

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

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

До 85-річчя хімічного факультету

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 23, випуск 2(66) 2018

Одеса
ОНУ
2018

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), В. М. Хмарський (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. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, 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); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний 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

Свідоцтво 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 № 6 від 20 лютого 2018 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

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, Л. А. Раскола, Х. О. Голубчик, Г. Б. Шульга, А. П. Назар, А. А. Стоян ЗАКРІПЛЕНІ НА ПРИРОДНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ ХЛОРИДИ 3d-МЕТАЛІВ У РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СІРКИ КИСНЕМ ПОВІТРЯ	6
О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV), СТАНУМУ(IV) З RS-МИГДАЛЬНОЮ КИСЛОТОЮ	18
С. С. Басок, А. Ф. Луцюк, Т. І. Кириченко СИНТЕЗ ПОХІДНИХ АЗАКРАУН-ЕТЕРІВ З ФРАГМЕНТАМИ АДАМАНТАНУ	26
О. М. Чеботарьов, К. В. Рабошвіль, І. С. Єфімова, А. В. Думчук, Д. В. Снігур ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ СО(II) З 4-СУЛЬФО-2-(4'- СУЛЬФОНАФТАЛІН-1'-АЗО)-НАФТОЛОМ-1 В РОЗЧИНАХ	37
К. В. Сташенко, Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Л. Ф. Наражайко БІОСУМІСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ЛІЗОЦИМОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРУН-ВІНІЛПРОЛІДОНУ, ВІНІЛАЦЕТУ ТА ВІНІЛОВОГО СПИРТА	46
О. І. Сафронов, О. О. Папейкін, І. О. Венгер, Л. Ю. Бодачівська МЕТАЛУРГІЙНЕ АНТИФРИКЦІЙНЕ МАСТИЛО НА ОСНОВІ ПРОДУКТУ ТРАНСФОРМАЦІЇ ФОСФАТИДНОГО КОНЦЕНТРАТУ	57
І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, М. І. Даниленко, О. В. Дуднік ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ПОРОШКУ СКЛАДУ (МОЛ.%) $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$	66
Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, І. С. Мокруха, В. В. Ведута СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАОКТИЛАМОНІЙНИХ СОЛЕЙ 4,5-ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛІМІДІВ	77
О. В. Смітюх, Л. Д. Гулай, О. В. Марчук КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$	86
А. А.-А. Еннан, Р. Є. Хома, Р. М. Длубовський, В. В. Гридяєв, Т. В. Михайлова ВОЛОКНИСТІЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДУ СІРКИ (IV) НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК СУЛЬФАТУ МІДІ (II) З ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ ...	95
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	106

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, Т. А. Кюсе, Л.А. Раскола, Х. О. Голубчик, Г. Б. Шульга, А. П. Назар, А. А. Стоян ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ ХЛОРИДЫ 3d-МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА.....	6
Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV), ОЛОВА(IV) С RS-МИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ.....	18
С. С. Басок, А. Ф. Луцюк, Т. И. Кириченко СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАКРАУН-ЭФИРОВ С ФРАГМЕНТАМИ АДАМАНТАНА	26
А. Н. Чеботарев, Е. В. Рабошвиль, И. С. Ефимова, А. В. Демчук, Д. В. Снигур ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СО(II) С 4-СУЛЬФО-2(4'- СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1 В РАСТВОРАХ	37
К. В. Сташенко, Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Л. Ф. Наражайко БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЛИЗОЦИМОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНСЕМОЧЕВИН С ФРАГМЕНТАМИ СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ВИНИЛАЦЕТА И ВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ	46
О. И. Сафронов, А. А. Папейкин, И. А. Венгер, Л. Ю. Бодачевская МЕТАЛУРГИЧЕСКАЯ АНТИФРИКЦИОННАЯ СМАЗКА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ТРАНСФОРМАЦИИ ФОСФАТИДНОГО КОНЦЕНТРАТА	57
И. А. Марек, А. К. Рубан, В. П. Редько, Н. И. Даниленко, А. В. Дудник ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА СОСТАВА (МОЛ.%) $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$	66
Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, I. С. Мокруха, В. В. Ведута СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАОКТИЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ 4,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИМИДОВ	77
А. В. Смитюх, Л. Д. Гулай, О. В. Марчук КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$	86
А. А.-А. Эннан, Р. Е. Хома, Р. М. Длубовский, В. В. Гридяев, Т. В. Михайлова ВОЛОКНИСТЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДА СЕРЫ (IV) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТА МЕДИ (II) С ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ	95
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	106

CONTENT

T. L. Rakitskaya, T. A. Kiose, L. A. Raskola, K. O. Golubchik, A. B. Shulga, A. P. Nazar, A.A. Stoyan NATURAL CLINOPTILOLITE ANCHORED CHLORIDES OF 3d METALS IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE SULFUR DIOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN.....	6
E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina SYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF GERMANIUM(IV), TIN(IV) COMPLEXES WITH RS-MANDELIC ACID	18
S. S. Basok, A. F. Lutsyuk, T. I. Kirichenko SYNTHESIS OF AZACROWN ETHER DERIVATIVES WITH ADAMANTANE FRAGMENTS.....	26
A. N. Chebotarev, E. V. Raboshvil, I. S. Efimova, A. V. Demchuk, D. V. Snigur THE PECULIARITIES OF THE COMPLEXATION OF CO(II) WITH 4-SULFO-2 (4'-SULFONAPHTALIN-1'-AZO)-NAPHTHOL-1 IN SOLUTIONS.....	37
K. V. Stashenko, T. V. Rudenchyk, R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko, L. F. Narazhaiko BIOCOMPATIBLE COMPOSITES WITH LYSOZYME BASED ON POLYURETHANE UREA WITH N-VINYL PYRROLIDONE COPOLYMER FRAGMENTS, VINYL ACETATE AND VINYL ALCOHOL	46
O. I. Safronov, O. O. Papeikin, I. O. Venher, L. Yu. Bodachivska METALLURGICAL ANTIFRICTION GRASE ON BASIS OF THE TRANSFORMED PRODUCT OF PHOSHPATIDE CONCENTRATE.....	57
I. O. Marek, A. K. Ruban, V. P. Redko, M. I. Danilenko, E. V. Dudnik INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE 88 ZrO ₂ – 12 CeO ₂ (MOLE %) POWDER.....	66
N. F. Fed'ko, M. V. Shevchenko, I. S. Mokrukha, V. V. Veduta SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRAOCTYLAMMONIUM SALTS OF 4,5-DISUBSTITUTED NAPHTHALIMIDES	77
O. V. Smitiukh, L. D. Gulay, O. V. Marchuk CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS Er _{2.34} Ce(Pr) _{0.66} Ge _{1.28} S ₇	86
A. A. Ennan, R. E. Khoma, R. M. Dlubovskiy, V. V. Gridyaev, T. V. Mikhaylova FIBROUS CHEMISORBENT OF SULFUR DIOXIDE BASED ON THE COMPLEX COMPOUNDS OF COOPER (II) SULPHATE AND POLYETHYLENEDIAMINE	95
INFORMATION FOR AUTHORS.....	106

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе¹, Л. А. Раскола¹, Х. О. Голубчик², Г. Б. Шульга¹,
А. П. Назар¹, А. А. Стоян¹

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

²Одеський національний медичний університет, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

ЗАКРІПЛЕНІ НА ПРИРОДНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ ХЛОРИДИ 3d-МЕТАЛІВ У РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СІРКИ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Вивчена кінетика окиснення діоксиду сірки в присутності закріплених на природному клиноптилоліті хлоридів 3d-металів. Показано, що зразки проявляють різний час захисної дії та час досягнення напівперетворення SO₂, тривалість яких залежить від природи та вмісту MCl₂ (M = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺). Встановлено, що найкращі захисні кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення діоксиду сірки спостерігаються в разі композиції CuCl₂/П-Кл.

Ключові слова: природний клиноптилоліт, закріплені хлориди 3d-металів, діоксид сірки, окиснення, кисень повітря

Важливою проблемою сьогодення є захист повітряного басейну від забруднюючих речовин і насамперед від SO₂. Найбільш поширеними методами очищення газових викидів є адсорбційні з використанням природних алюмосилікатів [1], активованого вугілля [2] та хемосорбентів, переважно оксидів металів [3-8]. Суттєвим недоліком оксидних хемосорбентів, окрім оксидів марганцю [4], є високі температури перебігу реакції (до 800 °C). За умови температури навколишнього середовища SO₂ окиснюється до H₂SO₄ в присутності розчинених металокомплексних сполук:



Проведено безліч досліджень по окисненню SO₂ в розчинах та каплі, з урахуванням яких встановлено умови каталізу сполуками Cu(II, III) [9-14], Fe(II, III) [10, 12, 13, 15-18], Mn(II) [12, 13, 19-24] та кобальту [25] та показано складність кінетики та механізмів цих реакцій. Через різні умови здійснення досліджень у багатьох випадках спостерігається розбіжність отриманих різними авторами результатів. Узагальнюючий аналіз літературних даних представлено в роботах [26-29]. Ці дослідження мають величезне значення для теорії гомогенних каталітичних редокс-реакцій та розуміння механізмів перетворення SO₂ в атмосфері. Однак розчинені металокомплексні каталізатори окиснення SO₂ мають обмежене застосування в практиці очистки повітря. Переваги мають закріплені на різних

носіях металокомплексні сполуки, активність яких в реакціях з SO_2 мало досліджені [30-33].

Мета роботи – вивчити вплив природи та концентрації хлоридів 3d-металів, закріплених на природному цеоліті – кліноптилоліті, на кінетичні та стехіометричні параметри хемосорбційно-каталітичного окиснення діоксиду сірки киснем за умови температури навколишнього середовища.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі в якості адсорбента діоксиду сірки та носія хлоридів металів використовується кліноптилоліт Сокирницького родовища України (ТУ У 14.5-00292540.001-2001) наступного хімічного складу (мас.%): SiO_2 – 71,5, Al_2O_3 – 13,1, Fe_2O_3 – 0,9, TiO_2 – 0,5, CaO – 3,44, MgO – 0,68, $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ – 3,03; масове співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ складає 5,5.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні (CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2'1'0,1 \text{ см}^3$. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 секунд у кожному пункті.

Зразки кліноптилоліту, модифіковані хлоридами 3d-металів, отримували методом імпрегнування по вологості: 10 г висушеного при 110°C природного кліноптилоліту із середнім розміром зерен 0,75 мм поміщали в чашку Петрі, а потім імпрегнували водними розчинами солей MCl_2 ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) при заданих концентраціях компонентів. Зразок витримували при кімнатній температурі 20 годин. Після «дозрівання» вологий зразок сушили в термошафі в повітряному середовищі при температурі 110°C до сталої маси. Вміст MCl_2 в композиції розраховували на одиницю маси сухого носія.

Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією SO_2 150 мг/м^3 отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та SO_2 у змішувачі. Початкову і кінцеву концентрації SO_2 визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м^3 .

Кінетику окиснення діоксиду сірки киснем в присутності $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$), вивчали в проточній за газом термостатованій при 20°C установці, у скляному реакторі з нерухомим шаром зразка масою 10 г при наступних умовах: об'ємна витрата ГПС – 1 л/хв, розмір зерен сорбенту – 0,75 мм, лінійна швидкість потоку ГПС – 4,2 см/с, відносна вологість ГПС – 76 %.

Константу швидкості реакції на час напівперетворення SO_2 ($\tau_{1/2}$) розраховували за формулою для реакції першого порядку щодо SO_2 :

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ c}^{-1}. \quad (2)$$

Кількість SO_2 ($Q_{\text{експ}}$), що прореагувала, визначали з використанням експериментальної функції $\text{DC}_{\text{SO}_2} - t$. Для оцінки захисних властивостей кліноптилоліту

та його модифікованих форм використовували показник $t_{\text{ГПК}}$ – час досягнення ГПК (10 мг/м^3), який отримав назву часу захисної дії.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Загальна характеристика клиноптилоліту.

З наведеної на рис. 1 дифрактограми порошкового природного клиноптилоліту в області 2θ від 0 до 40° , випливає, що він є кристалічним. Клиноптилоліт був ідентифікований за допомогою наступних найбільш інтенсивних базових відбиттів, характерних для фази клиноптилоліту: при $2\theta, ^\circ$ ($d, \text{\AA}$) $9,865$ ($8,959$), $22,416$ ($3,963$), $30,057$ ($2,970$) і фази $\alpha\text{-SiO}_2$ при $2\theta, ^\circ$ ($d, \text{\AA}$) $20,848$ ($4,257$), $26,613$ ($3,346$). На присутність домішки морденіту, вказують слабкі лінії при $2\theta, ^\circ$ ($d, \text{\AA}$) $= 9,77$ ($9,055$), $22,20$ ($4,004$), $25,63$ ($3,476$) и $27,67$ ($3,223$). ІЧ-спектральні дослідження підтверджують поліфазність природного клиноптилоліту та наявність основної фази клиноптилоліту, яка ідентифікована за смугами поглинання в області асиметричних валентних коливань структурного фрагмента Al-O-Si і валентних коливань місткової OH -групи в $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ [34,35].

