

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 4(60) 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

Свідectwo 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

В. П. Антонович, І. В. Стоянова, Н. О. Чівірьова, О. О. Стоянов ДЕЯКІ ПИТАННЯ РЕЧОВИНОГО АНАЛІЗУ	6
С. В. Бельтюкова, О. В. Малинка, О. О. Лівенцова ТВЕРДОФАЗНЕ ВИЗНАЧЕННЯ <i>ПАРА</i> -ГІДРОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕСТЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СЕНСИБІЛІЗОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНА Тb(III) В КОМПЛЕКСІ З 2,2'-ДИПІРИДИЛОМ	21
А. В. Пуля, І. Й. Сейфулліна, Л. С. Скороход ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Co(II), Ni(II), Cu(II) З ДЕЯКИМИ ГІДРАЗОНАМИ ПРОВОІНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ.....	31
О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, В. А. Мамій, Л. В. Петренко СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ОФЛОКСАЦИНУ ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ АЛЮМІНІЮ І СИЛІЦІЮ	39
С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова РОЗРОБКА МЕТОДУ СИНТЕЗУ ПОЛІУРЕТАНІВ З ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ВУЗЛАМИ РОЗГАЛУЖЕННЯ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ	48
О. О. Мазур, С. М. Савін, І. Й. Сейфулліна, О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, Т. В. Ложичевська ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ БІС(ЦИТРАТО)СТАНАТАМИ(IV) 3d-МЕТАЛІВ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕІНАТФАЛАТІВ ТА ЇХНІХ КОПОЛІМЕРІВ З ЕПОКСИДНОЮ СМОЛОЮ ЕД-20	57
М. С. Ізюмський, О. С. Баскевич, С. Г. Мельник, О. В. Штеменко ВИЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНОЇ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ <i>ТРАНС</i> -ТЕТРАХЛОРО- ДИ-μ-КАРБОКСИЛАТІВ ДИРЕНІО(III).....	65
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	

СОДЕРЖАНИЕ

В. П. Антонович, И. В. Стоянова, Н. А. Чивирева, А. О. Стоянов НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	6
С. В. Бельтюкова, Е. В. Малинка, Е.О. Ливенцова ТВЁРДОФАЗНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРА–ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ ТЬ(III) В КОМПЛЕКСАХ С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ	21
А. В. Пуля, И. И. Сейфуллина, Л. С. Скороход СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II), Ni(II), Cu(II) С НЕКОТОРЫМИ ГИДРАЗОНАМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ	31
А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова, В. А. Мамий, Л. В. Петренко СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОФЛОКСАЦИНА ГИДРАТИРОВАННЫМИ ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ	39
С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИЗОЦИАНУРАТНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В МАКРОЦЕПИ. ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ.....	48
О. О. Мазур, С. Н. Савин, И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, Т. В. Ложичевская ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИС(ЦИТРАТО)- СТАННАТАМИ(IV) 3d-МЕТАЛЛОВ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ ЭД-20	57
М. С. Изюмский, А. С. Баскевич, С. Г. Мельник, А. В. Штеменко ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРАНС-ТЕТРАХЛОРО-ДИ-μ-КАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III).....	65
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	

CONTENT

V. P. Antonovich, I. V. Stoyanova, N. A. Chivireva, A. O. Stoyanov SOME QUESTIONS OF THE SPECIATION ANALYSIS	6
S. V. Beltyukova, E. V. Malinka, E. O. Liventsova DETERMINATION OF PARA-HYDROXYBENZOIC ACID AND ITS ESTERS IN SOLID PHASE OF SORBENT WITH USING OF SENSITIZED LUMINESCENCE OF Tb(III) IN COMPLEX WITH 2,2'-DIPYRIDYL	21
A. V. Pulya, I. I. Seifullina, L. S. Skorokhod COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF Co(II), Ni(II), Cu(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH SOME HYDRAZONEZ OF PYRUVIC ACID	31
A. N. Chebotarev, T. M. Scherbakova, V. A. Mamy, L. V. Petrenko THE SORPTION OF OFLOXACIN BY HYDRATED ALUMINA AND SILICON	39
S. A. Lukashevich, R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko, G. A. Kozlova DEVELOPMENT OF METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYURETHANES BRANCHED STRUCTURE CONTAINING ISOCYANURATE FRAGMENTS IN MACROCHAINS. STUDY THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES	48
O. O. Mazur, S. N. Savin, I. I. Seifullina, E. A. Chebanenko, E. E. Martsinko, T. V. Logichevskaya PREPARATION AND PROPERTIES OF OLYGLYCOLMALEINAT PH TALAT ES MODIFIED WITH BIS(CITRATE)STANATES(IV) OF 3d-METALS AND THEIR COPOLYMERS WITH EPOXY RESIN EDR-20.....	57
M. S. Iziumskyi, A. S. Baskevich, S. G. Melnyk, A. V. Shtemenko THE STUDY OF ENTALPHY OF FORMATION FOR DIRHENIUM(III) <i>TRANS</i> -TETRACHLORO-DI- μ -CARBOXYLATES	65
INFORMATION FOR AUTHORS	

УДК 5431

В. П. Антонович, И. В. Стоянова, Н. А. Чивирева, А. О. Стоянов

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины

Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина

e-mail: antonovichvp@ukr.net

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

На основании данных многочисленных монографий и обзорных статей рассмотрены общие принципы и особенности вещественного анализа различных объектов, как одного из актуальных направлений современной аналитической химии. Отмечено, что повышение интереса к вещественному анализу в последние годы обусловлено преимущественно биомедицинскими и экологическими задачами. Сделан вывод о недостаточном внимании к проблемам определения химических форм компонентов различных неорганических функциональных материалов. Подчеркнуто, что при решении таких задач необходимо сохранение форм аналита в процессах переведения анализируемых образцов в раствор. Оптимальным признано сочетание процедуры растворения образца материала в присутствии реагентов, селективно и количественно реагирующих с определяемой химической формой элемента, и неразрушающего метода детектирования. В качестве последнего рекомендована спектроскопия диффузного отражения.

Ключевые слова: вещественный анализ, функциональные материалы, определение химических форм компонентов, неразрушающие методы анализа, оксиды, фториды, халькогениды.

Вещественный анализ (speciation analysis), направленный в общем случае на обнаружение и количественное определение химических форм компонентов анализируемого объекта, без преувеличения можно отнести к наиболее актуальным направлениям современной аналитической химии. Достаточно назвать ряд книг и сборников статей [1-12], обзоров [13-47], посвященных в целом проблеме вещественного анализа, а также вопросам определения химических форм ртути [36, 37], таллия [38], олова [39], мышьяка [40, 41], сурьмы [42, 43], хрома [44, 45], селена [46], железа [47] в разных объектах (преимущественно экологических и биомедицинских) разнообразными методами и их сочетаниями. Справедливости ради надо отметить, что и в русскоязычной химико-аналитической периодике опубликовано несколько обстоятельных и фундаментальных книг и обзорных статей по вопросам вещественного (фазового, рационального) анализа [48-64].

Вещественный анализ, согласно рекомендациям IUPAC, определяется как аналитическая активность (деятельность) по идентификации и (или) измерению количества одной или более индивидуальных химических форм в образце [65]. Термином «химическая форма» обозначают: изотопный состав; электронное состояние или степени окисления элемента; неорганические или органические соединения и комплексы; органометаллические формы; макромолекулярные соединения и комплексы [65].

Необходимо констатировать, что повышение интереса к вещественному анализу в последние годы обусловлено главным образом биомедицинскими, гигиеническими, токсикологическими, элементологическими, экологическими проблемами. Давно обсуждается в литературе (включая научно-популярную) разная токсичность химических форм (в том числе образованных элементами в разных

степенях окисления) ртути, хрома, селена, таллия и т.п. Известна высокая токсичность паров элементной ртути и ртутьорганических соединений. Все знают биологическую инертность металлического олова (что позволяет его использовать в пищевой промышленности) и высокую отравляющую способность оловоорганических производных (высокоэффективных добавок к антиобрастающим покрытиям), что послужило основанием запрета их применения для окраски морских судов. Давно во всем мире существует запрет на производство и применение тетраэтилсвинца, широко используемого в качестве добавок, повышающих октановое число моторных топлив. Много написано о вредном влиянии на биоту т.н. «тяжелых металлов» (ионов свинца, меди, кадмия, цинка и др.), об их детоксикации в природных водоемах в результате комплексообразования с гуминовыми и фульвокислотами, неорганическими анионами (гидроксидами, хлоридами, карбонатами, сульфатами).

Знание химических форм компонентов (фазового состава) руд и минералов помогает не только понимать условия их образования, но и оптимизировать технологии переработки горнометаллургического сырья.

Существенное влияние оказывают химические формы основных и примесных компонентов на функциональные свойства различных материалов.

Под функциональными материалами (ФМ) понимают полупроводники, диэлектрики, сверхпроводники, ферри- и ферромагнетики, оптические, электрооптические, нелинейно-оптические, люминесцентные и радиолюминесцентные среды, являющиеся основой электронной, лазерной, сцинтилляционной, информационной, медицинской и других новейших отраслей современной техники. Их характерной особенностью является способность быстро и обратимо изменять свои характеристики под влиянием внешних воздействий [55].

К современным материалам предъявляют повышенные требования как в части их качества, так и его контроля. Свойства ФМ (оптические, электрические, магнитные и др.) существенно зависят не только от общего содержания и кристаллической структуры основных и примесных компонентов, но и от соотношения их химических форм, в частности, образованных элементами в разных степенях окисления.

Но вопросы химико-аналитического контроля качества функциональных материалов в плане их вещественного анализа в настоящее время в лучшем случае только начинают осознавать и формулировать. Соответствующие решения, как в части неразрушающего обнаружения химических форм компонентов, так и их безэталоного количественного определения, крайне редкие, преимущественно эмпирические. Достоверность приводимых результатов, как правило, вызывает много вопросов, главным образом обусловленных отсутствием соответствующих стандартных образцов состава, аттестованных по содержанию целевых химических форм. Тем не менее, можно отметить ряд стандартных образцов (certified reference materials): метилртути в морских матрицах и донных отложениях, оловоорганических соединений в растворах, триметилсвинца в растворах и городской пыли, растворы, содержащие As(III), As(IV), Cr(III), Cr(VI), As(III,IV), Cr(III, VI), Se(IV,VI), Se(IV), Se(VI), выпускаемые NIST(USA), NIES(Japan), IAEA(Germany), NRCC(Canada), SMT(EU). Описаны стандартные образцы рыбы и донных отложений, аттестованных по содержанию токсичных химических форм ртути, олова и мышьяка [66]. Из приведенного перечня отчетливо видно отсутствие

сертифицированных образцов функциональных неорганических материалов, аттестованных на содержание химических форм компонентов.

В настоящее время ряд методик вещественного анализа с использованием соответствующей аппаратуры общеприняты и доступны для массовой аналитической практики. Формы мышьяка определяют в растворах, природных водах и донных отложениях, тканях растений и животных, продуктах питания методами индуктивно связанной плазмы с атомно-эмиссионным (ICP-OES) или масс-спектральным (ICP-MS) детектированием после предварительного разделения с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC). Методами HPLC-ICP-OES, HPLC-ICP-MS предложено определять химические формы сурьмы в твердых матрицах, хрома (III, VI) в природных водах и донных отложениях. Для определения форм ртути (в рыбе, осадках, пищевых продуктах) и селена (в объектах окружающей среды и продуктах питания) используют преимущественно метод HPLC-ICP-MS.

Основные проблемы вещественного анализа труднорастворимых неорганических ФМ, прошедших, как правило, высокотемпературную обработку, связаны с процедурой перевода анализируемых веществ в раствор и сохранением при этом исходных форм компонентов (в том числе степеней окисления аналитов). Остаются достаточно сложными вопросы выбора конечного метода определения сосуществующих химических форм (желательно абсолютного, не требующего применения градуировки с помощью стандартных образцов состава).

Сегодня уже не вызывает сомнений тот факт, что наиболее востребована информация о содержаниях химических форм элементов в биологических и экологических образцах [56, 60, 61]. Именно для таких объектов, представляющих особый интерес для биомедицины, химии окружающей среды, металломики (биоэлементологии), предприняты попытки сформулировать общеметодологические принципы вещественного анализа. Признавая принципиально возможным (но практически труднореализуемым) подход, основанный на прямом определении химических форм элементов с помощью специфических биосенсоров, аналитики в большей степени склоняются к гибридным методам анализа [60], в которых рационально сочетается предварительное разделение (а в ряде случаев и концентрирование) химических форм компонентов с последующим высокочувствительным детектированием индивидуальных форм [56]. В качестве методов разделения широко используют различные виды хроматографии (чаще всего, HPLC), капиллярный электрофорез, иногда мембранную фильтрацию, электродиализ. В случае необходимости предварительного концентрирования аналитов применяют выпаривание, вымораживание, сорбцию, ионообменную хроматографию, экстракцию [56]. Для конечного детектирования применяют чаще всего спектроскопические методы: атомную абсорбцию, атомную флуоресценцию, атомно-эмиссионный анализ. Наиболее перспективным и широко используемым детектором химических форм элементов считается (и вполне заслуженно) метод ICP-MS. При анализе природных вод на содержания химических форм меди, ртути, свинца, кадмия, цинка, железа эффективны приемы инверсионной вольтамперометрии [56]. В некоторых случаях для задач вещественного анализа природных вод и других объектов окружающей среды пригодны радиохимические (нейтронно-активационный анализ, изотопное разбавление) и каталитические методы [56].

Принципиально важен тот факт, что при выборе сочетаний методов предварительного разделения химических форм компонентов и их количественного детек-

тирования главным критерием остается требование о сохранении в процессе анализа неизменными формы аналитов.

Можно полагать, что для труднорастворимых неорганических соединений, выступающих основой различных функциональных материалов, оптимальным для их вещественного анализа является подход, основанный на процедуре растворения анализируемого образца в присутствии регентов, селективно и количественно взаимодействующих с определяемой химической формой элемента [67-70]. При этом необходимо использовать среду (преимущественно кислую), компоненты которой не склонны к окислительно-восстановительным реакциям. В этом плане перспективна фосфорная кислота, которая в результате комплексообразования способна стабилизировать в растворе ряд ионов металлов, в том числе в необычных степенях окисления.

ФМ на основе неорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, европия и церия, находят широкое применение в электронике и оптическом приборостроении, медицине. Для определения макро и микросодержания лантанидов (практически только их валового содержания) используют широкий арсенал методов анализа: гравиметрию [71,72], титриметрию (преимущественно комплексометрию) [71, 72], спектрофотометрию [71-75], люминесценцию [71-77], электрохимические методы [71, 72, 78], ААС (атомную абсорбцию) с пламенной и электротермической атомизацией [73, 74, 76], АЭС (атомно-эмиссионную спектроскопию) с возбуждением спектров в пламени (пламенную спектроскопию), дуге, высоковольтной искре, ИСП (индуктивно связанной плазме) [72-74, 76, 79], РФА (рентгенофлуоресцентный анализ) [73, 74, 76], ВЭЖХ (высокоэффективную жидкостную хроматографию) [73], ионную хроматографию [73], МС (масс-спектрометрию) с искровым и ИСП-возбуждением, включая масс-спектрометрию вторичных ионов и изотопным разбавлением [73], НАА (нейтронно-активационный анализ) [73, 74].

В настоящее время подавляющее большинство задач высокочувствительного и селективного определения микроколичеств лантанидов в оксидах РЗЭ высокой чистоты, объектах геохимии и окружающей среды решают атомно-эмиссионным методом с ИСП (ИСП-АЭС и ИСП-МС). Ограничениями этих многоэлементных, автоматизированных и экспрессных методов являются: необходимость переведения анализируемых образцов в раствор (желательно с небольшой минерализацией) и высокая стоимость соответствующих приборов.

При использовании ИСП-АЭС достигнуты следующие пределы обнаружения (мкг/л): 1-2 (Lu, Yb), 3-5 (Eu, Tm), 6-10 (Ho, La, Dy), 14-20 (Gd, Tb), 40 (Pr, Sm), 50 (Ce, Nd). Чувствительность ИСП-МС на 2-3 порядка лучше. Для моно- или малоизотопных лантанидов (La, Pr, Tb, Ho, Tm), а также для Ce и Lu пределы детектирования составляют 0,01 мкг/л и только для Nd и Gd они равны 0,05 мкг/л [76].

Авторы [80] сообщают, что при использовании ИСП-АЭС в сочетании с экстракционным концентрированием возможно определение лантанидов в геологических объектах при их содержаниях от 200 до 3.2нг/мл.

Анализ публикаций, посвященных аналитической химии РЗЭ, позволяет сделать некоторые промежуточные выводы:

– в настоящее время принципиальные вопросы методов определения валового содержания лантанидов (как макро-, так и микроколичеств) в различных объектах в основном решены;

– в аналитических целях практически не используют специфические свойства разновалентных форм лантанидов. В частности, известно, что способность Ce(III) к переходу в Ce(IV) используют для экстракционной очистки церия от других РЗЭ. Восстановление Eu(III) до Eu(II) в растворах хлоридов лантанидов амальгамами металлов с последующим осаждением труднорастворимого EuSO_4 применяют для выделения европия из суммы РЗЭ. Однако в обзорах о методах разделения лантанидов для целей анализа [81, 82] вопросы возможностей применения соединений Eu(II) и Ce(IV) не обсуждены;

– для определения разновалентных форм лантанидов, в частности, церия и европия, наиболее перспективны редокс-методы, спектрофотометрия и люминесценция.

При анализе пленкообразующих оптических материалов на основе фторидов и халькогенидов металлов II-IV групп Периодической системы элементов давно осознана необходимость обнаружения и количественного определения в них кислородсодержащих примесей. Эта проблема наряду с вопросами определения других форм рассмотрена в ряде публикаций [63, 64, 68-70, 83-101]. Показаны возможности спектроскопии диффузного отражения для неразрушающего обнаружения (а в ряде случаев и для полуколичественного определения) химических форм компонентов оптических материалов, прежде всего на основе соединений лантанидов, а также безэталонного прецизионного определения катионов и анионов основы методами титриметрии, ионометрии, спектрофотометрии.

ВЫВОДЫ

Из приведенных в этой статье данных следует, что в последние годы актуальное научное направление вещественного анализа наиболее активно развивается в плане исследования биомедицинских и экологических объектов.

Вопросы обнаружения, идентификации и количественного определения химических форм компонентов неорганических функциональных материалов связан с поиском новых приемов пробоподготовки твердых (часто кристаллических) веществ, способов детектирования различных аналитических сигналов. Сделан вывод о перспективности для разложения твердофазных ФМ подхода, основанного на процедуре растворения анализируемого образца в присутствии реагентов, селективно и количественно взаимодействующих с определяемой химической формой компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patterson J.W., Passino R. Metals Speciation Separation and Recovery. Vol.1. CRC Press. – 1987. – 800 p.
2. Patterson G.T. Metals Speciation, Separation, and Recovery. Vol.2. CRC Press. – 1990. – 654 p.
3. Metals Speciation in the Environment. Eds.: J.A.C.Broekaert, S.Gucer, F.Adams. Springer-Verlag, Heidelberg. – 1990. – 655 p.
4. Metals Speciation and Contamination of Soil. Eds.: H.E.Allen, C.P.Huang, G.W.Bailej, A.R.Bowers. CRC Press. – 1994. – 384 p.
5. Kopplungstechniken zur Elementspeziosanalytik. Eds.: L.Dunemann, J.Begerow. VCH-Verlag, Weinheim, 1995. – 222 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527624324>
6. Caroli S. Element Speciation in Bioinorganic Chemistry. Wiley, New York. – 1996. – 474 p.
7. Method Performance Studies for Speciation Analysis. Ed.: P.Quevauviller. Royal Soc.Chem., Cambridge. – 1998. – 298 p.

8. Chemical Speciation in the Environment. Eds.: A.M.Ure, C.M.Davidson. Blackwell Sci., London. – 2001. – 480 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470988312>
9. Trace Element Speciation for Environmental, Food and Health. Eds.: L.Ebdon, L.Pitts, R.Cornelis, O.F.X.Donard, P.Quevauviller. Royal Soc. Chem., London. – 2001. – 391 p.
10. Hyphenated Techniques in Speciation Analysis. Eds.: J.Szpunar, R.Lobinski. Royal Soc.Chem., London. – 2003. – 234 p. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847551092>
11. Handbook of Elemental Speciation I: Techniques and Methodology. Eds.: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman. Wiley, Chichester. – 2003. – 670 p.
12. Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. Eds.: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman. Wiley, Chichester. – 2005. – 768 p. <http://dx.doi.org/10.1002/0470856009>
13. Donard O.F.X., Caruso J.A. Trace metal and metalloid species determination: evolution and trends. // Spectrochim.acta Part B. – 1998. – Vol. 53, N 2. – P.157-163. [http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547\(98\)00092-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547(98)00092-5)
14. Fytianos K. Speciation Analysis of Heavy Metals in Natural Waters: A Review. // J. AOAC Internat. – 2001. – Vol. 84, N 6. – P. 1763-1769.
15. Byrn R.H. Inorganic-speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. // Geochem.Transactions. – 2002. – Vol. 3. – 11 p. <http://dx.doi.org/10.1186/1467-4866-3-11>
16. Kannamkumarath S.S., Wrobel K., Wrobel K., B-Hymer C., Caruso J.A. Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis. // J. Chromatography A. – 2002. – Vol. 975, N 2. – P. 245-266. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)01218-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(02)01218-9)
17. Linnik R.P., Zaporozhets O.A. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water. // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375, N 8. – P. 1083-1088.
18. Hirose K. Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review. // Anal. Sci. – 2006. – Vol. 22, N 8. – P. 1055-1063. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.22.1055>
19. Li Y.F., Chen C., Qu Y., Gao Y., Li B., Zhao Y., Chai Z. Metallomics, elementomics, and analytical techniques. // Pure Appl. Chem. – 2008. – Vol. 80, N 12. – P. 2577-2594. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200880122577>
20. Gonzalez, Cervera M.L., Armenta S., de la Guardia M. A review of non-chromatographic methods for speciation analysis. // Anal. Chim. Acta. – 2009. – Vol. 636. – P. 129-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.01.065>
21. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. // Spectrochim. Acta Part B. – 2009. – Vol. 64, N 1. – P. 1-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.042>
22. Zimmermann A.J., Weindorf D.C. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. // Internat. J. Anal. Chem. – Vol. 2010. – Article ID 387803 (7 p.). <http://dx.doi.org/10.1155/2010/387803>
23. Namiesnik J., Rabajczyk A. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. // Chemical Speciation and Bioavailability. – 2010. – Vol. 22, N 1. – P. 1-24. <http://dx.doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>
24. Zhang Hua, He Pinjing, Lu Fanm Shao Liming. A Review on the Methods for Investigating Heavy Metal Speciation in Environmental Chemistry. // Environmental Chem. – 2011. – Vol. 30, N 1. – P. 130-137.
25. Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff I. Speciation of heavy metals in the sediments of former tin mining catchment. // Iranian J. Science Technology. – 2012. – Vol. A2. – P. 163-180.
26. Khouzam R.B., Szpunar J., Holeman M., Lobinski R. Trace element speciation in food: State of the art of analytical techniques and methods. // Pure Appl. Chem. – 2012. – Vol. 84, N 2. – P. 169-179. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-11-08-14>
27. Timerbaev A.R. Element Speciation Analysis Using Capillary Electrophoresis: Twenty Years of Development and Applications. // Chem. Reviews. – 2013. – Vol. 113, N 1. – P. 778-812. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300199v>
28. Adamu H., Luter L., Lawan M.M., Umar B.A. Chemical Speciation: A Strategic Pathway for Insightful Risk Assessment and Decision Making for Remediation of Toxic Metal Contamination. // Environm. and Pollution. – 2013. – Vol. 2, N 3. – P. 92-99. <http://dx.doi.org/10.5539/ep.v2n3p92>
29. Benson N.U., Anake W.U., Olanrewaju I.O. Analytical Relevance of Trace Metal Speciation in Environmental and Biophysicochemical Systems. // Amer. J. Anal. Chem. – 2013. – Vol. 4, N 11. – P. 633-641. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.411075>
30. Hein C., Sander J.M., Kautenburger R. Speciation via Hyphenation-Metal Speciation in Geological and Environmental Samples by CE-ICP-MS. // J. Anal. Bioanal. Tech. – 2014. – Vol. 5, N 6. – Article ID 1000225. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9872.1000225>
31. Grotti M., Terol A., Todoli J.L. Speciation analysis by small-bore HPLC coupled to ICP-MS. // Trend in Anal. Chem. – 2014. – Vol. 61. – P. 92-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.009>

32. Roman M., Jitaru P., Barbante C. Selenium biochemistry and its role for human health. // *Metallomics*. – 2014. – Vol. 6, N 1. – P. 25-54. <http://dx.doi.org/10.1039/c3mt00185g>
33. Clough R., Harrington C., Hill S.J., Madrid Y., Tyson J. Atomic spectrometry updates. Review of advances in elemental speciation. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. – Vol. 29. – P. 1158-1196. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ja90029d>
34. Jablonska-Czapla M. Arsenic, Antimony, Chromium, and Thallium Speciation in Water and Sediment Samples with the LC-ICP-MS Technique. // *Int. J. Anal. Chem.* – 2015. – Vol. 2015. Article ID 171478. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/171478>
35. Hanyong Peng, Nan Zhang, Man He, Beibei Chen, Bin Hu. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS. // *Talanta*. – 2015. – Vol. 131. – P. 266-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.054>
36. Ramalhosa E.C.D., Rio-Segade S. Analytical methods for mercury speciation in several matrixes: A review. // *Trends in Chromatography*. – 2008. – Vol. 4. – P. 43-77.
37. Lima A.F., Da Costa M.C., Ferreira D.C., Richter E.M., Munoz R.A.A. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. // *Microchem. J.* – 2015. – Vol. 118. – P. 40-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.012>
38. Biadun E., Sadowska M., Ospina-Alvarez N., Krasnodebska-Ostrega B. Direct speciation analysis of thallium based on solid phase extraction and specific retention of a Tl(III) complex on alumina coated with sodium dodecyl sulfate. // *Microchim. Acta*. – 2016. – Vol. 183. – P. 177-183. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-015-1624-3>
39. Oliveira R.C., Santelli R.E. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. // *Talanta*. – Vol. 82, N 1. – P. 9-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.046>
40. Tyson J. The Determination of Arsenic Compounds: A Critical Review. // *ISRN Anal. Chem.* – 2013. – Vol. 2013. – Article ID 835371. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/835371>
41. Chen M.L., Ma L.Y., Chen X.W. New procedures for arsenic speciation: A review. // *Talanta*. – 2014. – Vol. 125. – P. 78-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>
42. Dorjee P., Amarasiwardena D., Xing B. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study. // *Microchem. J.* – 2014. – Vol. 116. – P. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.03.010>
43. Portugal L.A., Ferrer L., Serra A.M., Silva D.G., Ferreira S.L.C., Cerdá VOL. A non-chromatographic automated system for antimony speciation in natural water exploiting multisyringe flow injection analysis coupled with online hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2015. – Vol. 30. – P. 1133-1141. <http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00476K>
44. Jumean F.H., Khamis M.I., Sara Z.A., Abourich M.S. Concurrent Removal and Reduction of Cr(VI) by Wool: Short and Long Term Equilibration Studies. // *Amer. J. Anal. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – P. 47-57. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2015.61005>
45. Berton P., Vera-Candioti L., Goicoechea H.C., Wuilloud R.G. A microextraction procedure based on an ionic liquid as an ion-pairing agent optimized using a design of experiments for chromium species separation and determination in water samples. // *Anal. Methods*. – 2013. – Vol. 5. – P. 5065-5073. <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY40617B>
46. Anan Y., Nakajima G., Ogra Y. Complementary Use of LC-ICP-MS and LC-ESI-Q-TOF-MS for Selenium Speciation. // *Anal. Sci.* – 2015. – Vol. 31. – P. 561-564.
47. Youngvise N., Thanurak P., Chaida T., Jukmunee J., Alsuhaime A. Double-sided Microfluidic Device for Speciation Analysis of Iron in Water Samples: Towards Greener Analytical Chemistry. // *Anal. Sci.* – 2015. – Vol. 31. – P. 365-370
48. Фазовый химический анализ руд и минералов. Сборник статей. Изд-во Ленинград. ун-та, 1962. – 202 с.
49. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. - М.: Химия, 1975. – 280 с.
50. Филиппова Н.А., Шкробот Э.П., Васильева Л.Н. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М.: Металлургия, 1980. – 224 с.
51. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды. // *Журн. аналит. химии*. – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 116-123.
52. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Пресняк И.С. Методы определения форм ванадия в разных степенях окисления при совместном присутствии. // *Журн. аналит. химии*. – 1997. – Т. 52, № 6. – С. 566-571.
53. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Ласовская О.Н., Голик Н.Н. Определение марганца в разных степенях окисления. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2001. – Т. 6, № 5. – С. 50-54.

