizhnarodnoiu uchastiu «Khimichni problemy sohodennia» Vinnitsa, 2016, pp. 253. (in Ukrainian).
8. Stipkovits L., Varga Z., Laber G., Bockmann J. *A comparison of the effect of tiamulin hydrogen fumarate and tylosin tartrate on mycoplasmas of ruminants and some animal ureaplasmas*. Veterinary Microbiology, 1984, Vol. 9, no 2, pp. 147–153. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-1135\(84\)90030-0](http://dx.doi.org/10.1016/0378-1135(84)90030-0)
9. Islam K.M.S., Klein U., Burch D.G.S. *The activity and compatibility of the antibiotic tiamulin with other drugs in poultry medicine — A review*. Poultry Science, 2009, Vol. 88, no 11, pp. 2353–2359.
10. Bekker G. Berger V., Domshke G. Organikum. *Praktikum po organicheskoy khimii v 2-h tomakh*. T. 2. Moscow, Mir, 1979, 900 p. (in Russian).
11. Nikolayev A.F., Rzhexina E.K. Voda v polivinilovom spirte // *Plasticheskiye massy*, 2001, no 10, pp. 10–17. (in Russian).
12. Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul*. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1963, 591 p. (in Russian).
13. *Praktikum po polimernomu materialovedeniiu*. Pod red. P.G. Babayevskogo. Moscow, Khimiia, 1980, 254 p. (in Russian).

УДК 541.123.3

О. А. Корниенко¹, С. Ф. Коричев¹, Ж. Д. Богатырева², Е. Р. Андриевская^{1,3}¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел функциональной керамики на основе редких земель, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина,²Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, отдел композиционных материалов, бульв. Академика Вернадского, 34/1, Киев, 03680, Украина,³Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», кафедра химической технологии керамики и стекла, пр-т Победы, 37, корпус 21, Киев, 03056, Украина,
e-mail: kornienkooksana@ukr.net**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ ПРИ 1100 °С**

Исследованы фазовые равновесия в двойной системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. Образцы были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при 1100 °С. С помощью методов рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек образующихся фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграмма состояния, твердые растворы; периоды кристаллических решеток, функциональная керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидами РЗЭ имеют широкий спектр применения: конструкционная керамика, кислородные датчики, электрокерамика, теплозащитные покрытия и т.д. Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием физических и механических свойств, что позволяет успешно использовать его для производства изделий конструкционного и функционального назначения [1-7].

Фазовые равновесия в двойной системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ исследованы в интервале температур от 1150 до 2700 °С [8-13]. Ликвидус системы характеризуется наличием одной эвтектической точки ($L \rightleftharpoons F\text{-ZrO}_2 + \text{H-Dy}_2\text{O}_3$) с координатами 2270 °С, 21 мол. % ZrO_2 -79 мол. % Dy_2O_3 [9]. В работе [8] установлено, что в системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ образуются твердые растворы на основе моноклинных ($M\text{-ZrO}_2$, $B\text{-Dy}_2\text{O}_3$) и кубических ($F\text{-ZrO}_2$, $C\text{-Dy}_2\text{O}_3$) модификаций исходных компонентов, а также упорядоченные фазы типа $M_7O_{11.5}$ и M_7O_{11} , которые кристаллизуются в гексагональной структуре в интервале температур 1150-2000 °С. Протяженность области гомогенности твердых растворов $M\text{-ZrO}_2$ в интервале температур 1150-2000 °С не изменяется (0-2 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы типа флюорита $F\text{-ZrO}_2$ существуют в концентрационном интервале 9-45, 9-55, 8-55 и 4-57 мол. % Dy_2O_3 при температурах 1150, 1450, 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. Ниже температуры 1765 °С в указанной системе образуются упорядоченные фазы гексагональной структуры типа $M_7O_{11.5}$ (55 мол. % Dy_2O_3) и M_7O_{11} (70-95 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы на основе кубической модификации $C\text{-Dy}_2\text{O}_3$ обнаружены в области составов 95-