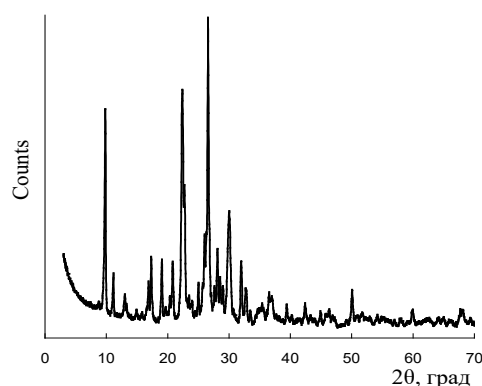


Рис. 1. Дифрактограма зразка природного клиноптилоліту

Клиноптилоліт характеризується розвинутою мікро-мезопористою структурою, $S_{\text{пит}}(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мг/м}^3$ та високим значенням pH суспензії ($7,95$) [35]. За даними [36] іони 3d-металів Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} мають приблизно однакову спорідненість до поверхні клиноптилоліту.

Тестування зразків $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ в реакції окиснення SO_2 киснем.

На рис. 2 а-г представлені кінетичні криві в координатах $C_{\text{SO}_2}^k$ τ , що отримані при взаємодії діоксиду сірки з природним (крива 1, рис. 2 а-г) та модифікованим солями CuCl_2 (рис. 2 а), CoCl_2 (рис. 2 б), MnCl_2 (рис. 2 в), CdCl_2 (рис. 2 г) клиноптилолітом.

Всі кінетичні криві, крім П-Кл (крива 1 рис. 2 а-г), характеризуються ділянками, на яких відбувається повне поглинання SO_2 , після чого $C_{\text{SO}_2}^k$ повільно зростає до початкової концентрації, час досягнення якої залежить від природи та концентрації MCl_2 . Видно, що найбільший час досягнення початкової концентрації діо-

кисиду сірки спостерігається у разі $\text{CuCl}_2/\text{П-Кл}$. Час досягнення напівперетворення SO_2 ($\tau_{1/2}$) залежить від природи та вмісту MCl_2 в композиціях.

З урахуванням результатів, узагальнених у табл. 1 можна зробити наступні висновки. Природний клиноптилоліт не виявляє захисних властивостей ($\tau_{\text{ГПК}} = 0$). У разі композицій $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) зі зростанням вмісту Cu(II) і Co(II) від $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г збільшуються захисні ($\tau_{\text{ГПК}}$), сорбційні ($Q_{\text{експ}}$) та кінетичні ($\tau_{1/2}$) параметри реакції окиснення діоксиду сірки O_2 повітря.

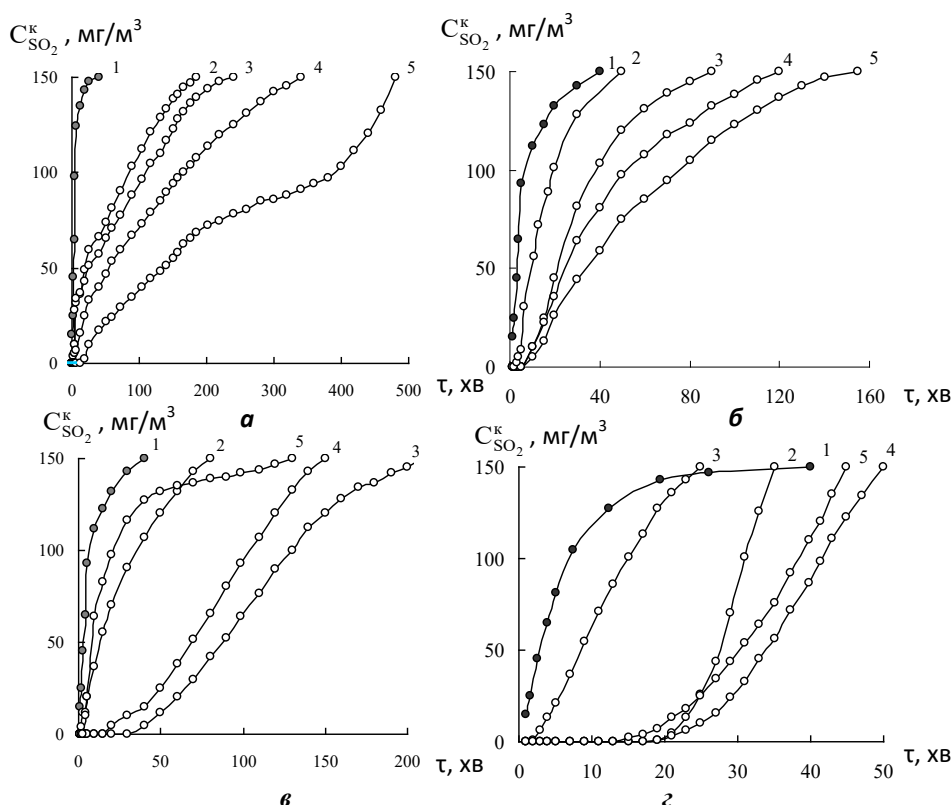


Рис. 2. Зміна в часі при окисненні діоксиду сірки киснем в присутності $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (а), Co^{2+} (б), Mn^{2+} (в), Cd^{2+} (г)) при різній $\text{CMCl}_2 \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,17; 3 – 2,9; 4 – 5,9; 5 – 11,7 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ mg/m}^3$; $U = 4,2 \text{ cm/c}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Звертаємо увагу на те, що у разі композицій $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ час напівперетворення SO_2 в багато разів більший, ніж для П-Кл , тому константа швидкості реакції $k_{1/2}$ значно менша та убиває зі збільшенням вмісту $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$). У разі композицій $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ та $\text{CdCl}_2/\text{П-Кл}$ спостерігаються деякі відмінності. Так ці композиції мають найбільший час захисної дії, ніж попередні, але зі збільшенням C_{MCl_2} ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) $\tau_{\text{ГПК}}$ проходить через максимум, а константа швидкості реакції $k_{1/2}$ – через мінімум; параметр $Q_{\text{експ}}$ проходить через максимум у разі композиції $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$.

Таблиця 1

Вплив вмісту хлоридів 3d-металів на параметри реакції окиснення SO_2 киснем
в присутності композиції $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$

$C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $m_{\text{к}} = 10 \text{ г}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$C_{\text{MCl}_2} \cdot 10^5, \text{ моль/г}$	$\tau_{1/2}, \text{ с}$	$k_{1/2} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	$\tau_{\text{ГПК}}, \text{ хв}$	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^4, \text{ моль } \text{SO}_2$	$Q_{\text{теор}} \cdot 10^4, \text{ моль } \text{SO}_2$	n
0	300	2,30	-	0,09	-	-
M = Cu^{2+}						
1,17	3000	0,23	4	1,24	0,59	2,10
2,90	4500	0,15	4	1,61	1,45	1,11
5,90	7200	0,10	10	2,62	2,95	0,89
11,70	13200	0,05	20	5,47	5,85	0,94
M = Co^{2+}						
1,17	3000	0,23	5	0,26	2,34	0,11
2,90	4500	0,15	10	0,58	5,80	0,10
5,90	7200	0,10	10	0,84	11,80	0,07
11,70	13200	0,05	15	1,16	23,40	0,05
M = Mn^{2+}						
1,17	1200	0,60	3	0,49	2,34	0,21
2,90	6600	0,11	50	2,34	5,80	0,40
5,90	4800	0,14	30	1,76	11,80	0,15
11,70	600	1,15	4	0,42	23,40	0,02
M = Cd^{2+}						
1,17	900	0,77	9	0,31	2,34	0,13
2,90	1680	0,42	17	0,61	5,80	0,11
5,90	2220	0,31	25	0,80	11,80	0,07
11,70	1980	0,35	20	0,72	23,40	0,03

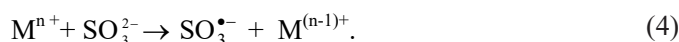
Для всіх композицій при будь-якому вмісті MCl_2 кількість SO_2 , що прореагувала, значно перевищує $Q_{\text{експ}}$, яке отримали для зразка П-Кл. Це однозначно свідчить про те, що хлориди 3d-металів беруть участь в реакції окиснення SO_2 киснем, але механізм їх дії відрізняється, тому $Q_{\text{експ}}$ визначається не тільки концентрацією MCl_2 , але й природою іону металу. Так при $C_{\text{MCl}_2} = 2,9 \times 10^{-5} \text{ моль/г}$ значення $Q_{\text{експ}}$ убувають в такій послідовності $\text{Mn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)}$, а при $C_{\text{MCl}_2} = 11,7 \times 10^{-5} \text{ моль/г}$ послідовність цього ряду змінюється $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Mn(II)}$.

Діоксид сірки – відновник, для якого значення редокс-потенціалу залежать від рН середовища [37]. Для суспензій клиноптилоліту $pH_c = 7,95$, то найбільш імовірною буде наступна електрохімічна реакція [37]:



Молекули SO_2 та O_2 через орбітальну невідповідність безпосередньо не реагують між собою за реакцією (1). Для того, щоб зняти заборону по симетрії використовують іони перехідних металів [38], механізми дії яких досить докладно вивчалися для гомогенних рідиннофазних реакцій та узагальнені в роботах [26-29, 38]. В літературі обговорюються головним чином три типи механізмів: радикально-ланцюговий з переносом одного електрону [9, 10, 15, 18, 26-28], нерадикальний участю двох електронів [19, 20, 23, 24, 33] та комбінований, що включає елементи двох попередніх механізмів [18].

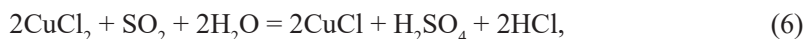
У разі радикального механізму перша стадія зародження ланцюгу в загальному вигляді запишеться так:



Частіше всього таким чином відбувається реакція, коли $M^{n+} = Cu^{2+}$ [9, 11], Fe^{3+} [9, 13, 17, 18]. Далі кисень взаємодіє з сульфітним радикалом

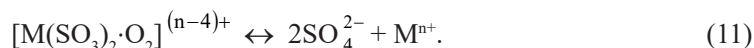
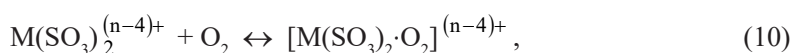
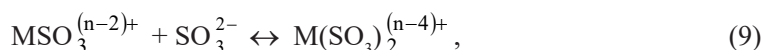
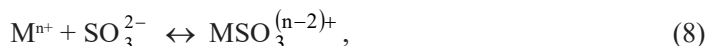


Цикл завершується поверненням M^{n+} у реакцію. Доказом радикально-ланцюгового механізму є гальмування процесу за допомогою інгібіторів, наприклад манітолу, які уловлюють вільні радикали [11]. Реакцію (1) в присутності каталізаторів M^{n+} ($CuCl_2$) можна записати:

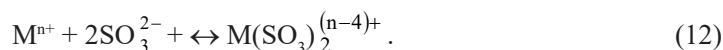


З урахуванням реакції (6) можна визначити теоретичну кількість SO_2 ($Q_{теор}$) та порівняти з експериментальним значенням $Q_{експ}$. В цьому випадку отримаємо значення стехіометричного коефіцієнту $n = Q_{експ}/Q_{теор}$.

У разі $Co(II)$ та $Mn(II)$ взаємодія з SO_2 ускладнюється, оскільки ці іони металів знаходяться у відновленій формі і не можуть брати участь в реакції зародження ланцюгу (5). В цьому випадку найбільш реальним є нерадикальний двох електронний механізм, якій відбувається за внутрішньосферним перебігом реакції [19-24, 33]:



У результаті перетворення проміжного комплексу, в якому молекула кисню взаємодіє з координованими сульфід-іонами, M^{n+} повертається в реакційний цикл. В цьому випадку стехіометричний коефіцієнт n треба визначати з урахуванням сумарної реакції:



З даних табл. 1 видно, що тільки у разі $CuCl_2/П-Кл$ при $C_{Cu(II)} = 1,17 \times 10^{-5}$ моль/г коефіцієнт $n > 1$, але стаціонарний режим реакції (1) не досягається. При інших концентраціях $CuCl_2$ $n \sim 1$, що вказує на відновлення міді(II) за реакцією (6).

Якщо побудувати залежності $Q_{експ}(SO_2) = f(Q(M^{n+}))$ (рис. 3), то лінійні залежності з різним нахилом (γ) виконується у разі $Cu(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$. При цьому у випадку $CuCl_2/П-Кл$ $\gamma = 0,41$, який близький до 0,5 для реакції окиснення SO_2 в розчині хлориду міді(II)[12].