54. Малахов В.В. Стехиографические методы в анализе веществ неизвестного состава. // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1029-1035.
55. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков. Институт монокристаллов, 2005. – 352 с.
56. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор). // Методы и объекты хим. анализа. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 4-26.
57. Колотилина Н.К., Прудковский А.Г., Долгонос А.М. Расширение возможностей и повышение правильности вещественного анализа методом ионной хроматографии. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 6. – С. 5-9.
58. Малахов В.В., Васильева И.Г. Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ и материалов. // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 4. – С. 370-392.
59. Малахов В.В., Довлитова Л.С. Обнаружение, идентификация и количественное определение малых фаз в твердых многоэлементных многофазовых веществах и материалах. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 7. – С. 3-11.
60. Иваненко Н.Б., Соловьев Н.Д., Иваненко А.А., Москвин Л.Н. Определение химических форм микроэлементов в биологических объектах. // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 2. – С. 108-133.
61. Тимербаев А.Р. Определение химических форм металлов в биологических объектах: от вещественного анализа к металломике. // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 2. – С. 214-221.
62. Гайдук О.В. Селективное определение оксида свинца(II) во фториде свинца(II). // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 118-120.
63. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов. // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 149-158.
64. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия (Обзор). // Методы и объекты хим. анализа. – 2013. – Т. 8, №3. – С. 104-118.
65. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., van Leeuwen H.P., Lobinski R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72, N 8. – P. 1453-1470. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200072081453>
66. Cornelis R., Crews H., Donard O.F.X., Ebdon L., Quevauviller Ph. Trend in certified reference materials for the speciation of trace elements. // Fresenius J. Anal. Chem. – 2001. – Vol. 370, N 2-3. – P. 120-125. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160100709>
67. Blank A.B., Zolotovitskaya E.S., Pantaler R.P., Pulyaeva I.V., Sumarokov S.Yu., Shevtsov N.I. Using Chemical Analysis Results in the Materials of High-Temperature Superconductors. // Functional Materials. – 1994. – N 1. – P. 86-96.
68. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V. F., Efryushina N. P., Lasovskaya O. N., Golik N.N. Rational Combination of the Dissolution of Some Inorganic Compounds of Rare-Earth Elements with the Determination of Chemical Forms of Major Constituents in These Compounds. // J. Anal. Chem. – 2003. – Vol. 58, N 11. – P. 1042-1048.
69. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. Indirect photometric determination of europium(II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species. // J. Anal. Chem. – 2011. – Vol. 66, N 5. – P. 470-475. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934811030178>
70. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efryushina N.P. Titrimetric determination of Eu(III,III) in some luminescent materials. // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, N 2. – P. 404-406.
71. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М. : Наука, 1966. – 380 с.
72. O'Laughlin J.W. Chemical spectrophotometric and polarographic methods. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1979. – Vol. 4. – P. 341-358.
73. Rao T.P.; Biju V.M. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental and Geological Samples. // Critic. Rev. Analyt. Chem. – 2000. – Vol. 30, N 2-3. – P. 179-220. <http://dx.doi.org/10.1080/10408340091164234>
74. Bhagavathy V., Rao T.P., Damodaran A.D. Trace Determination of Lanthanides in High-Purity Rare-Earth Oxides. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1995. – Vol. 21. – P. 367-383.
75. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
76. DeKalb E.L., Fassel V.A. Optical atomic emission and absorption methods. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1979. – Vol. 4. – P. 405-440.

77. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантанидов по люминесценции кристаллофосфоров. К.: Наукова думка, 1976. – 215с.
78. Schumacher P.D., Doyle J.L., Schenk J.O., Clark S.B. Electroanalytical chemistry of lanthanides and actinides. // Review. *Analyt. Chem.* – 2013. – Vol. 32, N 2. – P. 159-171. <http://dx.doi.org/10.1515/revac-2012-0032>
79. Houk R.S. Elemental analysis by atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasmas. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 1990. – Vol. 13. – P. 385-421.
80. Xu Zhifang, Liu Congqiang, Zhang Hongxiang, Ma Yingjun, Lin Soulin. Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Flow Injection Liquid-Liquid Extraction. // *Analyt. Sci.* – 2003. – Vol. 19. – P. 1625-1629. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.19.1625>
81. Nash K.L. Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 1994. – Vol. 18. – P. 197-238.
82. Nash K.L.; Jensen M.P. Analytical separations of the Lanthanides: basic chemistry and methods. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 2000. – Vol. 28. – P. 311-371.
83. Антонович В.П., Стоянова И.В., Винарова Л.И., Кочерба Г.И., Иванова Е.С. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge. // *Журн. аналит. химии.* – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 764-768.
84. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Антонович В.П., Єрьомін О.Г., Стамікосто О.В., Ковалевська І.П. Синтез та оптичні властивості сульфотригідів РЗМ. // *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т. 66, № 3. – С. 16-18.
85. Білявіна Н.М., Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Чивірьова Н.О., Марків В.Я., Антонович В.П., Мозкова О.В., Стамікосто О.В. Умови утворення та кристалічна структура сульфотригідів $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в продуктах синтезу ПУМ LnSF_6 . // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2002. – Т. 3, № 4. – С. 625-632.
86. Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Єрьомін О.Г., Марків В.Я., Стоянова І.В., Антонович В.П., Мозкова О.В., Білявіна Н.М. Структура і оптичні властивості фаз у системі $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 525-532.
87. Чивирева Н.А., Голик Н.Н., Антонович В.П., Зінченко В.Ф., Стоянова І.В. Определение разновалентных форм компонентов в сульфидах и сульфотригидах лантанидов по соотношению содержаний общей серы и суммы восстановителей. // *Укр. хим. журн.* – 2005. – Т. 71, № 1. – С. 67-70.
88. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Зінченко В.Ф., Мешкова С.Б., Стоянова І.В. Приведенная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов. // *Укр. хим. журн.* – 2007. – Т. 73, № 6. – С. 67-71.
89. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Efryushina N.P. Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy. // *J. Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 62, N 3. – P. 238-244. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934807030070>
90. Стоянова І.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Левшиов С.М., Стоянов А.О. Возможности спектроскопии диффузного отражения для количественного определения некоторых лантанидов в оксидных и фторидных материалах. // *Вісник Харків. націонал. ун-ту.* № 820. – 2008. – Хімія, Вип. 16(39). – С. 131-135.
91. Мешкова С.Б., Антонович В.П., Тарасенко С.А., Топилова З.М., Зінченко В.Ф., Тимухин Е.В., Чивирева Н.А., Деярых Н.Н. Определение содержания Eu^{2+} и Eu^{3+} во фторидах EuF_{3-x} . // *Методы и объекты хим. анализа.* – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 153-158
92. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П., Стоянова І.В., Стоянов А.О., Зінченко В.Ф., Топоров С.В. Ионметрическое определение фтора в труднорастворимых функциональных материалах на основе фторидов редкоземельных элементов после вскрытия комплексообразующими реагентами. // *Укр. хим. журн.* – 2011. – Т. 76, № 1. – С. 53-58.
93. Стоянов А.О., Антонович В.П., Щербаков А.Б., Стоянова І.В., Чивирева Н.А. Определение разновалентных форм церия в золях нанокристаллического диоксида церия. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 15-20. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4\(44\).31726](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4(44).31726)
94. Чивирева Н.А., Стоянова І.В., Магунов И.Р., Антонович В.П., Зінченко В.Ф., Стоянов А.О. Определение химических форм компонентов в сульфотригидах лантанидов и продуктах их взаимодействия с оксидом цинка. // *Укр. хим. журн.* – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 120-124.
95. Стоянов А.О., Стоянова І.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Использование производной спектрофотометрии для обнаружения и определения церия(III) в присутствии церия (IV). // *Укр. хим. журн.* – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 98-101.

96. Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Антонович В.П., Стоянов А.О. Определение химических форм компонентов в продуктах взаимодействия сульфотриоксидов лантанидов с оксидом магния. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 106-110.
97. Стоянов А.О., Хоменко Е.В., Ефрешина Н.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Определение разновалентных форм церия в наноразмерном кальциевом гидроксипатите. // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 2. – С. 83-87.
98. Стоянова И.В., Стоянов А.О., Чивирева Н.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Идентификация валентных форм церия во фторидных материалах методом спектроскопии диффузного отражения. // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 105-108.
99. Stoyanov O.O., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. Determination of cerium(III) and cerium(IV) in nanodisperse ceria by chemical methods. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 59, N 2. – P. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023614020181>
100. Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Стоянов А.О., Магунов И.Р., Мазур О.С., Антонович В.П. Выбор параметров спектров диффузного отражения для идентификации кислородсодержащих примесей и степени взаимодействия в системах ZnS(ZnO)-Dy₂S₃. // Методы и объекты хим. анализа. – 2015. – Т. 10, № 1. – С. 11-17.
101. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Еремин О.Г., Зинченко В.Ф., Антонович В.П. Оценка содержания оксидных примесей во фториде свинца(II) методом спектроскопии диффузного отражения. // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, № 1. – С. 6-10.

Стаття надійшла до редакції 24.10.2016

В. П. Антонович, І. В. Стоянова, Н. О. Чивірьова, О. О. Стоянов

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

Люстдорфська дорога, 86, г. Одеса, 65080, Україна

e-mail: antonovichvp@ukr.net

ДЕЯКІ ПИТАННЯ РЕЧОВИНОГО АНАЛІЗУ

На підставі даних численних монографій і оглядових статей розглянуто загальні принципи і особливості речовинного аналізу різних об'єктів, як одного з актуальних напрямків сучасної аналітичної хімії. Відзначено, що підвищення інтересу до речовинного аналізу в останні роки зумовлено переважно біомедичними і екологічними завданнями. Зроблено висновок про недостатню увагу до проблем визначення хімічних форм компонентів різних неорганічних функціональних матеріалів. Підкреслено те, що при вирішенні таких завдань необхідно збереження форм аналізу в процесах переведення зразків, що аналізують, у розчин. Оптимальним визнано поєднання процедури розчинення зразку матеріалу у присутності реагентів, що селективно і кількісно реагують з відповідною хімічною формою елемента, та неруйнівного методу детектування. У якості останнього рекомендовано спектроскопію дифузного відбиття.

Ключові слова: речовинний аналіз, функціональні матеріали, визначення хімічних форм компонентів, неруйнівні методи аналізу, оксиди, фториди, халькогеніди.

V. P. Antonovich, I. V. Stoyanova, N. A. Chivireva, A. O. Stoyanov

A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Lustdorfskaya doroga. 86, Odessa. 65080. Ukraine

e-mail: antonovichvp@ukr.net

SOME QUESTIONS OF THE SPECIATION ANALYSIS

Speciation analysis is considered to be one of actual trends of modern analytical chemistry. Based on the numerous monographs and reviews its general principles and features are

reviewed. It was noticed that increasing of the interest in the speciation analysis in the last years is connected with mainly biomedical and ecological tasks. Conclusion about insufficient attention to the problems of determination of chemical forms of the components of different inorganic functional materials is drawn. Such tasks require maintenance of initial forms of the analyte during transferring sample into the solution. Combination of procedure of dissolution of the sample in presence of reagents that selectively and quantitatively react with the determined chemical form of element is confessed to be optimal. As well as non-destructive methods of forms detection. For this purpose, spectroscopy of diffuse reflection can be recommended.

Keywords: speciation analysis, functional materials, determination of chemical forms of components, non-destructive methods of analysis, oxides, fluorides, chalcogenides.

REFERENCES

1. Patterson J.W., Passino R. *Metals Speciation Separation and Recovery*. Vol.1. CRC Press, 1987, 800 p.
2. Patterson G.T. *Metals Speciation, Separation, and Recovery*. Vol.2. CRC Press, 1990, 654 p.
3. *Metals Speciation in the Environment*. Eds.: J.A.C. Broekaert, S. Gucer, F. Adams. Springer-Verlag, Heidelberg, 1990, 655 p.
4. *Metals Speciation and Contamination of Soil*. Eds.: H.E. Allen, C.P. Huang, G.W. Bailej, A.R. Bowers. CRC Press, 1994, 384 p.
5. *Kopplungstechniken zur Elementspeziosanalytik*. Eds.: L. Dunemann, J. Begerow. VCH-Verlag, Weinheim, 1995, 222 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527624324>
6. *Caroli S. Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*. Wiley, New York, 1996, 474 p.
7. *Method Performance Studies for Speciation Analysis*. Ed.: P. Quevauviller. Royal Soc. Chem., Cambridge, 1998, 298 p.
8. *Chemical Speciation in the Environment*. Eds.: A.M. Ure, C.M. Davidson. Blackwell Sci., London, 2001, 480 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470988312>
9. *Trace Element Speciation for Environmental, Food and Health*. Eds.: L. Ebdon, L. Pitts, R. Cornelis, O.F.X. Donard, P. Quevauviller. Royal Soc. Chem., London, 2001, 391 p.
10. *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*. Eds.: J. Szpunar, R. Lobinski. Royal Soc. Chem., London, 2003, 234 p. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847551092>
11. *Handbook of Elemental Speciation I: Techniques and Methodology*. Eds.: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman. Wiley, Chichester, 2003, 670 p.
12. *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Eds.: R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K.G. Heuman. Wiley, Chichester, 2005, 768 p. <http://dx.doi.org/10.1002/0470856009>
13. Donard O.F.X., Caruso J.A. *Trace metal and metalloid species determination: evolution and trends*. Spectrochim. Acta Part B. 1998, vol. 53, no 2, pp. 157-163. [http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547\(98\)00092-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547(98)00092-5)
14. Fytianos K. *Speciation Analysis of Heavy Metals in Natural Waters: A Review*. J. AOAC Internat. 2001, vol. 84, no 6, pp. 1763-1769.
15. Byrn R.H. *Inorganic-speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios*. Geochem. Transactions, 2002, vol. 3, 11 p. <http://dx.doi.org/10.1186/1467-4866-3-11>
16. Kannamkumarath S.S., Wrobel K., Wrobel K., B-Hymer C., Caruso J.A. *Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis*. J. Chromatography A, 2002, vol. 975, no 2, pp. 245-266. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)01218-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(02)01218-9)
17. Linnik R.P., Zaporozhets O.A. *Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water*. Anal. Bioanal. Chem, 2003, vol. 375, no 8, pp. 1083-1088.
18. Hirose K. *Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review*. Anal. Sci, 2006, vol. 22, no 8, pp. 1055-1063. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.22.1055>
19. Li Y.F., Chen C., Qu Y., Gao Y., Li B., Zhao Y., Chai Z. *Metallomics, elementomics, and analytical techniques*. Pure Appl. Chem., 2008, vol. 80, no 12, pp. 2577-2594. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200880122577>
20. Gonzalez, Cervera M.L., Armenta S., de la Guardia M. *A review of non-chromatographic methods for speciation analysis*. Anal. Chim. Acta, 2009, vol. 636, pp. 129-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.01.065>

21. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C. *Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review*. Spectrochim. Acta Part B, 2009, vol. 64, no 1, pp. 1-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.042>
22. Zimmermann A.J., Weindorf D.C. *Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures*. International J. Anal. Chem., 2010, vol. 2010. Article ID 387803 (7 p.). <http://dx.doi.org/10.1155/2010/387803>
23. Namiesnik J., Rabajczyk A. *The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments*. Chemical Speciation and Bioavailability, 2010, vol. 22, no 1, pp. 1-24. <http://dx.doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>
24. Zhang Hua, He Pinjing, Lu Fanm Shao Liming. *A Review on the Methods for Investigating Heavy Metal Speciation in Environmental Chemistry*. Environmental Chem., 2011, vol. 30, no 1, pp. 130-137.
25. Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff I. *Speciation of heavy metals in the sediments of former tin mining catchment*. Iranian J. Science Technology, 2012, vol. A2, pp. 163-180.
26. Khouzam R.B., Szpunar J., Holeman M., Lobinski R. *Trace element speciation in food: State of the art of analytical techniques and methods*. Pure Appl. Chem., 2012, vol. 84, no 2, pp. 169-179. dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-11-08-14
27. Timerbaev A.R. *Element Speciation Analysis Using Capillary Electrophoresis: Twenty Years of Development and Applications*. Chem. Reviews, 2013, vol. 113, no 1, pp. 778-812. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300199v>
28. Adamu H., Luter L., Lawan M.M., Umar B.A. *Chemical Speciation: A Strategic Pathway for Insightful Risk Assessment and Decision Making for Remediation of Toxic Metal Contamination*. Environm. Pollution, 2013, vol. 2, no 3, pp. 92-99. <http://dx.doi.org/10.5539/ep.v2n3p92>
29. Benson N.U., Anake W.U., Olanrewaju I.O. *Analytical Relevance of Trace Metal Speciation in Environmental and Biophysicochemical Systems*. Amer. J. Anal. Chem., 2013, vol. 4, no 1, pp. 633-641. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.411075>
30. Hein C., Sander J.M., Kautenburger R. *Speciation via Hyphenation-Metal Speciation in Geological and Environmental Samples by CE-ICP-MS*. J. Anal. Bioanal. Tech., 2014, vol. 5, no 6, Article ID 1000225. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9872.1000225>
31. Grotti M., Terol A., Todoli J.L. *Speciation analysis by small-bore HPLC coupled to ICP-MS*. Trend Anal. Chem., 2014, vol. 61, pp. 92-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.009>
32. Roman M., Jitaru P., Barbante C. *Selenium biochemistry and its role for human health*. Metallomics., 2014, vol. 6, no 1, pp. 25-54. <http://dx.doi.org/10.1039/c3mt00185g>
33. Clough R., Harrington C., Hill S.J., Madrid Y., Tyson J. *Atomic spectrometry updates. Review of advances in elemental speciation*. J. Anal. At. Spectrom., 2014, vol. 29, pp. 1158-1196. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ja90029d>
34. Jablonska-Czapla M. *Arsenic, Antimony, Chromium, and Thallium Speciation in Water and Sediment Samples with the LC-ICP-MS Technique*. Int. J. Anal. Chem., 2015, vol. 2015, Article ID 171478. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/171478>
35. Hanyong Peng, Nan Zhang, Man He, Beibei Chen, Bin Hu. *Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS*. Talanta, 2015, vol. 131, pp. 266-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.054>
36. Ramalhosa E.C.D., Rio-Segade S. *Analytical methods for mercury speciation in several matrixes: A review*. Trends in Chromatography, 2008, vol. 4, pp. 43-77.
37. Lima A.F., Da Costa M.C., Ferreira D.C., Richter E.M., Munoz R.A.A. *Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique*. Microchem. J., 2015, vol. 118, pp. 40-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.012>
38. Biadun E., Sadowska M., Ospina-Alvarez N., Krasnodebska-Ostrega B. *Direct speciation analysis of thallium based on solid phase extraction and specific retention of a Tl(III) complex on alumina coated with sodium dodecyl sulfate*. Microchim Acta, 2016, vol. 183, pp. 177-183. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-015-1624-3>
39. Oliveira R.C., Santelli R.E. *Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review*. Talanta, vol. 82, no 1, pp. 9-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.046>
40. Tyson J. *The Determination of Arsenic Compounds: A Critical Review*. ISRN Anal. Chem., 2013, vol. 2013, Article ID 835371. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/835371>
41. Chen M.L., Ma L.Y., Chen X.W. *New procedures for arsenic speciation: A review*. Talanta, 2014, vol. 125, pp. 78-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>

42. Dorjee P., Amarasiriwardena D., Xing B. *Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study*. Microchem. J., 2014, vol. 116, pp. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.03.010>
43. Portugal L.A., Ferrer L., Serra A.M., Silva D.G., Ferreira S.L.C., Cerda V. *A non-chromatographic automated system for antimony speciation in natural water exploiting multisyringe flow injection analysis coupled with online hydride generation-atomic fluorescence spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2015, vol. 30, pp. 1133-1141. <http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00476K>
44. Jumean F.H., Khamis M.I., Sara Z.A., Abourich M.S. *Concurrent Removal and Reduction of Cr(VI) by Wool: Short and Long Term Equilibration Studies*. Amer. J. Anal. Chem., 2015, vol. 6, pp. 47-57. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2015.61005>
45. Berton P., Vera-Candioti L., Goicoechea H.C., Wuilloud R.G. *A microextraction procedure based on an ionic liquid as an ion-pairing agent optimized using a design of experiments for chromium species separation and determination in water samples*. Anal. Methods. 2013, vol. 5, pp. 5065-5073. <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY40617B>
46. Anan Y., Nakajima G., Ogra Y. *Complementary Use of LC-ICP-MS and LC-ESI-Q-TOF-MS for Selenium Speciation*. Anal. Sci., 2015, vol. 31, pp. 561-564.
47. Youngvies N., Thanurak P., Chaida T., Jukmunee J., Alsuhaimi A. *Double-sided Microfluidic Device for Speciation Analysis of Iron in Water Samples: Towards Greener Analytical Chemistry*. Anal. Sci., 2015, vol. 31, pp. 365-370.
48. *Fazovyi khimicheskii analiz rud i mineralov*. Sbornik statei. Izd-vo Leningrad. un-ta, 1962, 202 p. (in Russian)
49. Filippova N.A. *Fazovyi analiz rud i produktov ikh pererabotki*. Moscow, Khimiya, 1975, 280 p. (in Russian)
50. Filippova N.A., Shkrobot E.P., Vasil'eva L.N. *Analiz rud tsvetnykh metallov i produktov ikh pererabotki*. Moscow, Metallurgiya, 1980, 224 p. (in Russian)
51. Antonovich V.P., Bezlutskaia I.V. *Opreделение razlichnykh form rtuti v ob'ektakh okruzhayushchei sredy*. Zhurn. analit. khimii, 1996, vol. 51, no 1, pp. 116-123. (in Russian)
52. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Presnyak I.S. *Metody opredeleniya form vanadiya v raznykh stepenyakh oksileniya pri sovmestnom prisutstvii*. Zhurn. analit. khimii, 1997, vol. 52, no 6, pp. 566-571. (in Russian)
53. Chivireva N.A., Antonovich V.P., Lasovskaya O.N., Golik N.N. *Opreделение margantsa v raznykh stepenyakh oksileniya*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2001, vol. 6, no 5, pp. 50-54. (in Russian)
54. Malakhov V.V. *Stekhiograficheskie metody v analize veshchestv neizvestnogo sostava*. Zhurn. analit. khimii, 2002, vol. 57, no 10, pp. 1029-1035. (in Russian)
55. Blank A.B. *Analiticheskaya khimiya v issledovanii i proizvodstve neorga-nicheskikh funktsional'nykh materialov*. Khar'kov. Institut monokristallov, 2005, 352 p. (in Russian)
56. Linnik R.P., Linnik P.N., Zaporozhets O.A. *Metody issledovaniya sosushchestvuyushchikh form metallov v prirodnykh vodakh (Obzor)*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2006, vol. 1, no 1, pp. 4-26. (in Russian)
57. Kolotilina N.K., Prudkovskii A.G., Dolgonosov A.M. *Rasshirenie vozmozhnostei i povyshenie pravil'nosti veshchestvennogo analiza metodom ionnoi khromatografii*. Zavod. laboratoriya. Diagnostika materialov, 2008, vol. 74, no 6, pp. 5-9.
58. Malakhov V.V., Vasil'eva I.G. *Stoichiography and chemical methods of phase analysis of multielement multiphase substances and materials*. Russ. Chem. Rev., 2008, vol. 77, no 4, pp. 351-372. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003737>
59. Malakhov V.V., Dovlitova L.S. *Obnaruzhenie, identifikatsiya i kolichestvennoe opredelenie mal'nykh faz v tverdykh mnogoelementnykh mnogofazovykh veshchestvakh i materialakh*. Zavod. laboratoriya. Diagnostika materialov, 2008, vol. 74, no 7, pp. 3-11. (in Russian)
60. Ivanenko N.B., Solov'ev N.D., Ivanenko A.A., Moskvina L.N. *Opreделение khimicheskikh form mikroelementov v biologicheskikh ob'ektakh*. Analitika i kontrol', 2012, vol. 16, no 2, pp. 108-133. (in Russian)
61. Timerbaev A.R. *Determination of metal species in biological samples: From speciation analysis to metallomics*. J. Anal. Chem., 2012, vol. 67, no 2, pp. 179-185. <http://dx.doi.org/10.1134/S106193481202013X>
62. Gaiduk O.V. *Selektivnoe opredelenie oksida svintsy(II) vo floriide svintsy(II)*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2014, vol. 9, no 3, pp. 118-120. (in Russian)
63. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Stoyanov A.O., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Nekotorye vozmozhnosti veshchestvennogo analiza funktsional'nykh materialov na osnove floridov redkozemel'nykh elementov*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2011, vol. 6, no 3, pp. 149-158. (in Russian)
64. Stoyanov A.O., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Metody opredeleniya raznovalentnykh form tseriya i evropiya (Obzor)*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2013, vol. 8, no 3, pp. 104-118. (in Russian)
65. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson Lars-Göran, Muntau Herbert, van Leeuwen Herman P., Lobinski R. *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions,*

- structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). Pure Appl. Chem., 2000, vol. 72, no 8, pp. 1453-1470. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200072081453>
66. Cornelis R., Crews H., Donard O.F.X., Ebdon L., Quevauviller Ph. *Trend in certified reference materials for the speciation of trace elements*. Fresenius J. Anal. Chem., 2001, vol. 370, no 2-3, pp. 120-125. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160100709>
 67. Blank A.B., Zolotovitskaya E.S., Pantaler R.P., Pulyaeva I.V., Sumarokov S.Yu., Shevtsov N.I. *Using Chemical Analysis Results in the Materials of High-Temperature Superconductors*. Functional Materials, 1994, no 1, pp. 86-96.
 68. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V. F., Efryushina N. P., Lasovskaya O. N., Golik N.N. *Rational Combination of the Dissolution of Some Inorganic Compounds of Rare-Earth Elements with the Determination of Chemical Forms of Major Constituents in These Compounds*. J. Anal. Chem. 2003, vol. 58, no 11, pp. 1042-1048.
 69. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Indirect photometric determination of europium(II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species*. J. Anal. Chem., 2011, vol. 66, no 5, pp. 470-475. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934811030178>
 70. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efryushina N.P. *Titrimetric determination of Eu(III,III) in some luminescent materials*. Functional Materials, 2001, vol. 8, no 2, pp. 404-406.
 71. Ryabchikov D.I., Ryabukhin V.A. *Analiticheskaya khimiya redkozemel'nykh elementov i ittriya*, Moscow, Nauka, 1966, 380 p. (in Russian)
 72. O'Laughlin J.W. *Chemical spectrophotometric and polarographic methods*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1979, vol. 4, pp. 341-358.
 73. Rao T.P., Biju V.M. *Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental and Geological Samples*. Critic. Rev. Analyt. Chem., 2000, vol. 30, pp. 179-220.
 74. Bhagavathy V., Rao T.P., Damodaran A.D. *Trace Determination of Lanthanides in High-Purity Rare-Earth Oxides*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1995, vol. 21, pp. 367-383.
 75. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efryushina N.P., Bel'tyukova S.V. *Spektrofotometricheskie i lyuminestsentnye metody opredeleniya lantanoidov*. Kiev, Naukova dumka, 1989, 256 p. (in Russian)
 76. DeKalb E.L., Fassel V.A. *Optical atomic emission and absorption methods*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1979, vol. 4, pp. 405-440.
 77. Poluektov N.S., Efryushina N.P., Gava S.A. *Opredelenie mikrokolichestv lantanidov po lyuminestsentsii kristallofosforov*. Kiev, Naukova dumka, 1976, 215 p. (in Russian)
 78. Schumacher P.D., Doyle J.L., Schenk J.O., Clark S.B. *Electroanalytical chemistry of lanthanides and actinides*. Rev. Anal. Chem., 2013, vol. 32, no 2, pp. 159-171. <http://dx.doi.org/10.1515/revac-2012-0032>
 79. Houk R.S. *Elemental analysis by atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasmas*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1990, vol. 13, pp. 385-421.
 80. Xu Zhifang, Liu Congqiang, Zhang Hongxiang, Ma Yingjun, Lin Soulin. *Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Flow Injection Liquid-Liquid Extraction*. Analytical Science, 2003, vol. 19, pp. 1625-1629.
 81. Nash K.L. *Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1994, vol. 18, pp. 197-238.
 82. Nash K.L., Jensen M.P. *Analytical separations of the Lanthanides: basic chemistry and methods*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2000, vol. 28, pp. 311-371.
 83. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Vinarova L.I., Kocherba G.I., Ivanova E.S. *Opredelenie sodержaniya khimicheskikh form komponentov opticheskogo materiala na osnove ZnS-Ge*. Zhurn. analit. khimii, 1994, vol. 49, no 7, pp. 764-768. (in Russian)
 84. Zinchenko V.F., Efryushina N.P., Antonovich V.P., Er'omin O.G., Stamikosto O.V., Kovalevs'ka I.P. *Sintez ta optichni vlastivosti sul'foforidiv RZM*. Ukr. khim. zhurn., 2000, vol. 66, no 3, pp. 16-18. (in Ukrainian)
 85. Bilyavina N.M., Zinchenko V.F., Efryushina N.P., Chivir'ova N.O., Markiv V.Ya., Antonovich V.P., Mozkova O.V., Stamikosto O.V. *Umovi utvorenniya ta kristalichna struktura sul'foforidiv $Ln_3S_2F_4$ ($Ln=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm$) v produktakh sintezu PUM $LnSF_3$* . Fizika i khimiya tverdogo tila, 2002, vol. 3, no 4, pp. 625-632. (in Ukrainian)
 86. Zinchenko V.F., Efryushina N.P., Er'omin O.G., Markiv V.Ya., Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Mozkova O.V., Bilyavina N.M. *Struktura i optichni vlastivosti faz u sistemi EuF_3 - CeF_3* . Fizika i khimiya tverdogo tila, 2004, vol. 5, no 3, pp. 525-532. (in Ukrainian)
 87. Chivireva N.A., Golik N.N., Antonovich V.P., Zinchenko V.F., Stoyanova I.V. *Opredelenie raznovalentnykh form komponentov v sul'fidakh i sul'foforidakh lantanidov po sootnosheniyu sodержanii obshchei sery i summy vosstanovitelei*. Ukr. khim. zhurn., 2005, vol. 71, no 1, pp. 67-70. (in Russian)