100 мол.% Dy_2O_3 при 1150, 1450 °С и 70-100 мол.% Dy_2O_3 , 85-95 мол.% Dy_2O_3 при 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. В области с высоким содержанием Dy_2O_3 , при температуре ~ 2000 °С, обнаружены твердые растворы на основе $\text{B-Dy}_2\text{O}_3$ и $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$. Наличие двухфазной области (В + С) не установлено [8]. В исследованиях, представленных в [9, 10] наличие упорядоченных фаз типа $\text{M}_7\text{O}_{11.5}$ и M_7O_{11} не подтверждено. В работах [12, 13] фазовые соотношения в системе $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ исследованы при температуре 1400 °С, однако данные о протяженности фазовых полей противоречивы. Согласно данным [12] в области температур 1400-700 °С установлено наличие следующих фаз: M-ZrO_2 в интервале концентраций от 0 до 7 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$, $\text{M} + \text{F}$ - от 7 до 10 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$, F-ZrO_2 - от 10 до 75 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$, $\text{F} + \text{C}$ - от 75 до 80 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$ и $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ - от 80 до 100 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$. Однако эти результаты не согласуются с данными приведенными в [13], согласно которым при 1400 °С: однофазная область (M-ZrO_2) существует в интервале концентраций 0-2.5 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$, двухфазная область ($\text{M} + \text{F}$) - 2.5-15 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$, область гомогенности твердых растворов типа флюорита (F-ZrO_2) - 15-35 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$, гетерогенная область ($\text{F} + \text{C}$) - 35-90 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$ и однофазная область ($\text{C-Dy}_2\text{O}_3$) - 90-100 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$.

Из анализа литературных данных следует, что фазовые равновесия в системе $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ не достаточно изучены и требуют дополнительных исследований.

В настоящей работе изучено взаимодействие фаз в системе $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Dy_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99,99%. Образцы готовили с концентрационным шагом 1–5 мол. % из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливании при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Достижение фазового равновесия в системах оксидов высшей огнеупорности при относительно низких температурах (≤ 1100 °С) требует продолжительных режимов обжига, поскольку диффузионные процессы гомогенизации в системе протекают с низкой скоростью []. Термообработку образцов при 1100 °С проводили в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) на протяжении 12604 часов, на воздухе. Скорость подъема и снижения температуры составляла 3,5 град/мин. Изотермическую выдержку периодически прерывали с целью контроля полноты гомогенизации. Затем образцы перетирали, прессовали и подвергали последующей термообработке. После непрерывного обжига в течение 12604 часов изменения фазового состава не наблюдали. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-3 при комнатной температуре (CuK_α -излучение). Шаг сканирования составлял 0.05–0.1 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15\text{--}90^\circ$. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999). Параметры элементарных ячеек твердых растворов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы LATPAC. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Объем элементарной ячейки твердых растворов определяли с использованием данных параметров элементарной ячейки полученных с помощью рентгенофазового анализа:

$$\text{Кубическая сингония: } V_{\text{ек}} = a^3 \quad (1)$$

$$\text{Моноклинная сингония: } V_{\text{ек}} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \quad (2)$$

Определение процентного содержания кубической фазы ZrO_2 в гетерогенной области проводили с помощью формулы [14]:

$$[\% ZrO_{2(\text{куб.})}] = (I_{\text{к}}^{111} / (I_{\text{к}}^{111} + I_{\text{м}}^{11-1})) \cdot 100 \quad (3)$$

где $I_{\text{к}}^{111}$ – интегральная интенсивность пика кубической фазы; $I_{\text{м}}^{11-1}$ – интегральная интенсивность пика моноклинной фазы.

Границы растворимости уточняли методом поляризационной микроскопии в случае малого содержания второй фазы, не обнаруживаемой методом РФА. Петрографические исследования проводили в проходящем поляризованном свете на обожженных образцах. Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате проведенных исследований изучены фазовые равновесия в системе ZrO_2 – Dy_2O_3 при 1100 °С во всем интервале концентраций (рис. 1).