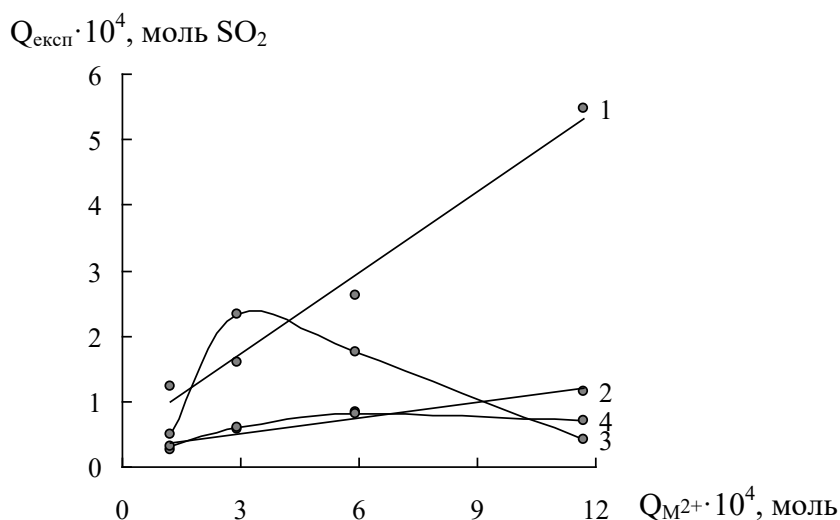


Рис. 3. Залежність $Q_{експ}(SO_2)$ від кількості металу ($Q_{M^{2+}}$, моль) для композицій: 1 – $CuCl_2/П-Кл$; 2 – $CoCl_2/П-Кл$; 3 – $MnCl_2/П-Кл$; 4 – $CdCl_2/П-Кл$

У разі $CoCl_2/П-Кл$ та $CdCl_2/П-Кл$ коефіцієнт $\gamma \approx 0,08$, а для $MnCl_2/П-Кл$ ця залежність має максимум при $Q_{MnCl_2} = 2,9 \cdot 10^5$ моль/г, що вказує на складність перебігу реакції (1) в присутності $MCl_2/П-Кл$ ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$). Так, в гомогенних розчинах спостерігається зміна порядку реакції по $C_{Mn(II)}$ залежно від співвідношення $[Mn^{2+}]/[SO_2]$ [21,22]; при $C_{SO_2}^n = 5,7$ ммоль/м³ (360 мг/м³) швидкість реакції проходить через максимум за умови $C_{MnSO_4} = 0,4 \times 10^{-6}$ моль/л [19]. У разі $Mn(II)$ та $Co(II)$ не виключається механізм через окиснення цих іонів киснем відповідно до $Mn(III)$ та $Co(III)$, які у водних розчинах відбуваються дуже повільно [14, 23]. У випадку закріплення $Mn(II)$ та $Co(II)$ на носіях через активацію молекули кисню поверхнею [39] цей процес стає більш імовірним. Через попере-

дню активацію кисню поверхнею адсорбенту, очевидно, пояснюється активність композиції $\text{CdCl}_2/\text{П-Кл}$ (рис. 2 г), яка майже в 10 разів більше поглинає SO_2 , ніж безпосередньо кліноптилоліт (табл. 1).

З урахуванням отриманих в роботі результатів та аналізу літературних даних можна зробити висновок про подібність властивостей закріплених і розчинених хлоридів 3d-металів в реакції окиснення діоксиду сірки киснем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up // Fuel Process. Technol. – 2010. – Vol. 91, N 10. – P. 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
2. Анууров С.А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 8. – С. 718–732.
3. Mathieu Y., Tzanis L., Souillard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review // Fuel Process. Technol. – 2013. – Vol. 144. – P. 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
4. Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8, N 2. – P.1184–1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
5. Jia Z., Liu Z., Zhao Y. Kinetics of SO_2 Removal from Flue Gas on $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Sorbent-Catalyst // Chem. Eng. Technol. – 2007. – Vol. 30, N 9. – P. 1221–1227. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700139>
6. Cheng W.P., Zhao J.Z., Yang J.G. Mg Al Fe Cu mixed oxides for SO_2 removal capacity: Influence of the copper and aluminum incorporating method // Catal. Commun. – 2012. – Vol. 23. – P.1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.038>
7. Macías-Pérez M.C., Lillo-Ródenas M.A., Bueno-López A., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano A. SO_2 retention on CaO /activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support // Fuel. – 2008. – Vol. 87, N 12. – P. 2544–2550. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.022>
8. Hui-Hsin T., Ming-Yen W. Study of SO_2 adsorption and thermal regeneration over activated carbon-support ed copper oxide catalysts // Carbon. – 2004. – Vol. 42, N 11. – P. 2269–2278. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.004>
9. Brimblecombe P., Spedding D.J. The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide – I: Oxidation in dilute solutions containing iron(III) // Atmos. Environ. – 1974. – Vol. 8, N 9. – P. 937–945. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90083-3)
10. Dasgupta P.K., Mitchell P.A., West P.W. Study of transition metal ion-s(IV) systems // Atmos. Environ. – 1979. – Vol. 13, N 12. – P. 775–782. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90336-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90336-6)
11. Barron C.H., O'Hern H.A. Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method // Chem. Eng. Sci. – 1966. – Vol. 21, N 5. – P. 397–404. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85050-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85050-9)
12. Cheng R.T., Corn M., Frohlinger J.O. Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO_2 in air at PPM concentrations // Atmos. Environ. – 1971. – Vol. 5, N 12. – P. 987–1008. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(71\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(71)90001-1)
13. Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions // Atmos. Environ. – 1991. – Vol. 25A, N 8. – P. 1591–1597. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90017-2)
14. Anast J. M., Margerum D. W. Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglycine reactions with sulfite // Inorg. Chem. – 1981. – Vol. 20, N 7. – P. 2319–2326. <https://doi.org/10.1002/inorg.198140301>
15. Sato T., Gotto T., Okabe T. and Lawson F. The oxidation of iron(II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1984. – Vol. 57, N 8. – P. 2082–2086. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2082>
16. McElroy W. J., Waygood S. J. Kinetics of the reactions of the SO_4^- radical with SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O and Fe^{2+} // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1990. – Vol. 86, N 14. – P. 2557–2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>
17. Bal Reddy K., Eldik R. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution // Atmos. Environ. – 1992. – Vol. 26A, N 4. – P. 661– 665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-m](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-m)
18. Brandt C., Fabian I., Eldik R. Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism // Inorg. Chem. – 1994. – Vol. 33, N 4. – P. 687–701. <https://doi.org/10.1021/ic00082a012>

19. Matteson M. J., Stober W., Luther H. Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide by aerosols by manganese sulfate // *I & E.C. Fund.* – 1969. – Vol. 8, N 4. – P. 677-687. <https://doi.org/10.1021/i160032a013>
20. Cains P.W., Carabine M.D. Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1977. – Vol. 74. – P. 2689-2702. <https://doi.org/10.1039/f19787402689>
21. Crump J.G., Flagan R.C., Seinfeld J. H. An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols // *Atmos. Environ.* – 1983. – Vol. 17, N 7. – P. 1277-1289. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90402-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90402-x)
22. Ibusuki T., Barness H.M. Manganese(II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations // *Atmos. Environ.* – 1984. – Vol. 18, N 1. – P. 145-151. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90237-3)
23. Siskos P. A., Peterson N. C., Huie R. E. Kinetics of the manganese(III)-sulfur(IV) reaction in aqueous perchloric acid solutions // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23, N 8. – P. 1134-1137. <https://doi.org/10.1021/ic00176a024>
24. Berglund J., Elding L.I. Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase // *Atmos. Environ.* – 1995. – Vol. 29, N 12. – P. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
25. Coichev N., Eldik R. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of cobalt(II) in aqueous azide medium // *Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 30, N 10. – P. 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/ic00010a028>
26. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Каталитический механизм «некаталитического автоокисления сульфита» // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42, № 4. – С. 531-542.
27. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Катализ окисления $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$ ионами марганца // *Кинетика и катализ.* – 2002. – Т. 43, № 2. – С. 273-284.
28. Ермаков А.Н., Ларин И.К., Узаров А.А., Пурмаль А.П. О катализе ионами железа окисления SO_2 в атмосфере // *Кинетика и катализ.* – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 524-537.
29. Голодов В.А., Кашиникова Л.В. Окисление диоксида серы в водных растворах // *Успехи химии.* – 1981. – Т. 57, № 11. – С. 1796-1814.
30. Ivanova E., Kuomanova B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 167, N 1-3. – P. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
31. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // *Acta Physica Polonica A.* – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
32. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions // *Solid State Phenomena.* – 2015. – Vol. 230, P. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
33. Hong A.P., Bahnmann D.W., Hoffmann M.R. Cobalt(II) Tetrasulphophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2. Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1987. – Vol. 91, N 24. – P. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
34. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2008. – Т. 13, № 11. – С. 5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2008.11.68809>
35. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2016. – Vol. 90, N 6. – P. 1128-1135.
36. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Кіосе Т.А., Захария А.Н., Кутайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2010. – Т. 15, № 2-3. – С. 85-91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826>
37. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – Москва: изд-во ИЛ, 1954. – 402 с.
38. Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
39. Lan S., Wang X., Xiang Q., Yin H., Tan W., Qiu G. Liu F., Zhang J., Feng X. Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2017. – Vol. 211, N 15. – P. 79-96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.044>

Стаття надійшла до редакції 15.04.2018

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Кіосе¹, Л. А. Раскола¹, Х. О. Голубчик², Г. Б. Шульга¹,
А. П. Назар¹, А. А. Стоян¹

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

²Одесский национальный медицинский университет, пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ ХЛОРИДЫ 3D-МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Изучена кинетика окисления диоксида серы в присутствии закрепленных на природном клиноптилолите на 3d-металлов. Показано, что образцы проявляют разное время защитного действия от SO₂, продолжительность которого зависит от природы и содержания MCl₂ (M = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺). Установлено, что наилучшие защитные, сорбционные и кинетические параметры реакции окисления диоксида серы наблюдаются в случае композиции CuCl₂/П Кл.

Ключевые слова: природный клиноптилолит, закрепленные хлориды 3d-металлов, диоксид серы, окисление, кислород воздуха

T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose¹, L. A. Raskola¹, K. O. Golubchik², A. B. Shulga¹,
A. P. Nazar¹, A. A. Stoyan¹

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa Ukraine. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Odessa National Medical University, 2, Valikhovsky Lane, 65082, Odessa, Ukraine

NATURAL CLINOPTILOLITE ANCHORED CHLORIDES OF 3D METALS IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE SULFUR DIOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN

Such adsorbents as natural aluminosilicates and activated coal and such chemisorbents as transition metal oxides are commonly used for cleaning gas emissions from sulfur dioxide. The main disadvantage of the latter except for manganese oxides is that high temperatures (up to 800 °C) are needed for the reaction proceeding. However sulfur dioxide can be oxidized to H₂SO₄ in conformity with complicated mechanisms in aqueous solutions of coordination compounds of copper(II,III), iron(II,III), manganese(II) and cobalt(II) at ambient temperature. Three types of mechanisms of interaction between sulfur dioxide and air oxygen can be considered as most probable: the chain-radical mechanism with single-electron transfer, the non-radical mechanism with two-electron transfer, and the combined mechanism having some elements of two above-mentioned mechanisms. We studied the reaction of sulfur dioxide oxidation by air oxygen over natural clinoptilolite anchored chlorides of 3d metals (MCl₂/N-CLI where M = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, and Cd²⁺). It has been found that the amounts of sulfur dioxide reacted (Q_{exp}) at all C_{MCl₂} are far more, than Q_{exp} in the case of pure N-CLI. That is 3d metal chlorides can affect the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen. However the mechanisms of their action depend on the nature of the metal ion and its concentration. This phenomenon can be seen from the values of Q_{exp}, t_{MPC} (a time of protective action, i.e. a period of time from experiment beginning up to the moment when C_б^г achieves its maximum permissible concentration (MPC), 10 mg/m³), and τ_{1/2} (a half-conversion time, i.e.

a period of time from experiment beginning up to the moment when $C_{\text{SO}_2}^f$ became equal to 0.5 $C_{\text{SO}_2}^m$). For instance, at $C_{\text{MCl}_2} = 2.9 \times 10^{-5}$ mol/g, Q_{exp} , τ_{MPC} and $\tau_{1/2}$ decrease in the order Mn(II) > Cu(II) > Cd(II) > Co(II), whereas at $C_{\text{MCl}_2} = 11.7 \cdot 10^{-5}$ mol/g, the order changes as follows: Cu(II) > Co(II) > Cd(II) > Mn(II). Thus, comparing the results of our experiments and the data for resolved 3d metal chlorides reported in literature, a certain similarity can be traced.