88. Chivireva N.A., Antonovich V.P., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Meshkova S.B., Stoyanova I.V. *Privedennaya elektronnyaya polarizovannost' anionov kak faktor, kharakterizuyushchii smeshchenie polos v 4f-spektrakh diffuznogo otrazheniya neorganicheskikh soedinenii lantanidov*. Ukr. khim. zhurn., 2007, vol. 73, no 6, pp. 67-71. (in Russian)
89. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Efrushina N.P. *Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy*. J. Anal. Chem., 2007, vol. 62, no 3, pp. 238-244. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934807030070>
90. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P., Timukhin E.V., Levshov S.M., Stoyanov A.O. *Vozmozhnosti spektroskopii diffuznogo otrazheniya dlya kolichestvennogo opredeleniya nekotorykh lantanidov v oksidnykh i fluoridnykh materialakh*. Visnik Kharkiv. natsional. un-tu, 2008, no 820. Khimiya. Vip. 16(39), pp. 131-135. (in Russian)
91. Meshkova S.B., Antonovich V.P., Tarasenko S.A., Topilova Z.M., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Chivireva N.A., Devyatykh N.N. *Opredelenie so-derzhaniya Eu^{2+} i Eu^{3+} vo fluoridakh EuF_{3-x}* . Metody i ob'ekty khim. analiza, 2009, vol. 4, no 2, pp. 153-158. (in Russian)
92. Chivireva N.A., Sakharova O.A., Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Stoyanov A.O., Zinchenko V.F., Toporov S.V. *Ionometricheskoe opredelenie flora v trudnorastvorimykh funktsional'nykh materialakh na osnove fluoridov redkozemel'nykh elementov posle vskrytiya kompleksobrazuyushchimi reagentami*. Ukr. khim. zhurn., 2011, vol. 76, no 1, pp. 53-58. (in Russian)
93. Stoyanov A.O., Antonovich V.P., Shcherbakov A.B., Stoyanova I.V., Chivireva N.A. *Determination of the aviovalent forms of the cerium in nanocrystalline ceria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 4, pp. 15-20. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4\(44\).31726](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4(44).31726) (in Russian)
94. Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Magunov I.R., Antonovich V.P., Zinchenko V.F., Stoyanov A.O. *Opredelenie khimicheskikh form komponentov v sul'fofluoridakh lantanidov i produktakh ikh vzaimodeistviya s oksidom tsinka*. Ukr. khim. zhurn., 2012, vol. 78, no 4, pp. 120-124. (in Russian)
95. Stoyanov A.O., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Ispol'zovanie proizvodnoi spektrofotometrii dlya obnaruzheniya i opredeleniya tseriya(III) v prisutstvii tseriya (IV)*. Ukr. khim. zhurn., 2013, vol. 79, no 2, pp. 98-101. (in Russian)
96. Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Magunov I.R., Antonovich V.P., Stoyanov A.O. *Opredelenie khimicheskikh form komponentov v produktakh vzaimodeistviya sul'fofluoridov lantanidov s oksidom magniya*. Ukr. khim. zhurn., 2013, vol. 79, no 8, pp. 106-110. (in Russian)
97. Stoyanov A.O., Khomenko E.V., Efrushina N.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Opredelenie raznovalentnykh form tseriya v nanorazmernom kal'tsievom gidroksiapatite*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2014, vol. 9, no 2, pp. 83-87. (in Russian)
98. Stoyanova I.V., Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Identifikatsiya valentnykh form tseriya vo fluoridnykh materialakh metodom spektroskopii diffuznogo otrazheniya*. Metody i ob'ekty khim. analiza, 2014, vol. 9, no 3, pp. 105-108. (in Russian)
99. Stoyanov A.O., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Determination of cerium(III) and cerium(IV) in nanodisperse ceria by chemical methods*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 2, pp. 15-23. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023614020181>
100. Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Stoyanov A.O., Magunov I.R., Mazur O.S., Antonovich V.P. *Vybor parametrov spektrov diffuznogo otrazheniya dlya identifikatsii kislorodsoderzhashchikh primesei i stepeni vzaimodeistviya v sistemakh $ZnS(ZnO)-Dy_2S_3$* . Metody i ob'ekty khim. analiza, 2015, vol. 10, no 1, pp. 11-17. (in Russian)
101. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Eremin O.G., Zinchenko V.F., Antonovich V.P. *Otsenka sodержaniya oksidnykh primesei vo floride svintsa(II) metodom spektroskopii diffuznogo otrazheniya*. Ukr. khim. zhurn., 2016, vol. 82, no 1, pp. 6-10. (in Russian)

УДК 535.37:546.65:541.183

С. В. Бельтюкова, Е. В. Малинка, Е. О. ЛивенцоваОдесская национальная академия пищевых технологий, кафедра пищевой химии,
ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина; e-mail: onahtan@yandex.ru**ТВЁРДОФАЗНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ *ПАРА* –
ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ЭФИРОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Tb(III) В КОМПЛЕКСАХ
С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ**

В качестве люминесцентного сенсора для определения *пара*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров предложено использовать комплекс тербий (III) – 2,2'-дипиридил. Изучены люминесцентные свойства комплексов ионов Tb(III) с 2,2'-дипиридилом, *пара*-гидроксибензойной кислотой и её эфирами в твёрдом слое сорбента: спектры поглощения, люминесценции, возбуждения, определены триплетные уровни лигандов. Установлено, что осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последнего. Определены оптимальные концентрации растворов хлорида тербия (III), дипиридила, *пара*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров. Разработана методика люминесцентного определения *пара*-гидроксибензойной кислоты и её метилового эфира в модельных растворах и в средствах для снятия макияжа по сенсibilизированной люминесценции ионов Tb(III). Предел обнаружения *пара*-гидроксибензойной кислоты в модельных растворах составляет 1,0 мкг/мл.

Ключевые слова: *пара*-гидроксибензойная кислота и её эфиры, люминесценция, ион тербия (III), 2,2'-дипиридил.

Стандартные условия хранения парфюмерно-косметической продукции предполагают технологическое применение консервантов и антимикробных веществ. В настоящее время в качестве консервантов в косметической промышленности применяются сложные эфиры (метилловый, этиловый, пропиловый и бутиловый) *пара*-гидроксибензойной кислоты (ПГБК) – *пара*-гидроксибензоаты (ПГБА). Содержание *пара*-гидроксибензоатов в готовой продукции обычно составляет не более 1% [1, 2].

ПГБА по консервирующему действию значительно превосходят свободную кислоту, кроме того антимикробная активность эфиров не зависит от кислотности среды. Механизм антимикробного действия эфиров ПГБК основан на торможении роста микробов путём воздействия на клеточные мембраны, причём эти процессы у человека и микроорганизмов во многом схожи. Поэтому вещества, подавляющие активность ферментов и развитие бактерий, могут оказывать вредное влияние и на человеческий организм. Известно, что *пара*-гидроксибензоаты обладают эстрогенной, а некоторые из них мутагенной активностью. В этой связи аналитический контроль за их содержанием является актуальным.

В данной работе представлены результаты по изучению возможности определения *пара*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров с использованием люминесцентного сенсора Tb(III) – 2,2'-дипиридил (Дип).

Для определения ПГБА используют высокоэффективную жидкостную хроматографию со спектрофотометрическим или люминесцентным детектированием [3-6], мицеллярную тонкослойную хроматографию [7], метод капиллярного зонного электрофореза [8], а также сочетание жидкостного микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения пара-гидроксibenзоатов в форме ацетилпроизводных [9].

Цель данного исследования – изучение возможности определения *пара*-гидроксibenзоатов в косметических средствах с использованием люминесцентного сенсора Tb(III) – 2,2'-дипиридил. Явления усиления эмиссии лантанидных люминесцентных сенсоров различными аналитами открывают новые возможности высокочувствительного определения соединений, не способных самостоятельно сенсibilизировать 4f-люминесценцию.

Задачи исследования: выбор новой аналитической формы на основе сорбатов комплексов ионов лантанидов (III); выбор сорбентов, пригодных для твердофазного люминесцентного определения *пара*-гидроксibenзойной кислоты и её эфиров; изучение оптимальных условий сорбции и спектрально-люминесцентных характеристик (спектров поглощения, люминесценции, возбуждения, триплетных уровней лигандов, времени жизни возбужденного состояния) растворов и сорбатов комплексов; выбор оптимальных условий получения аналитического сигнала; разработка высокочувствительной методики обнаружения и количественного определения *пара*-гидроксibenзойной кислоты и *пара*-гидроксibenзоатов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

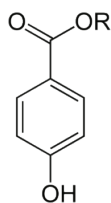
Хлорид Tb(III) готовили растворением его высокочистого оксида (99.98%) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением её избытка упариванием. Концентрацию лантанида устанавливали комплексометрическим титрованием. Растворы *пара*-гидроксibenзойной кислоты и её эфиров готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Раствор 2,2'-дипиридила готовили растворением точной навески в этаноле.

Спектры люминесценции и возбуждения ионов тербия (III) регистрировали в области 530–650 нм с помощью спектрофлуориметров Cary Eclipse «Varian» (Австралия) (с ксеноновой лампой 150W), FluoroLog 3-22, «Horiba Jobin Yvon» (Франция) (безозоновая Хе-лампа 450W), СДЛ-2 (ЛОМО). Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC Shimadzu (Япония). Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра OP-211/1 Radelkis (Венгрия) со стеклянным электродом. Необходимые значения pH создавали в растворе с помощью уротропина.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пара-гидроксibenзойная кислота (4-гидроксibenзойная кислота), одна из простейших фенолокислот. В небольших количествах присутствует во многих организмах и выполняет роль промежуточного соединения в биосинтезе некоторых других соединений (например, из неё синтезируются убихиноны). Из *пара*-гидроксibenзойной кислоты получают *пара*-гидроксibenзоаты, широко используемые в качестве консервантов в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности.

В спектрах поглощения раствора ПГБК имеются полосы в УФ-области спектра, наибольшей интенсивностью обладает полоса с максимумом при 267 нм, что обуславливает способность поглощать энергию возбуждения. Следовательно, в этом случае возможна внутримолекулярная передача поглещенной молекулой энергии с лиганда на



Общая химическая структура *пара*-гидроксibenзоатов
R – алкильный заместитель

энергетический уровень лантанида, благодаря чему обычно происходит сенсбилизация люминесценции последнего. Однако люминесценция комплексов Tb(III) с ПГБК в растворе не обнаруживается, что может быть связано с присутствием тушащих 4f-излучение молекул воды, находящихся во внутренней координационной сфере иона лантанида. Известно, что введение молекул донорно-активных веществ ведет в ряде случаев к образованию разнолигандных комплексов и вытеснению молекул воды из внутренней сферы комплекса, что уменьшает безызлучательные потери энергии возбуждения, благодаря чему интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) возрастает [10, 11]. В качестве донорно-активного вещества был использован раствор 2,2'-дипиридила (Дип).

Величина энергии триплетного уровня Дип (20550 см^{-1}) близка к значению энергии резонансного уровня ионов Tb(III) (20500 см^{-1}) и в этом случае возможен внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня Дип к излучательному уровню иона тербия, в результате чего интенсивность люминесценции ионов Tb(III) возрастает. Экспериментально установлено, что $I_{\text{люм}}$ сенсора Tb(III) – Дип значительно возрастает в присутствии ПГБК и *пара*-гидроксibenзоатов.

Известно, что энергия возбуждения от лиганда более эффективно передается на ионы лантанидов, которые закреплены на твердой фазе сорбента, что приводит к уменьшению безызлучательной потери энергии возбуждения и более эффективной трансформации энергии возбуждения в энергию излучения. Это, в свою очередь, приводит к снижению границы определения органических лигандов.

В этой связи исследование спектроскопических характеристик комплексных соединений ионов Tb(III) с 2,2'-дипиридилом в присутствии ПГБК и её эфиров – метилового (Мет), пропилового (Пр) и бутилового (Бут) было проведено в фазе сорбента, что позволило обосновать получение более эффективных люминесцентных сенсорных систем.

В качестве сорбентов были использованы пенополиуретан, цеолит CaA, фосфат алюминия, различные виды силикагеля, ксерогель. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ сорбата Tb(III) достигалось при использовании в качестве твердой матрицы силикагеля L 100/160. Увеличение $I_{\text{люм}}$ закрепленного на твердой матрице комплекса Tb(III) обусловлено возрастанием жесткости молекулы и уменьшением вследствие этого внутримолекулярных потерь энергии возбуждения.

Изучены спектроскопические характеристики сенсора Tb(III) – Дип в присутствии ПГБК и ПГБА на силикагеле 60 (0,015-0,040 мм). В присутствии ПГБК и ПГБА $I_{\text{люм}}$ полосы люминесценции иона Tb(III) возрастает в несколько раз, влияние длины углеводородного радикала в алкильном заместителе *пара*-гидроксibenзоатов на спектрально-люминесцентные характеристики сорбата комплекса Tb(III) – Дип не прослеживается. На рисунке 1 приведены спектры люминесценции сорбатов комплексов Tb(III) с Дип в присутствии и в отсутствие ПГБК и её метилового эфира. В спектре люминесценции комплексов Tb(III) – Дип наблюдаются полосы,

соответствующие энергетическим переходам ионов Tb(III): $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487,5 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм). Наибольшей интенсивностью обладает полоса, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ с максимумом люминесценции при $\lambda = 545$ нм.

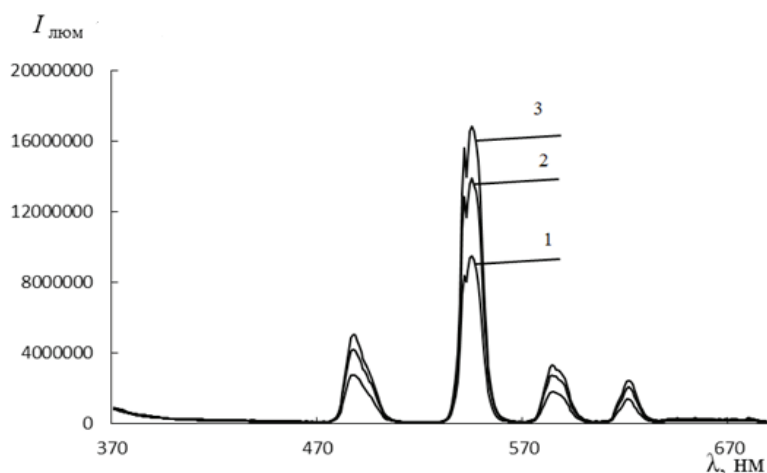


Рис. 1. Спектры люминесценции сорбатов комплексов Tb(III) – Дип (1), Tb(III) – Дип – ПГБК (2) и Tb(III) – Дип – Мет (3)

Значительное возрастание люминесцентного сигнала ионов Tb(III) в присутствии ПГБК и Дип является косвенным подтверждением того, что на силикагеле образуется комплексное соединение. Такое увеличение интенсивности люминесценции не наблюдалось бы при диффузном механизме передачи энергии на ион лантанида от органического лиганда.

Известно, что фотолюминесцентные свойства разнолигандных комплексов зависят от взаимного расположения энергетических уровней лигандов относительно резонансного уровня лантанида. Величина энергии триплетного уровня Дип (20550 см^{-1}) находится ближе к значению энергии резонансного уровня иона Tb(III) (20500 см^{-1}), чем значение энергии триплетного уровня ПГБК (21505 см^{-1}). Вероятно, в этом случае происходит внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня ПГБК на энергетический уровень Дип, а затем к излучательному уровню иона тербия, что вызывает снижение безызлучательных потерь энергии возбуждения и $I_{\text{люм}}$ значительно возрастает (рис. 2).

В спектре возбуждения сорбата комплекса Tb(III) – Дип присутствует широкая полоса люминесценции с максимумом 300-320 нм. В присутствии ПГБК и ПГБА характер спектра не изменяется, но интенсивность полосы возрастает. Данное увеличение $I_{\text{люм}}$ спектров возбуждения и люминесценции можно объяснить тем, что ПГБК и её эфиры вытесняют молекулы воды из внутренней координационной сферы комплекса Tb(III) – Дип, тем самым снижая эффект тушения люминесценции. Времена жизни, рассчитанные нами для комплекса Tb(III) – Дип в отсутствие и в присутствии ПГБК и её эфиров, представлены в табл. 1.

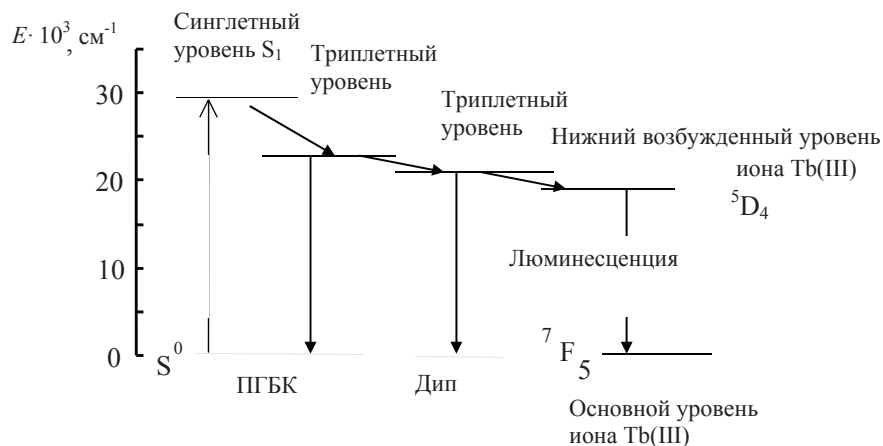


Рис. 2. Схема передачи энергии возбуждения в комплексе Tb(III) с пара-гидроксibenзойной кислотой и 2,2'-дипиридилем

Таблица 1

Время жизни возбужденного состояния иона Tb(III) и его комплексных соединений ($\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм, переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)

Соединение	TbCl ₃ · 6H ₂ O	Tb – Дип	Tb – Дип – ПГБК	Tb – Дип – Мет	Tb – Дип – Пр	Tb – Дип – Бут
τ , мкс	420	760	903	1047	930	911

Установлены оптимальные условия люминесценции сорбата комплекса. Максимум люминесценции комплекса Tb(III) – Дип – ПГБК наблюдается при сорбции из раствора при pH 6,5–7,5, которое создавали добавлением раствора уротропина с массовой долей 40 % (рис. 3).

$I_{\text{люм}}$ отн. ед.

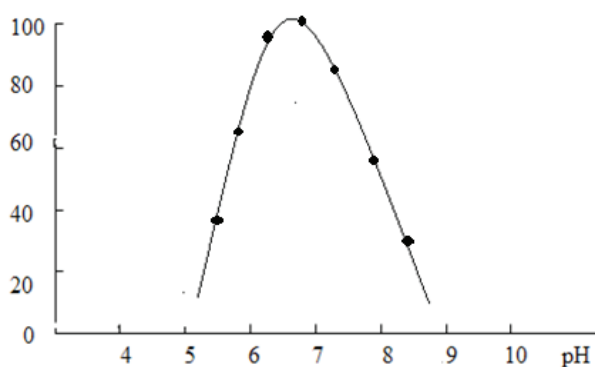


Рис. 3. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплексов Tb(III) – Дип – ПГБК от величины pH ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Возрастание времени жизни люминесценции в присутствии ПГБК и *пара*-гидроксibenзоатов свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения вследствие вытеснения молекул воды. Максимальное время жизни возбужденного состояния ионов Tb(III) наблюдается в комплексе Tb(III) – Дип – Мет.

Интенсивность люминесценции сорбатов не изменяется при сорбции из водно-органических смесей и в присутствии поверхностно-активных веществ. $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb(III) – Дип в присутствии *пара*-гидроксibenзоатов зависит от концентрации иона лантанида (табл. 2) и максимальна при $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Tb(III).

Таблица 2
Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb(III) – Дип – ПГБК от концентрации лантанида

c_{Tb} , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$I_{\text{люм}}$, отн. ед.	25	49	100	95	88

Наибольшая $I_{\text{люм}}$ сорбата наблюдается при содержании Дип – $1,5 \cdot 10^{-2}\%$, и содержании *пара*-гидроксibenзоатов – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно. При больших содержаниях Tb(III) и лигандов значительно возрастает интенсивность холостой пробы.

Интенсивность люминесценции сорбата зависит от времени сорбции. Для получения максимальной $I_{\text{люм}}$ сорбата достаточно проводить сорбцию в течение 10–15 минут. При дальнейшем увеличении времени сорбции $I_{\text{люм}}$ несколько уменьшается. Изучение влияния температуры и времени высушивания сорбатов показало, что наибольшая $I_{\text{люм}}$ достигается при высушивании сорбатов в течении 10 минут при температуре 100° – 110° С (рис. 4).

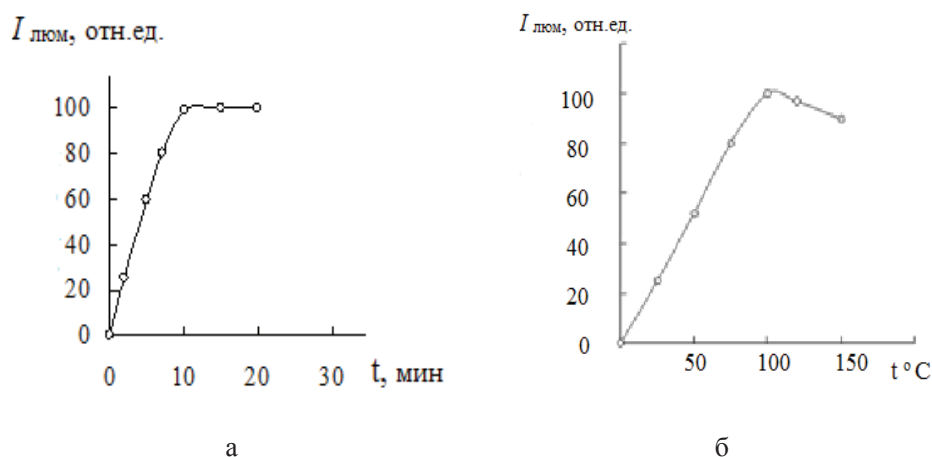


Рис. 4. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплексов Tb(III) – Дип – ПГБК от времени высушивания (а), и температуры высушивания (б).

Люминесцентный сенсор Tb(III) – Дип – ПГБК (Мет) использован в качестве новой аналитической формы для определения ПГБК и *пара*-гидроксibenзоатов. На основании проведенных исследований разработана методика определения *пара*-гидроксibenзойной кислоты в модельных растворах и метилового эфира ПГБК в косметических средствах для снятия макияжа с помощью твёрдофазной люминесцентной спектроскопии.

Методика определения: аликвотную часть анализируемой пробы (1 мл) разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. В три пробирки помещали по 70 мг силикагеля, добавляли по 0,2 мл разбавленного анализируемого раствора, в две из них добавляли стандартный раствор ПГБК (Мет) в таком количестве, чтобы $I_{\text{люм}}$ пробы возросла в 2 и 3–4 раза соответственно. Затем во все три пробирки добавляли по 0,2 мл раствора хлорида тербия $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0,2 мл раствора Дип с массовой долей 0,3 %, 0,2 мл раствора уротропина с массовой долей 40 % и дистиллированную воду до 5 мл. Сорбцию проводили при перемешивании в течение 10 минут. Затем сорбент отфильтровывали и высушивали при температуре 100 °С в течение 10 минут. Интенсивность люминесценции сорбата комплекса Tb(III) измеряли при $\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). Параллельно готовили раствор контрольной пробы, которая содержит все компоненты, кроме ПГБК (Мет). Содержание ПГБК (Мет) рассчитывали методом добавок.

$$C_x = C_{\text{доб}} I_x / (I_{x+\text{доб}} - I_x),$$

где C_x – концентрация ПГБК (Мет) в анализируемой пробе; $C_{\text{доб}}$ – концентрация стандартного раствора ПГБК (Мет), мкг/мл; I_x – интенсивность люминесценции анализируемой пробы; $I_{x+\text{доб}}$ – интенсивность люминесценции анализируемой пробы с добавкой стандартного раствора ПГБК (Мет).

В образцах средств для снятия макияжа «Expert Eyes» и «Eye Makeup Remover» был идентифицирован метиловый эфир ПГБК. Его содержание составило $6,5 \pm 0,5$ мкг/мл ($S_r = 0,07$) и $2,0 \pm 0,12$ мкг/мл ($S_r = 0,06$), соответственно. При $n = 5$ и $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения (S_r) составляет не более 7 %. Предел обнаружения ПГБК в модельных растворах, рассчитанный по 3 δ критерию, составил 1,0 мкг/мл.