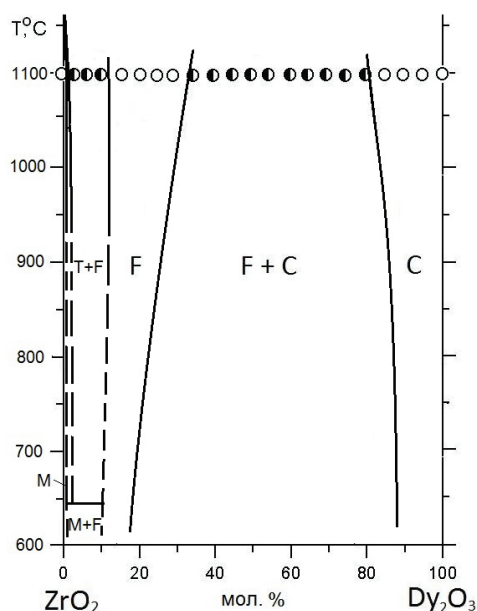


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе ZrO_2 – Dy_2O_3 при 1100°С
(○ - однофазные, ● - двухфазные образцы).

Исходный химический и фазовый составы образцов обожженных при 1100 °С, параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице 1.

В системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной Т- и кубической F- модификаций ZrO_2 , и кубической С- модификации Dy_2O_3 , которые разделены двухфазными полями (Т + F) и (С + F), соответственно.

Для определения положения границ фазовых полей наряду с данными о фазовом составе образцов использовали концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек фаз при температуре 1100 °С (рис. 2).

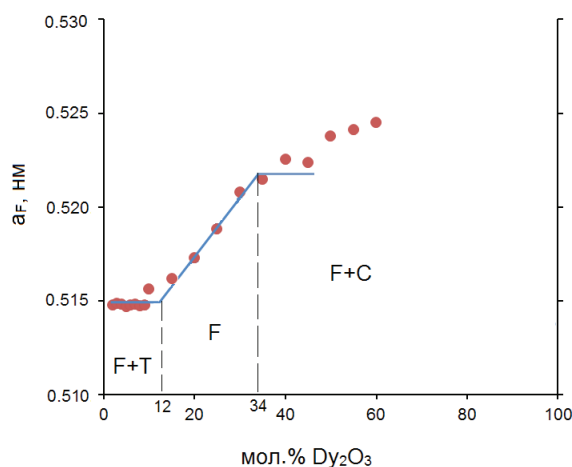


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F- ZrO_2 в системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ после обжига образцов при 1100 °С.

В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , однако при заданных условиях тетрагональная модификация Т- ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации М- ZrO_2 . Растворимость Dy_2O_3 в Т- ZrO_2 невелика и составляет ~ 0.5 мол. %. Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовые области твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С представлены на рис. 3.

В соответствии с данными РФА (табл. 1) по изменению концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе фазы типа флюорита определены границы двухфазной области (Т + F), которая простирается от 0.5 до 10 мол. % Dy_2O_3 . Образцы, содержащие 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Dy_2O_3 , 90 мол. % ZrO_2 -10 мол. % Dy_2O_3 определяют границы двухфазной области (F + Т). На дифрактограмме двухфазного образца (F + Т), содержащего 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Dy_2O_3 , четко видны линии, характерные для F- фазы ZrO_2 . Интенсивность пиков фазы типа флюорита F- ZrO_2 постепенно возрастает с уменьшением содержания оксида циркония. Для образца, содержащего 97 мол. % ZrO_2 -3 мол. % Dy_2O_3 интенсивности пиков двух фаз отличаются незначительно, что свидетельствует о практически одинаковом соотношении фазы со структурой типа флюорита и тетрагональной модификации ZrO_2 в указанном составе. С помо-