Keywords: natural clinoptilolite, anchored 3d metal chlorides, sulfur dioxide, oxidation, air oxygen

REFERENCES

1. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. *Recent developments in novel sorbets for flue gas clean up*. Fuel Process. Technol., 2010, vol. 91, no 10, pp. 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
2. Anurov S.A. Fiziko-himicheskie aspekty adsorbtsii dioksida seryi uglerodnyimi adsorbentami. Uspehi himii, 1996, vol. 65, no 8, pp. 718–732. (in Russian)
3. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of SO_x by oxide materials: A review*. Fuel Process. Technol., 2013, vol. 144, pp. 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
4. Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. *Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases*. ACS Appl. mater. Interfaces, 2016, vol. 8, no 2, pp.1184–1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
5. Jia Z., Liu Z., Zhao Y. *Kinetics of SO₂ Removal from Flue Gas on CuO/Al₂O₃ Sorbent-Catalyst*. Chem. Eng. Technol., 2007, vol. 30, no 9, pp. 1221–1227. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700139>
6. Cheng W.P., Zhao J.Z., Yang J.G. *Mg Al Fe Cu mixed oxides for SO₂ removal capacity: Influence of the copper and aluminum incorporating method*. Catal. Commun., 2012, vol. 23, pp.1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.038>
7. Macías-Pérez M.C., Lillo-Ródenas M.A., Bueno-López A., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano. A. *SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support*. Fuel, 2008, vol. 87, no 12, pp. 2544–2550. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.022>
8. Hui-Hsin T., Ming-Yen W. *Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts*. Carbon, 2004, vol. 42, no 11, pp. 2269–2278. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.004>
9. Brimblecombe P., Spedding D.J. *The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide – I: Oxidation in dilute solutions containing iron(III)*. Atmos. Environ., 1974, vol. 8, no 9, pp. 937–945. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90083-3)
10. Dasgupta P.K., Mitchell P.A., West P.W. *Study of transition metal ion-s(IV) systems*. Atmos. Environ., 1979, vol. 13, no 12, pp. 775–782. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90336-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90336-6)
11. Barron C.H., O'Hern H.A. *Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method*. Chem. Eng. Sci., 1966, vol. 21, no 5, pp. 397–404. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85050-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85050-9)
12. Cheng R.T., Corn M., Frohlinger J.O. *Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO₂ in air at PPM concentrations*. Atmos. Environ., 1971, vol. 5, no 12, pp. 987–1008. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(71\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(71)90001-1)
13. Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. *Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions*. Atmos. Environ., 1991, vol. 25A, no 8, pp. 1591–1597. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90017-2)
14. Anast J. M., Margerum D. W. *Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglycine reactions with sulfite*. Inorg. Chem., 1981, vol. 20, no 7, pp. 2319–2326 <https://doi.org/10.1002/chin.198140301>
15. Sato T., Gotto T., Okabe T. and Lawson F. *The oxidation of iron(II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures*. Bull. chem. Soc. Jpn., 1984, vol. 57, no 8, pp. 2082–2086. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2082>
16. McElroy W. J., Waygood S. J. *Kinetics of the reactions of the SO₄ radical with SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, H₂O and Fe²⁺*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, vol. 86, no 14, pp. 2557–2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>
17. Bal Reddy K., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution*. Atmos. Environ., 1992, vol. 26A, no 4, pp. 661– 665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-m](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-m)
18. Brandt C., FAbifin I., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism*. Inorg. Chem., 1994., vol. 33, no 4, pp. 687–701. <https://doi.org/10.1021/ic00082a012>

19. Matteson M. J., Stober W., Luther H. *Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide by aerosols by manganese sulfate. I & E.C. Fund.*, 1969, vol. 8, no 4, pp. 677-687. <https://doi.org/10.1021/i160032a013>
20. Cains P.W., Carabine M.D. *Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, vol. 74, pp. 2689-2702. <https://doi.org/10.1039/f19787402689>
21. Crump J.G., Flagan R.C., Seinfeld J. H. *An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols*. Atmos. Environ., 1983, vol. 17, no 7, pp. 1277-1289. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90402-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90402-x)
22. Ibusuki T., Barness H.M. *Manganese(II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations*. Atmos. Environ., 1984, vol. 18, no 1, pp. 145-151. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90237-3)
23. Siskos P. A., Peterson N. C., Huie R. E. *Kinetics of the manganese(III)-sulfur(IV) reaction in aqueous perchloric acid solutions*. Inorg. Chem., 1984, vol. 23, no 8, pp. 1134-1137. <https://doi.org/10.1021/ic00176a024>
24. Berglund J., Elding L.I. *Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase*. Atmos. Environ., 1995, vol. 29, no 12, pp. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
25. Coichev N., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of cobalt(II) in aqueous azide medium*. Inorg. Chem., 1991, vol. 30, no 10, pp. 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/ic00010a028>
26. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Kataliticheskiy mehanizm «nekataliticheskogo avtookisleniya sulfita*. Kinetika i kataliz, 2001, vol. 42, no 4, pp. 531-542. (in Russian)
27. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Kataliz okisleniya HSO₃⁻/HSO₃²⁻ ionami margantsa*. Kinetika i kataliz, 2002, vol. 43, no 2, pp. 273-284. (in Russian)
28. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. *O katalize ionami zheleza okisleniya SO₂ v atmosphere*. Kinetika i kataliz, 2003, vol. 44, no 4, pp. 524-537. (in Russian)
29. Golodov V.A., Kashnikova L.V. *Okislenie dioksida seryi v vodnykh rastvorah*. Uspеhi himii, 1981, vol. 57, no 11, pp. 1796-1814. (in Russian)
30. Ivanova E., Kuomanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no 1-3, pp. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124> (in Russian)
31. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Physica Polonica A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
32. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. *Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions*. Solid State Phenomena, 2015, vol. 230, pp. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
33. Hong A.P., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R. *Cobalt(II) Tetrasulfophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2.Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1987, vol. 91, no 24, pp. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
34. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ya., Barbul O.L. *ObGruntuvannya sposobu oderzhannya katalizatora na osnovi Pd(II), Cu(II) I bazaltovogo tufu dlya nizkotemperaturnogo okisnennya monoooksidu vugletsyu kisnem*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2008, vol. 13, no 11, pp. 5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2008.11.68809> (in Russian)
35. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation*. Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128-1135.
36. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zahariya A.N., Kitayskaya V.V. *Adsorbtsiya ionov 3d-metallov prirodnym i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2-3, pp. 85-91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826> (in Russian)
37. Latimer V.M. *Okislitelnye sostoyaniya elementov i ih potentsialy v vodnykh rastvorah*. Moskva: izd-vo IL, 1954, 402 p. (in Russian)
38. Dorfman Ya.A. *Zhidkofaznyy kataliz*. – Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1981, 364 p. (in Russian)
39. Lan S., Wang X., Xiang Q., Yin H., Tan W., Qiu G. Liu F., Zhang J., Feng X. *Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2017, vol. 211, no 15, pp. 79-96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.044>

УДК 541.49+546.814

Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина

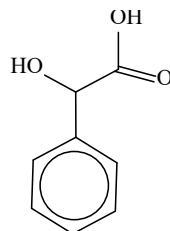
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV), ОЛОВА(IV) С RS-МИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

Впервые получены координационные соединения германия(IV) и олова(IV) с RS-миндальной кислотой в различных растворителях. По результатам элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии установлено, что в комплексах реализуется различное мольное соотношение металл : лиганд, им соответствуют формулы $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Mand})_2]$ (**2**), $[\text{Sn}(\text{Mand})(\text{HMand})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Предложены схемы строения комплексов.

Ключевые слова: германий, олово, RS-миндальная кислота, координационные соединения.

Миндальная (α -гидрокси- α -фенилуксусная, гидроксифенилуксусная, фенилгликолевая, фенилэтиловая) кислота известна в трех изомерных формах, двух оптически активных, вращающих плоскость поляризации вправо (R), влево (S) и третьей, оптически недеятельной (RS):



Наиболее хорошо изученными являются координационные соединения указанной кислоты с 3d-металлами. Так, гидротермальным синтезом получены манделаты – координационные полимеры $\{[\text{M}(\text{HMand})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$ и Cu(II)) [1].

Изучены разнолигандные манделаты цинка с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином (L) [2]. Структуры образованы комплексными катионами $[\text{Zn}(\text{HMand})(\text{L})_2]^+$ и анионами монодепротонированной миндальной кислоты HMand^- во внешней координационной сфере, а также молекулами кристаллизационной воды. В комплексном катионе миндальная кислота является бидентатным лигандом, при этом гидроксильная группа не депротонируется.

Получены также комплексы молибдена(VI) и вольфрама(VI) с энантиомерами R, S- и RS-миндальной кислотой $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{R-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{S-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{RS-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2(\text{R-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2(\text{S-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2(\text{RS-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3]. Показано, что с R- и S-миндальной кислотой образуются энантиомерные пары хиральных ком-

плексов. В то же время рацемат RS-миндальная кислота дает только мезомерное соединение.

Комплексообразование p-элементов германия(IV) и олова(IV) с миндальной кислотой ранее не изучалось. Цель данной работы – получение координационных соединений германия(IV) и олова(IV) с RS-миндальной кислотой в различных растворителях, определение их состава, строения и свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений использовали реактивы: RS-миндальная кислота (H_2Mand), GeO_2 , $GeCl_4$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ марки «ч»; растворители – 85% уксусная кислота, вода.

Комплекс $[Ge(Mand)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**) получали по следующей методике: навески 0.418 г (0.004 моль) GeO_2 и 1.216 г (0.008 моль) миндальной кислоты вносили в 150 мл горячей воды. Смесь нагревали (80-90°C) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов, а затем полученный прозрачный раствор ($pH \approx 2$) упаривали на водяной бане до объема 20 мл и охлаждали. Через 2 суток образовывался осадок белого цвета. Его отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили до постоянной массы при 18°C. Выход продукта 70% от теоретического.

Для получения комплекса $(H_3O)[Ge(OH)(Mand)_2]$ (**2**) в 10 мл 85%-ной уксусной кислоты растворяли навеску миндальной кислоты (0.008 моль). К полученному раствору приливали $GeCl_4$ «ч» в мольном соотношении $GeCl_4 : H_2Mand = 1:2$, нагревали при температуре 50°C 2 минуты и выдерживали в течение 2 суток до образования осадка. Его отделяли на фильтре Шотта, промывали холодной уксусной кислотой и сушили до постоянной массы при 18°C. Выход продукта 60% от теоретического.

Синтез комплекса $[Sn(Mand)(HMand)_2] \cdot 5H_2O$ (**3**) навески 0.702 г (0.002 моль) $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и 0,912 г (0.006 моль) миндальной кислоты отдельно растворяли в воде (5 мл на реагент), потом сливали растворы. Смесь нагревали (80-90°C, 2 мин), доводили pH с помощью NH_4OH до 2 и охлаждали. Через 2-3 суток выпадал осадок, который отделяли на фильтре, промывали водой и высушивали. Выход продукта 67% от теоретического.

Содержание углерода, и водорода определяли с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, германия и олова – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin–Elmer.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 60(70) мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000°C.

ИК спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате элементного анализа установлено, что в комплексах **1** и **2**, выделенных из различных растворителей, реализуется одинаковое мольное соотношение германий : лиганд = 1:2, а в комплексе **3** – олово : лиганд = 1:3 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа синтезированных комплексов 1-3

№	Брутто-формула комплекса	Найдено Ge(Sn),%	Вычислено Ge(Sn),%
1	$C_{16}H_{20}O_{10}Ge$	16.02	16.33
2	$C_{16}H_{16}O_8Ge$	18.00	17.77
3	$C_{24}H_{30}O_{14}Sn$	18.20	18.00

Термогравиметрическое исследование **1-3** показало, что комплексы являются кристаллогидратами. Термораспад **1** носит ступенчатый характер. В температурном интервале 80-160°C наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 140°C, сопровождающийся убылью массы, соответствующей двум молекулам кристаллизационной воды (8.1%). Далее, при более высокой температуре 160-220°C происходит удаление еще двух молекул воды (в соответствии с расчетами по кривой ТГ – 8.2%). Высокая температура данного процесса позволяет заключить, что они входят во внутреннюю сферу комплекса. На термогравиграмме **2** в интервале температур 140-240°C отмечен первый эндозффект с убылью массы 8.8%, что соответствует двум молекулам воды, связанной более прочно, чем кристаллизационная.

В отличие от вышерассмотренных комплексов германия в комплексе олова с миндальной кислотой **3** (рис. 1) в интервале температур 80-170°C наблюдается эндотермический эффект (100°C), сопровождающийся удалением пяти молекул воды (убылью массы 13.6%), которая, судя по температуре удаления, является кристаллизационной.

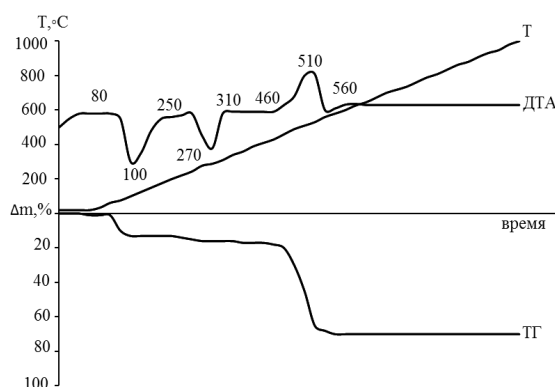


Рис. 1. Термогравиграмма комплекса 3

Затем на термогравиграммах трех комплексов наблюдается высокотемпературный эндоэффект, который сопровождается удалением двух (комплексы **1** и **2**) либо трех (**3**) молекул диоксида углерода. Это хорошо согласуется с известными данными [4] о том, что при этой температуре происходит разрыв связей лиганда с комплексообразователем и декарбоксилирование. За указанными эндоэффектами следуют несколько экзоэффектов с убылью массы, при которых происходит окислительная термодеструкция веществ. На основании расчета убыли массы по термогравиметрической кривой при $1000^{\circ}C$ установлено, что конечный продукт термолитиза **1** и **2** – диоксид германия, **3** – диоксид олова.

При анализе ИК-спектров отмечено, что в спектре миндальной кислоты присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний $C=O$ связи $COOH$ -группы при 1716 см^{-1} , колебаний ароматического кольца – 1587 см^{-1} , валентных колебаний $C-O$ связи – 1453 см^{-1} , а также слабая полоса деформационных колебаний $C-OH$ связи при 1497 см^{-1} [5, 6]

О связывании карбоксилатной группы кислоты с германием и оловом в комплексах **1-3** свидетельствует исчезновение полосы $\nu(C=O) = 1716\text{ см}^{-1}$ и появление полосы $\nu_{as}(COO^-) = 1690\text{ см}^{-1}$ для **1**, $\nu_{as}(COO^-) = 1688\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(COO^-) = 1323\text{ см}^{-1}$ для **2** и $\nu_{as}(COO^-) = 1654\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(COO^-) = 1322\text{ см}^{-1}$ для **3**, а гидроксильной – $\nu(C-O)$ алкоголятного типа при 1064 см^{-1} . При этом в ИК-спектрах комплексов **1** и **2** отсутствуют деформационные колебания $C-OH$, в спектре **3** – сохраняются при 1494 см^{-1} [7]. Это подтверждается и наличием в ИК-спектрах **1** и **2** полос валентных колебаний связи $Ge-O = 744\text{ см}^{-1}$ для **1** и 737 см^{-1} для **2**, а в спектре **3** – $\nu(Sn-O) = 567\text{ см}^{-1}$.