ВЫВОДЫ

Изучены люминесцентные свойства комплексов ионов Tb(III) с 2,2'-дипиридиллом, *пара*-гидроксibenзойной кислотой и *пара*-гидроксibenзоатами в твёрдом слое сорбента. Проанализированы спектры поглощения, люминесценции, возбуждения, определены триплетные уровни лигандов. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последнего. Выбраны оптимальные условия получения аналитического сигнала: оптимальные концентрации растворов – хлорида тербия (III), дипиридила, *пара*-гидроксibenзойной кислоты и её эфиров. Показана возможность люминесцентного определения *пара*-гидроксibenзойной кислоты в модельных растворах и её метилового эфира в средствах для снятия макияжа по сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III). Предложенная методика является простой, экспрессной, не требующей трудоемкой пробоподготовки и может быть применена в аналитической практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Легин Г.Я., Шехтман Н.М., В.М. Андреев В.М. Консервация косметических изделий и эффективные современные консерванты // Хим. фарм. журн. – 1983. – Вып. 3. – С. 1–36.
2. Росивал Л., Энгст Р., Соколай А. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах: перевод с немецкого. – М.: Лёгкая и пищевая пром.-сть, 1982. – 264 с.
3. Milojevic Z., Agbaba D. High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 949, N 1-2. – P.79–82. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01510-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01510-2).
4. Giovannandrea R., Diana L., Friori M. Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversed-phase high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. B. – 2001. – Vol. 751, N 2. – P. 365–369. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)00477-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347(00)00477-1).
5. Saad B., Bari Md., Saleh M. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography // J. Chromatography A. – 2005. – Vol. 1073, N 1-2. – P. 393–397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.105>.
6. Borremans M., Roos P., Loco J. V., Goeyens L. Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision limit and detection capability // Chromatographia. – 2004. – Vol. 59, N 1. – P. 47–53. DOI: 10.1365/s10337-003-0127-2.
7. Логинова Л.П., Евдокименко Д.В., Куликов А.Ю., Лавренченко А.Н. Контроль содержания п-гидроксibenзойной кислоты и парабенов в косметических средствах методом мицеллярной тонкослойной хроматографии // Вісник Харків. нац. ун-ту. – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 127 – 134.
8. Куракина В.С., Медведева О.М., Дмитриенко С.Г., Шпиун О.А. Определение парабенов в косметической продукции методом капиллярного зонного электрофореза // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 124–130.
9. Никифорова А.В., Левчик В.М., Зуй М.Ф. Сочетание жидкостного микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения парабенов в форме ацетилпроизводных // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, № 5-6. – С. 89–94.
10. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – К.: Наукова думка, 1989. – 254 с.
11. Александрова Д. И., Витюкова Е.О., Егорова А.В., Скрипинец Ю.В. Люминесцентное определение цитратов бутамина и аргинина с использованием комплексного соединения Eu(III) с хлортетрациклином // Вестник ОНУ. Химия. – 2007. – Т. 12, № 2. – С. 162–170.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2016

С. В. Бельтюкова, О. В. Малинка, О. О. Ливенцова

Одеська національна академія харчових технологій, кафедра харчової хімії
вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна; e-mail: onahtan@yandex.ru

ТВЕРДОФАЗНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРА-ГІДРОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕСТЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СЕНСІБІЛІЗОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНА Tb(III) В КОМПЛЕКСІ З 2,2'-ДИПІРИДИЛОМ

В якості люмінесцентного сенсора для визначення пара-гідроксibenзойної кислоти та її естерів запропоновано використати комплекс тербій (III) – 2,2'-дипіридил. Вивчено спектральні і люмінесцентні властивості комплексу іона Tb(III) з 2,2'-дипіридилом, пара-гідроксibenзойною кислотою та її естерами в твердому шарі сорбенту: спектри поглинання, люмінесценції, збудження, визначені триплетні рівні лігандів. Встановлено, що в комплексі здійснюється ефективне перенесення енергії збудження від ліганду до іону лантаніда, що обумовлює інтенсивну люмінесценцію останнього. Вибрані оптимальні умови комплексоутворення: оптимальні концентрації розчинів хлориду

тербія (III), дипіридила, пара-гідроксibenзойної кислоти та її естерів. Розроблена методика прямого люмінесцентного визначення пара-гідроксibenзойної кислоти у модельних розчинах та її метилового ефіру в засобах для зняття макіяжу по сенсібілізованій люмінесценції іона Tb(III). Межа виявлення пара-гідроксibenзойної кислоти у модельних розчинах становить 1,0 мкг/мл.

Ключові слова: пара-гідроксibenзойна кислота та її естери, люмінесценція, іон тербія (III), 2,2'-дипіридил.

S. V. Beltyukova, E. V. Malinka, E. O. Liventsova

Odessa National Academy of Food Technologies, Department of Food Chemistry, Kanatnaya st., 112, Odessa, Ukraine, 65039; e-mail: onahtan@yandex.ru

DETERMINATION OF *PARA*-HYDROXYBENZOIC ACID AND ITS ESTERS IN SOLID PHASE OF SORBENT WITH USING OF SENSITIZED LUMINESCENCE OF Tb(III) IN COMPLEX WITH 2,2'-DIPYRIDYL

A Tb(III) – 2,2'-dipyridyl complex as a luminescent sensor for determination of *p*-hydroxybenzoic acid and its esters was proposed. The luminescent properties of the complex with *p*-hydroxybenzoic acid and *p*-hydroxybenzoates in a solid layer of sorbent were studied. The absorption spectra, luminescence spectra, excitation spectra, the triplet energy levels of ligands were analysed. An energy transfer from the triplet state level of the ligands to the resonance level of the Tb(III) ion was observed resulting in more intense luminescence. The optimal conditions of complex formation (the optimal concentration of terbium(III) chloride, dipyridyl, *p*-hydroxybenzoic acid and its methyl-, propyl- and butyl esters) were selected. The maximal luminescence intensity was occurred at $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L Tb(III) in neutral solutions at pH 6,5 – 7,5. The maximal luminescence intensity of Tb(III) – 2,2'-dipyridyl – *p*-hydroxybenzoic acid complex was observed at $1,5 \cdot 10^{-2}$ % dipyridyl and at $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L *p*-hydroxybenzoates. The Tb(III) sensitized luminescence method for determination of *p*-hydroxybenzoic acid in model solutions and its methyl ester in makeup removers has been proposed. The limit of detection is 1,0 µ/ml for *p*-hydroxybenzoic acid. The proposed method is simple and does not require heavy processing algorithm so it could be applied on low cost control system.

Keywords: *p*-hydroxybenzoic acid and its esters, luminescence, ion of terbium (III), 2,2'-dipyridyl

REFERENCES

1. Legin, G.Ya., Shekhtman N.M., Andreev V.M. *Konservatsiya kosmeticheskikh izdelij i ehffektivnye sovremennye konservanty*. Khim. farm. zhurn, 1983, no 3, pp. 1–36. (in Russian)
2. Rosival L., Ehngst R., Sokolaj A. *Postoronnie veshhestva i pishhevye dobavki v produktakh*: perevod s nemetskogo. Moscow, Lyogkaya i pishhevaya promyshlenost, 1982, 264 p. (in Russian)
3. Milojevic Z., Agbaba D., Eric S. et al. *High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate*. J. Chromatogr. A., 2002, vol. 949, no 1-2, pp. 79-82. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01510-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01510-2).
4. Giovannandrea R. Di., Diana L., Friori M. and etc. *Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversedphase high-performance liquid chromatography*. J. Chromatogr. B., 2001, vol. 751, no 2, pp. 365- 369. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)00477-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347(00)00477-1).
5. Saad, B., Bari Md., Saleh M. *Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high- performance liquid chromatography*. J. Chromatogr. A., 2005, vol. 1073, no 1-2, pp. 393–397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.105>.
6. Borremans M., Roos P., Loco J.V., Goeyens L. *Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with*

- emphasis on decision limit and detection capability.* Chromatographia., 2004, vol. 59, no 1, pp. 47-53. DOI: 10.1365/s10337-003-0127-2.
7. Loginova L.P., Evdokimenko D.V., Kulikov A.Yu., Lavrenchenko A.N. *Kontrol sodержaniya n-gidroksiben-zoynoy kisloty i parabenov v kosmeticheskikh sredstvakh metodom mitsellyarnoy tonkosloynoy hromatografii.* Visnik Harkiv. nats. un-tu., 2006, no 731, vip. 14 (37), pp. 127-134. (in Russian)
 8. Kurakina V.S., Medvedeva O.M., Dmitrienko S.G., Shpigun O.A. *Opreделение parabenov v kosmeticheskoy produktzii metodom kapillyarnogo zonnogo ehlektroforeza.* Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya., 2004, vol. 45, no 2, pp. 124 -130. (in Russian)
 9. Nikiforova A.V., Levchik V.M., Zuj M.F. *Sochetanie zhidkostnogo mikroehkstraktsionnogo kontsentrirovaniya i gazokhromatograficheskogo opredeleniya parabenov v forme atsetilproizvodnykh.* Ukr. khim. zhurn., 2015, vol. 81, no 5-6, pp. 89-94. (in Russian)
 10. Poluehktov N.S., Kononenko L.I., Efrushina N.P., Bel'tyukova S.V. *Spektrofotometricheskie i lyuminestsentnye metody opredeleniya lantanoidov.* Kyiv, Naukova dumka, 1989, 254 p. (in Russian)
 11. Aleksandrova D. I., Vityukova E. O., Egorova A. V., Skripinets YU. V. *Lyuminestsentnoe opredelenie tsitratov butamirata i arginina s ispol'zovaniem kompleksnogo soedineniya Et(III) s khlortetratsiklinom.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2007, vol. 12, no 2, pp. 162 – 170. (in Russian)

УДК 541.49:547-304.6:667.03

А. В. Пуля, И. И. Сейфуллина, Л. С. Скороход

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина;
E-mail: lborn@ukr.net

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II), Ni(II), Cu(II) С НЕКОТОРЫМИ ГИДРАЗОНАМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Проведен сравнительный анализ координационных соединений Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} с продуктами конденсации 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (гидазепам), никотиноил- и изоникотиноилгидразидов с пировиноградной кислотой. Рассмотрены их состав, строение и физико-химические свойства.

Ключевые слова: координационные соединения, кобальт(II), никель(II), медь(II), 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид, пиридиноилгидразоны, пировиноградная кислота.

В последние годы с целью создания новых эффективных лекарственных средств повышенный интерес у исследователей вызывает направление, связанное с модификацией известных фармакологических препаратов вовлечением их в координацию к биометаллам [1-3]. В этом плане перспективно, на наш взгляд, было синтезировать продукт конденсации 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (Hydr) – известного транквилизатора дневного типа (гидазепам) с пировиноградной кислотой (HPv), которая в свою очередь служит промежуточным продуктом превращения углеводов, белков и липидов [4].

В качестве комплексообразователей были выбраны кобальт(II), никель(II), медь(II), которые относятся к жизненно важным биометаллам [5-9].

Проведен сравнительный анализ хелатирующей способности впервые полученного лиганда (HydrHPv) – продукта конденсации Hydr и HPv и аналогичных продуктов конденсации [5, 6] широко применяемых в фармакологии гидразидов никотиновой и изоникотиновой кислот [10-12] по отношению к перечисленным выше ионам металлов.

Получен ряд новых координационных соединений:

– самосборкой из системы $\text{MCl}_2 - \text{Hydr} - \text{HPv} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ выделены комплексы $[\text{Co}(\text{HydrHPv})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Ni}(\text{HydrHPv})_2]$ (II), $[\text{Cu}(\text{HydrHPv})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (III) [7-9];

– взаимодействием синтезированных предварительно никотиноил- и изоникотиноилгидразонов пировиноградной кислоты (H_2NHPv , H_2IPv соответственно) [5] и хлоридов Co(II), Ni(II), Cu(II) в метаноле получены соединения $[\text{CoCl}(\text{HNPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV), $[\text{CoCl}(\text{HIPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (V), $[\text{NiCl}(\text{HNPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (VI), $[\text{NiCl}(\text{HIPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (VII), $[\text{CuCl}(\text{HNPv})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VIII), $[\text{CuCl}(\text{HIPv})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IX) [5, 6].

Комплексы I–IX охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, измерения электропроводности и магнитной восприимчивости, определена их термическая устойчивость [5-9]. Дополнительно, строение координационного узла соединений I–III, IX исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES) [6, 7, 9].

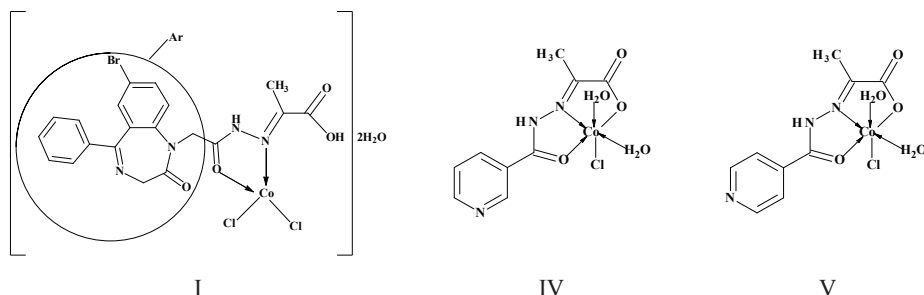
По результатам измерения электропроводности $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов в ДМСО соединения **I–IX** являются неэлектролитами [5-9].

Сравнительным анализом полученных характеристик комплексов Co^{2+} с HydrHPv (**I**) и с H_2NPv , H_2IPv (**IV**, **V**), обнаружено, что в **I** лиганд бидентатно координируется к Co(II) через карбоксилатный кислород и азотетинный атом азота [5, 7]. Координационное число (КЧ) Co^{2+} равно четырем за счет дополнительного связывания с двумя атомами хлора. Следует отметить, что атом кислорода карбоксильной группы пировиноградной кислоты при этом остается вакантным (**I**), в отличие от **IV**, **V**, в которых он связан с кобальтом ковалентно. Наряду с этим, в **IV**, **V** координация также, как и в **I**, происходит через карбоксилатный кислород и азот азотетинной группировки. Таким образом, лиганд в **IV**, **V** тридентатно координирован к Co(II) . КЧ Co^{2+} в соединениях **IV**, **V** дополняется до шести одним атомом хлора и двумя молекулами воды.

Термическое разложение **I**, **IV**, **V** происходит ступенчато. Первый низкотемпературный эндоэффект связан с дегидратацией – удалением двух кристаллизационных молекул воды (**I**) и двух внутрисферных – (**IV**, **V**). При дальнейшем термораспаде **I**, **IV**, **V** происходит элиминация в газовую фазу молекул HCl : двух для (**I**) и одной для (**IV**, **V**). Последующий нагрев **I**, **IV**, **V** приводит к глубокой окислительной термодеструкции органической части молекул [5, 7].

В ИК-спектре комплекса **I** отмечено отсутствие полос, ответственных за колебания аминогруппы и появление новой $\nu(\text{C}=\text{N})$ – 1539 см^{-1} . Последнее указывает на то, что лиганд в нем является продуктом конденсации аминогруппы Hydr и карбонила HPv , т.е. гидразоном. Также обнаружено, что карбоксильная группа HPv в комплексе **I** не участвует в координации, так как в его ИК-спектре присутствует полоса $\nu(\text{C}=\text{O})_{(-\text{COOH})} = 1681 \text{ см}^{-1}$. Наличие в этой области также $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1669 \text{ см}^{-1}$, вероятнее всего, относится к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ гидразидного фрагмента. В ИК-спектрах комплексов **IV** и **V**, в отличие от **I**, отсутствует полоса, ответственная за колебания вакантной карбоксильной группы, что можно расценить как результат её депротонирования и монодентатного связывания с Co^{2+} ($\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) = 238\text{--}239 \text{ см}^{-1}$) [13]. Полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ смещены в низкочастотную область примерно на 60 см^{-1} , по сравнению с аналогичными полосами в ИК-спектрах гидразонов – 1633 (**IV**) и 1634 (**V**). Смещение полосы $(\text{C}=\text{N})$ в этих комплексах, к сожалению, зафиксировать не удалось, так как она накладывается на $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в области $1610\text{--}1612 \text{ см}^{-1}$. Указанное выше согласуется с появлением новых полос $\nu(\text{Co}-\text{O}) = 543 \text{ см}^{-1}$ (**III**), 530 см^{-1} (**IV**) 532 см^{-1} (**V**) и $\nu(\text{Co}-\text{N}) = 418 \text{ см}^{-1}$ (**I**), 415 см^{-1} (**IV**), 517 см^{-1} (**V**) [5, 7].

На основании данных, полученных методом ИК-спектроскопии, соединениям **I**, **IV**, **V** соответствуют формулы:



Дополнительная информация о строении координационного узла **I** получена в результате исследования, проведенного методом EXAFS-спектроскопии [7]. Модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS CoK-края поглощения комплекса **I** состоят из пика при малых r , который однозначно соответствует рассеянию на ближайшей координационной сфере (КС), состоящей из атомов азота и кислорода лигандов, и основного пика с большей амплитудой при $r = 2.70 \text{ \AA}$, который, в соответствии со строением лиганда, можно отнести к рассеянию на второй КС, состоящей из атомов хлора. Наилучшая подгонка параметров была получена при наличии двух атомов O/N в первой КС с расстояниями $2.02 \text{ \AA}$ и двух атомов хлора во второй КС с радиусом $2.24 \text{ \AA}$, что подтверждает тетраэдрическое строение комплекса **I** (таблица).

Таблица

Структурные характеристики ближайшего окружения атомов кобальта, никеля, меди, полученные из подгонки EXAFS-данных (R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция качества подгонки)

Соединение	N	$R, \text{ \AA}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	Атом	$Q, \%$
I	2	2,02	0,0030	O/N	1,6
	2	2,24	0,0045	Cl	
II	3	2,01	0,0035	O/N	0,5
	3	2,16	0,0035	O/N	
III	1	1,87	0,0030	N/O	4,7*
	2	1,96	0,0030	N/O	
	1	2,25	0,0035	Cl	
IX	2	1,96	0,0035	O/N	0,9
	1	2,21	0,0035	O(H ₂ O)	
	2	2,22	0,0050	Cl	

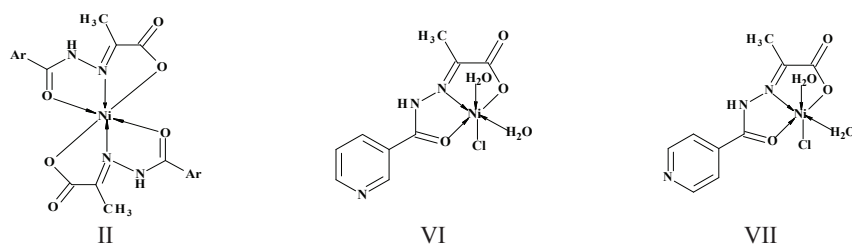
*Подгонка с окном $\Delta r = 1.1\text{-}1.2 \text{ \AA}$

Анализ результатов исследований соединений Ni^{2+} с HydrHPv (**II**) и с H_2NPv , H_2IPv (**VI**, **VII**) показал, что полученные комплексы различны по соотношению $M:L - 1:2$ в **II** и $1:1$ в **VI**, **VII** [5, 7].

Соединение **II** термически более устойчиво чем **VI** и **VII**, его плавление с разложением наблюдается при 360°C . Термическое разложение **VI**, **VII** происходит однотипно ступенчато: первый низкотемпературный эндоэффект связан с удалением двух молекул воды, второй – с удалением по одной молекуле HCl. Последующий нагрев **VI**, **VII** приводит к глубокой окислительной термодеструкции органической части молекулы. Конечный продукт термораспада комплексов **II**, **VI**, **VII** представляет собой оксид Ni(II) [5, 7].

В ИК-спектрах комплексов Ni^{2+} [5, 7] отмечено появление новых полос $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1540 \text{ см}^{-1}$ (**II**), 1515 см^{-1} (**VI**), 1513 см^{-1} (**VII**), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1639 \text{ см}^{-1}$ (**II**), 1630 см^{-1} (**VI**), 1632 см^{-1} (**VII**) и отсутствие полосы, ответственной за колебания вакантной карбоксильной группы, что можно расценить как результат её депротонирования и монодентатного связывания с Ni(II) ($\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) = 246$) (**II**), 247 (**VI**), 249 (**VII**) см^{-1}) [13]. Таким образом, лиганды в соединениях **II** и **VI**, **VII** тридентатны, координация происходит через азометиновый атом азота,

карбонильный и карбоксилатный кислороды. КЧ Ni^{2+} равно шести как в **II**, так и в **VI**, **VII**, (в последних двух соединениях оно дополнено одним атомом хлора и двумя молекулами воды), что согласуется с данными термогравиметрии и ИК спектроскопии. Для соединений **II**, **VI**, **VII** предложены схемы строения:



На рис. 1 приведены МФТ EXAFS комплекса **II** и двумерные WT карты в r , k -координатах вейвлет-преобразования EXAFS функций. МФТ имеет основной пик при $r = 1.6 - 1.65 \text{ \AA}$.

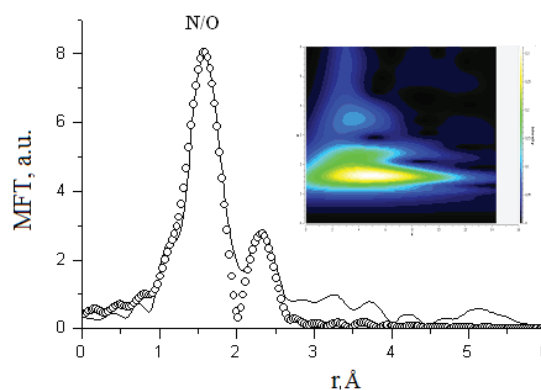


Рис. 1. МФТ EXAFS NiK-края поглощения для комплекса **II**

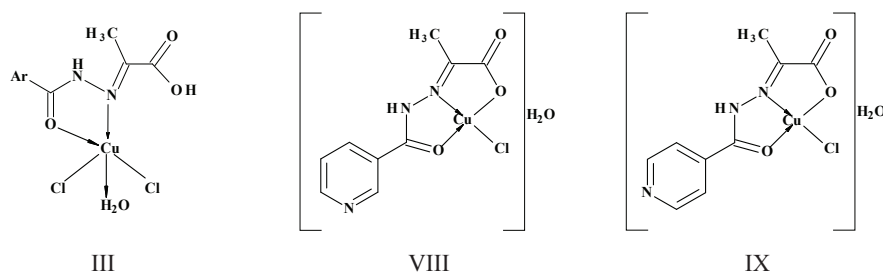
Из данных таблицы видно, что ближайшее окружение иона никеля в комплексе **II** состоит из 6 атомов: азота (2) и кислорода (4) на различных расстояниях [7], что подтверждает октаэдрическую геометрию координационного узла.

Анализ координационных соединений Cu^{2+} с HydrHPv (**III**) и с H_2NPv , H_2IPv (**VIII**, **IX**) [6, 8] показал значительное различие в структурах комплексов и в способе координации лигандов. Так, лиганд в **III** бидентатно координирован к Cu(II) , а в **VIII**, **IX** – тридентатно. В координации участвуют карбонильный кислород, азометиновый атом азота (**III**, **VIII**, **IX**), кислород карбоксилатной группы пировиноградной кислоты (**VIII**, **IX**), в то время как в соединении **III** это не наблюдается, что подтверждается также наличием полос поглощения соответствующих групп в их ИК-спектрах. КЧ комплексообразователя в **VIII**, **IX** дополнено до четырех одним атомом хлора, а в **III** – до пяти двумя атомами хлора и одной молекулой воды. Это также согласуется с данными термогравиметрии. Для **III** первый эндоэффект связан с удалением молекулы воды. При дальнейшем термораспаде происходит

удаление двух молекул HCl для **III**, а для **VIII**, **IX** по одной. Последующий нагрев **III**, **VIII**, **IX** приводит к глубокой окислительной термодеструкции органической части их молекул.

В ИК-спектрах **III**, **VIII**, **IX** отмечено низкочастотное смещение полос $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ примерно на 30-40 см^{-1} , что подтверждает вовлечение соответствующих функциональных групп в координацию с Cu^{2+} . Обнаружены новые полосы $\nu(\text{Cu}-\text{O}) = 510 \text{ см}^{-1}$ (**III**), 513 см^{-1} (**VIII**), 510 см^{-1} (**IX**) и $\nu(\text{Cu}-\text{N}) = 450 \text{ см}^{-1}$ (**III**), 422 см^{-1} (**VIII**), 426 см^{-1} (**IX**) [6, 8].

В ИК-спектрах **VIII**, **IX**, в отличие от **III**, вместо характеристических полос группы $-\text{COOH}$ ($\nu_{\text{as}} = 1766 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} = 1425 \text{ см}^{-1}$), появляются полосы карбоксилатных COO^- -групп ($\nu_{\text{as}} = 1614 \text{ см}^{-1}$ (**VIII**), 1611 см^{-1} (**IX**), $\nu_{\text{s}} = 1383 \text{ см}^{-1}$ (**VIII**), 1380 см^{-1} (**IX**)); ($\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) = 231 \text{ см}^{-1}$) [13], что указывает на связывание лигандов в монодепротонированной форме. Ниже приведены схемы строения комплексов **III**, **VIII**, **IX**:



Количественные характеристики локального атомного окружения иона Cu^{2+} в комплексах (**III**, **IX**) получены из анализа CuK -края рентгеновских спектров поглощения этих соединений [9]. На примере соединения **IX** приведены модули Фурье-трансформант EXAFS-функций CuK -края (рис. 2).

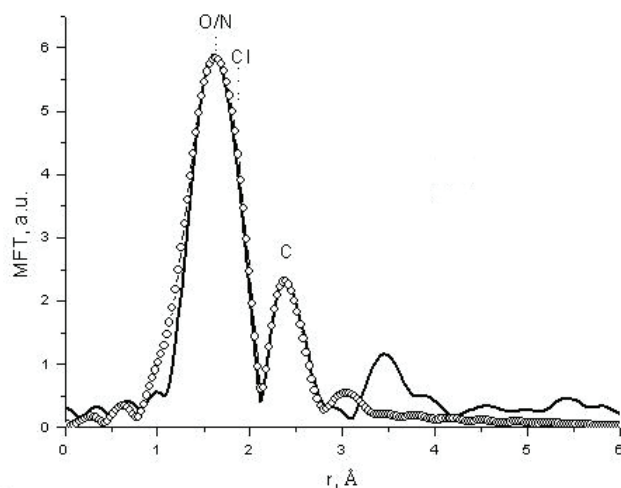


Рис. 2. МФТ EXAFS-функций CuK -края для комплекса **IX** (сплошная линия – эксперимент, кружками – расчет)

Исходя из предложенной структурной модели для этих соединений **III**, **IX**, был произведен расчет теоретического EXAFS, где лучшая аппроксимация к эксперименту была получена для модели первой КС, состоящей из двух атомов азота/кислорода, двух атомов хлора и одного атома кислорода, скорее всего, молекулы воды (**III**) и из трех атомов N/O и одного атома Cl (**IX**) (таблица).

На примере комплексов **III** и **IX** методом Фарадея была исследована зависимость магнитной восприимчивости от температуры (T , К) в интервале 77,4 – 297 К. Расчет по результатам измерения показал, что $\mu_{\text{эфф}} = 1.83$ М.Б. и 1.79 М.Б. для **III** и **IX** соответственно не меняются в пределах указанных температур. Следовательно, данные соединения являются мономерами [6, 9].

Значения эффективных магнитных моментов подтверждают октаэдрическое строение комплексов **II**, **VI**, **VII** и тетраэдрическое – комплексов **I**, **IV**, **V** [5, 7].

Таким образом, на основании проведенного сравнительного анализа структуры, свойств координационных соединений **I–IX** были сделаны следующие выводы:

- независимо от состава, строения гетероциклического азотсодержащего фрагмента в молекулах HydrHPv, H_2NPv , H_2IPv образование комплексов **I–IX** происходит за счет связывания комплексообразователей с гидразидной функциональной группировкой кетонной формы лигандов;

- H_2NPv , H_2IPv во всех комплексах **IV–IX** – тридентатные, происходит депротонирование и связывание карбоксилатной группы HPv, при этом дентатность HydrHPv меняется в зависимости от комплексообразователя (к Co^{2+} и Cu^{2+} координирован бидентатно (**I**, **III**), без участия карбоксильной группы, а к Ni^{2+} – тридентатно (**II**));

- структура координационных соединений Co^{2+} и Cu^{2+} меняется в зависимости от лиганда: H_2NPv , H_2IPv – **IV**, **V**, **VIII**, **IX** – разнолигандные, формируются октаэдрические полиэдры (**IV**, **V**) и тетраэдрические (**VIII**, **IX**); для HydrHPv – **I**, **III** – разнолигандные, тетраэдр (**I**) и тригональная бипирамида (**III**);

- комплексы **II**, **VI**, **VII** отличаются по составу ($\text{Ni}^{2+}:\text{HydrHPv}$ в **II** = 1:2, $\text{Ni}^{2+}:\text{H}_2\text{NPv}(\text{H}_2\text{IPv})$ в **VI**, **VII** = 1:1), представляют собой октаэдры (**II** – однороднолигандный, **VI**, **VII** – разнолигандные).