Таблица 1

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы ZrO_2 - Dy_2O_3 при 1100 °C, 12604 ч (по данным РФА)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз, нм	Параметры элементарных ячеек фаз, (a) нм ($a \pm 0.0002$)	
1	2	3	4	5
ZrO_2	Dy_2O_3		<F>	<C>
1	2	3	4	5
0	100	<C>	-	1.0655
5	95	<C>	-	1.0643
10	90	<C>	-	1.0638
15	85	<C>	-	1.0614
20	80	<C>+<F> _{сл.}	0.5299	1.0602
25	75	<C>+<F>↑	0.5298	1.0597
30	70	<C>+<F>↑	0.5292	1.0589
35	65	<C> + <F>↑	0.5299	1.0602
40	60	<C> + <F>↑	0.5255	1.0577
45	55	<C>↓ + <F>	0.5251	1.0579
50	50	<C>↓ + <F>	0.5248	1.0491
55	45	<C> _{сл.} + <F>	0.5244	-
60	40	<F>	0.5235	-
65	35	<F>	0.5225	-
70	30	<F>	0.5208	-
75	25	<F>	0.5188	-
80	20	<F>	0.5173	-
85	15	<F>	0.5162	-
90	10	<F> _{осн.} + <T>* _{сл.} ($a=0.5139$; $b=0.5274$; $c=0.5235$; $\beta=98.5932$)	0.5157	-
91	9	<F> + <T>*↑ ($a=0.5151$; $b=0.5235$; $c=0.5236$; $\beta=98.2540$)	0.5150	-
92	8	<F> + <T>*↑ ($a=0.5122$; $b=0.5029$; $c=0.5459$; $\beta=98.1748$)	0.5147	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
93	7	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5143$; $\sigma=0.5269$; $c=0.5230$; $\beta=98.9614$)	0.5148	-
94	6	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5084$; $\sigma=0.5209$; $c=0.5216$; $\beta=90.4256$)	0.5148	-
95	5	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5086$; $\sigma=0.5348$; $c=0.5473$; $\beta=90.9965$)	0.5147	-
96	4	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5122$; $\sigma=0.5299$; $c=0.5778$; $\beta=91.8831$)	0.5148	-
97	3	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5245$; $\sigma=0.5165$; $c=0.5472$; $\beta=94.7749$)	0.5149	-
98	2	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^*$ ($a=0.5178$; $\sigma=0.5199$; $c=0.5475$; $\beta=93.2307$)	0.5147	-
99	1	$\langle F \rangle_{\text{сл.}} + \langle T \rangle^*$ ($a=0.5126$; $\sigma=0.5262$; $c=0.5477$; $\beta=91.9928$)	-	-
99.5	0.5	$\langle F \rangle_{\text{сл.}} + \langle T \rangle^*_{\text{осн.}}$ ($a=0.5244$; $\sigma=0.5154$; $c=0.5467$; $\beta=94.9098$)	-	-
100	0	$\langle T \rangle^*$ ($a=0.5172$; $\sigma=0.5177$; $c=0.5291$; $\beta=95.5728$)	-	-

*) При данных условиях ($T = 1100^\circ\text{C}$, 12604 ч, на воздухе) модификация T-ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование модификации M-ZrO_2 .
 Обозначения фаз: $\langle T \rangle$ – твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 ; $\langle F \rangle$ – твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 ; $\langle C \rangle$ – твердые растворы на основе кубической модификации Dy_2O_3 ;
 Другие обозначения: осн. – фаза, составляющая основу сл. – следы фазы; $\uparrow$ – содержание фазы увеличивается, $\downarrow$ – уменьшается.

щью формулы (3), установлено, что количество кубической модификации F-ZrO_2 составляет 44 %. Зависимость количества F- фазы от концентрации оксида диспрозия в гетерогенной области ($\text{F} + \text{T}$), приведена в табл. 2.

Область гомогенности твердых растворов на основе F-ZrO_2 простирается от 12 до 34 мол. % Dy_2O_3 при 1100°C . Параметры элементарных ячеек твердых растворов возрастают от $a = 0.5162$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.5208$ нм для предельного состава твердого раствора, содержащего 70 мол. % ZrO_2 -30 мол. % Dy_2O_3 (рис. 2, табл. 1).