В тоже время в спектре комплекса **2** обнаружена четкая полоса при 834 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям группы $Ge-O-H$, следовательно, германий в состав этого комплекса входит в гидролизованной форме. Ранее из неводных растворителей (в том числе и уксусной кислоты) уже был выделен ряд гидроксикарбоксилатных комплексов пятикоординированного германия(IV) с гидролизованной формой $GeOH^{3+}$. В формирующихся комплексах заряд комплексного аниона компенсируется катионами H_3O^+ или $H_5O_2^+$: $(H_5O_2)[Ge(H_2Cit)(H_{2.5}Cit)(OH)]_2 \cdot 2CH_3COOH \cdot 2H_2O$, $(H_5O_2)[(H_2O)_2Ge(m-Tart)_2Ge(OH)] \cdot 4H_2O$, $(H_3O)[LnGe_2(Tart)_3(H_2O)_6] \cdot 3H_2O$ ($Ln^{3+} = Gd, Tm, Yb$) [8-11]. Поэтому убыль массы при термораспаде **2** в интервале $140-240^{\circ}C$, равную двум молекулам воды, можно объяснить удалением OH -группы и иона H_3O^+ .

На наличие в молекулах соединений **1** и **3** кристаллизационной воды указывает и интенсивная широкая полоса в их ИК-спектрах при 3428 и 3382 см^{-1} , ответственная за валентные колебания молекул H_2O и групп OH . В спектре комплекса **2** эта полоса малоинтенсивна.

О присутствии в комплексе **1** координированной воды свидетельствует имеющаяся в его ИК-спектре полоса деформационных колебаний $\delta(H_2O) = 1653\text{ см}^{-1}$. Данной полосы нет в спектре **2**, выделенного из уксусной кислоты и **3**.

Таким образом, на основании совокупности результатов элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, с учетом характерных для $Ge(IV)$ координационных чисел 6 и 5, а для $Sn(IV)$ 6, наличия в комплексе **1** координированных молекул воды, а в **2** – гидроксогруппы, а также сравнения полученных данных с

такowymi для ранее изученных комплексов германия и олова [7] для синтезированных комплексов предложены схемы строения без учета кристаллизационной воды (рис. 2).

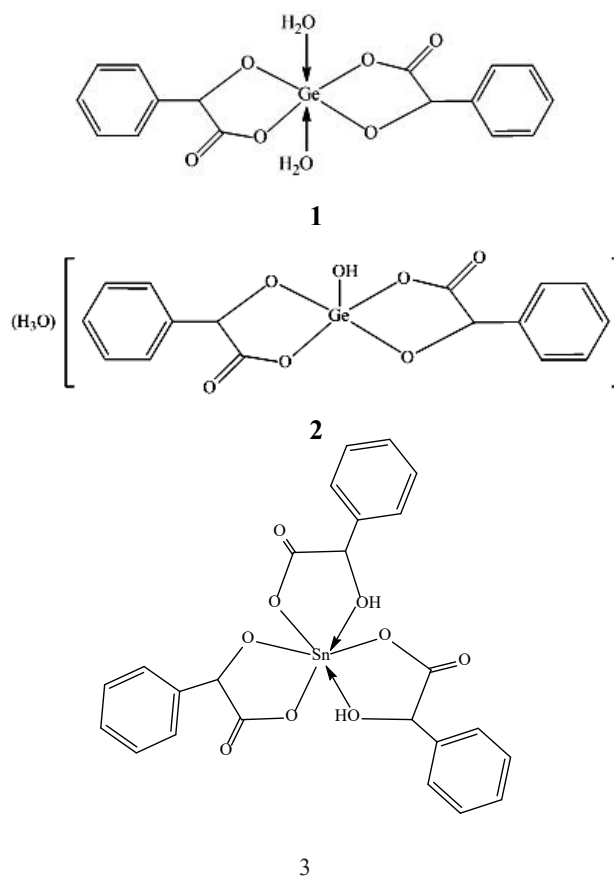
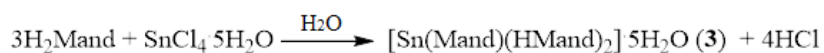
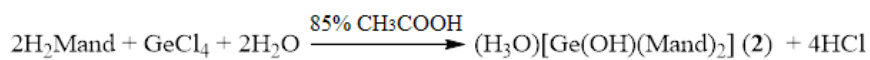


Рис. 2. Схемы строения комплексов 1-3

Исходя из приведенных схем, реакции образования **1-3** можно представить следующими уравнениями:



Проведено сравнение состава, строения синтезированных комплексов германия(IV) и олова(IV) с миндальной кислотой и полученных ранее с d-металлами. Установлено, что во всех комплексах миндальная кислота проявляет

себя как бидентатный хелатирующий лиганд, в манделатах Zn(II) и Sn(IV) гидроксильная группа не депротонируется и связывается с металлами координационной связью. Особый интерес представляет строение комплекса **2**, его молекула содержит одновременно ионы H_3O^+ и OH^- – явление крайне редкое, но известное для гидроксикарбоксилатов германия(IV) [8-11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beghidja A., Rogez G., Rabu P. et al. An approach to chiral magnets using α -hydroxycarboxylates // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 163. – P. 2715-2728. <http://doi.org/10.1039/b603014a>
2. Carballoa R., Covelo B., Vázquez-Lo'peza E.-M. Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with α -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – Vol. 631. – P. 785-792. <http://doi.org/10.1002/zaac.200400444>
3. Zhao-Hui Zhou, Hong Zhao, Khi-Rui Tsai. Enantiomeric and mesomeric mandelate complexes of molybdenum – on their stereospecific formations and absolute configurations // J. of Inorg. Biochemistry. – 2004. – Vol. 98. – P. 1787–1794. <http://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.08.003>
4. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
5. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
7. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
8. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Martsinko E.E. et al. Bis(citrate)hydroxogermanic(IV) Acid Dimer $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{Cit})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: Synthesis, Properties, and Crystal and Molecular Structure // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, N 12. – P. 1886–1893. <http://doi.org/10.1134/S00360236112045X>
9. Chebanenko E.A., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Martsinko E.E. et al. Synthesis and Characteristics of the Dioxonium Salt Based on Tartratogermanate Acid. Crystal and Molecular Structure of $(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{m-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 57, N 7. – P. 932–938. <http://doi.org/10.1134/S0036023612070108>
10. Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э. та ін. Образование и реакционная способность бисцитратогерманатных кислот // Вісник ОНУ. – Хімія. – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 13-22. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31924)
11. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S. Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 59, N 4. – P. 298-302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>

Стаття надійшла до редакції 24.03.2018

О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, И. Й. Сейфуллина

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

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV), СТАНУМУ(IV) З RS-МИГДАЛЬНОЮ КИСЛОТОЮ

Вперше було отримано координаційні сполуки германію(IV) і стануму(IV) з RS-міндальною кислотою $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Mand})_2]$ (**2**), $[\text{Sn}(\text{Mand})(\text{HMand})_2] 5\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Термогравіметричне дослідження **1-3** показало, що комплекси є кристалогідратами. Терморозклад **1** і **2** носить ступінчастий характер. В температурному інтервалі 80-160°C спостерігається ендотермічний ефект з максимумом при 140°C і убутком маси, який відповідає двом молекулам кристалізаційної води, а при 160-220°C відбувається видалення ще двох молекул води, які входять до внутрішньої сфери комплексу. На термогравіграмі **2** в інтервалі температур 140-240°C спостерігається перший ендоефект з убутком маси, що відповідає видаленню двох молекул води, яка зв'язана більш міцно, ніж кристалізаційна. На відміну від **1** і **2**, при нагріванні комплексу стануму **3** при 80-170°C спостерігається ендотермічний ефект, який супроводжується видаленням п'яти молекул кристалізаційної води.

Про зв'язування карбоксильної групи кислоти з германієм і станумом комплексів **1-3** свідчить зникнення смуги коливань $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$ і поява смуг $\nu(\text{COO}^-) = 1690 \text{ cm}^{-1}$ для **1**, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1688 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1323 \text{ cm}^{-1}$ для **2** і $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1654 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1322 \text{ cm}^{-1}$ для **3**, а також $\nu(\text{C}-\text{O})$ гідроксильної групи алкоголятного типу при 1064 cm^{-1} . В ІЧ-спектрах комплексів **1** і **2** відсутні деформаційні коливання C-OH, в спектрі **3** – вони зберігаються при 1494 cm^{-1} . Це підтверджується і наявністю в ІЧ-спектрах **1** і **2** смуг валентних коливань зв'язку Ge-O = 744 cm^{-1} для **1** і 737 cm^{-1} для **2**, а в спектрі **3** – $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 567 \text{ cm}^{-1}$. В той же час в спектрі комплексу **2** виявлена чітка смуга при 834 cm^{-1} , яка відноситься до деформаційних коливань групи Ge-O-H, отже, германій до складу цього комплексу входить в гідролізованій формі. Запропоновано схеми будови комплексів.

Ключові слова: германій, станум, RS-міндальна кислота, координаційні сполуки.

E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina

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

SYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF GERMANIUM(IV), TIN(IV) COMPLEXES WITH RS-MANDELIC ACID

Germanium(IV) and tin(IV) coordination compounds $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Mand})_2]$ (**2**), $[\text{Sn}(\text{Mand})(\text{HMand})_2] 5\text{H}_2\text{O}$ (**3**) were synthesized for the first time with the RS-mandelic acid.

Thermogravimetric analysis of **1-3** shows, that compounds are crystalohydrates. Thermal destruction of **1** and **2** is gradational. In the thermal interval 80-160°C an endothermic effect with the maximum at 140°C and weight loss, which corresponds to two molecules of crystalline water, is observed. At 160-220°C two more water molecules are deleted from the inner sphere of the complex. On the thermogram of **2** in the thermal interval 140-240°C the

first endoeffect with the weight loss of two water molecules, that are bonded more fixedly, then crystalline ones, is observed. In contrast with **1** and **2**, during the heating of **3** in the thermal interval of 80–170°C, an endothermic effect, which is followed by elimination of 5 crystalline water molecules, is observed.

Disappearing of $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$ absorption band and presence of $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1690 \text{ cm}^{-1}$ in **1** (pic. 2.4 б), $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1688 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1323 \text{ cm}^{-1}$ in **2** and $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1654 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1322 \text{ cm}^{-1}$ in **3** shows the presence of bonding between carboxyl group and germanium (tin) in **1–3**. The bonding between hydroxyl group and metals is confirmed by presence of $\nu(\text{C}-\text{O})$ absorption band at 1064 cm^{-1} . Herewith in the spectra of complexes **1** and **2** deformation vibrations C-OH are absent, and in spectrum of **3** they are presented at 1494 cm^{-1} . The bonding is also confirmed by presence of valence vibrations bands of the Ge-O bond equal 744 cm^{-1} in **1** and 737 cm^{-1} in **2**, and in the spectrum of **3** by presence of $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 567 \text{ cm}^{-1}$. In the spectrum of **2** the clear absorption band at 834 cm^{-1} , which corresponds to the deformation vibrations of Ge-O-H-group, is found. Consequently, germanium is presented in the compound in the hydrolyzed form. The schemes of structures are presented.

Keywords: germanium, tin, RS-mandelic acid, coordination compounds.

REFERENCES

1. Beghidja A., Rogez G., Rabu P. et al. *An approach to chiral magnets using α -hydroxycarboxylates*. J. Mater. Chem., 2006, vol. 163, pp. 2715–2728. <http://doi.org/10.1039/b603014a>
2. Carballoa R., Covelo B., Va'zquez-Lo'peza E.-M. *Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with α -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, vol. 631, pp. 785–792. <http://doi.org/10.1002/zaac.200400444>
3. Zhao-Hui Zhou, Hong Zhao, Khi-Rui Tsai. *Enantiomeric and mesomeric mandelate complexes of molybdenum – on their stereospecific formations and absolute configurations*. J. Inorg. Biochemistry., 2004, vol. 98, pp. 1787–1794. <http://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.08.003>
4. Kukushkin Yu.N. *Himiya koordinatsionnykh soedineniy*. Moscow, Vysshaya shkola, 1985, 455 p. (in Russian)
5. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85 p. (in Russian)
6. Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul*. – Moscow, IL, 1963, 590 p. (in Russian)
7. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyye soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
8. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Martsinko E.E. et al. *Bis(citrato)hydroxogermanic(IV) Acid Dimer $[\text{H}_3\text{O}_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_{23}\text{Cit})(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Synthesis, Properties, and Crystal and Molecular Structure*. Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no. 12, pp. 1886–1893. <http://doi.org/10.1134/S003602361112045X>
9. Chebanenko E.A., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Martsinko E.E. et al. *Synthesis and Characteristics of the Dioxonium Salt Based on Tartratogermanate Acid. Crystal and Molecular Structure of $(\text{H}_3\text{O}_2)[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{m-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no. 7, pp. 932–938. <http://doi.org/10.1134/S0036023612070108>
10. Seyfullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E. et al. *Obrazovanie i reaktsionnaya sposobnost bistsitratogermanatnykh kislot*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 3, pp. 13–22. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31924)
11. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S. *Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes*. Rus. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 4, pp. 298–302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>

УДК 547.898:547.518

С. С. Басок, А. Ф. Луцюк, Т. І. КириченкоФізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, Одеська область, 65000, Україна.
E-mail: lutsyuk@ukr.net**СИНТЕЗ ПОХІДНИХ АЗАКРАУН-ЕТЕРІВ З ФРАГМЕНТАМИ АДАМАНТАНУ**

Розроблено ефективні методи синтезу потенційних антивірусних препаратів – адамантановмісних похідних азакраун-етерів амідного типу та їх відновлення до відповідних адамантаналкілазакраун-етерів. Встановлено, що найбільш ефективним методом синтезу макроциклічних похідних, в яких замісник приєднується до азакраун-етеру за допомогою амідного фрагменту, є хлорангідридний метод. Відновлення макроциклічних амідів з фрагментами адамантану за допомогою диборану в тетрагідрофурани призводить до макроциклічних амінів з виходами 92–97 %. Комбінування розроблених методів ацилювання і відновлення дозволяє підвищити сумарні виходи адамантаналкіловмісних азакраун-етерів до 87–92 %. Синтезовані сполуки передані для лабораторних досліджень їх антивірусної активності.