ЛИТЕРАТУРА

1. Холназаров Б.М., Буянтян Н.Д., Шахматов А.Н., Бобиев Г.М. Разработка иммунотропного лекарственного препарата на основе координационных соединений синтетического низкомолекулярного тимусного пептида с ионом железа // Химико-фармацевтический журнал. – 2014. – Т. 48, № 9. – С. 54-56.
2. Гурциева Д.А., Неёлова О.В. Биологическая роль магния и применение его соединений в медицине // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 8. – С. 165-166.
3. Басарева О.И., Заикин А.В., Хапчаева Д.А. Изучение биологической активности комплексных соединений металлов с некоторыми антимикробными средствами // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». – 2007. – №4. – С. 5-11.
4. Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1998. – 704 с.
5. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В. Синтез и строение координационных соединений Co(II) и Ni(II) с пиридилоилгидразонами пировиноградной кислоты // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 4. – С. 32-41.
6. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Власенко В.Г. Синтез, строение и свойства координационных соединений Cu(II) с никотиноил- и изоникотиноилгидразонами пировиноградной кислоты // Журн. общей химии. – 2013. – Т. 83, № 9. – С. 1447-1451.
7. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Власенко В.Г., Левченков С.И., Павловский В.И. Характеристика координационных соединений Co(II) , Ni(II) с 2-(7-бром-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-

- 1-іл)ацетогідразидом і продуктом його конденсації з пировиноградною кислотою // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 105-111.
8. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Ефимов Н.Н., Уголькова Е.А., Минин В.В. Координационные соединения Cu(II) с 2-(7-бromo-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-1-yl)ацетогідразидом и продуктом его конденсации с пировиноградной кислотой // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 41-45. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X16010207>.
9. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Левченков С.И. Характеристика координационных соединений Cu(II) с 2-(7-бром-2-оксо-5-фенил-2,3-дигидро-1Н-1,4-бензодиазепин-1-ил)-ацетогідразидом и продуктом его конденсации с пировиноградной кислотой // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 10. – С. 1728-1731.
10. Shrivastav A., Singh N.K., Singh S.M. Synthesis, characterization and antitumor studies of Mn(II) , Ni(II) , Cu(II) , and Zn(II) complexes of N-nicotinoyl-N'-o-hydroxythiobenzhydrazide // Biometals. – 2003. – Vol. 16, N 2. – P. 311-320. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020611428001>
11. Васильев Д.Ю., Бояришинов В.Д., Михалев А.И., Юшкова Т.А. Синтез и биологическая активность гидразидов пиридин-2-карбоновой кислоты. // Всероссийская научно-практическая конференция «Молодежная наука 2016: технологии, инновации». – Пермь, 2016. – 363 с.
12. Ким М.Е., Мурзагулова К.Б., Степанова Э.Ф. Исследование биодоступности лекарственного препарата Изониазид-Д таблетки диспергируемые // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 3. – С. 766-769.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. – 411 с.

Стаття надійшла до редакції 07.10.2016

А. В. Пуля, І. Й. Сейфулліна, Л. С. Скороход

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; email: lborn@ukr.net

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Co(II) , Ni(II) , Cu(II) З ДЕЯКИМИ ГІДРАЗОНАМИ ПІРВИНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ

Проведено порівняльний аналіз координаційних сполук Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} з продуктами конденсації 2-(7-бromo-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-1-yl)ацетогідразиду (гідазепаму), нікотиніол- і ізонікотиніолгідразидів з пировиноградною кислотою. Розглянуто їх склад, будову і фізико-хімічні властивості.

Ключові слова: координаційні сполуки, кобальт(II), нікель(II), мідь(II), 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3H-1,4-бенздіазепін-1-іл)ацетогідразид, піридиноілгідразони, пировиноградна кислота.

A. V. Pulya, I. I. Seifullina, L. S. Skorokhod

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: lborn@ukr.net

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF Co(II) , Ni(II) , Cu(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH SOME HYDRAZONEZ OF PYRUVIC ACID

Conducted comparative analysis of the coordination compounds of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} with condensation products of 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-1-yl) acetohydrazide – Hydazepam (Hydr), nicotinoyl- and isonicotinoyl hydrazones (H_2N , H_2I) with pyruvic acid (HPv): $[\text{Co}(\text{HydrHPv})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Ni}(\text{HydrPv})_2]$ (II), $[\text{Cu}(\text{HydrHPv})]$

(H₂O)Cl₂] (III), [CoCl(HNPv)(H₂O)₂] (IV), [CoCl(HIPv)(H₂O)₂] (V), [NiCl(HNPv)(H₂O)₂] (VI), [NiCl(HIPv)(H₂O)₂] (VII), [CuCl(HNPv)]·H₂O (VIII), [CuCl(HIPv)]·H₂O (IX). Complexes characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, electrical conductivity, and magnetic susceptibility. Thermal stability of the complexes has been characterized. Structure of the coordination node of the complexes has been determined by EXAFS-spectroscopy.

Regardless of composition, structure by heterocyclic nitrogen-containing moiety of the molecules HydrHPv, H₂NPv, H₂IPv formation of I-IX complexes is due to binding of complexing with a hydrazide functional group ketone form of the ligands.

Ni²⁺ complexes II, VI, VII are different by composition (Ni²⁺:HydrHPv в II = 1:2, Ni²⁺:H₂NPv(H₂IPv) в VI, VII = 1:1). Co²⁺, Cu²⁺ complexes with the same composition (M²⁺:ligand = 1:1).

H₂NPv, H₂IPv in all complexes IV-IX – tridentate, occurs deprotonation and bonding carboxylate group HPv. HydrHPv coordinated to the Co²⁺, Cu²⁺ bidentate (I, III), without participation of the carboxylic group, and to the Ni²⁺ – tridentate (II).

Keywords: coordination compounds, cobalt(II), copper(II), 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide, pyridinoylhydrazones, pyruvic acid

REFERENCES

1. Holnazarov B.M., Bunyatyan N.D., Shahmatov A.N., Bobiev G.M. *Razrabotka immunitropnogo lekarstvenno-go preparata na osnove koordinatsionnykh soedinenij sinteticheskogo nizkomolekulyarnogo timusnogo peptida s ionom zheleza* Himiko-farmacev. zhurn., 2014, vol. 48, no 9, pp. 54-56.
2. Gurcieve D.A., Neyolova O.V. *Biologicheskaya rol' magniya i primeneniye ego soedinenij v medicine*. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya, 2014, no 8, pp. 165-166.
3. Basareva O.I., Zaikin A.V., Hapchaeva D.A. *Izucheniye biologicheskoy aktivnosti kompleksnykh soedinenij metallov s nekotorymi antimikrobnymi sredstvami*. Kurskiy nauchno-prakticheskij vestnik «Chelovek i ego zdorov'ye», 2007, no 4, pp. 5-11.
4. Berezov T.T., Korovkin B.F. *Biologicheskaya himiya*: Uchebnik. – 3-e izd., pererab. i dop. Moscow, Medicina, 1998, 704 p.
5. Pulya A.V., Seifullina I.I., Shmatkova N.V. *Synthesis and structure of coordination compounds by Co (II) and Ni (II) with pyridinoylhydrazones of pyruvic acid* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 4, pp. 32-41.
6. Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Vlasenko V.G. *Synthesis, structure, and properties of the Cu(II) coordination compounds with the pyruvic acid nicotinoyl and isonicotinoyl hydrazones* Russ. J. General. Chem., 2013, vol. 83, no 9, pp. 1673-1677. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213090089>.
7. Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Vlasenko V.G., Levchenkov S.I., Pavlovskii V.I. *Characterization of the coordination compounds of Co(II) and Ni(II) with 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide and condensation product with pyruvic acid* Russ. J. General. Chem., 2015, vol. 85, no 1, pp. 97-103. <http://dx.doi.org/10.1134/S107036321501017X>.
8. Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Efimov N.N., Ugolkova E.A., Minin V.V. *Copper(II) coordination compounds with 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide and products of its condensation with pyruvic acid* Russ. J. Inorg. Chem., 2016, vol. 61, no. 1, pp. 38-42. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023616010204>.
9. Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Vlasenko V.G., Zubavichus Y.V. Levchenkov S.I. *Characterization of Cu(II) coordination compounds with 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide and a product of its condensation with pyruvic acid* Russ. J. General. Chem., 2016, vol. 86, no 10, pp. 2375-2378. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363216100212>.
10. Shrivastav A., Singh N.K., Singh S.M. *Synthesis, characterization and antitumor studies of Mn (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes of N-nicotinoyl-N'-o-hydroxythiobenzhydrazide* Biometals, 2003, vol. 16, no 2, pp. 331-320. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020611428001>.
11. Vasil'ev D.Yu., Boyarshinov V.D., Mihalev A.I., Yushkova T.A. *Sintez i biologicheskaya aktivnost' gidrazidov piridin-2-karbonovoy kisloty*. Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Molodezhnaya nauka 2016: tekhnologii, innovatsii». – Perm', 2016, 363 p.
12. Kim M.E., Murzagulova K.B., Stepanova E.F. *Bioavailability research of drug Isoniazid-D tablets dispersible*. Fundamental research, 2014, no 3, pp. 766-769.
13. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Trans. from English. Moscow, Mir, 1966, 411 p.

УДК 543.422.3:543.645.7

О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, В. А. Мамій, Л. В. Петренко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
e-mail: alexch@ukr.net

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ОФЛОКСАЦИНУ ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ АЛЮМІНІЮ І СИЛІЦІЮ

Досліджена сорбція офлоксацину (ОФЛ) на оксидах алюмінію ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) різних кислотно-основних модифікацій – кислої $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$, нейтральної $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ і основної $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ та на аморфних оксидах силіцію – силікагелі (СГ) L 5/40 і аеросилі А-300. Вивчені залежності ступеню вилучення (S%) від рН середовища, часу контакту фаз, маси навантаження сорбенту; побудовані ізотерми сорбції та досліджена десорбція антибіотику. Для всіх типів оксиду алюмінію помітне вилучення ОФЛ (~60%) спостерігається в інтервалі рН 4÷8 і сягає свого максимуму (80-85 %) при рН 7. Максимальний ступінь вилучення антибіотику на аеросилі А-300 і силікагелі L 5/40 реалізується при рН 6 і складає ~80%. Для всіх сорбентів спостерігається вихід ізотерм на плато; найбільш ефективна взаємодія ОФЛ реалізується з поверхнею $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ та СГ L 5/40, що і підтверджується значеннями їх обмінної ємності та коефіцієнтами концентрування порівняно з іншими сорбентами. Вивчена десорбція ОФЛ з концентратів в статичному режимі розведеними розчинами HNO_3 та NaOH .

Ключові слова: антибіотики, офлоксацин, оксиди алюмінію і силіцію, сорбція, десорбція.

До антибіотиків (АБ) відносять речовини біологічного походження, що синтезуються мікроорганізмами і пригнічують ріст бактерій та інших мікробів, а також вірусів і клітин [1]. У зв'язку з вибіркоким характером їх дії АБ здатні пригнічувати життєдіяльність хвороботворних мікроорганізмів у концентраціях, що не ушкоджують клітин організму "господаря" і тому застосовуються для лікування різних інфекційних захворювань не лише людини, а і тварин та рослин [2, 3].

Так, АБ застосовують у тваринництві для лікування дизентерії свиней, сибірської виразки, пуллороза птахів, актиномікозу, бронхопневмонії, шлунково-кишкових захворювань молодняка, інших хвороб, а також в годівлі сільськогосподарських тварин для стимуляції їх росту та розвитку, скорочення строків відгодівлі і збільшення приросту, а у курей – несучесті. Для цього зазвичай використовують як чисті АБ, так і кормові препарати – неочищені продукти ферментації різних актиноміцетів, бактерій і цвілі [4]. Антибіотики значно підвищують стійкість рослин до грибкових і бактеріальних хвороб. Вони здатні збільшувати схожість насіння, прискорювати розвиток рослин, стимулювати коренеутворення [5]. Для зберігання смаку, кольору і решти корисних якостей м'яса тушки тварин оброблюють антибіотиком. Термін придатності риби і птиці значно збільшується, якщо перед довготривалим перевезенням занурити їх у розчин відповідного АБ або утримувати на льодовій стружці яка його містить [6]. Використання АБ у якості консервантів, наприклад, при зберіганні та транспортуванні молока без охолодження дозволяє подовжити термін придатності до 4 діб при 30°C [7].

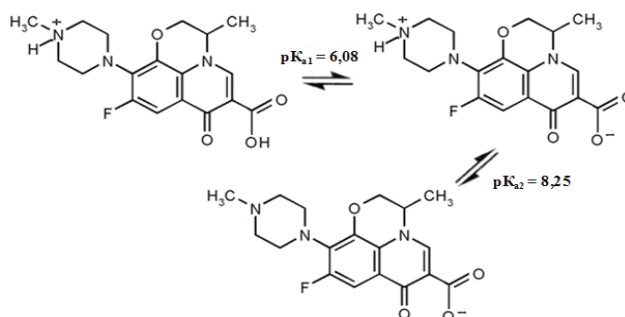
В той же час широке застосування АБ у сільському господарстві та харчовій промисловості може призвести до негативного впливу на стан здоров'я людей. У зв'язку з цим гостро стоїть проблема контролю за вмістом АБ в об'єктах різного походження. В своїй більшості визначення АБ проводять тривалими мікробіологічними методами (~80%) або з використанням хроматографії, наприклад, у варіанті ВЕРХ. Остання потребує кваліфікованого обслуговування достатньо складного обладнання. Тому виникає необхідність розробки відносно простих, чутливих та економічно вигідних методик з використанням сучасних і, в той же час, традиційних фізико-хімічних методів. Ураховуючи потребу на попередньому етапі хімічного аналізу виділення АБ з реальних об'єктів різних за хімічним складом, найбільш перспективними є так звані гібридні (комбіновані) методи. Вони об'єднують вилучення діючої речовини за допомогою сорбції, екстракції, співосадження та інших, з подальшим її визначенням, наприклад, найбільш поширеним спектрофотометричним методом. На цей час розробка таких комбінованих методик для визначення вказаного класу фармацевтичних речовин знаходиться на початкових стадіях дослідження.

В зазначених вище галузях широко використовуються антибіотики класу фторхінолонів, зокрема офлоксацин (ОФЛ) – антибактеріальний засіб, який застосовують для лікування інфекційно-запальних захворювань. Фторхінолони в організмі майже не метаболізують і мають властивість накопичуватися, в результаті чого потрапляють в продукти харчування, в першу чергу – у м'ясо і молоко. Тому є очевидною необхідність контролю вмісту ОФЛ у продуктах харчування.

В останні роки для вилучення і концентрування біологічно-активних речовин все більше значення набувають сорбційні методи з використанням органічних і неорганічних сорбентів [8]. Одним з напрямків кафедри аналітичної хімії є сорбційне вилучення антибіотиків різних класів з використанням оксигідратних та органічнополімерних сорбентів [9-10].

Метою даної роботи є оптимізація умов сорбції офлоксацину на оксидах алюмінію (γ - Al_2O_3) різних кислотно-основних модифікацій – кислої Al_2O_3 (кисл), нейтральної Al_2O_3 (нейтр) і основної Al_2O_3 (осн) та на аморфних оксидах силіцію – силікагелі (СГ) L 5/40 і аеросилі А-300.

За хімічною будовою ОФЛ представляє собою фторхінолон, у молекулу якого введено атом фтору, а також присутній важливий для прояву протимікробної активності фрагмент пірідона – шестичленне кільце з COOH -групою і кетогрупою. Молекули ОФЛ в залежності від рН середовища можуть знаходитися в трьох формах: катіона, аніона та цвіттер-іона [11].



Все це “а priori” дає нагоду стверджувати про ймовірну сорбційну активність ОФЛ в широкому інтервалі кислотності середовища.

Типи і кількість поверхневих функціональних груп та адсорбційно-активних центрів для оксидів алюмінію в ізоелектричних точках з рН 5,0 ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$); рН 8,0 – ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$); рН 9,2 – ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$), визначені в роботі [12]. Так, на поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$ міститься $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г позитивно заряджених груп —Al-OH_2^+ і —Al^+ ; на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ і $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ вони відсутні; нейтральні групи —Al-OH в кількості $0,3 \cdot 10^{-4}$ моль/г визначені тільки для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$; негативно заряджені функціональні групи —Al-O^- в кількості $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г та $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г містяться на поверхнях $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$ і $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$ відповідно.

Для оксидів силіцію ізоелектрична точка знаходиться в інтервалі рН 2,5-3,0. Тобто при значеннях рН нижче 2,0 поверхні заряджені позитивно за рахунок протонування силанольних груп (—Si-OH_2^+), а при більш високих значеннях рН (>3,0) – з'являються негативно заряджені адсорбційні центри за рахунок їх часткової дисоціації (—Si-O^-) [13].

Сорбенти, які використовувалися в роботі, мають наступну питому поверхню: Al_2O_3 – 100-300 м²/г; вискодисперсний непористий аеросил А-300 – 300 м²/г; силікагель L 5/40 – 600-750 м²/г. Така розвинута питома поверхня для останнього пов'язана з наявністю пор, діаметр яких 5÷15 нм.

Визначення офлоксацину в розчинах проводилося спектрофотометричним методом на спектрофотометрі СФ-46 при $\lambda=291$ нм і рН 7. Для побудови градуювального графіку за методом найменших квадратів готували серію розчинів антибіотику, що відповідали концентраціям в інтервалі $0,5 \cdot 10^{-5}$ ÷ $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л [14].

Для з'ясування характеру сорбції ОФЛ поверхнями оксидів алюмінію та силіцію вивчені залежності ступеню вилучення (S, %) від рН середовища, часу контакту фаз (хв.), маси наважки сорбенту (г); побудовані ізотерми сорбції та досліджена десорбція антибіотику.

Ступінь сорбції (S, %) знаходили за формулою:

$$S = \frac{C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}}{C_{\text{вих}}} \cdot 100,$$

де $C_{\text{вих}}$ – концентрація АБ в вихідному розчині, моль/л; $C_{\text{рівн}}$ – концентрація АБ в рівноважному розчині після сорбції, моль/л.

Сорбцію досліджували в статичних умовах при масах наважки сорбентів $0,10 \pm 0,30$ г ($\Delta m = 0,05$ г) та часом встановлення сорбційної рівноваги в інтервалі $t = 30 \div 180$ хвилин і визначали рівноважну концентрацію ОФЛ.

Для всіх типів оксиду алюмінію хід кривих залежностей $S = f(\text{pH})$ є подібним (рис. 1). Помітне вилучення АБ (~60%) спостерігається в інтервалі рН 4÷8 і сягає свого максимуму (80-85%) при рН 7. Це пов'язано з тим, що у вказаному діапазоні рН більшість поверхневих груп сорбентів знаходиться у незарядженому стані відповідно до значень їх ізоелектричних точок. При цьому іонно-молекулярний стан ОФЛ за наявності карбоксильної та аміногруп зі значеннями $\text{pK}_{\text{a1}}=6,08$ та $\text{pK}_{\text{a2}}=8,25$ відповідно [11], обумовлює утворення незарядженої цвіттер-йонної форми антибіотику у інтервалі рН 6÷8. Відмічений вище стан сорбату та оксидів алюмінію різної модифікації дозволяє стверджувати, що найбільш ймовірним чинником вилучення ОФЛ поверхнями оксидів алюмінію є водневі зв'язки та електро-статичні взаємодії типу іон-диполь.

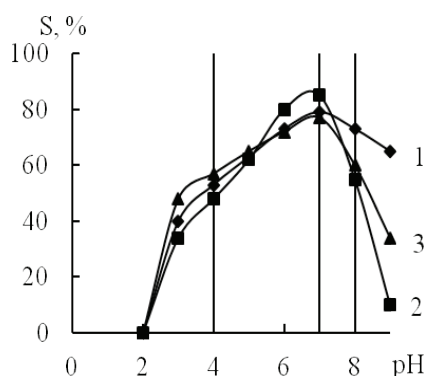


Рис. 1. Залежність ступеню сорбції офлоксацину на $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$ (1), $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$ (2) і $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$ (3) від рН середовища. $C_{\text{вих}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $m_{\text{сорб.}} = 0,2$ г, $\tau = 120$ хв., $V_{\text{ОФЛ}} = 0,05$ л.

Відмінності кислотно-основних форм оксидів алюмінію виявляються при $\text{pH} > 8$. Так, на $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кисл})}$ (рис. 1, крива 1) зберігається достатньо високий відсоток вилучення ОФЛ (~65%), що пов'язано, як засвідчено вище, з наявністю позитивно заряджених сорбційних центрів. Найменший відсоток вилучення ОФЛ (~10%) спостерігається для $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{нейтр})}$ з поверхневими незарядженими та негативно зарядженими групами (крива 2). Проміжне значення ступеню вилучення ОФЛ має $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{осн})}$ (~30%), на поверхні якого знаходяться негативно заряджені групи (крива 3).

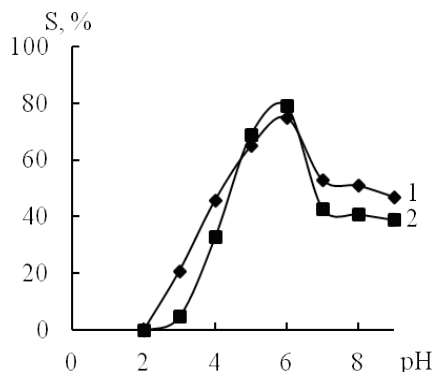


Рис. 2. Залежність ступеню сорбції офлоксацину на аеросилі (1) та силікагелі (2) від рН середовища. $C_{\text{вих}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г, $\tau = 30$ хв., $V_{\text{ОФЛ}} = 0,05$ л.

При сорбції ОФЛ оксидами силіцію (рис. 2) форми залежностей $S = f(\text{pH})$ практично співпадають для обох сорбентів, що також свідчить про подібний механізм сорбції, але для аморфних кремнеземів.

З наведених залежностей $S = f(\text{pH})$ сорбції ОФЛ на аеросилі А-300 (крива 1) і силікагелі L 5/40 (крива 2) (рис. 2) видно, що на обох сорбентах максимальний ступінь вилучення антибіотика реалізується при $\text{pH} 6$ і складає ~80%. При даному значенні pH ОФЛ знаходиться як у катіонній, так і у цвіттер-формі, а на поверх-

ні оксидів силіцію присутні як незаряджені силоксанові $[-Si-O-Si-]$ та силанольні групи $[-Si-OH]$, так і частково негативно заряджені групи $[-Si-O^-]$ [13], що і сприяє вилученню антибіотика. В кислому і лужному середовищі спостерігається значне зменшення сорбції, пов'язане із зростанням одноіменних зарядів як на поверхні сорбентів, так і в АБ.

Для встановлення механізму сорбції ОФЛ на всіх сорбентах були побудовані відповідні ізотерми (рис.3; 4). Кількість АБ в фазі сорбенту (Q , моль/г) визначали за формулою:

$$Q = \frac{C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}}{m} \cdot V_{\text{сорб}},$$

де $C_{\text{вих}}$ – концентрація антибіотика у вихідному сорбційному розчині, моль/л; $C_{\text{рівн}}$ – концентрація антибіотика в рівноважному розчині, моль/л; $V_{\text{сорб}}$ – об'єм сорбційного розчину, л; m – маса наважки сорбенту, г.

Як видно з рис. 3 і 4 незалежно від природи твердої матриці та особливостей поверхневого покриву, всі ізотерми мають класичну форму L-типу. Це свідчить, що взаємодія між адсорбатом і адсорбційними центрами характеризується значною спорідненістю за рахунок утворення як водневих зв'язків, так і наявності значних електростатичних сил.

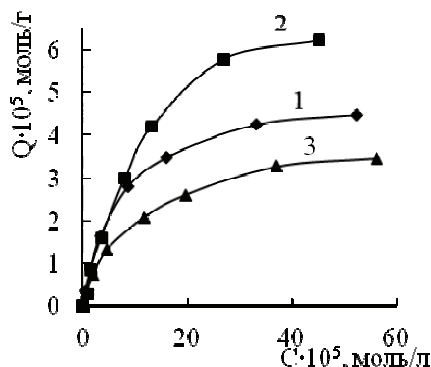


Рис. 3. Ізотерми сорбції офлоксацину на $Al_2O_{3(\text{кисл.})}$ (1), $Al_2O_{3(\text{нейтр.})}$ (2), $Al_2O_{3(\text{осн.})}$ (3). $m_{\text{сорб.}} = 0,2$ г, $\tau_{\text{сорб.}} = 120$ хв, pH = 7.

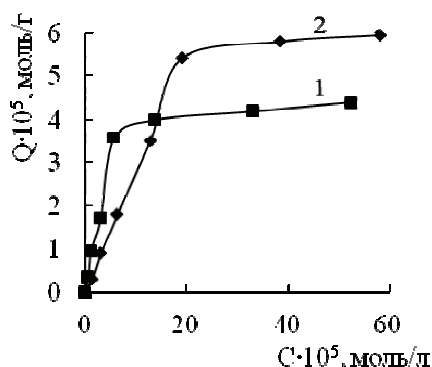


Рис. 4. Ізотерми сорбції офлоксацину на аеросилі А-300 (1) та силікагелі L 5/40 (2). $m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г (СГ L 5/40) та 0,2 г (А-300) г, $\tau_{\text{сорб.}} = 30$ хв, pH = 6.

Для всіх сорбентів спостерігається вихід ізотерм на плато, при чому найбільш ефективна взаємодія ОФЛ реалізується з поверхнею $Al_2O_{3(\text{нейтр.})}$ та СГ L 5/40, що і підтверджується значеннями їх статичної обмінної ємності та коефіцієнтами концентрування порівняно з іншими сорбентами (табл. 1).

Для підтвердження механізму сорбції з урахуванням природи і кількості адсорбційних центрів і функціональних груп на поверхнях сорбентів, а також для оцінки міцності закріплення АБ вивчена його десорбція в статичному режимі роз-

веденими розчинами HNO_3 та NaOH з об'ємами 50 мл та часом контакту фаз 30 хв. (табл. 2).

Таблиця 1

Статичні обмінні ємності (СОЄ) досліджуваних сорбентів та коефіцієнти концентрування (D) офлоксацину

Сорбент	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$	СГ L 5/40	A-300
СОЄ·10 ⁻⁵ , моль/г	4,2	6,0	3,3	5,8	4,2
D	129	215	89	151	127

Ступінь десорбції ($S_{\text{дес}}$, %) знаходили за формулою:

$$S = \frac{C_{\text{дес}} \cdot V_{\text{дес}}}{n_{\text{сорб}}} \cdot 100,$$

де $C_{\text{дес}}$ – концентрація рівноважного розчину після десорбції, моль/л; $V_{\text{дес}}$ – об'єм розчинів HNO_3 або NaOH , л; $n_{\text{сорб}}$ – кількість сорбованого антибіотику, моль.

$$n_{\text{сорб}} = (C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}) \cdot V_{\text{сорб}}$$

де $C_{\text{вих}}$ – вихідна концентрація антибіотику в сорбційному розчині, моль/л; $C_{\text{рівн}}$ – концентрація антибіотику в рівноважному розчині, моль/л, $V_{\text{сорб}}$ – об'єм сорбційного розчину, л.

Таблиця 2

Ступінь десорбції ОФЛ з його концентратів на оксидах алюмінію і силіцію розчинами HNO_3 та NaOH ($V_{\text{дес}} = 0,05$ л, $\tau_{\text{дес}} = 30$ хв.)

Водні розчини	C, моль/л	$S_{\text{дес}}$, %				
		Сорбент – ОФЛ				
		$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кисл})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нейтр})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{осн})$	СГ L 5/40	A-300
HNO_3	1·10 ⁻⁵	52	55	76	32	13
	1·10 ⁻⁴	60	59	77	35	22
	1·10 ⁻³	68	66	80	50	37
NaOH	1·10 ⁻⁵	52	45	62	27	16
	1·10 ⁻⁴	68	59	76	32	18
	1·10 ⁻³	76	66	90	59	41

Як видно з табл. 2, для всіх досліджуваних систем спостерігається зростання ступеню десорбції при збільшенні концентрації розчинів HNO_3 і NaOH . Десорбція з поверхонь оксидів алюмінію відбувається приблизно в 2-3 рази краще, ніж з оксидів силіцію при однакових концентраціях кислоти та лугу. Дещо більший від-

соток десорбції ($S_{\text{дес}} = 80-90\%$) ОФЛ для $\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{осн})$, ніж у разі $\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{кисл})$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{нейтр})$ виявляється меншим і відповідним значенням його статичної обмінної ємності і коефіцієнта концентрування (табл. 1).