В области с высоким содержанием Dy_2O_3 образуются твердые растворы C- типа оксидов РЗЭ. Границы области гомогенности $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ составляют 85-100 мол. % Dy_2O_3 . Параметры элементарных ячеек твердых растворов уменьшаются от $a = 1.0655$ для чистого Dy_2O_3 до $a = 1.0602$ нм для гетерогенного состава ($\text{F} + \text{C}$), содержащего 20 мол. % ZrO_2 -80 мол. % Dy_2O_3 при 1100°C (рис. 2, табл. 1). Согласно данным РФА в образце, содержащем 35 мол. % Dy_2O_3 при температуре 1100°C обнаружена одна фаза F-ZrO_2 , тогда как поляризационная микроскопия указывает на присутствие второй изотропной фазы – $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ в виде прозрачных бесцветных кристаллов в малом количестве, ниже порога чувствительности РФА. В то же время образец, содержащий 30 мол. % Dy_2O_3 по данным РФА и петрографии характеризуется наличием только одной прозрачной с желтоватым оттенком изотропной

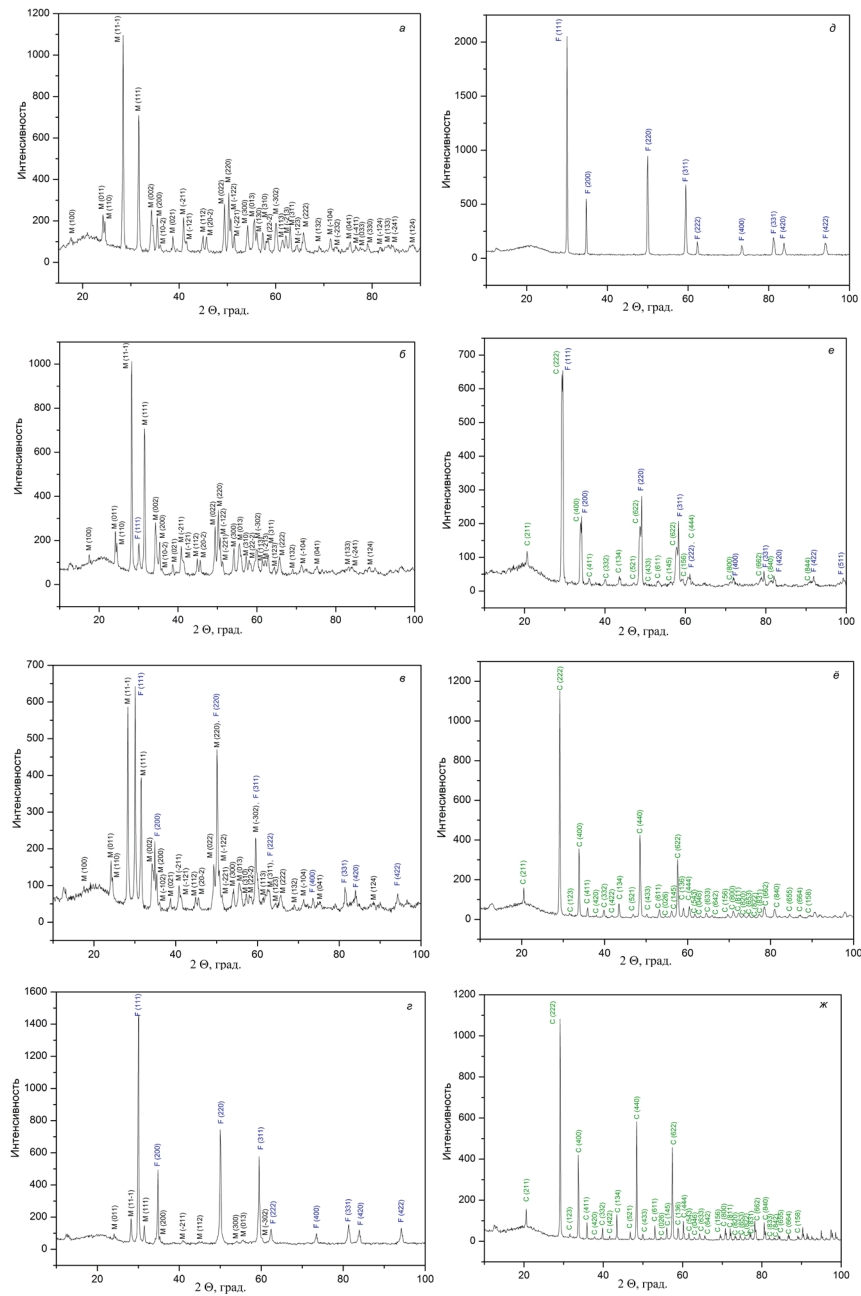


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы $ZrO_2 - Dy_2O_3$ после обжига образцов при 1100 °С:

- а) 100 мол. % ZrO_2 (T^*); б) 99 мол. % $ZrO_2 - 1$ мол. % Dy_2O_3 (T^*+F);
 в) 96 мол. % $ZrO_2 - 4$ мол. % Dy_2O_3 (T^*+F); г) 90 мол. % $ZrO_2 - 10$ мол. % Dy_2O_3 (T^*+F);
 д) 85 мол. % $ZrO_2 - 15$ мол. % Dy_2O_3 (F); е) 40 мол. % $ZrO_2 - 60$ мол. % Dy_2O_3 ($C+F$);
 ё) 15 мол. % $ZrO_2 - 85$ мол. % Dy_2O_3 (C); ж) 100 мол. % Dy_2O_3 (C).

фазы - F-ZrO₂. На основании этого, можно предположить, что предельная растворимость ZrO₂ в C-Dy₂O₃ при 1100 °С составляет 34 мол. %.

Таблица 2
Изменение объема элементарных ячеек фаз и содержания F-ZrO₂ в гетерогенной области (Т + F) системы ZrO₂-Dy₂O₃ при температуре 1100 °С

Химический состав, мол. %		1100 °С		
		Объем элементарных ячеек фаз, нм ³		Количество F-ZrO ₂ в составе, %
ZrO ₂	Dy ₂ O ₃	<F>	<M>*	
99.5	0.5	-	0.1472	7
99	1	-	0.1476	15
98	2	0.1364	0.1472	28
97	3	0.1365	0.1477	44
96	4	0.1364	0.1567	52
95	5	0.1363	0.1488	66
94	6	0.1364	0.1381	69
93	7	0.1364	0.1400	76
92	8	0.1364	0.1392	84
91	9	0.1366	0.1397	85
90	10	0.1371	0.1402	87

*) При заданных условиях (Т = 1100 °С, 12604 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO₂ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO₂.

ВЫВОДЫ

Изучены фазовые равновесия в системе ZrO₂-Dy₂O₃ при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. В системе обнаружены твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы областей твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO₂, а также кубической (С) модификации Dy₂O₃. Показано, что растворимость Dy₂O₃ в F-ZrO₂ составляет 12 мол. % при 1100 °С, тогда как предельная растворимость ZrO₂ в C-Dy₂O₃ при 1100 °С составляет 34 мол. %. Параметры элементарных ячеек твердых растворов со структурой типа флюорита с увеличением концентрации оксида диспрозия плавно возрастают в соответствии с правилом Вегарда от $a = 0.5162$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO₂-15 мол. % Dy₂O₃ до $a = 0.5208$ нм для предельного состава твердого раствора, содержащего 70 мол. % ZrO₂-30 мол. % Dy₂O₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. He B., Zhao L., Wang W., Chen F., Xia C. Electro-catalytic activity of Dy_2O_3 as a solid oxide fuel cell anode material // *Electrochem. Comm.* – 2011 – Vol.13 – P.194-196. doi:10.1016/j.elecom.2010.12.011
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. ZrO_2/Dy_2O_3 Solid Solution Nano-Materials: Tunable Composition, Visible light-Responsive Photocatalytic Activities and Reaction Mechanism // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2013 – P. 1–8. DOI: 10.1111/jace.12414
3. Kilner J. A. and Burriel M. Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells // *Annual Review of Materials Research* – 2014 – Vol. 44 – P. 366-393.
4. Munawar A. U., Schulz U., Cerri G., Lau H. Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats // *Surface&Coatings Technology* – 2014 – Vol. 245 – P. 92-101. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.047
5. Греуша В. Л. Применение керамических покрытий для защиты деталей ГТД, работающих в условиях экстремально высоких температур // *Вестник двигателестроения* – 2015 – № 1 – С.168-171.
6. Xu Q., Pan W., Wang J., Wan C., Qi L., Miao H. Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings // *Journal American Ceram. Soc.* 2006. – Vol. 89. – P. 340-342. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00667.x
7. Mikuśkiewicz M., Stopyra M., Moskal G. Synthesis and thermal characterization of dysprosium zirconate // *Solid State Phenomena* – 2015 – Vol. 223. – P. 54 – 61. DOI: 10.1007/BF00550588
8. Pascual C., Duran P. Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system // *J. Mater. Sci.* – 1980. – Vol. 15. – P. 1701-1708. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00550588>
9. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* - 1971. – Vol. 8 – № 2. – P. 161-180.
10. Thornter M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. Mixed oxides of the type MO_3 (fluorite) – M_2O_3 very phase studies in the system ZrO_2 – M_2O_3 (M=Sc, Yb, Er, Dy) // *J.Solid State Chem* – 1970 – Vol. 1 – P.545-553. DOI: 10.1016/0022-4596(70)90140-4
11. Gavrish A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. Structure and certain properties of solid solutions in ZrO_2 – Dy_2O_3 (R=Sm, Dy) systems // *Neorg. Mater.* – 1981 – Vol.17 – P.2066-2070.
12. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. Experimental study and thermodynamic assessment of the ZrO_2 – $DyO_{1.5}$ system // *Int. J.Mat. Res* – 2007 – vol. 98 – P.91-98. <http://hdl.handle.net/11858/00-001M-0000-0010-4308-A>
13. Grover V., Tyagi A.K. Ternary phase relations in CeO_2 – $DyO_{1.5}$ – ZrO_2 system *Ceramics International* – 2013 – Vol 39 – P.7563–7569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009>
14. Уманський Я.С., Скоков Ю.А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия – М.: Металлургия – 1982 – 632 с.
15. Андрієвська Е.Р. Фазові рівноваги в системах оксидів гафнія, цирконія, іттрія з оксидами редкоземельних елементів – К.: Наукова думка – 2010 – 471 с.