Ключові слова: антивірусна активність, азакраун-етери, адамантан, відновлення.

Віруси займають одне з чільних місць у патології людини і спричиняють до 80 % інфекційних хвороб, які можуть розвиватись як гострі захворювання з епідемічним поширенням, так і у формі хронічних інфекцій. Різноманітний спектр дії вірусів на організм людини, широке розповсюдження вірусних інфекцій, важкий перебіг та тяжкі ускладнення обумовлюють актуальність розробки засобів боротьби з ними.

Одними із найбільш ефективних і доступних для лікування грипу є препарати на основі адамантану. Їхня біологічна активність обумовлена пригніченням функції білка М2 вірусу грипу А, який регулює транспорт протонів через оболонку вірусу [1]. У результаті широкого застосування препаратів адамантану для лікування грипу в геномі вірусу грипу відбулись мутації, які призвели до резистентності більшості його штамів до традиційних препаратів цього класу – римантадину та адамантадину [2]. Одним із способів відновлення активності препаратів адамантанового ряду є введення в молекулу адамантану додаткових функціональних груп, які здатні зв'язуватись з білками каналу М2 вірусу [3].

Краун-етери представляють інтерес як одні із найбільш перспективних молекулярних платформ для створення нових ефективних противірусних агентів. Вони відзначаються високою ліпофільністю і вираженими комплексоутворюючими властивостями, завдяки чому можуть транспортувати іони металів і деякі нейтральні молекули через біологічні мембрани [4] та сприяти транспорту фармакофорів через гематоенцефалічний бар'єр [5, 6]. Серед краун-етерів виявлені сполуки, які проявляють широкий спектр антивірусної активності [7–9]. Комбінування та комплексоутворення традиційних противірусних сполук з краун-етерами сприяє підвищенню їх противірусної дії завдяки тому, що макроцикл виконує функцію ліпофільного фрагменту, а також надає властивість легко про-

никати через клітинні мембрани, тобто сприяє більш швидкій доставці противірусного фрагменту в клітину [10, 11].

Виходячи з вищевикладеного, можна припустити, що синтез супрамолекулярних сполук на основі адамантанів та азакраун-естерів може призвести до створення антивірусних препаратів, до яких на даний час у різних штамів вірусів грипу немає резистентності, а також підвищення їх біодоступності, пролонгування дії таких препаратів і концентрування (одна молекула може вміщувати декілька фрагментів фармакофорів).

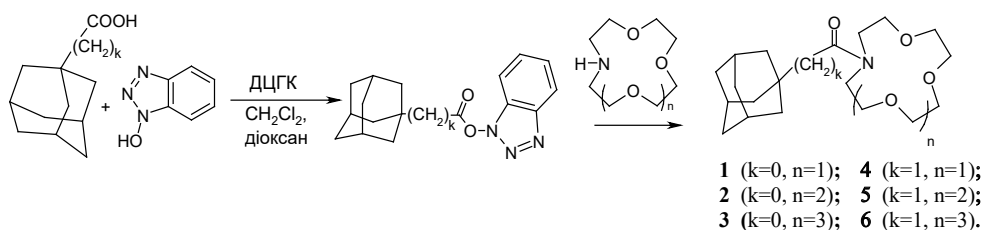
Деякі представники адамантанпохідних краун-естерів були раніше отримані з низькими виходами і потребували застосування складного очищення [12, 13].

У зв'язку з чим метою даного дослідження є розробка зручних методів синтезу нових сполук на основі азакраун-естерів з потенційною противірусною активністю завдяки наявності у їх складі структурних фрагментів адамантану та азакраун-естеру.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для досягнення поставленої мети було вивчено ацилювання азакраун-естерів 1-адамантанкарбоною та 1-адамантаноцтовою кислотами за допомогою карбодіімідного та хлорангідридного методів.

Макроциклічні адамантанаміди **1** – **6** синтезували ацилюванням вихідних моноазакраун-естерів досліджуваними адамантанкарбоновими кислотами за допомогою дициклогексилкарбодіміду (ДЦГК) у суміші безводних діоксану та хлористого метилену в присутності 1-гідроксibenзотриазолу як нуклеофільної добавки.

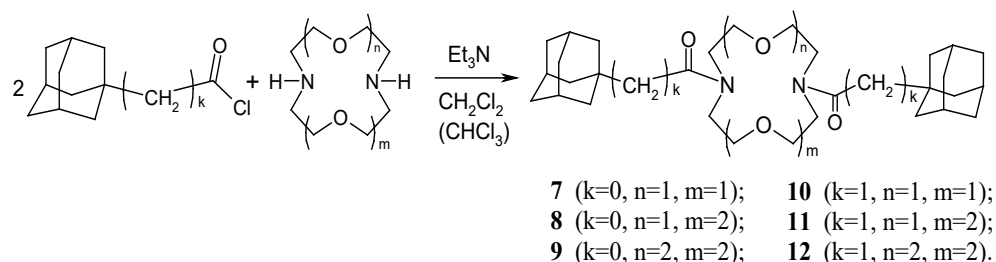


Незважаючи на те, що повна конверсія досліджуваних адамантанкарбонових кислот в активовані гідроксibenзотриазолові естери проходила менш ніж за 1 год (за даними тонкошарової хроматографії та мас-спектрометрії БША), взаємодія останніх з азакраун-естерами була дуже повільною (конверсія за 72 год не перевищувала 35 %). Внаслідок чого вихід цільових продуктів не перевищував 25 %, а їх очищення було ускладнене присутністю в реакційній суміші, крім бажаних продуктів, вихідних реагентів – кислот, азакраун-естерів та продуктів невстановленої структури. Очевидно, це є наслідком стеричних перешкод біля реакційного центру, які пов'язані з великим об'ємом адамантанового каркасу.

Таким чином, для отримання цільових сполук з максимальними виходами нами був застосований хлорангідридний метод. З літератури відомо, що ацилювання діаза-18-краун-6 хлорангідридами адамантанкарбоною та адамантаноцтовою кислот, яке проводять у тетрагідрофурані в присутності 2.5 еквівалентів трие-

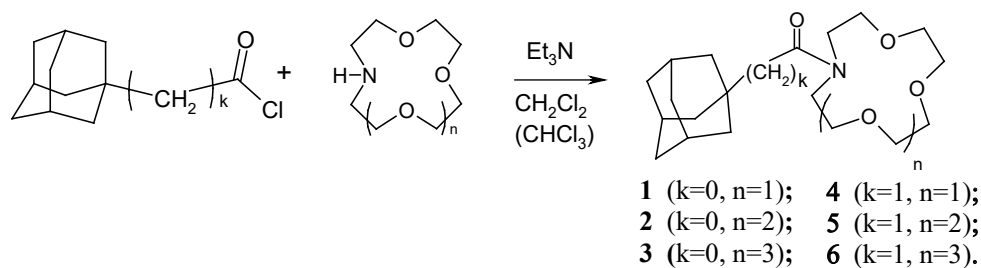
тиламіну, потребує очищення синтезованих сполук колонковою хроматографією на оксиді алюмінію [13]. Виходи цільових сполук у цьому випадку не перевищують 65 % та 54 %, відповідно.

Нами встановлено, що заміна тетрагідрофурану на безводний хлористий метилен або хлороформ при ацилюванні діаз-18-краун-6 хлорангідридами досліджуваних кислот у присутності 2.2 еквівалентів триетиламіну дозволяє отримувати цільові сполуки з виходами більш ніж 95 %.



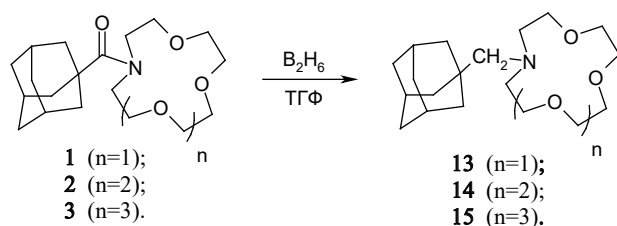
Відповідно до наведених у літературі даних, сполуки **9** та **12** є олієподібні навіть після колонкового хроматографування [13]. Розроблений нами метод дозволяє відмовитись від колонкового хроматографування і отримувати ці сполуки у кристалічному вигляді за допомогою перекристалізації з гексану.

Цей метод з успіхом був також застосований для отримання похідних моноаза-краун-естерів з фрагментами адамантанкарбонових кислот. Проведення реакції в присутності 1.1 еквівалента триетиламіну призводить до цільових сполук **1–6** з виходами більш ніж 95 %.

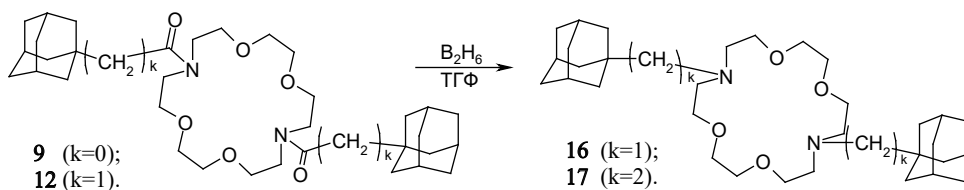


Раніше окремі представники адамантаналкілпохідних діаз-18-краун-6 були синтезовані алкілюванням вихідного діаз-18-краун-6 відповідними тозилатами 1-гідроксилкіладамантанів з виходами 24 % та 54 %, відповідно, або його ацилюванням 1-адамантанкарбоною чи 1-адамантаноцтовою кислотами з наступним відновленням проміжних макроциклічних діамідів літій алюмогідридом у діетиловому естері [13]. У другому випадку сумарний вихід адамантаналкілпохідних не перевищував 32 %, а їх очищення потребувало застосування колонкового хроматографування.

У зв'язку з цим, з метою вдосконалення методу синтезу раніше невідомих адамантаналкілпохідних моноазакраун-естерів **13–15** і підвищення їх виходів, нами досліджено відновлення синтезованих макроциклічних амідів **3–5** за допомогою диборану в тетрагідрофурані (ТГФ).



В аналогічних умовах шляхом відновлення макроциклічних амідів **9, 12** синтезовані адамантаналкілпохідні діаз-18-краун-6 **16, 17**.



У запропонованому нами методі відновлення здійснювали при співвідношенні вихідний амід : диборан від 1 : 2 до 1 : 10. Встановлено, що максимальні виходи цільових сполук досягаються при співвідношенні амід : диборан – 1 : 5, а подальше збільшення кількості застосованого диборану не дає підвищення виходу макроциклічних амінів, а призводить лише до перевитрати відновлювача.

Розроблений нами метод дозволяє отримувати ці сполуки після перекристалізації з гексану або пентану у кристалічному вигляді з чистотою > 98 %. У наведених в літературі даних сполуки **9** та **10** олієподібні навіть після очищення колонковим хроматографуванням, а їх чистота за даними авторів наближається до 95 % [13]. Запропонований нами метод також дозволяє підвищити виходи цільових сполук на стадії відновлення до 92 – 97 %.

Таким чином, нами розроблені ефективні методи синтезу адамантановмісних похідних азакраун-естерів амідного типу та вивчено їх відновлення до відповідних адамантаналкілазакраун-естерів. Встановлено, що найбільш ефективним методом синтезу макроциклічних похідних, в яких замісник приєднується до азакраун-естеру за допомогою амідного фрагменту, є хлорангідридний метод. Відновлення макроциклічних амідів з фрагментами адамантану за допомогою диборану в тетрагідрофурані призводить до макроциклічних амінів з виходами 92 – 97 %. Комбінування розроблених методів ацилювання та відновлення дозволяє підвищити сумарні виходи адамантаналкілвмісних азакраун-естерів до 87 – 92 %. Синтезовані сполуки передані для лабораторного дослідження протигрипозної активності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Будову молекул отриманих сполук встановлено за допомогою методу ЯМР на ядрах ^1H на приладі Bruker AVANCE DRX 500 (500 МГц) для ~10%-х розчинів в CDCl_3 , внутрішній стандарт – ТМС. Мас-спектри отримані методом БША на мас-спектрометрі VG 70-70EQ із використанням пучка атомів Хе з енергією 8 кV та застосуванням *m*-нітробензилового спирту як матриці. Чистоту та індивідуальність отриманих сполук контролювали методом ТШХ на пластинках DC-Alufolien Kieselgel 60 F_{254} (Merck). Колонкову хроматографію здійснювали на силікагелі (Kieselgel 60, 0.063–0.100 мм, Merck). Температури плавлення визначали у відкритому капілярі і не корегували. Вихідні азокраун-етери (аза-12-краун-4, аза-15-краун-5, аза-18-краун-6, діаза-12-краун-4, діаза-15-краун-5 та діаза-18-краун-6) синтезували як описано в роботах [14–17]. Хлорангідриди адамантанкарбонової, адамантаноїтрової кислот і диборан отримували за стандартними методиками [18, 19].