У випадку аморфних кремнеземів найбільш міцне закріплення ОФЛ відбувається поверхнею аеросилу А-300 (десорбція розчинами HNO_3 або NaOH з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л складає 13 – 16 %). Для силікагелю L5/40 десорбція досягає 27 – 32%, що може бути пояснене різною кислотністю поверхневих силанольних груп досліджуваних оксидів силіцію. Як показано в роботі [13], у випадку макропористого силікагелю згідно відповідних констант ($pK_1 = 5,92$; $pK_2 = 7,24$) спостерігається послаблення кислотності порівняно з непористим кремнеземом А-300 ($pK_1 = 5,75$; $pK_2 = 6,56$).

Одержані результати з сорбції офлоксацину на досліджуваних сорбентах та його десорбції, а також раніше показана нами [10] можливість утворення забарвленої комплексної сполуки з ферумом (III) ($\lambda = 440$ нм) в подальшому дозволить розробити як візуально-колориметричний метод напівкількісного визначення ОФЛ на поверхні придатного сорбенту, так і спектрофотометричного – у розчинах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. М.: Изд-во МГУ, 1994. – 512 с.
2. Воробьев А.А. Медицинская и санитарная микробиология. М.: Академия, 2003. – 464 с.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2005. – 142 с.
4. Леонов Н.И., Скрыбин Г.К., Солнцев К.М. Антибиотики в животноводстве. М.: Сельхозиздат, 1962. – 232 с.
5. Король И.Т. Микробиологическая защита растений. М.: Колос, 1993. – С. 75 – 79.
6. Нечаев А.П. Пищевые добавки. – М.: Колос, 2002. – 256 с.
7. ДСТУ України 3662 – 97 “Молоко і молочні продукти”.
8. Удалова А.Ю., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г. Выбор сорбента для концентрирования окситетрациклина из растворов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2013. – Т. 54, № 4. – С.221-226.
9. Чеботарьев О.М., Щербакова Т.М., Мамий В.А., Щербаков С.В., Бабченко І.С. Сорбційне вилучення гентаміцину на оксиді алюмінію різної кислотно-основної модифікації // Збірник наукових статей Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічні проблеми Чорного моря». Одеса, 01-02 листопада 2012 р. – С. 198-201.
10. Щербакова Т.М., Петренко Л.В., Чеботарьев О.М., Мамий В.А., Бабченко І.С. Комплексоутворення окситетрацикліну та офлоксацину з ферумом (III). // Тези доповідей XV наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2015». Львів, 24-27 травня 2015 року. – С.Н 37, А 14.
11. Goynе K.W., Chorover J., Kubicki J.D., Zimmerman A.R., Brantley S.L. Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and silica // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 283, N 1. – P. 160-170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.150>
12. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Курта Е.М., Трущ Е.В. Кислотно-основные и адсорбционные свойства оксида алюминия // Вісник ОНУ. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 8. – С. 112-120.
13. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Данг Дык. Протолитические свойства кремнеземных сорбентов // Украинский химический журнал – 1991. – Т. 57, № 10. – С. 1073-1076.
14. Сливкин А.И., Карлов П.М., Сипливая Л.Е. Выделение и анализ фторхинолонов в субстанциях, лекарственных формах и биожидкостях с использованием хроматографии и спектрофотометрии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, № 2. – С. 288-295.

Стаття надійшла до редакції 03.10.2016

А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова, В. А. Мамий, Л. В. Петренко

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

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОФЛОКСАЦИНА ГИДРАТИРОВАННЫМИ ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Исследована сорбция офлоксацина (ОФЛ) – антибиотика класса фторхинолонов на оксидах алюминия (γ - Al_2O_3) различных кислотно-основных модификаций – кислой Al_2O_3 (кисл), нейтральной Al_2O_3 (нейтр) и основной Al_2O_3 (осн), а также на аморфных оксидах кремния – силикагеле (СГ L5/40) и аэросиле А-300. Определение офлоксацина в растворах проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46 при $\lambda = 291$ нм и pH 7. Для выяснения характера сорбции ОФЛ поверхностями гидратированных оксидов алюминия и кремния изучены зависимости степени извлечения (S%) от pH среды, времени контакта фаз, массы навески сорбента; построены изотермы сорбции и исследована десорбция антибиотика. Заметное извлечение ОФЛ (~ 60%) наблюдается в интервале pH 4 ÷ 8 и достигает своего максимума (80-85%) при pH 7.

Максимальная степень извлечения антибиотика на аэросиле А-300 и силикагеле L 5/40 реализуется при pH 6 и составляет ~ 80%. Сравнительный анализ форм построенных изотерм (L – тип) свидетельствует о значительном сродстве исследованных гидратированных оксидов к сорбату. Подтверждением этому является значение их статических обменных емкостей и коэффициентов концентрирования. Различия в количественных характеристиках сорбции оксидами алюминия и кремния связаны с природой и кислотно-основными свойствами их адсорбционных центров. При изучении десорбции ОФЛ из концентратов в статическом режиме разбавленными растворами HNO_3 и NaOH установлено, что рост степени десорбции наблюдается при увеличении их концентрации. Десорбция происходит примерно в 2-3 раза лучше в случае оксидов алюминия, чем для оксидов кремния при тех же концентрациях кислоты и щелочи. Это служит еще одним подтверждением участия в сорбции различных по силе взаимодействий физико-химического характера.

Ключевые слова: антибиотики, офлоксацин, оксиды алюминия и кремния, сорбция, десорбция.

A. N. Chebotarev, T. M. Scherbakova, V. A. Mamy, L. V. Petrenko

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: alexch@ukr.net

THE SORPTION OF OFLOXACIN BY HYDRATED ALUMINA AND SILICON

The sorption of ofloxacin (OFL) – the antibiotic from class of fluoroquinolones has been studied on alumina (γ - Al_2O_3) different acid-base modifications – acidic Al_2O_3 (acidic), neutral Al_2O_3 (Neutral) and the basic Al_2O_3 (core) and amorphous silica – silica gel (SG) L 5/40 and aerosil A-300. Determination of ofloxacin in solutions has been carried out by spectrophotometry on spectrophotometer SF-46 at $\lambda = 291$ nm and acidity 7. To clarify the nature of the sorption surfaces of OFL hydrated on aluminum and silicon oxides were studied according to

the degree of extraction (S%) from pH, contact time of the phases (min.) sample from the sorbent mass (g); sorption isotherms were built and antibiotic desorption was studied. The OFL significant recovery (~ 60%) is observed at the pH range of 4 ÷ 8, and reaches its maximum (80-85%) at pH 7.

The maximum degree of extraction of the antibiotic on aerosil A-300 and L 5/40 silica realized at pH 6 and it was ~ 80%. Comparative analysis of the forms constructed isotherms (L – type) indicates a significant affinity investigated hydrated oxides to sorbate. The value of the static exchange capacity and concentration ratios can proof that. Differences in the quantitative characteristics of sorption of aluminum and silicon oxides are associated with nature and the acid-base properties of adsorption sites. In the study of the OFL concentrates desorption in static mode dilute NaOH and HNO₃ solutions it was found that growth desorption degree occurred with increasing concentration. Desorption was 2-3 times better in the case of aluminum oxide than silicon oxide when there were the same concentrations of acid and alkali. This is another confirmation of the participation in various sorption interactions forces of physical and chemical nature.

Keywords: antibiotic, ofloxacin, aluminum and silicon oxides, adsorption, desorption.

REFERENCES

1. Egorov N.S. *Osnovy uchenija ob antibiotikah*. Moscow, Izd-vo MGU, 1994, 512 p. (in Russian)
2. Vorob'ev A.A. *Medicinskaja i sanitarnaja mikrobiologija*. Moscow, Akademija, 2003, 464 p. (in Russian)
3. Mashkovskij M.D. *Lekarstvennye sredstva*. Moscow, Novaja volna, 2005, 142 p.
4. Leonov N.I., Skrjabin G.K., Solncev K.M. *Antibiotiki v zhivotnovodstve*. Moscow, Sel'hozizdat, 1962, 232 p. (in Russian)
5. Korol' I.T. *Mikrobiologicheskaja zashhita rastenij*. Moscow, Kolos, 1993, pp. 75-79. (in Russian)
6. Nechaev A.P. *Pishhevye dobavki*. Moscow, Kolos, 2002, 256 p. (in Russian)
7. DSTU Ukraini 3662–97 “Moloko i molochni produkti”. (in Ukrainian)
8. Udalova A.Ju., Apjari V.V., Dmitrienko S.G. *Vybor sorbenta dlja koncentrirovannja oksitettraciklina iz rastvorov*. Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Himija, 2013, vol. 54, no 4, pp. 221-226. (in Russian)
9. Chebotarev O.M., Scherbakova T.M., Mamij V.A., Shherbakov S.V., Babchenko I.E. *Sorbciyne viluchennja gentamicinu na oksidi aljuminiju riznoi kislотно-osnovnoi modifikacii*. Zbirnik naukovih statej Mizhnarodnoi naukovo-praktichnoi konferencii “Ekologichni problemi Chornogo morja”. Odesa, 2012, pp. 198-201. (in Ukrainian)
10. Scherbakova T.M., Petrenko L.V., Chebotarev O.M., Mamij V.A., Babchenko I.E. *Kompleksoutvorennja oksitettraciklinu ta ofloksacinu z ferumom (III). Tezi dopovidej XV naukovoi konferencii “L'viv's'ki himichni chitannja – 2015”*. L'viv, 2015, pp. H 37, A 14. (in Ukrainian)
11. Goyne K.W., Chorover J., Kubicki J.D., Zimmerman A.R., Brantley S.L. *Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and silica* J. Colloid Interface Sci., 2005, vol. 283, no 1, pp. 160-170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.150>
12. Chebotarev A.N., Scherbakova T.M., Kurta E.M., Trushch E.V. *Kislотно-osnovnye i adsorbcionnye svojstva oksida aljuminija*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2006, vol. 11, no 8, pp. 112-120. (in Russian)
13. Chebotarev A.N., Markova V.G., Nguen Dang Dyk. *Protoliticheskie svojstva kremnezemnyh sorbentov*. Ukr. khim. zhurn., 1991, vol. 57, no 10, pp. 1073-1076. (in Russian)
14. Slivkin A.I., Karlov P.M., Siplivaya L.E. *Extraction and analysis fluoroquinolones in substances, remedies and biological fluids with usage of chromatography and spectrophotometry*. Sorbtionnye i Khromatograficheskie Protessy. 2009, vol. 9, no 2, pp. 288-295. (in Russian)

УДК 678.664:678.686:615.462

С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе 48, Київ, 02160 ihvsnas@i.com.ua

**РОЗРОБКА МЕТОДУ СИНТЕЗУ ПОЛІУРЕТАНІВ З
ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ВУЗЛАМИ РОЗГАЛУЖЕННЯ.
ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ**

На основі поліоксипропіленгліколю, ТДІ (2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату), ізоціанурауту ТІТГМІ (2,4,6-триізоціанат (трисексаметилен)ізоціанурауту) та подовжувача ланцюга– дигідрозиду адипінової кислоти (ДАК) за різного мольного співвідношення ТДІ до ізоціанурата синтезовано нові полімерні матеріали з ізоціануратними вузлами розгалуження. Досліджено фізико-механічні властивості отриманих матеріалів в залежності від співвідношення ізоціанатних складових. Встановлено, що введення в структуру поліуретанової (ПУ) матриці ізоціануратних гетероциклічних фрагментів приводить до збільшення міцності при розриві та зменшення відносного подовження при розриві. Вивчено вплив ізоціануратної складової на фізико-механічні властивості отриманих поліуретанів та встановлено залежність від співвідношень вихідних компонентів.

Ключові слова: поліуретани (ПУ), дигідрозид адипінової кислоти (ДАК), полімерні матеріали, ізоціанурати, імплантанти.

Кожного року медицина, медична інженерія в інтеграції з іншими науками потребує розробки нових біосумісних та біоактивних матеріалів з лікувальною дією. Створення таких матеріалів дозволить отримати нові ефективні засоби в медичних цілях [1].

Основна сучасна тенденція розробки нових полімерних матеріалів –модифікація відомих полімерних носіїв наповнювачами і модифікаторами різної природи і, як результат, отримання нових матеріалів з комплексом необхідних заданих властивостей [2]. Завдяки різноманітності просторової будови, яка зумовлює кінцеві експлуатаційні властивості, здатності до біодеградації та біосумісності, поліуретани є одними з найбільш застосовуваних матеріалів в медицині [1-3].

Вибір нової поліуретанової (ПУ) матриці для створення біологічно активного композиційного матеріалу обумовлено біосумісністю поліуретанової складової, за рахунок близькості будови уретанової групи з пептидною групою білків (амідний зв'язок). Відомо ряд ПУ матеріалів для виготовлення імплантатів тривалого використання. Також на основі цих матриць можна розробити біологічно активні матеріали, які здатні пролонговано вивільняти лікарські речовини і місцево чинити лікувальну дію в місці імплантації [3].

Для оптимізації використання поліуретанів, покращення їх фізико-механічних властивостей, підвищення біосумісності та надання біологічної активності використовують методи структурної та хімічної модифікації полімерної матриці шляхом ведення до її структури та складу різних модифікаторів властивостей. Одними з таких речовин можуть бути біологічно активні матеріали та лікарські речовини з широким спектром дії.

Одним із шляхів надання ПУ певних фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей є введення в структуру ізоціануратних фрагментів, зокрема бути 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурату, що є триізоціанатом і використовується для отримання сітчастих і розгалужених полімерів, зокрема поліуретанів [4-6].

Варіюванням вмісту ізоціанатних складових при синтезі полімерної матриці, зокрема толуюлендіізоціанату (ТДІ) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурату можна отримати нові полімерні матеріали з різною структурою та властивостями [5].

Відомо використання як подовжувача макроланцюга при синтезі поліуретанів дигідразиду адипінової кислоти (ДАК) (англ. – ADH). ДАК є функціональним мономером, який має властивість швидко взаємодіяти з кетоногрупами (діацетон акриламід) або альдегідними групами (формальдегід). ДАК має типові фізико-хімічні властивості гідразидів [5, 12].

ДАК використовують як подовжувач полімерного макроланцюга при створенні імплантаційних матеріалів, зокрема протезів судин та протезів для остеосинтезу та регенерації хрящової тканини, а також для нанесення біосумісних покриттів на медичні вироби. Відомо використання ДАК як бідеградабельного спейсера для створення полімерних систем з контрольованим вивільненням лікарських речовин [7, 9, 11].

Тому актуальним є розробка методу синтезу нових поліуретанів розгалуженої будови на основі поліоксипропіленгліколю за варіювання ізоціанатних складових, зокрема ТДІ та ізоціанурату, та дигідразиду адипінової кислоти як подовжувача макроланцюга, які в подальшому можуть бути використані як основа при створенні біологічно активних імплантатів м'якої тканини. Варіюванням вмісту компонентів в синтезованому матеріалі можна змінювати його кінцеві властивості [7, 9, 10].

Метою роботи є синтез розробка методу синтезу нових поліуретанових носіїв розгалуженої будови з ізоціануратними фрагменти на основі ізофорполімеру (ІФП), ТІГМІ та подовжувача макроланцюга дигідразиду адипінової кислоти.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Матеріали. 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ – суміш ізомерів 80/20) (Merck, Німеччина) ($T_{\text{кип}} = 134^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,5678$) очищали перегонкою у вакуумі (при залишковому тиску 0,7 кПа, $T_{\text{кип}} = 100^{\circ}\text{C}$). 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурат (ТІТГМІ) (HDT-90, Vencorex, Франція, х.ч.) ($T_{\text{кип}} = 202^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,698$). Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ, ММ = 1002) (Rokopol, Польща) просушений у потоці аргону за температури $(70 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ і при залишковому тиску 2-4 мм рт.ст. протягом 40 год. Дигідразид адипінової кислоти (ДАК) (Merck, Німеччина, х.ч.) ($T_{\text{пл}} = 178^{\circ}\text{C}$).

Розчинники: хлороформ CHCl_3 (Корея, х.ч., $T_{\text{кип}} = 61,2^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,483\text{г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,4467$) попередньо перегнаний у вакуумі перед синтезом; ДМФА $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$ (Merck, Німеччина, ч. д. а., $T_{\text{кип}} = 151^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,944\text{г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,5678$).

Методи. Вміст вільних ізоціанатних груп у процесі синтезу композиційних матеріалів аналізували титриметричним методом. Контроль вмісту вільних ізоціанатних груп в процесі синтезу ІФП, основи, проводили методом зворотнього титрування діетиламіном (ДЕА) за методикою, яка ґрунтується на взаємодії NCO-груп з аміногрупами ДЕА, надлишок якого титрували 0,1 н водним розчином HCl [8].

Отримані полімерні матеріали були досліджені на ІЧ-спектрометрі «Tensor-37» фірми «Bruker» з Фур'є перетворенням в області 650 – 4000 см^{-1} .

Фізико-механічні показники, зокрема міцність при розриві і відносне подовження при розриві визначали за допомогою універсальної машини для розриву пластмас 2167 Р-50 при максимальній силі розриву 50 кН/см^2 згідно з ГОСТ 14236.

СИНТЕЗ ПУ МАТРИЦІ З ІЗОЦІАНУРАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Поліуретанові матеріали синтезували на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ, ММ = 1002), та ізоціанатів – толуїдендіізоціанату (ТДІ 80/20) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурата.

Синтез ПУ- матриці проводили в 3 стадії. На першій стадії отримували ізоціанатний форполімер на основі ПОПГ та ізоціанатів – толуїдендіізоціанату (ТДІ 80/20) та 2,4,6-триізоціанат (трисгексаметилен)ізоціанурату за різного мольного співвідношення ТДІ/ТІТГМІ (табл. 1). Синтез проводили в хлороформі за температури 50 ± 5 °С протягом 4 год. до значення NCO-груп (~6,23 %). Вміст вільних NCO-груп визначали титриметричним методом [8].

Таблиця 1

Мольне співвідношення компонентів при синтезі ряду поліуретанів з ізоціануратним вузлами розгалуження

Склад полімеру	ПОПГ, моль	ТДІ, моль	ТІТГМІ, моль	ДАК, моль
ПОПГ+ТДІ+ ТІТГМІ+ДАК	4	1,75	0,25	0,015
	4	1,5	0,5	0,015
	4	1,25	0,75	0,015
	4	0,75	1,25	0,015

На другій стадії до реакційної суміші вводили подовжувач – дигідрозид адипінової кислоти (ДАК). Попередньо наважку ДАК розчиняли в 10 мл у хлороформу. Синтез проводили за температури 40 ± 5 °С до повного вичерпання вільних ізоціанатних груп. Вміст NCO-груп визначали методом ІЧ-спектроскопії [13].

Отриманий розчин полімеру виливали на тефлонові форми і сушили у сушильній шафі за температури 20 ± 5 °С до постійної маси. Синтезований полімерний матеріал представляє собою плівку світло-жовтого кольору з товщиною 2,0-2,3 мм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно результатів ІЧ-спектроскопії за смугами і розподілом інтенсивності можна сказати, що механізм синтезу ряду отриманих поліуретанів (табл. 1) схожий (смуги 3523 см^{-1} , 3333 см^{-1} ; та 1726 см^{-1} , 1685 см^{-1}).

За даними аналізу було встановлено, що синтезований матеріал має розгалужену структуру. Смуги поглинання в областях 3523 см^{-1} , 3333 см^{-1} , 1726 см^{-1} , 1685 см^{-1} незначно відрізняються в даних зразках. В спектрах зразків помітні слабкі коливання в сторону 1685 см^{-1} , але при цьому у всіх зразках є смуги 3523 см^{-1} , 3333 см^{-1} , що свідчить про утворення уретанових зв'язків.

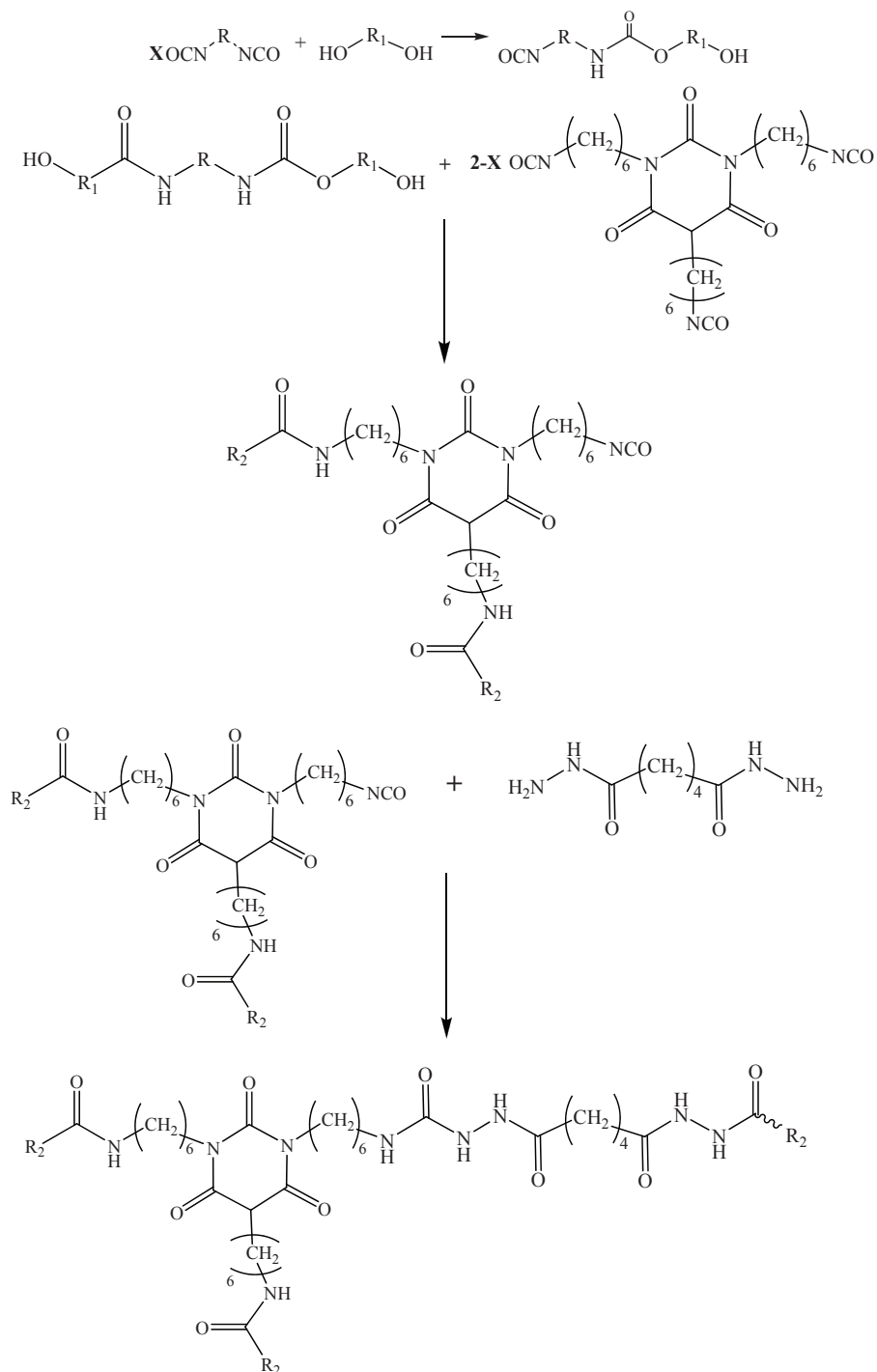
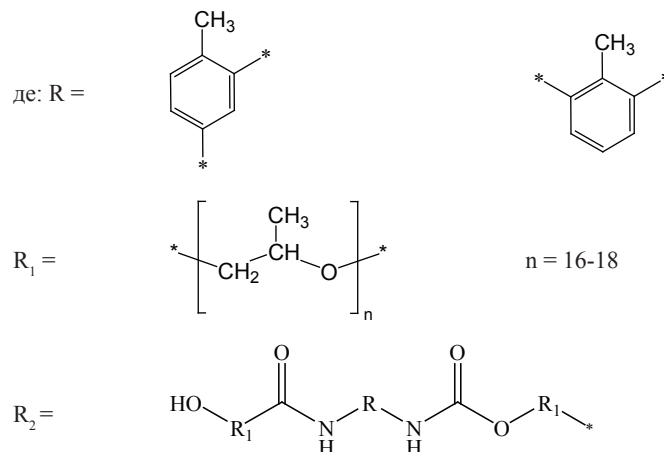


Схема. Загальна схема синтезу полімеру



В області поглинання карбонільних груп також спостерігається деякі відмінності в інтенсивності, що свідчить збільшення валентних C=O коливань. Це пов'язано зі збільшенням вмісту ізоціануратного фрагменту в структурі поліуретану.

Найбільший інтерес викликає поглинання в області 3523 см^{-1} і 3333 см^{-1} , що відповідає валентному коливанню N-H груп уретанового зв'язку (рис 1).

На рис. 1 показано, що максимум поглинання змінюється незначно в діапазоні 3600 см^{-1} і 3200 см^{-1} .

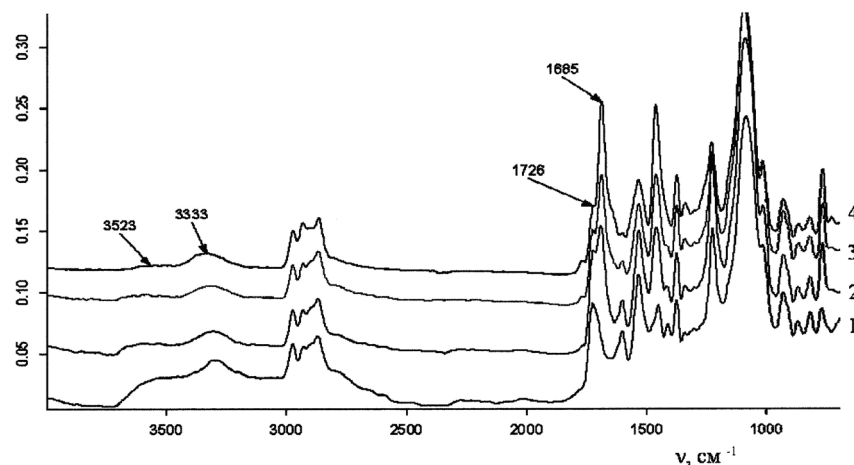


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків поліуретанів. ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (0) контроль; 2 – ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (0,5); 3 – ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (0,75); 4 – ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (1,25)

Це значить, що карбоксильні групи найбільш асоційовані в зразку (ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (1,25) і менше асоційовані в зразку (ПУ+ДАК + ТІТГМІ (0) контроль). Таким чином, асоціація карбоксильних груп в різних зразках відрізняється незначно. Так як ПУ матриця впливає на в'язкість та термічні властивості композитних матеріалів, відмінності в спектрах уретанової області пояснюється природою вільних та зв'язаних NH-груп.

Саме просторова будова блоків у полімері ПОПГ– ДІ, ПОПГ–ТІТГМІ, визначає властивості даного полімерного матеріалу. Кількість вільних та зв'язаних NH-груп в блоках визначає фізико-механічні властивості матеріалу. В свою чергу наявність вільних та зв'язаних NH-груп пов'язані з екрануванням блоків ПОПГ–ТДІ та ПОПГ–ТІТГМІ одним одним.

Кількість зв'язаних NH-груп зростає зі збільшенням кількості ТІТГМІ в зразках, що пов'язано з просторовими затрудненнями обертання атома Гідрогену навколо Нітрогену через підвищення електронної густини π -зв'язків в цьому атомі.

Диференціацію вільних та зв'язаних NH-груп і OH-груп неможливо чітко провести, тому що смуги поглинання знаходяться в близьких областях ($3540\text{--}3480\text{ см}^{-1}$ для NH і $3200\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ для OH-груп).

Зміщення смуги 1726 см^{-1} в сторону менших частот до 1685 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням C=O пов'язана зі збільшенням кількості ТІТГМІ, який містить кетонні групи в ізоціануратному циклі.

Спостерігається розширення смуги валентних коливань зв'язаних NH- і OH-груп за 3523 см^{-1} в область менших частот, що свідчить про появу більш зв'язаних водневим зв'язком цих груп.