Стаття надійшла до редакції 26.07.2016

О. А. Корнієнко¹, С. Ф. Коричев¹, Ж. Д. Богатирьова², О. Р. Андрієвська^{1,3}

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ функціональної кераміки на основі рідкісних земель, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна,

²Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, відділ композиційних матеріалів, бульв. Академіка Вернадського, 34/1, м. Київ, 03680, Україна,

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», кафедра хімічної технології кераміки та скла, проспект Перемоги, 37, корпус 21, м. Київ, 03056, Україна, e-mail: kornienkooksana@ukr.net

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ZrO_2 – Dy_2O_3 ПРИ 1100 °C

Анотація

Досліджено фазові рівноваги в подвійній системі ZrO_2 – Dy_2O_3 при 1100 °C в усьому інтервалі концентрацій. Зразки отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням,

сушкою і термообробкою при температурі 1100 °С. За допомогою методів рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності параметрів елементарних комірок фаз, що утворюються в системі.

Ключові слова: фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних решіток; функціональна кераміка.

O. A. Kornienko¹, S. F. Korychev¹, J. D. Bogatyryova², E. R. Andrievskaya^{1,3}

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU, Kiev, Department of Functional ceramics based on rare-earths, 3 Krzhizhanovsky str., Kyiv, 03680, Ukraine,

²Physics and Technology Institute of Metal and Alloys NAS of Ukraine, Department of composite materials, 34/1 Academician Vernadsky Blvd, Kyiv, 03680, Ukraine,

³National technical university of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»,