Загальний метод отримання похідних 1 – 6 (карбодіімідний метод). До розчину 0.01 моль 1-адамантанкарбонової (або 1-адамантаноїтрової кислоти), 1.49 г (0.0105 моль) 1-гідроксибензотриазолу в суміші 5 cm^3 безводного діоксану та 15 cm^3 безводного хлористого метилену додавали 2.27 г (0.0105 моль) дициклогексилкарбодіміду. Реакційну суміш перемішували протягом 1 год, додавали 0.01 моль відповідного моноазакраун-етеру і перемішували ще 3-5 год при температурі 40 °С (контроль закінчення реакції здійснювали за допомогою ТШХ, елюент – етилацетат:метанол, 20:1). Реакційну суміш відфільтровували від осаду дициклогексилсечовини і промивали 15 cm^3 хлористого метилену. Об'єднану органічну фазу послідовно промивали 0.05 н. розчином хлоридної кислоти (3x10 cm^3), водою (1x10 cm^3), 5%-м розчином карбонату натрію (3x10 cm^3), водою (1x10 cm^3). Органічну фазу сушили безводним сульфатом натрію. Розчинник відганяли на ротатійному випарнику насухо. Цільові продукти очищали колонковою хроматографією на силікагелі (елюент – етилацетат:метанол, 20:1).

N-[1-Оксо-1-(1-адамантил)метил]аза-12-краун-4 (1). Вихід 25 %. Біла кристалічна речовина, т.пл. 88–90 °С. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м. д.: 1.70 розш.с. (6H, Ad), 2.00 розш.с (9H, Ad), 3.62–3.76 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 338 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N-[1-Оксо-1-(1-адамантил)метил]аза-15-краун-5 (2). Вихід 18 %. Біла кристалічна речовина, т.пл. 75–77 °С. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м.д.: 1.71 розш.с. (6H, Ad), 2.00 розш.с (6H, Ad), 2.02 розш.с (3H, Ad), 3.64–3.66 м (16H, CH_2O), 3.70–3.71 м (4H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 382 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N-[1-Оксо-1-(1-адамантил)метил]аза-18-краун-6 (3). Вихід 14 %, Біла кристалічна речовина, т.пл. 55–57 °С. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м.д.: 1.71 розш.с. (6H, Ad), 1.99 розш.с (6H, Ad), 2.02 розш.с (3H, Ad), 3.62–3.68 м (24H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 426 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N-[1-Оксо-2-(1-адамантил)етил]аза-12-краун-4 (4). Вихід 24 %. Безбарвна олієподібна речовина. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м.д.: 1.61–1.68 м. (12H, Ad), 1.94 розш.с (3H, Ad), 2.11 розш.с (2H, CH_2), 3.61–3.77 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 352 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N-[1-Оксо-2-(1-адамантил)етил]аза-15-краун-5 (5). Вихід 20 %. Безбарвна олієподібна речовина. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м.д.: 1.62–1.70 м. (12H, Ad),

1.93 розш.с (3H, Ad), 2.12 розш.с (2H, CH₂), 3.62–3.70 м (20H, CH₂O). Мас-спектр, m/z : 396 (M+H)⁺.

N-[1-Оксо-2-(1-адамантил)етил]аза-18-краун-6 (6). Вихід 16 %. Безбарвна олієподібна речовина (літ. жовтувата олія [12]). Спектр ¹H ЯМР, CDCl₃, d, м.д.: 1.62–1.69 м. (12H, Ad), 1.94 розш.с (3H, Ad), 2.13 розш.с (2H, CH₂), 3.59–3.65 м (24H, CH₂O). Мас-спектр, m/z : 440 (M+H)⁺.

Загальний метод отримання похідних 1 – 6 (хлорангідридний метод). До розчину 0.01 моль відповідного моноазокраун-естеру в 10 см³ безводного хлороформу додавали 1.53 см³ (0.011 моль) триетиламіну. Реакційну суміш охолоджували до 0 °C і прикрапували при перемішуванні розчин 0.01 моль хлорангідриду 1-адамантанкарбонової (або 1-адамантаноктової кислоти) в 10 см³ безводного хлороформу протягом 5 хв. Реакційну суміш перемішували ще 2 год і додавали 40 см³ хлороформу. Об'єднану органічну фазу промивали послідовно водою (2x10 см³), 1 н. хлоридною кислотою (1x10 см³), водою (1x10 см³), 10%-м розчином карбонату натрію (2x10 см³) та водою (1x10 см³). Органічну фазу сушили над безводним сульфатом натрію, розчинник вилучали на ротаційному випарнику насуху. Продукти **1–3** очищали перекристалізацією з гексану, а **4–6** – колонковою хроматографією на силікагелі (елюент – бензен:етилацетат, 1:1). Виходи склали: для **1** – 96 %; **2** – 98 %; **3** – 91 %; **4** – 94 %; **5** – 92 %; **6** – 91 %.

Загальний метод отримання похідних 7 – 12. До розчину 0.01 моль відповідного діазокраун-естеру в 15 см³ безводного хлороформу додавали 3.5 см³ (0.025 моль) триетиламіну. Суміш охолоджували до 0 °C і прикрапували при енергійному перемішуванні розчин 4.17 г (0.021 моль) хлорангідриду 1-адамантанкарбонової (або 1-адамантаноктової кислоти) в 15 см³ безводного хлороформу протягом 5 хв. Реакційну суміш перемішували ще 2 год і додавали 40 см³ хлороформу. Об'єднану органічну фазу промивали послідовно водою (2x10 см³), 1 н. хлоридною кислотою (1x10 см³), водою (1x10 см³), 10%-м розчином карбонату натрію (2x10 см³) та водою (1x10 см³). Органічну фазу сушили безводним сульфатом натрію, розчинник відганяли насуху на ротаційному випарнику. Продукти **7–9, 12** очищали перекристалізацією з гексану, а **10, 11** – колонковою хроматографією на силікагелі (елюент – бензен:етилацетат, 1:1).

N,N'-Біс[1-оксо-1-(1-адамантил)метил]-4,10-діаза-12-краун-4 (7). Вихід 96 %. Біла кристалічна речовина, т.пл. 185–187 °C. Спектр ¹H ЯМР, CDCl₃, d, м.д.: 1.69 розш.с. (12H, Ad), 1.99 розш.с (18H, Ad), 3.58 розш.с. (8H, CH₂N), 3.66–3.68 м (8H, CH₂O). Мас-спектр, m/z : 499 (M+H)⁺.

N,N'-Біс[1-оксо-1-(1-адамантил)метил]-4,10-діаза-15-краун-5 (8). Вихід 94 %. Біла кристалічна речовина, т.пл. 147–148 °C. Спектр ¹H ЯМР, CDCl₃, d, м.д.: 1.70 розш.с. (12H, Ad), 1.97 розш.с (12H, Ad), 2.02 розш.с (6H, Ad), 3.57 розш.с. (4H, CH₂N), 3.66 розш.с. (12H, CH₂O), 3.72 розш.с. (4H, CH₂O). Мас-спектр, m/z : 543 (M+H)⁺.

N,N'-Біс[1-оксо-1-(1-адамантил)метил]-4,13-діаза-18-краун-6 (9). Вихід 96 %. Біла кристалічна речовина, т.пл. 130–132 °C (літ. безбарвна олія [13]). Спектр ¹H ЯМР, CDCl₃, d, м.д.: 1.71 розш.с. (12H, Ad), 1.97 розш.с (12H, Ad), 2.02 розш.с (6H, Ad), 3.58 розш.с. (8H, CH₂N), 3.63–3.65 м (8H, CH₂O), 3.70–3.73 м (8H, CH₂O). Мас-спектр, m/z : 587 (M+H)⁺.

N,N'-Біс[1-оксо-2-(1-адамантил)етил]-4,10-діаза-12-краун-4 (10). Вихід 94 %. Безбарвна олієподібна речовина. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м. д.: 1.61–1.68 м. (24H, Ad), 1.94 розш.с (6H, Ad), 2.13 розш.с (4H, CH_2), 3.58–3.68 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 527 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N,N'-Біс[1-оксо-2-(1-адамантил)етил]-4,10-діаза-15-краун-5 (11). Вихід 92 %. Безбарвна олієподібна речовина. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м. д.: 1.62–1.69 м. (24H, Ad), 1.94 розш.с (6H, Ad), 2.16 розш.с (4H, CH_2), 3.54 розш.с. (4H, CH_2N), 3.58–3.72 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 571 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N,N'-Біс[1-оксо-2-(1-адамантил)етил]-4,13-діаза-18-краун-6 (12). Вихід 91 %. Біла кристалічна речовина, т.пл. 87–89 °С (літ. безбарвна олія [13]). Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м.д.: 1.62–1.69 м. (24H, Ad), 1.95 розш.с (6H, Ad), 2.11 розш.с (4H, CH_2), 3.56 розш.с. (8H, CH_2N), 3.61–3.68 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 615 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

Загальний метод отримання похідних 13 – 17. До суспензії 0.015 моль борогідриду натрію в 20 см³ безводного ТГФ прикрапували при перемішуванні розчин 0.015 моль бортрифлуорид етерату в 20 см³ безводного ТГФ. Температуру реакційної суміші доводили до 50 °С, перемішували 30 хв., охолоджували і під зниженим тиском відфільтровували осад, який випав. Потім при кімнатній температурі до отриманого розчину додавали розчин 0.003 моль амідю 1–3 (або 0.015 моль діамідю 9, 12) в 30 см³ ТГФ протягом 30 хв. Реакційну суміш перемішували при кипінні 4 год, охолоджували, додавали 15 см³ 10%-го розчину HCl та кип'ятили ще 3 год. Після охолодження суміш нейтралізували концентрованим розчином NaOH , доводили рН розчину до 9 – 10, продукти реакції екстрагували хлороформом (5x15 см³). Об'єднані хлороформні екстракти сушили MgSO_4 . Після відгонки хлороформу під зниженим тиском синтезовані продукти перекристалізовували двічі з безводного гексану (або пентану).

N-(1-Адамантилметил)аза-12-краун-4 (13). Вихід 92 %. Олієподібна речовина жовтуватого кольору. Спектр ^1H ЯМР, CDCl_3 , d, м.д.: 1.43 розш.с. (6H, Ad); 1.60 д. (3H, Ad), 1.67 д. (3H, Ad), 1.91 розш.с. (3H, Ad), 2.10 с (2H, CH_2), 3.58–3.71 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 324 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N-(1-Адамантилметил)аза-15-краун-5 (14) Вихід 95%. Олієподібна речовина жовтуватого кольору. Спектр ^1H ЯМР, d, м.д.: 1.44 розш.с. (6H, Ad), 1.59 д. (3H, Ad), 1.67 д. (3H, Ad), 1.91 розш.с. (3H, Ad), 2.11 с. (2H, CH_2), 2.75 т. (4H, CH_2N), 3.59–3.64 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 368 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N-(1-Адамантилметил)аза-18-краун-6 (15). Вихід 94%. Олієподібна речовина жовтуватого кольору. Спектр ^1H ЯМР, d, м.д.: 1.46 розш.с. (6H, Ad), 1.60 д. (3H, Ad), 1.68 д. (3H, Ad), 1.92 розш.с. (3H, Ad), 2.11 т. (2H, CH_2), 2.75 т. (4H, CH_2N) 3.57–3.62 м (20H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 412 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N,N'-Біс[1-адамантилметил]-4,13-діаза-18-краун-6 (16). Вихід 96.8 %. Біла кристалічна речовина. Т.пл. 104–106 °С (літ. безбарвна олія [13]). Спектр ^1H ЯМР, d, м.д.: 1.45 розш.с. (12H, Ad), 1.60 д. (6H, Ad), 1.68 д. (6H, Ad), 1.92 розш.с. (6H, Ad), 2.11 т. (4H, CH_2), 2.75 розш.с. (8H, CH_2N), 3.57–3.59 м (16H, CH_2O). Мас-спектр, m/z : 559 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

N,N'-Біс[2-(1-адамантил)етил]-4,13-діаза-18-краун-6 (17) Вихід 94.8 %. Біла кристалічна речовина. Т.пл. 91–93 °С (літ. безбарвна олія [13]). Спектр ^1H ЯМР, d,