Таким чином, можна сказати, що кількість зв'язаних NH-груп зростає зі збільшенням кількості ТІТГМІ в отриманих полімерах, що може безпосередньо впливати на його фізико-механічні властивості.

З метою розробки методу синтезу нових розгалужених поліуретанів було проведено ряд синтезів з використанням різних розчинників (рис. 2) – ДМФА і хлороформ.

За даними ІЧ-спектроскопії було виявлено, використання хлороформу як розчинника приводить до більш інтенсивного уретанотворення (смуги 3523 см^{-1} і 3293 см^{-1}), ніж в зразках з ДМФА.

Таким чином, CHCl_3 , є більш оптимальним розчинником для синтезу даних композиційних матеріалів, бо має відносно невелику $T_{\text{кип}}$ ($T_{\text{кип}} = 61^\circ\text{C}$) в порівнянні з ДМФА ($T_{\text{кип}} = 153^\circ\text{C}$), тому легше піддається процесу дегазації.

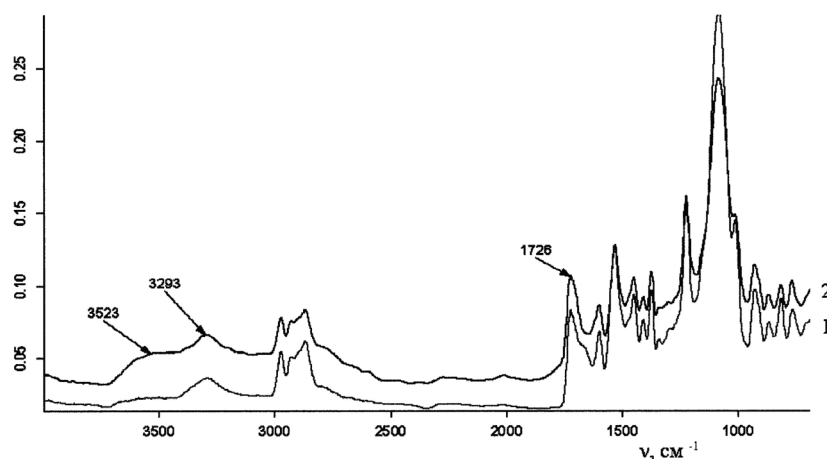


Рис 2. ІЧ спектри зразків поліуретанів. ПУ+ДАК+ ТІТГМІ (контроль) синтезованих в середовищі хлороформу і ДМФА. 1 – ПУ, синтезовані в ДМФА; 2 – ПУ, синтезовані в хлороформі.

Згідно даних фізико-механічних досліджень було встановлено, що при збільшенні кількості ТІТГМІ міцність при розриві синтезованих полімерних матеріалів зростає (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-механічні показники ПУ композицій

№ п/п	ТДІ/ТІТГМІ	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %
1	1,75/0,25	2,05±0,03	250±0,6
2	1,5/0,5	2,15±0,02	210±0,4
3	1,25/0,75	2,55±0,03	175±0,4
4	0,75/1,25	3,48±0,04	130±0,3

Встановлено, що залежність міцності при розриві і відносного подовження в ПУ розгалуженої будови залежить від співвідношення ТДІ/ТІТГМІ та носить лінійний характер. Найбільше значення міцності при розриві спостерігається у зразках синтезованих за мольного співвідношення ТДІ/ТІТГМІ – 0,75/1,25.

Отже, в ряду синтезованих матеріалів, мольне співвідношення ТДІ/ТІТГМІ як 0,75/1,25, є найбільш оптимальним з точки зору створення нових ПУ матеріалів медичного призначення, зокрема імплантатів м'якої тканини. Отриманий ефект може бути пов'язаний зі зростанням розгалуженості полімеру, збільшення кількості зв'язаних та зменшення кількості вільних водневих зв'язків, що в свою чергу приводить до додаткового структурування полімерної матриці.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в результаті проведених досліджень було розроблено метод синтезу нових поліуретанових матеріалів розгалуженої структури, які містять ізоціануратні фрагменти. Досліджено вплив кількості ізоціанурата ТІТГМІ на фізико-механічні властивості отриманих матеріалів. Показано, що введення ізоціанурата в кількості 1,25 моль є найбільш оптимальним з точки зору розробки нових матеріалів для виготовлення імплантатів, які б володіли достатньою міцністю та еластичністю.

За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень було показано зміни в структурі полімеру за рахунок перерозподілу та утворення нових міжмолекулярних водневих зв'язків. Для розробки методу синтезу нових розгалужених поліуретанів було проведено ряд синтезів з використанням різних розчинників ДМФА, хлороформ. За даними ІЧ-спектроскопії було виявлено, що використання хлороформу як розчинника при синтезі полімерної матриці приводить до більш інтенсивного уретаноутворення ніж в ДМФА.

Згідно фізико-механічних властивостей досліджуваних матеріалів, які містять в своєму складі ізоціануратні фрагменти та дигідразид адипінової кислоти можуть бути використані для створення нових імплантатів у медичних цілях.

ЛІТЕРАТУРА

1. Маланчук В.А., Астапенко Е.А., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. Результаты исследования физико-механических свойств биodeградируемого полимера, используемого в реконструктивно-восстановительной хирургии костей челюстно-лицевой области // Вісник проблем біології і медицини. – 2013. – Т. 2, № 100. – С. 304-308.
2. Горбунова Н.А., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Куксин А.Н. Новые наноструктурированные биоактивные композиционные материалы медицинского назначения / Междунар. науч.-техн. конф. “Полимерные композиты и трибология”, 22-25 июня. 2009 г. – Беларусь, Гомель, 2009. – С. 62.
3. Resiak I., Rokicki G. Modyfikowane poliuretany do zastosowań medycznych // Polimery. – 2000. – № 9. – Р. 592-602.
4. Жигонский А.Г., Данилова Г.П., Шкаранда И.Т. Получение и изучение свойств пленок на основе сшитых полиуретанов // Изв. высших учеб. заведений. Технол. легкой промышленности. – 1979. – № 3. – С. 37-42.
5. Горбатенко В.И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил, и гетерилизоциантов. К.: Наукова думка, 1987 – 444с.
6. Козлова Т.В., Летуновский М.П., Жарков В.В. Влияние химической сшивки на водородные связи в уретановых блок сополимерах // Высокомолекуляр. соед. А. – 1983. – Т. 25, № 9. – С. 1929-1933.
7. Beck R.A., Truss R.W. Effect of chemical structure on the wear behavior of polyurethane-urea elastomers // Wear 218(2):145-152 July 1998 – Р. 145-152.
8. Григорьев Г.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Часть 1: Учебное пособие – М.: Высшая школа, 1977. – 248 с.
9. Южелевский Ю.А., Соколов С.В. Эластичные материалы для эндопротезирования // Хим. промышленность. – 1987. – № 12. – С. 14-27.
10. Ковалева И.А., Морозова Н.И., Зубов П.И. Влияние структурообразования в растворах полиуретана на свойства пленок // Высокомолекуляр. соед. А. – 1986. – Т. 28, № 4. – С. 753-757.
11. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация, М.: Наука, 1972, 696 с.
12. Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Ygodskii Ya.S. Direct polycondensation in ionic liquids // European Polymer J. – 2004. – Vol. 40, N 9. – Р. 2065-2075. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.010>
13. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений / М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – С.55.

Стаття надійшла до редакції 05.10.2016

С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе 48, Киев, 02160, ihvsnas@i.com.ua

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИЗОЦИАНУРАТНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В МАКРОЦЕПИ. ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

На основе полиоксипропиленгликоля, ТДИ, изоцианурата *ТИТГМИ* (2,4,6-триизоцианат (трисгексаметилен)изоцианурата) и удлинителя цепи – дигидразида адипиновой кислоты (ДАК) при разном мольном соотношении ТДИ и изоцианурата синтезированы новые полимерные материалы разветвленной структуры. Исследованы физико-механические свойства полученных материалов в зависимости от соотношения изоцианатных составляющих. Установлено, что введение в структуру полиуретановой (ПУ) матрицы изоциануратных гетероциклических фрагментов приводит к увеличению прочности при разрыве и уменьшению относительного удлинения при разрыве. Изучено влияние изоцианурата на физико-механические свойства полученных новых ПУ материалов и установлена зависимость от соотношения исходных компонентов.

Ключевые слова: полиуретаны (ПУ), дигидразид адипиновой кислоты (ДАК), полимерные материалы, изоцианураты, имплантанты.

S. A. Lukashevich, R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko, G. A. Kozlova

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
Kharkivske highway 48, Kyiv, 02160, ihvsnas@i.com.ua

DEVELOPMENT OF METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYURETHANES BRANCHED STRUCTURE CONTAINING ISOCYANURATE FRAGMENTS IN MACROCHAINS. STUDY THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES

Based polyoxypropylene glycol, TDI, isocyanurate HDT-90 and a chain extender – adipic acid dihydrazide (ADH) at different molar ratio of isocyanurate of TDI and polymeric materials synthesized new branched structure. The physico and mechanical properties of the material depending on the ratio of the isocyanate components. The introduction into the structure of polyurethane (PU) isocyanurate heterocyclic moieties of the matrix increases the tensile strength and decrease in elongation at break. The effect of the isocyanurate in the physical and mechanical properties of the new PU material, the dependence on the ratio of the starting components.

Keywords: polyurethanes (PU), adipic acid dihydrazide (ADH), polymer materials, isocyanurates, implants.

REFERENCE

1. Malanchuk V.A., Astapenko E.A., Galatenko N.A., Rozhnova R.A. *Results of the study of physical and mechanical properties of the biodegradable polymer used in reconstructive surgery of the bones of the maxillofacial region*. Visnik problem biologii i medicini, 2013, vol. 2, no 100, pp. 304-308.
2. Gorbunova N.A., Galatenko N.A., Rozhnova R.A., Kuksin A.N. *New nanostructured bioactive composite materials for medical purposes*. Mejdunarodnaja nauchno-tehnicheskaja konferentsija "Polimernye kompozity i tribologiya", 22-25 iyun. 2009, Belarus', Gomel', 2009, pp. 62.
3. Resiak I., Rokicki G. *Modyfikowane poliuretany do zastosowań medycznych* Polimery. 2000, no 9, pp. 592–602.
4. Zhigockiy A.G., Danilova G.P., Shkaranda I.T. *Preparation and study of the properties of films based on crosslinked polyethylenes*. Izv. vysshih ucheb. zavedeniy. Tehnol. legkoy promyshlennosti. 1979, no 3, pp. 37-42.
5. Gorbatenko V.I. *Izocianaty. Metody sinteza i fiziko-himicheskie svoystva alkil-, aril, i geterilizocianatov*. [Isocyanates. Methods of synthesis and physico-chemical properties of alkyl, aryl, and heteroisocyanates] Kiev, Naukova dumka, 1987, 444 p.
6. Kozlova T.B., Letunovskiy M.P., Jarkov B.B. *Influence of chemical cross-linking to the hydrogen bonds in the urethane block copolymers* Vysokomol. soed. A. 1983, vol. 25, no 9, pp. 1929-1933.
7. Beck R. A., Truss R.W. *Effect of chemical structure on the wear behavior of polyurethane-urea elastomers* Wear, 1998, vol. 218, no 2, pp. 145152.
8. Grigorev G.P., Fedotova O.Y. Grigor'ev G.P., Fedotova O.YA. *Laboratory workshop on plastics technology. Part 1: Textbook* – Moscow.: Vysshaya shkola, 1977, 248 p.
9. Yuzhelevskiy Yu. A., Sokolov S.V. *Elastic materials for replacement*. Himicheskaja promyshlennost'. 1987, no 12, pp. 14-27.
10. Kovaleva I.A., Morozova N.I., Zubov P.I. *Influence of structure formation in the polyurethane solution on the properties of films* Vysokomolekuliarnye. soedineniya. A. 1986, vol. 28, no 4, pp. 753-757.
11. Korshak V.V., Vinogradova S.V. *Neravnovesnaya polikondensatsiya* [Non-equilibrium polycondensation] Moscow, Nauka, 1972, 696 p.
12. Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Vygodskii Ya. S. *Direct polycondensation in ionic liquids*. European Polymer J., 2004, vol. 40, no 9, pp. 2065–2075. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.010>
13. Prech E., Byulmann F., Affolter K. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Determining the structure of organic compounds] Moscow.: Mir; BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006, 55 p.

УДК 541.64 + 546.814.56 + 547.47

**О. О. Мазур¹, С. Н. Савин¹, И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко¹,
Е. Э. Марцинко¹, Т. В. Ложичевская²**

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

²Одесский национальный медицинский университет,
кафедра фармацевтической химии, Валиховский пер., 2,
Одесса, 65082, Украина, E-mail: lborn@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИС(ЦИТРАТО)СТАННАТАМИ(IV) 3D-МЕТАЛЛОВ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ ЭД-20

В качестве активаторов поликонденсации фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем исследованы биядерные Sn(IV)–Co(II) (Ni(II), Mn(II), Cu(II)) комплексы с лимонной кислотой. Проведено совместное высокотемпературное отверждение синтезированных олигомеров с эпоксидной смолой ЭД-20, изучены свойства сополимеров.

Ключевые слова: олово(IV), лимонная кислота, биядерные комплексы, поликонденсация, сополимеры.

Известно, что для придания фунгицидных свойств лакокрасочным покрытиям (ЛКП) в них вводят специальные добавки в виде органических соединений олова, ртути, свинца, мышьяка. Биоцидные свойства некоторых лакокрасочных материалов (ЛКМ) обеспечивают добавлением высокодисперсных порошков меди, её оксида либо гидроксида олова(IV). Однако такие наполнители необходимо вводить в значительных количествах, до 30-40% по массе, что существенно снижает качество ЛКМ и увеличивает их стоимость [1].

Создание фунгицидных ЛКМ с относительно низкой токсичностью и себестоимостью возможно при модификации полимерной составляющей ЛКМ, например, полиэтиленгликольмалеинатфталата, модифицированного соединениями Sn(IV) (м-ПГМФ). Сложность решения такой задачи состоит в том, что Sn(IV) при температуре выше 60°C окисляет этиленгликоль и восстанавливается до Sn(II), что лишает м-ПГМФ фунгицидных свойств. Поэтому ацетат, жирные соли, ацетилацетонат и другие доступные соединения Sn(IV) не могут быть применены в качестве фунгицидных модификаторов.

В работах [2, 3] была показана возможность модификации м-ПГМФ биядерными комплексными соединениями Sn(IV)-Co(II) с гидроксикарбоновыми кислотами, а в работе [4] подтверждена биоцидная активность оловосодержащих полимерных пленок по отношению к штаммам *M. Luteus* P. *Vulgaris* и *P. aeruginosa* при содержании Sn(IV) 0,02-0,05 моль/л.

Задача настоящего исследования – разработать способ получения полимерных пленок с более высоким содержанием Sn(IV) (не менее 0,1-0,2 моль/л) с применением в качестве модификаторов м-ПГМФ бис(цитрато)станнатов (IV) Co(II), Ni(II), Mn(II) и Cu(II).

DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83668](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83668)

© О. О. Мазур, С. Н. Савин, И. И. Сейфуллина, А. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко,
Т. В. Ложичевская, 2016

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез модификаторов проводили по следующей методике: в 50 мл горячей воды растворяли 0,08 моль (16,8 г) лимонной кислоты (H_4Cit), добавляли 0,04 моль (5 мл) пятиводного тетраоксида олова и доводили pH среды до 1 водным раствором аммиака. Выдерживали в течение 10 минут при 60-70°C. Затем к каждой отдельной порции полученного раствора добавляли навеску ацетата второго металла в мольном соотношении $\text{Sn}^{4+} : \text{M} = 1:2$, где $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$. Полученные растворы упаривали на водяной бане до объема 50 мл. Состав и строение комплексов с общей формулой $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$) установлены в работе [5] (рис. 1).

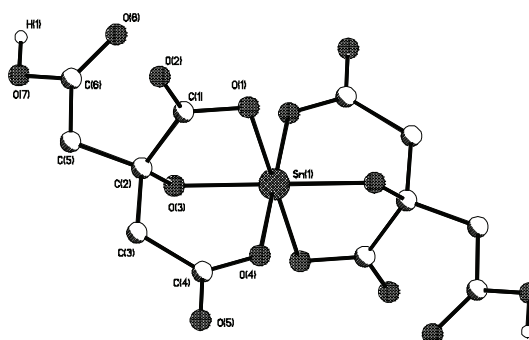


Рис. 1. Строение комплексного аниона $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ в комплексах $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$).

м-ПГМФ получали поликонденсацией малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидрида с этиленгликолем (ЭГ) на масляной бане при 175°C и 250°C с использованием насадки Дина-Старка по методике [3]. При этом в качестве модификатора использовали водные растворы указанных выше комплексов. Содержание Sn^{4+} в м-ПГМФ составляло 0,5 моль/л. Для сравнения также были получены м-ПГМФ, модифицированные 0,5 моль/л ацетатами $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$.

Вязкость м-ПГМФ определяли при помощи вискозиметра Хеплера, в качестве эталона использовали глицерин. Для получения ЛКМ м-ПГМФ растворяли в циклогексаноне, нагревали до 90°C и добавляли эпоксидную смолу ЭД-20. Полученный раствор наносили на стеклянные пластинки 30x80 мм, сушили при 90-100°C и отверждали при 145-150°C в воздушном термостате в течение 5-6 ч.

Содержание гель-фракции определяли экстракцией в метилэтилкетоне в приборе Сокслетта в течение 5 ч. Для определения твердости использовали набор стержней из различных материалов (цинк, алюминий, дюралюминий, фенолоформальдегидный полимер), твердость которых (по Бриннелю) определяли с помощью твердометра по методике [6]. Устойчивость к истиранию определяли при помощи трибометра при нагрузке 1 кг, времени вращения 2 мин, со скоростью 10 об/мин [6]. Для сепарации наполнителя использовали центрифугу ЦУМ-1; скорость вращения 9000 об/мин.

ИК-спектры образцов м-ПГМФ снимали на спектрофотометре «Perkin Elmer» «Optima 2000 DV», масс-спектры – на масс-спектрометре MX-1321 (с прямым

вводом образца, температура источника 220°C, ионизацию проводили пучком электронов с энергией 70 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования определено, что время синтеза модифицированных м-ПГМФ (до полного прекращения выделения конденсационной воды в насадке Дина-Старка [7]) составляло 160-180 мин без модификатора, 150-160 мин с использованием ацетатов d-металлов и 30-45 мин с использованием бис(цитрато) станнатов.

При повышении температуры от 175 до 200°C отмечено выделение металлической меди в случае применения как ацетата, так и комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Использование биметаллического комплекса Sn(IV)-Mn(II) и ацетата Mn(II) в качестве модификаторов приводили к получению непрозрачного олигомера черного цвета. Во всех остальных случаях конечный продукт представлял собой прозрачную, окрашенную вязкую жидкость без включения нерастворимого осадка, что свидетельствует о высокой термической устойчивости Sn^{4+} в изученных комплексах.

Установлено, что при 175°C наибольшая глубина поликонденсации наблюдается при использовании комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Вязкость м-ПГМФ, модифицированных комплексами, на 1-2 порядка выше по сравнению с вязкостью м-ПГМФ, полученных в присутствии ацетатов металлов, что свидетельствует об увеличении средней молярной массы олигомеров, вероятно, за счет их сшивки молекулами комплексов.

Таблица 1

Кислотное число м-ПГМФ

Модификатор	Кислотное число (КЧ), мгКОН/г	
	175°C	250°C
Без модификатора	290	75
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	145	56
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	33	21
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35	10
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	63	34
$\text{Co}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40	40
$\text{Ni}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	73	7
$\text{Mn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	69	4
$\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51	11

При центрифугировании 10 мл м-ПГМФ, модифицированного $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, наблюдалось образование незначительного (30-50 мг) количества высокодисперсного осадка красно-коричневого цвета, что может быть объяснено образованием наночастиц металлической меди. Этот эффект согласуется с результатами работы [8].

Использование модификатора в качестве прекурсора наночастиц может быть интересным для получения полимерных композиционных материалов в случае, если при синтезе м-ПГМФ содержание металлической меди будет достаточно высоким (более 10%) [8-10]. Нам удалось повысить содержание d-металла добавлением в модифицированный м-ПГМФ ацетата меди(II) в максимальном количестве 3 моль/л. Нагревание смеси до 175°C приводило к восстановлению меди до металлического состояния через 7-8 часов. При повышении температуры до 200°C такой же эффект достигался за 35-40 минут, но вязкость олигомерной составляющей становится слишком высокой.

После отделения центрифугированием и определения количества выпавшей в осадок при длительной выдержке на масляной бане м-ПГМФ металлической меди, можно сделать вывод, что медь восстанавливается практически полностью, а олово остаётся в составе олигомерных молекул. При гидролизе м-ПГМФ в растворе NaOH не наблюдается помутнение или выпадение осадка оксида олова, что подтверждает связывание комплекса олова с олигомером.

Изучение синтезированных олигомеров методом масс-спектрометрии показало, что масс-спектры м-ПГМФ, полученных в присутствии комплексов (на рис. 3б для сравнения приведен спектр модифицированного комплексом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ м-ПГМФ), существенно отличается от спектра немодифицированного ПГМФ, что свидетельствует о разной структуре макромолекул. В обоих спектрах присутствуют пики, соответствующие $m/z = 135, 105$ и 77, которые являются характеризующими для сложных эфиров фенолкарбоновых кислот [11].

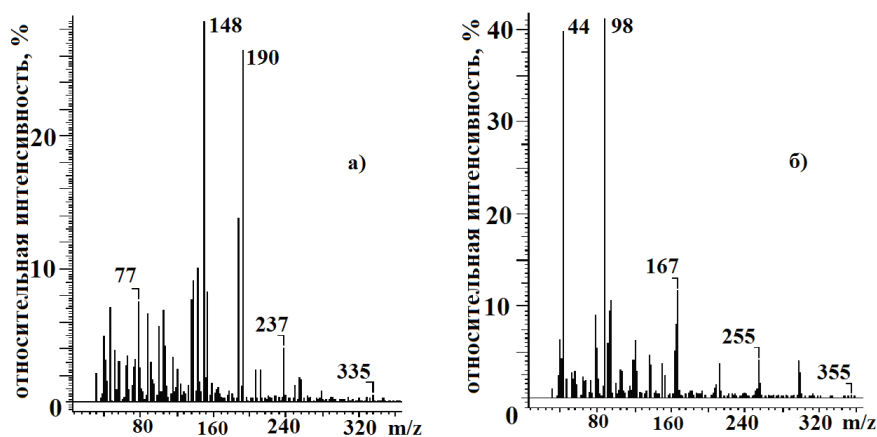


Рис. 3. Масс-спектры ПГМФ (а) и м-ПГМФ, модифицированного бис(цитрато)станнатом меди(II) (б).

В ИК-спектрах всех полученных м-ПГМФ наблюдалась интенсивная полоса в области 1640 см^{-1} , что подтверждает высокое содержание двойных связей и способность к радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами и олигомерами полученных м-ПГМФ.

Нами была проведена сополимеризация м-ПГМФ с эпоксидной смолой ЭД-20 и изучены физико-механические свойства сополимеров (табл. 2). Установлено, что прочностные характеристики сополимеров с 10% содержанием эпоксидной составляющей на 10-15% ниже, по сравнению с теми, в которых соотношение полиэфирной и эпоксидной компонент одинаковы.

Таблица 2
Характеристики сополимеров модифицированных м-ПГМФ с ЭД-20

Модификатор	Содержание гель-фракции, S, %		Твердость, В, Н·м		Истираемость, $\mu \cdot 10^{-3}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	
	50%	10%	50%	10%	50%	10%
Содержание ЭД-20	50%	10%	50%	10%	50%	10%
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	74	82	320	290	0,23	0,71
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	75	79	300	280	0,3	0,55
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77	78	-	250	-	0,25
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	65	81	240	380	0,69	0,18
$\text{Co}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	91	86	220	170	0,17	0,44
$\text{Ni}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	89	81	120	100	0,93	0,16
$\text{Mn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	89	62	200	160	0,81	0,89
$\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23	35	290	220	0,12	0,28

При содержании эпоксидной составляющей 5% адгезионные и прочностные характеристики твердого сополимера, образующегося через 30 часов при 175°C , оказались неудовлетворительными. Следовательно, удовлетворительные характеристики сополимерных пленок модифицированных полигликольмалеинатфталатов с эпоксидными олигомерами сохраняются при содержании полиэфирной составляющей до 90%. Наилучшими физико-механическими свойствами обладает сополимер на основе полиэфирной смолы, модифицированной комплексом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, полученные в работе сополимеры на основе олигомеров могут быть предложены в качестве потенциальных лакокрасочных покрытий с биоцидными свойствами, которые будут обеспечены как сохранением высшей степени окисления олова в составе макромолекул полимера, так и присутствием высокодисперсных частиц меди. В качестве наиболее эффективного покрытия можно рекомендовать систему м-ПГМФ, модифицированную $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с 10% ЭД-20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачёв И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. – 160 с.
2. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Стахов А.О. Влияние биметаллических Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) комплексов с гидроксикарбоновыми (фосфоновой) кислотами на кинетику поликонденсации и свойства полигликольмалеинатфталатов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. Т.18, № 2. – С. 57-63.
3. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксикарбоновыми кислотами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. Т. 15, № 2. – С. 5-14.
4. Шматкова Н.В., Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Зинченко О.Ю., Сейфуллина И.И. Получение оловосодержащих ненасыщенных олигоэфиров и бицидных сополимеров на их основе // XI международная конференция «Олигомеры-2013». – Ярославль, 2013. – Т. 2. – С. 256.
5. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Чебаненко Е.А., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeCl_4 (SnCl_4) – лимонная кислота – $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, №5. – С. 588-595. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602361305015x>
6. Цурпал И. А., Барабан Н. П., Швайко В. М. Сопротивление материалов: Лаб. работы. –К.: Вища школа, 1988. – 245 с.
7. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Учебное пособие для химико-технологических вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1977. – 264 с.
8. Бондарева Е.А., Кривоченко А.С., Савин С.Н. Изучение процессов термического разложения комплексов формиата меди с аминами в среде олигобутадиена // Труды Одесского политехнического университета. 2004. Т. 22, №2. – С. 21-24.
9. Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. – 672 с.
10. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. – 279 с.
11. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. – 313 с.

Стаття надійшла до редакції 27.09.2016

О. О. Мазур¹, С. М. Савин¹, І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹,
О. Е. Марцинко¹, Т. В. Ложичевська²

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

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,
Валіховський пр., 2, Одеса, 65082, Україна
E-mail: lborn@ukr.net

ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ БІС(ЦИТРАТО)СТАНАТАМИ(IV) 3d-МЕТАЛІВ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ ТА ЇХНІХ КОПОЛІМЕРІВ З ЕПОКСИДНОЮ СМОЛОЮ ЕД-20

Резюме

В якості активаторів поліконденсації фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем досліджено біядерні Sn(IV)–Co(II) (Ni(II), Mn(II), Cu(II)) комплекси з лимонною кислотою. Проведено їх спільне високотемпературне тверднення з епоксидною смолою ЕД-20, вивчено властивості кополімерів.

Ключові слова: олово(IV), лимонна кислота, поліконденсація, кополімери.

O. O. Mazur¹, S. N. Savin¹, I. I. Seifullina¹, E. A. Chebanenko¹,

E. E. Martsinko¹, T. V. Logichevskaya²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa National Medical University, department of pharmaceutical chemistry, Valihovsky lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

E-mail: lborn@ukr.net

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYGLYCOLMALEINAT PH TALAT ES MODIFIED WITH BIS(CITRATE)STANATES(IV) OF 3d-METALS AND THEIR COPOLYMERS WITH EPOXY RESIN EDR-20

Summary

As activators of polycondensation of phthalic and maleic anhydride with ethyleneglycoles, binuclear Sn(IV) - Co(II) (Ni(II), Mn(II), Cu(II))complexes with citric acid were explored. Complexes were added in reaction mixture as water solutions. Polycondensation was conducted at 175°C and 250°C, reactions with epoxy resin were carried out at 150°C. Certain structure of polyesters was obtained with methods of IR- and the mass-spectroscopy. The coating was produced at high temperature and hardened with an epoxy resin EDR-20 in cyclohexanone solution. Satisfying description of copolymer's tapes of modified polyglycolmaleinatphthalates with epoxy oligomer are saved at the maintenance of polyesters up to 90%. The values of adhesion were determined using hardness and stability to the abrasion of the got lacquered coverages. The best physico-mechanical descriptions of interdimerss were observed when we used a copper complex. This can be explained because of formation of hight dispersible particles of metallic copper. As an additional factor, strengthening of the fungicide activity of polyester resin can be increased with hight dispersible particles of copper by introduction of acetate or special complex of copper and by heating to 200°C after finishing of polycondensation reaction. The offered systems can be used for the receipt of fungicide varnishes and paints.