Department of chemical technology for ceramics and glass,

37 Pobedy Ave., Bld. 21, Kyiv, 03056, Ukraine,

e-mail: kornienkooksana@ukr.net

PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ SYSTEM AT 1100 °C

Phase equilibria in the binary $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ system at 1100°C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100°C. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases were observed. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined. It was established that in the $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ system there exist fields of solid solutions based on cubic (C) modification of Dy_2O_3 , tetragonal (T) crystal modifications of ZrO_2 , cubic modification of ZrO_2 with fluorite-type structure (F). The boundaries of the homogeneity fields for F- ZrO_2 and C- Dy_2O_3 solid solutions (were determined from samples containing 85-100 mol % Dy_2O_3 at heat treatment (12604 h). The lattice parameter of the unit cell decreased from $a = 1.0655$ nm in pure ZrO_2 to $a = 1.0602$ nm for sample containing 20 mol % ZrO_2 . The solubility of Dy_2O_3 in the T- ZrO_2 is low and amounts to 0.5 mol%, as evidenced by XRD analysis results. The homogeneity field of F- ZrO_2 in the concentration range of 90-58 mol % ZrO_2 at 1100 °C was established. The lattice parameters of the unit cell F- ZrO_2 varies from $a = 0.5161$ nm for sample containing 85 mol % ZrO_2 to $a = 0.5235$ nm for sample containing 60 mol % ZrO_2 .

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

REFERENCES

1. He B., Zhao L., Wang W., Chen F., Xia C. *Electro-catalytic activity of Dy_2O_3 as a solid oxide fuel cell anode material*. Electrochem. Comm. 2011, vol. 13, pp.194-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.12.011>
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. *$\text{ZrO}_2/\text{Dy}_2\text{O}_3$ Solid Solution Nano-Materials: Tunable Composition, Visible light-Responsive Photocatalytic Activities and Reaction Mechanism*. J. Am. Ceram. Soc., 2013, pp. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12414>

3. Kilner J.A., Burriel M. *Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells*, Annual Review of Materials Research., 2014, vol. 44, pp. 366-393.
4. Munawar A. U., Schulz U., Cerri G., Lau H. *Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats*. Surface&Coatings Technology., 2014, vol. 245, pp. 92-101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.047>
5. Greshta V. *Application of ceramic coatings for protection of GTE work in conditions of extremely high temperatures*. Vesnik dvyhatelestroenyya., 2015, no 1 – pp. 168-171.
6. Xu Q., Pan W., Wang J., Wan C., Qi L., Miao H. *Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings*. Journal American Ceram. Soc., 2006, vol. 89, pp. 340-342. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00667.x>
7. Mikušiewicz M., Stopyra M., Moskal G. *Synthesis and thermal characterization of dysprosium zirconate*. Solid State Phenomena., 2015, vol. 223, pp. 54–61. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00550588>
8. Pascual C., Duran P. *Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system* J. Mater. Sci., 1980, vol. 15, pp. 1701-1708. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00550588>
9. Rouanet A. *Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these*. Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract., 1971, vol. 8, no 2, pp. 161-180.
10. Thormber M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. *Mixed oxides of hte typy MO_2 (fluorite) – M_2O_3 very phase studies in the system ZrO_2 - M_2O_3 ($M=Sc, Yb, Er, Dy$)*. J. Solid State Chem., 1970, vol. 1, pp.545-553. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
11. Gavrish A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. *Structure and certain properties of solid solutions in ZrO_2 - Dy_2O_3 ($R=Sm, Dy$) systems*. Neorg. Mater., 1981, vol. 17, pp. 2066-2070.
12. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. *Experimental study and thermodynamic assessment of the ZrO_2 - $DyO_{1.5}$ system*. Int. J.Mat. Res., 2007, vol. 98, pp. 91-98. <http://hdl.handle.net/11858/00-001M-0000-0010-4308-A>
13. Grover V., Tyagi A.K. *Ternary phase relations in CeO_2 - $DyO_{1.5}$ - ZrO_2 system* Ceramics International, 2013, vol. 39, pp. 7563–7569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009>
14. Umansky Y.S., Skokov Y.A. *Crystallography, X-ray and electron microscopy*. Moscow, Metallurgy, 1982, 632 p. (in Russian).
15. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the systems of hafnia, zirconia, yttria with rare-earth oxides*. Kiev, Naukova dumka, 2013, 472 p.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

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

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, 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 абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

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

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

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



Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів**Книги, монографії**

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

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-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. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

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

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

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

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

Palkin M.V., e.a. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, no. 2280590, 2006.

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті» і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один

з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

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

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

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

Згідно додатку до Наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 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 21 Випуск 3(59)

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
Сайт: heraldchem.onu.edu.ua
<http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 27.10.2016 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 8,3. Тираж 100 прим. Зам. № 1506.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідцтво 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