Keywords: tin(IV), citric acid, polycondensation, copolymers.

REFERENCES

1. Indeykin E.A., Leybzon L.N., TolmachYov I.A. *Pigmentirovanie lakokrasochnyih materialov* – Leningrad, Himiya, 1986. – 160 s.
2. Savin S.N., Lozhichevskaya T.V., Seyfullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Stahov A.O. *Vliyanie bimetallicheskih Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) kompleksov s gidroksikarbonovymi (fosfonovoy) kislotami na kinetiku polikondensatsii i svoystva poliglikolmaleinatftalatov*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2, pp. 57-63.
3. Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seyfullina I.I., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Aktivatsiya protsessov polucheniya poliglikolmaleinatftalata soedineniyami titana, olova i germaniya s gidroksokarbonovymi kislotami* // Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5-14.
4. Shmatkova N.V., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V., Zinchenko O.Yu., Seyfullina I.I. *Poluchenie olovosoderzhashchih nenasyischennyih oligoefirov i biotsidnyih sopolimerov na ih osnove* XI mezhdunarodnaya konferentsiya «Oligomeryi-2013». Yaroslavl, 2013, vol. 2, pp. 256.
5. 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, vol. 58, no 5, pp. 515-522. <http://dx.doi.org/10.1134/s0013602361305015x>

6. Tsurpal I. A., Baraban N. P., Shvayko V. M. *Soprotivlenie materialov: Lab. raboty*. Kiev, Vischa shkola, 1988, 245 p.
7. Grigorev A.P., Fedotova O.Ya. *Laboratorniy praktikum po tehnologii plasticheskikh mass. Ucheb. posobie dlya himiko-tehnol. vuzov*. Moscow, Vysshaya shkola, 1977, 264 p.
8. Bondareva E.A., Krivochenko A.S., Savin S.N. *Izuchenie protsessov termicheskogo razlozheniya kompleksov formiata medi s aminami v srede oligobutadiena* Trudyi Odesskogo politehnicheskogo universiteta, 2004, vol. 22, no 2, pp. 21-24.
9. Pomagaylo A.D. Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsyi metallov v polimerah*. Moscow, Himiya, 2000, 672 p.
10. Podchaynova V.N., Simonova L.N. *Med*. Moscow, Nauka, 1990, 279 p.
11. Vulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy*. Moscow, Himiya, 1986, 313 p.

УДК 546.719:621.793.1

М. С. Ізюмський, О. С. Баскевич, С. Г. Мельник, О. В. ШтеменкоДВУЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
кафедра неорганічної хімії, пр. Гагаріна 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна,
email: maksimizumsky@gmail.com**ВИЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНОЇ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ
ТРАНС-ТЕТРАХЛОРО-ДИ-μ-КАРБОКСИЛАТІВ ДИРЕНІЮ(III)**

Вивчено реакції згорання *транс*-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) (*транс*- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2$), де $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ в кисні повітря. Продукти згорання визначено методами аналітичної хімії. За експериментальними кривими ДТА на основі другого закону термохімії (закон Гесса), розраховано експериментальні значення стандартних теплот утворення *транс*- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$, де $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, які складають 36966; 63531, 35541, 66350 кДж/моль відповідно. Теоретичним методом Полінга, через електронегативності атомів елементів, розраховано стандартну ентальпію утворення досліджуваних комплексів. Розрахована термодинамічна можливість одержання металічного ренію, шляхом термічного розкладу *транс*-карбоксилатів, що може бути використано для хімічної газофазної металізації (CVD).

Ключові слова: хлоркарбоксилат, реній, ентальпія, термодинаміка, енергія Гіббса, термодеструкція.

Кластерні карбоксилатні комплекси ренію(III) з четверним зв'язком метал-метал відомі науці більш ніж 60 років [1, 2]. На даний час термодинамічні властивості для цього класу сполук в літературі відсутні. Термодинамічні дослідження термічної деструкції кластерних карбоксилатів диренію(III) дуже важливі для встановлення детального механізму реакцій. Це дає потенціал для одержання дуже чистого металу, ренієвих покриттів і нових композиційних матеріалів хімічним газофазним методом (CVD) [3]. Дана робота присвячена отриманню числових значень теплот реакцій термодеструкції і одержанню стандартних ентальпій утворення комплексів. Отримані дані дозволили підтвердити термодинамічну ймовірність одержання металічного ренію шляхом газофазної термічної деструкції карбоксилатів диренію(III).

В цій роботі розраховано термодинамічні параметри реакцій згорання і термічної деструкції хлоркарбоксилатів диренію(III) *транс*-конфігурації. Теплота, поглинута в процесі реакції (Q_p), розрахована за експериментальними кривими диференційно-термічного аналізу (ДТА). Стандартна ентальпія утворення ($\Delta H_{f,298}^0$) розрахована за другим законом термохімії та теоретично [4-6].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Одержано експериментальні криві ДТА згорання на повітрі *транс*-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III) загальної формули *транс*- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2]$, де $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; C_3H_7 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, які представлено на рис. 1.

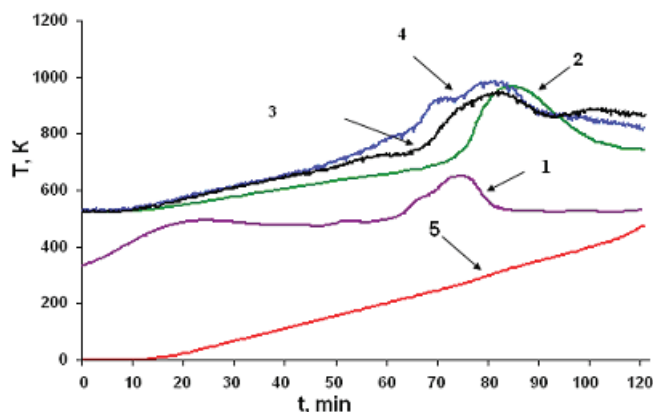


Рис. 1. Експериментальні криві ДТА згорання на повітрі *транс*-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатів диренію(III). Відкритий тип тиглю. Швидкість нагрівання 10°C/хв. Pt-PtRh-термопара. Маса наважки 200 мг. 1 – *транс*-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂]; 2 – *транс*-[Re₂Cl₄((CH₃)₃CCOO)₂]; 3 – *транс*-[Re₂Cl₄(C₃H₇COO)₂]; 4 – *транс*-[Re₂Cl₄((CH₃)₂CHCOO)₂]; 5 – температура, К.

Розраховано площі екзотермічних піків на кривих ДТА, які відповідають теплотам при згоранні комплексів (табл. 1) [7].

Таблиця 1
Експериментальні теплоти згорання карбоксилатів диренію(III)

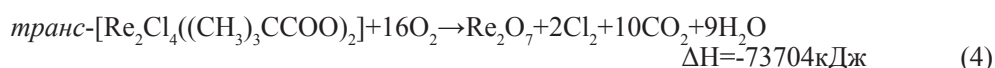
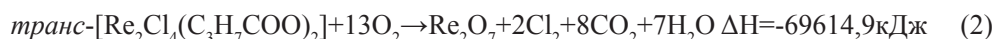
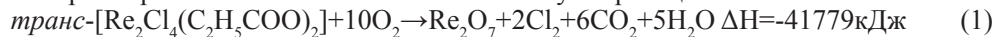
Комплекс	Теплота згорання ($\Delta H_{f,298,zor}^0$), кДж/моль
<i>транс</i> -[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂]	41779
<i>транс</i> -[Re ₂ Cl ₄ (C ₃ H ₇ COO) ₂]	69614
<i>транс</i> -[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₂ CHCOO) ₂]	41624
<i>транс</i> -[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂]	73704

Зміну вільної енергії Гіббса для реакцій розраховуємо за формулою [6]:

$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$, де ΔH_T^0 – зміна теплоти реакції при температурі T [6]:

$\Delta H_{298}^0 = (\sum \nu \Delta H_{f,298}^0)_{кін} - (\sum \nu \Delta H_{f,298}^0)_{поч}$, де $\Delta H_{f,298}^0$ – теплота утворення хімічної сполуки за стандартних умов, ν – стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакцій.

При згоранні комплексів встановлено наступні реакції:



На основі другого закону термодинаміки і використовуючи дані про термодинамічні властивості продуктів реакції [8], розраховано теплоти утворення вихідних транс-карбоксилатів, які наведено в табл. 2.

Розраховано теоретичні теплоти утворення хлоркарбоксилатів методом Полінга. Використовуючи шкалу електронегативності елементів, яка складена на основі експериментально встановлених значень теплот утворення, можна розрахувати приблизну ентальпію утворення сполуки [9]:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{ккал/моль}) = 23 \sum (x_A - x_B)^2 - 55n_N - 24n_O$$

де $23 \sum (x_A - x_B)^2$ – кількісне співвідношення між енергією зв'язку і різницею електронегативностей двох атомів А та В. Ця енергія пропорційна квадрату різниці електронегативностей двох атомів і пропорційна значенню 23 ккал/моль. Символ $\sum$ показує, що додавання повинно бути проведене по всім зв'язкам, які є в сполуці. n_N – кількість атомів азоту; n_O – кількість атомів кисню. З літератури візьмемо відомі значення енергій зв'язку для Re-Re 115 ккал/моль [10] та C-C 62,8 і 85 ккал/моль [11]. Дані розрахунків наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Стандартні експериментальні та теоретичні значення теплот утворення кластерних хлоркарбоксилатів диренію(III) транс-конфігурації, які одержані за кривими ДТА та електронегативності

Комплекс	Експериментальна теплота утворення ($\Delta H_{f,298,утв}^0$), кДж/моль	Теоретична теплота утворення ($\Delta H_{f,298,утв}^0$), кДж/моль	Похибка в межах методів (Δ), %
транс-[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂]	36966	37521	1,5
транс-[Re ₂ Cl ₄ (C ₃ H ₇ COO) ₂]	63531	62488	1,64
транс-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₂ CHCOO) ₂]	35541	49669	28,4
транс-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂]	66350,9	66090	0,392

Враховуючи одержані значення ентальпій утворення, вишиковується закономірність підвищення стійкості до термічної деструкції, в ряді транс-карбоксилатів, в залежності від кислотного залишку: C₂H₅<(CH₃)₂CH<C₃H₇<(CH₃)₃C. Така залежність пояснюється наступним:

1) температура кипіння відповідних кислот підвищується із збільшенням молекулярної маси (°C):

CH₃COOH(118,1)<C₂H₅COOH(141,1)<(CH₃)₂CHCOOH(154,4)<C₃H₇COOH(163,5)<(CH₃)₃CCOOH(163,8);

2) при однаковій кількості атомів вуглецю, кислоти нормальної будови киплять при більш високій температурі, ніж кислоти розгалуженої будови (ізо-будови);

3) завдяки більш симетричній будові молекули, кислоти з парною кількістю атомів вуглецю сильніше взаємодіють між собою в кристалічній ґратці [12].

Розрахунок зміни вільної енергії Гіббса та оцінка можливості перебігу реакції за стандартних умов, для процесу хімічного паровофазного осадження (англійське Chemical Vapor Deposition або CVD) металічного ренію з хлоркарбоксилатів диренію(III) транс-конфігурації.

Одержання термодинамічного параметру, такого як стандартна теплота утворення речовини, для даного класу сполук дає можливість оцінки можливості перебігу процесу термодеструкції з виділенням металічного ренію. Оцінка можливості перебігу реакцій термодеструкції проводилася за допомогою зміни вільної енергії Гіббса, за знаком якої можна зробити висновок про можливість або неможливість перебігу даного процесу. Значення ентропій транс-карбоксилатів наведено у табл. 3, розрахунки яких проводилися за [8].

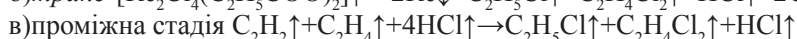
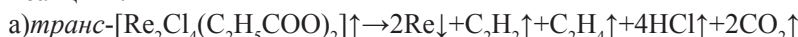
Таблиця 3

Значення ентропій для транс-карбоксилатів

Комплекс	S_{298}^0 Дж/(моль×К)	C_p^{298} Дж/(моль×К)
транс-[Re ₂ Cl ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂]	408,68	360,34
транс-[Re ₂ Cl ₄ (C ₃ H ₇ COO) ₂]	412,31	413,88
транс-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₂ CHCOO) ₂]	412,31	413,88
транс-[Re ₂ Cl ₄ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂]	415,83	467,42

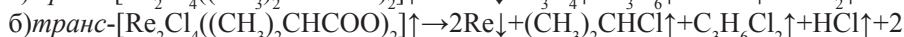
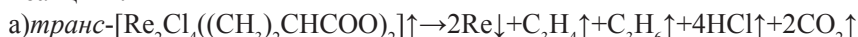
Було розглянуто наступні реакції термодеструкції:

Реакція 1:



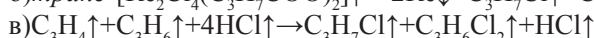
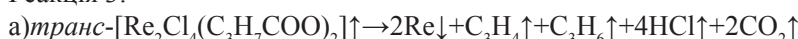
C₂H₅Cl – хлоретан; C₂H₄Cl₂ – 1,2-дихлоретан.

Реакція 2:



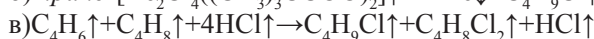
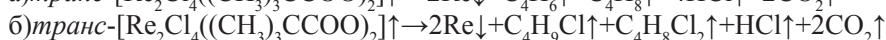
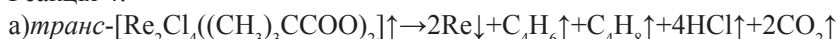
C₃H₄ – пропadiєн; C₃H₆ – пропен; (CH₃)₂CHCl – 2-хлорпропан; C₃H₆Cl₂ – 2,2-дихлорпропан.

Реакція 3:



C₃H₄ – пропadiєн; C₃H₆ – пропен; (CH₃)₂CHCl – 2-хлорпропан; C₃H₆Cl₂ – 2,2-дихлорпропан.

Реакція 4:



C₄H₆ – 2-метилпропен; C₄H₈ – дивініл.

Термодинамічні параметри реакцій термодеструкції розраховувалися за стандартними формулами, з використанням літературних значень [8]. Результати розрахунків наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Термодинамічні параметри реакцій терморозкладу

Номер реакції	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔS_{298}^0 Дж/(моль $\times$ К)	ΔG_{298}^0 кДж/моль
Реакція 1	-37843(а) -38116,4(б) -273(в)	1557,37(а) 874,41(б) -497(в)	-38307(а) -38377(б) -125(в)
Реакція 2	-36484,7(а)	1644,34(а)	-36974(а)
Реакція 3	-63431,72(а)	1644,34(а)	-63921(а)
Реакція 4	-67153(а)	1702,28(а)	-67660(а)

АНАЛІТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПРОДУКТІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ

Металічний реній визначено за приростом маси кварцової трубки, в якій проводився терморозклад транс-карбоксилатів. Потім метал змивали концентрованим гідроген пероксидом (H_2O_2), надлишок H_2O_2 видаляли кип'ятінням, а утворена кислота $HReO_4$ відкрита за допомогою калій роданіду ($KSCN$) та станум(II) хлориду ($SnCl_2$) – поява жовто-коричневого забарвлення розчину [13]. Для кількісного визначення вмісту ренію, $HReO_4$ титрували натрій гідроксидом в присутності індикатора фенолфталеїну [13]. Кількість визначеного ренію відповідає 99,8-99,9% від вмісту в транс-карбоксилаті. Не дала якісної реакції взаємодія CO з платиною та фосфорномолібденовою кислотою [14], тобто реакції, які відбуваються із виділенням CO , можна виключити (Примітка: повністю виключити утворення CO в процесі термічної деструкції неможна, тому що все одно можуть утворюватися незначні кількості карбон(II) оксиду, які неможливо визначити даними методами, але можна знехтувати при розгляді процесу). Карбон(IV) діоксид визначено за реакцією із вапняною водою ($Ca(OH)_2$).

Первинні галогеноалкіли загальної формули $C_nH_{2n+1}Cl$ визначені наступним методом: краплину розчину досліджуваної речовини у чотирихлористому вуглеці (CCl_4) змішували в мікропробірці з натрій тіосульфатом ($Na_2S_2O_3$). Після чого пробірку вміщували у гліцеринову баню, заздалегідь нагріту до $110^\circ C$. Далі температуру підіймали до $180^\circ C$. Спочатку $Na_2S_2O_3$ плавився у своїй кристалізаційній воді, а після випаровування води і розчинника тверднув. Отвір пробірки закривали папером конго, змочений розчином гідроген пероксиду. Поява синього кольору паперу вказувала на наявність первинних галогеноалкілів [15].

Вторинні галогеноалкіли загальної формули $C_nH_{2n}Cl_2$ визначено наступним способом: краплину розчину досліджуваної речовини обробляли в мікропробірці 2 краплями піридину та 5N розчином натрій гідроксиду. Відбувалося забарвлення шару піридину у світло-рожевий колір [15]. Для поглинання будь-якого $C_nH_{2n}Cl_2$ використовують диметилкетон.

Хлороводень (HCl) визначено наступним способом: після поглинання натрій гідроксидом, розчин нейтралізували нітратною кислотою (HNO_3) до нейтральної реакції. Далі краплю отриманого розчину вміщували у фарфоровий тигель, додавали 1 мл 2N $KMnO_4$, 0,5 мл 2N $Cu(NO_3)_2$ та 1 мл 2N $Ba(NO_3)_2$. Розчин випарювали (не прожарюючи). Сухий залишок змочували 3 мл дистильованої води, підігрівали та фільтрували. До прозорого фільтрату додавали 2-3 краплини концентрова-

ної HNO_3 та 1 мл розчину ртуть(I) нітрату ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) [119]. Випадіння білого осаду вказує на наявність хлорид-аніону [16].

Проба на ацетилен з аміачним розчином міді(I) якісної реакції не дала [16]. Це вказує що ацетилен та його гомологи можуть утворюватися в перші моменти після початку реакції, але завдяки своїй реакційній здатності вступають у реакцію гідрогалогенування, таким чином приєднуючи HCl за правилом Марковникова. Тому на виході вже утворюються хлорпохідні, які можна виявити вищезазначеними методами. Тобто ацетиленові вуглеводні якісно виявити неможливо, а їх утворення підтверджується непрямым шляхом.

ВИСНОВКИ

Одержано експериментальні та теоретичні значення стандартної ентальпії утворення для ряду кластерних хлоркарбоксилатів диренію(III) транс-конфігурації. На основі одержаних термодинамічних та літературних даних температури кипіння відповідних карбонових кислот встановлено ряд збільшення термодинамічної стабільності транс-комплексів в залежності від замісника (ккал/моль):

C_2H_5 (8967,7) < $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (11871,2) < C_3H_7 (14935) < $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (15796,1) < ймовірно C_4H_9 і т.д.

Встановлено значення ΔG_{298}^0 для методу CVD. Кластерні хлоркарбоксилати диренію(III) можуть бути використані для нанесення покриттів. Особливо цікавим є те, що за однакових умов, на тій самій підкладці проходить осадження плівок металічного ренію з різною морфологією в залежності від комплексу та його структури.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cotton F.A. Metal atom clusters in oxide systems // *Inorg. Chem.* – 1964. – Vol. 3. – N 9. – P. 1217-1220. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50019a003>
2. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. Тетрагалогенодиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс-конфигурации // *Журн. неорганической химии.* – 1981. – Т. 26. – № 1. – С. 111-114.
3. Ізюмський М.С., Нейковський С.И., Мельник С.Г., Штеменко А.В. Кластерные хлоркарбоксилаты дирения (III) как новые исходные вещества для химического газозафазного метода нанесения ренийевых покрытий // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2013. – № 1. – С. 134-136.
4. Sestak J. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis. – Academia Prague, 1984. – 456 p.
5. Павлова С.-С.А. Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии). – М.: Химия, 1983. – 120 с.
6. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Руководство к выполнению термодинамических расчетов. – Ленинград, 1975. – 68 с.
7. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. – Новосибирск: Наука, 1982. – 128 с.
8. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
9. Петров М.М., Михелев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия: Учебное пособие для техникумов. 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1981. – 544 с.
10. Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A. Further studies of the electronic spectra of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and $\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600-350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal-Metal quadruple bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99, N 9. – P. 2993-2996. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00451a023>
11. Казанская А.С., Скобло В.А., Панченков Г.М. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. Учебное пособие для вузов. – М.: «Высш. школа», 1974. – 288 с.
12. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. – Иван Федоров, 1981. – 672 с.

13. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
14. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 616 с.
15. Feigl F. Spot tests in organic analysis. 6th ed. – New York: Elsevier, 1960. – 836 p.
16. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Аналитическая химия элементов. Хлор. – М.: Наука, 1983. – 200 с.

Стаття надійшла до редакції 11.10.2016

М. С. Изюмский, А. С. Баскевич, С. Г. Мельник, А. В. Штеменко
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
кафедра неорганической химии,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина
email: maksimizumsky@gmail.com

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ *ТРАНС*-ТЕТРАХЛОРО-ДИ-μ- КАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III)

Изучены реакции сгорания транс-тетрахлоро-ди-μ-карбоксилатов дирения(III) (*транс*-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], где R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C в воздухе. Продукты сгорания определены методами аналитической химии. По экспериментальным кривым ДТА определены изменения энтальпий реакций. На основе второго закона термодинамики (закон Гесса), рассчитаны экспериментальные значения стандартных теплот образования *транс*-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], где R – C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C, которые составляют 36966; 63531, 35541, 66350 кДж/моль соответственно. Теоретическим методом Полинга, через электроотрицательности атомов элементов, рассчитана стандартная энтальпия образования исследуемых комплексов. Рассчитана термодинамическая возможность получения металлического рения путем термического разложения транс-карбоксилатов, что может быть использовано для химической парофазной металлизации (CVD).

Ключевые слова: хлоркарбоксилат, рений, энтальпия, термодинамика, энергия Гиббса, термодеструкция.

M. S. Iziumskyi, A. S. Baskevich, S. G. Melnyk, A. V. Shtemenko
Ukrainian State University of Chemical Technology
Department of Inorganic Chemistry
Gagarin Av. 8, Dnipropetrovsk 49005, Ukraine
email: maksimizumsky@gmail.com

THE STUDY OF ENTHALPHY OF FORMATION FOR DIRHENIUM(III) *TRANS*-TETRACHLORO-DI-μ- CARBOXYLATES

Exothermic reactions for dirhenium(III) *trans*-tetrachloro-di-μ-carboxylates (*транс*-[Re₂Cl₄(RCOO)₂], where R = C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C) of burning in air were investigated. The products of burning by methods of chemical analysis were studied. The experimental enthalpy changes of reactions of complexes burning were obtained by the DTA curves. Standard enthalpies of formation for *транс*-[Re₂Cl₄(RCOO)₂] (where R = C₂H₅; C₃H₇; (CH₃)₂CH; (CH₃)₃C) are 36966; 63531, 35541, 66350 kJ/mol; they were obtained by second law of thermochemistry (Hess law). Theoretical enthalpies of formation for *транс*-carboxylates of

dirhenium(III) were calculated by Linus Pauling semiempirical method. The thermodynamic possibilities of reactions with deposition of pure metal rhenium were measured. This investigation can be used in chemical vapor deposition (CVD) of metal rhenium.

Keywords: chlorocarboxylate, rhenium, enthalpy, thermodynamic, Gibbs energy, thermodestruction.

REFERENCES

1. Cotton F. A. *Metal atom clusters in oxide systems*. Inorg. Chem., 1964, vol. 3, no 9, pp. 1217-1220. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50019a003>
2. Shtemenko A.V., Bagirov Sh.A., Kotel'nikova, A.S. *Tetrahaldiacetato complexes of Re_2^{6+} trans-configurations* [Tetragalodiacetatnye komplekсы Re_2^{6+} trans konfiguracii]. Journal of Inorganic Chemistry, 1981, vol. 26, no 1, pp. 111-114.
3. Iziumskiy M.S., Nejkovskiy S.I., Melnyk S.G., Shtemenko A.V. *Cluster chlorkarboksilats of dirhenium (III) as a new starting materials for chemical vapor deposition method for obtaining rhenium coating* [Klasternye hlorkarboksilaty direnija(III) kak novye ishodnye veshhestva dlja himicheskogo gazofaznogo metoda nanesenija renievych pokrytij]. Voprosy khimii i khim. tekhnologii, 2013, no 1, pp. 134-136.
4. Sestak J. *Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis*. Academia Prague, 1984, 456 p.
5. Pavlova S.-S.A., Juravleva I.V., Tolchinskiy J.I. *Thermal analysis of organic and macromolecular compounds (Methods of analytical chemistry)* [Termicheskij analiz organicheskikh i vysokomolekuljarnyh soedinenij (Metody analiticheskoy khimii)]. Moscow, Chemistry, 1983, 120 p.
6. Morachevskiy A.G., Sladkov I.B. *Guide to the implementation of the thermodynamic calculations* [Rukovodstvo k vypolneniju termodinamicheskikh raschjotov]. Leningrad, 1975, 68 p.
7. Logvinenko V.A. *Thermal analysis of coordination compounds and clathrates* [Termicheskij analiz koordinacijnyh soedinenij i klatratov]. Novosibirsk, Science, 1982, 128 p.
8. Ravdel A.A., Ponomareva A.M. *Quick reference guide of physico-chemical values. 10th ed.* [Krakij spravocnik fiziko-himicheskikh velichin]. St. Petersburg: "Ivan Fedorov", 2003, 240 p.
9. Petrov M.M., Mihelev L.A., Kukushkin J.N. *Inorganic chemistry: techbook. 3rd ed.* [Neorganicheskaja himija: uchebnoe posobie dlja tehnikumov]. Leningrad, Chemistry, 1981, 544 p.
10. Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A. *Further studies of the electronic spectra of $Re_2Cl_8^{2-}$ and $Re_2Br_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600-350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal-Metal quadruple bonds*. Journal American Chemical Society, 1977, vol. 99, no 9, pp. 2993-2996. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00451a023>
11. Kazanskaja A.S., Skoblo V.A. *Calculations of chemical equilibriums. Collection of examples and tasks* [Raschjoty himicheskikh ravnovesij. Sbornik primerov i zadach. Uchebnoe posobie dlja vuzov]. Moscow, "High School", 1974, 288 p.
12. Petrov A.A., Bal'jan H.V., Troshenko A.T. *Organic chemistry* [Organicheskaja himija]. St. Petersburg, "Ivan Fedorov", 1981, 672 p.
13. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analytical chemistry of rhenium* [Analiticheskaja himija renija]. Moscow, Science, 1974, 319 p.
14. Ginsburg S.I., Ezerskaja I.V., Prokof'eva N.V., Fedorenko N.V., Shlenskaja V.I., Bel'skiy N.K. *Analytical chemistry of platinum metals* [Analiticheskaja himija platinovyh metallov]. Moscow, Science, 1972, 616 p.
15. Feigl F. *Spot tests in organic analysis. 6th ed.* New York, Elsevier, 1960, 836 p.
16. Frumina N.S., Lisenko N.F., Chernova M.A. *Analytical chemistry of elements. Chlorine* [Analiticheskaja himija jelementov. Hlor]. Moscow: Science, 1983, 200 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 (рисунок 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 аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, 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 підписів.

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 посилатися 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. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: 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 нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

Zhang Z., Zhu D. Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930.
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 resursoberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (In Russian).

Опис книги (монографії, збірки):

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

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 rezanie 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., et al. *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 англомовний блок інформації про статтю, який завантажується на англомовний 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 загальновживаних, 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 4(60)

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 19.12.2016 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 7,0. Тираж 100 прим. Зам. № 1528.

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