м.д: 1.18–1.24 м. (4H, Ad), 1.46 розш.с. (12H, Ad), 1.60 д. (6H, Ad), 1.68 д. (6H, Ad), 1.91 розш.с. (6H, Ad), 2.51 т. (4H, CH₂), 2,76 розш.с. (8H, CH₂N) 3.58–3.60 м (16H, CH₂O). Мас-спектр, *m/z*: 587 (M+H)⁺.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Luo W., Mani R., Hong M. Side-Chain Conformation of the M2 Transmembrane Peptide Proton Channel of Influenza A Virus from ¹⁹F Solid-State NMR // J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 111, N 36. – P. 10825–10832. <https://doi.org/10.1021/jp073823k>
2. Samson M., Pizzorno A., Abed Y., Boivin G. Influenza virus resistance to neuraminidase inhibitors // Antivir. Res. – 2013. – Vol. 98, N 2. – P. 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2013.03.014>
3. Шибнев В.А., Гараев Т.М., Финогонова М.П., Шевченко Е.С., Бурцева Е.И. Некоторые пути преодоления резистентности вирусов гриппа А к препаратам адамантанового ряда // Хим. фарм. журн. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 3–7. <https://doi.org/10.1007/s11094-012-0723-2>
4. Alfonso I., Quesada R. Biological activity of synthetic ionophores: ion transporters as prospective drugs? // Chem. Sci. – 2013. – Vol. 4, N 8. – P.3009–3019. <https://doi.org/10.1039/C3SC50882J>
5. Лукьяненко Н.Г., Богатский А.В., Воронина Т.А., Головенко Н.Я., Карасева Т.Л., Тимофеева С.Э., Басок С.С., Пастушок В.Н., Гарибова Т.Л., Костяковский Р.Г. Макрогетероциклы. XXIII. Антигипоксические и антиамнестические свойства азокраун-эфиров с фармакофорными группами // Хим. фарм. журн. – 1985. – Т. 19, № 6. – С. 691–693. <https://doi.org/10.1007/BF00766946>
6. Карасьева Т.Л., Цапенко Ж.М., Басок С.С. Особливості білкового метаболізму пренатально алкохолізованих щурів при введенні їм похідного аза-15-краун-5-етеру з ноотропною активністю // Ukr. Bioorg. Acta. – 2012. – Т. 10, № 2. – С. 9–12.
7. Иванов Э.И., Полищук А.А., Бореко Е.И., Владыко Г.В., Коробченко Л.В. Синтез и противовирусная активность производных дибензо-18-краун-6 // Хим. фарм. журн. – 1988. – Т. 22, № 7. – С. 836–839. <https://doi.org/10.1007/BF00763530>
8. Забиров Н.Г., Поздеев О.К., Щербакова В.А., Шумиова Т.Н., Гильманова Г.Х., Черкасов Р.А. Синтез и противовирусные свойства фосфорсодержащих производных диаза-18-краун-6 // Хим. фарм. журн. – 1990. Т. 24, № 9. – С. 51–53. <https://doi.org/10.1007/BF00767034>
9. Lozitsky V., Basok S., Fedchuk A., Shitikova L., Mudrik L., Gridina T. Antiherpetic and Anti-influenza Activity of Aza-crown Ethers // Antiviral Research. – 2006. – Vol. 70, N 1. – P. A49.
10. Забиров Н.Г., Поздеев О.К., Щербакова В.А., Шумиова Т.Н., Черкасов Р.А., Гильманова Г.Х. Противовирусная активность макроциклических полиэфиров и их комплексов со щелочными солями N-фосфорилированных амидов и тиоамидов // Хим. фарм. журн. – 1991. Т. 25, № 5. – С. 46–48. <https://doi.org/10.1007/BF00772123>
11. Tušek-Božić L., Pannecouque C., De Clercq E., Balzarini J. Sodium and potassium benzeneazophosphonate complexes with crown ethers: Solid-state microwave synthesis, characterization and biological activity // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28, N 16. – P. 3449 – 3458. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.07.044>
12. Mlinarić-Majerski K., Šumanovac Ramljak T. Synthesis and alkali metal binding properties of novel N-adamantylaza-crown ethers // Tetrahedron. – 2002. Vol. 58, N 24. – P. 4893–4898. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00444-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00444-1)
13. Supek F., Ramljak T.Š., Marjanović M., Buljubašić M., Kragol G., Ilić N., Šmuc T., Zahradka D., Mlinarić-Majerski K., Kralj M. Could LogP be a principal determinant of biological activity in 18-crown-6 ethers? Synthesis of biologically active adamantane-substituted diaza-crowns // Eur. J. Med. Chem. – 2011. – Vol. 46, N 8. – P. 3444–3454. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.05.009>
14. Calverley M.J., Dale J. 1,4,7-Trioxa-10-azacyclododecane and Some N-Substituted Derivatives; Synthesis and Cation Complexing // Acta Chem. Scand. Ser. B. – 1982. – Vol. 36, N 4. – P. 241–247. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.36b-0241>
15. Лукьяненко Н.Г., Басок С.С., Кулыгина Е.Ю., Богащенко Т.Ю., Яковенко И.С. Синтез моноазокраун-эфиров в условиях межфазного катализа // Журн. орг. хим. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1350–1357. <https://doi.org/10.1134/S1070428012100156>
16. Bogatsky A.V., Lukyanenko N.G., Basok S.S., Ostrovskaya L.K. Macroheterocycles; XXI. The Phase-Transfer Synthesis of Azacrown Ethers // Synthesis. – 1984. – N 2. – P. 138. <https://doi.org/10.1055/s-1984-30755>
17. Kulstad S., Malmsten L.Å. Diaza-crown Ethers. I. Alkali Ion Promoted Formation of Diaza-crown Ethers and Syntheses of Some N,N'-Disubstituted Derivatives // Acta Chem. Scand. – 1979. – Vol. 33b. – P. 469–474. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.33b-0469>

18. Lunn W. H. W., Podmore W. D., Szinai S. S. Adamantane Chemistry. Part 1. The Synthesis of 1,2-Disubstituted Adamantanes // J. Chem. Soc. C. – 1968. – Vol. 13. – P. 1657–1660. <https://doi.org/10.1039/J39680001657>
19. Tuemmler B., Maass G., Weber E., Wehner W., Voegtle F. Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands, and their alkali metal ion complexes: synthesis, complex stability, and kinetics // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99, N 14. – P. 4683–4690. <https://doi.org/10.1021/ja00456a026>

Стаття надійшла до редакції 07.04.2018

С. С. Басок, А. Ф. Луцюк, Т. И. Кириченко

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, Одесская область, 65000, Украина.
E-mail: lutsyuk@ukr.net

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАКРАУН-ЭФИРОВ С ФРАГМЕНТАМИ АДАМАНТАНА

Разработаны методы синтеза адамантансодержащих производных азакраун-эфиров амидного типа и их восстановления до соответствующих адамантаналкилазакраун-эфиров. Установлено, что наиболее эффективным методом синтеза макроциклических производных, в которых заместитель присоединяется к азакраун-эфиру при помощи амидного фрагмента, является хлорангидринный метод. Восстановление макроциклических амидов с фрагментами адамантана с помощью диборана в тетрагидрофуране приводит к макроциклическим аминам с выходами 92–97 %. Комбинирование разработанных методов ацилирования и восстановления позволяет повысить суммарные выходы адамантаналкилсодержащих азакраун-эфиров до 87–92 %. Синтезированные соединения переданы для лабораторных исследований их антивирусной активности.

Ключевые слова: антивирусная активность, азакраун-эфиры, адамантан, восстановление.

S. S. Basok, A. F. Lutsyuk, T. I. Kirichenko

A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine.
Lustdorfska doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine. E-mail: lutsyuk@ukr.net

SYNTHESIS OF AZACROWN ETHER DERIVATIVES WITH ADAMANTANE FRAGMENTS

As a result of the wide application of adamantane containing medicines for the treatment of influenza some mutations took place in the virus genome which caused the resistance of most influenza viruses strains for the traditional medicines. One of the method of their activity restoration is the introduction of the additional functional groups into the adamantane molecule, these groups being able to bind the proteins of the M2 virus channel. Synthesis of the supramolecular compounds on the base of adamantane and azacrown ethers may result in making the antiviral agents to which at the moment some strains of influenza virus have no resistance.

We have worked out the efficient methods of the synthesis of the potential antiviral agents – the adamantane-containing derivatives of azacrown ethers of the amide type and their reduction to the corresponding adamantane alkyl azacrown ethers. It has been shown that among the studied acylation methods the most effective method of the synthesis of macrocyclic derivatives in which the substitute is added to azacrown ether using the amide fragment is

the chloroanhydride method. The acylation with adamantane carboxylic acids in the presence of DCC and HOBt gives low yields (up to 25%), evidently due to the steric hindrances of the reaction centre which are connected with a large volume of the adamantane skeleton. Reduction of the macrocyclic amides with adamantane fragments using diborane in tetrahydrofuran resulted in macrocyclic amines with the yields 92–97%. Combination of the developed methods of acylation and reduction allows to increase the total yields of adamantane alkyl containing azacrown ethers up to 87–92%. As a result of the investigation the below products have been synthesized: adamantanacyl- and adamantanalkyl derivatives of aza-12-crown-4, aza-15-crown-5, aza-18-crown-6, diaza-12-crown-4, diaza-15-crown-5 and diaza-18-crown-6. The compounds synthesized have been handed over to the laboratory in order to study their antiviral activity.

Key words: antiviral activity, azacrown ethers, adamantane, reduction.

REFERENCES

1. Luo W., Mani R., Hong M. *Side-Chain Conformation of the M2 Transmembrane Peptide Proton Channel of Influenza A Virus from 19F Solid-State NMR*. J. Phys. Chem., 2007, vol. 111, no 36, pp. 10825–10832. <https://doi.org/10.1021/jp073823k>
2. Samson M., Pizzorno A., Abed Y., Boivin G. *Influenza virus resistance to neuraminidase inhibitors*. Antivir. Res., 2013, vol. 98, no 2, pp. 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2013.03.014>
3. Shibnev V.A., Garaev T.M., Finogenova M.P., Shevchenko E.S., Burtseva E.I. *Some pathways to overcoming drug resistance of influenza a virus to adamantane derivatives*. Pharm. Chem. J., 2012, vol. 46, no 1, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1007/s11094-012-0723-2>
4. Alfonso I., Quesada R. *Biological activity of synthetic ionophores: ion transporters as prospective drugs?* Chem. Sci., 2013, vol. 4, no 8, pp. 3009–3019. <https://doi.org/10.1039/C3SC50882J>
5. Luk'yanenko N.G., Bogatskii A.V., Voronina T.A., Golovenko N.Y., Karaseva T.L., Timofeeva S.E., Basok S.S., Pastushok V.N., Garibova T.L., Kostyanovskii R.G. *Macroheterocyclic compounds. XXIII. Antihypoxic and antiamesthetic properties of azacrown ethers with pharmacophore groups*. Pharm. Chem. J., 1985, vol. 19, no 6, pp. 403–405. <https://doi.org/10.1007/BF00766946>
6. Karaseva T.L., Tsapenko J.M., Basok S.S. *Peculiarities of protein metabolism at administration to prenatal alcoholized rats of aza-15-crown-5 ether derivative with nootropic activity*. Ukr. Bioorg. Acta, 2012, vol. 10, no 2, pp. 9–12.
7. Ivanov É.I., Polishchuk A.A., Boreko E.I., Vladyko G.V., Korobchenko L.V. *Synthesis and antiviral activity of derivatives of dibenzo-18-crown-6*. Pharm. Chem. J., 1988, vol. 22, no 7, pp. 560–563. <https://doi.org/10.1007/BF00763530>
8. Zabirow N.G., Pozdeev O.K., Shcherbakova V.A., Shumilova T.N., Gil'manova G.K., Cherkasov R.A. *Synthesis and antiviral activity of phosphorus-containing derivatives of diaza-18-crown-6*. Pharm. Chem. J., 1990, vol. 24, no 9, pp. 661–663. <https://doi.org/10.1007/BF00767034>
9. Lozitsky V., Basok S., Fedchuk A., Shitikova L., Mudrik L., Gridina T. *Antiherpetic and Anti-influenza Activity of Aza-crown Ethers*. Antivir. Res., 2006, vol. 70, no 1, pp. A49.
10. Zabirow N.G., Pozdeev O.K., Shcherbakova V.A., Shumilova T.N., Cherkasov R.A., Gil'manova G.K. *Antiviral activity of macrocyclic polyethers and their complexes with the alkaline metal salts of N-phosphorylated amides and thioamides*. Pharm. Chem. J., 1991, vol. 25, no 5, pp. 321–324. <https://doi.org/10.1007/BF00772123>
11. Tušek-Božić L., Pannecouque C., De Clercq E., Balzarini J. *Sodium and potassium benzeneazophosphonate complexes with crown ethers: Solid-state microwave synthesis, characterization and biological activity*. Polyhedron, 2009, vol. 28, no 16, pp. 3449 – 3458. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.07.044>
12. Mlinarić-Majerski K., Šumanovac Ramljak T. *Synthesis and alkali metal binding properties of novel N-adamantylaza-crown ethers*. Tetrahedron, 2002, vol. 58, no 24, pp. 4893–4898. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00444-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00444-1)
13. Supek F., Ramljak T.Š., Marjanović M., Buljubašić M., Kragol G., Ilić N., Šmuc T., Zahradka D., Mlinarić-Majerski K., Kralj M. *Could LogP be a principal determinant of biological activity in 18-crown-6 ethers? Synthesis of biologically active adamantane-substituted diaza-crowns*. Eur. J. Med. Chem., 2011, vol.46, no 8, pp. 3444–3454. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.05.009>

14. Calverley M J., Dale J. *1,4,7-Trioxa-10-azacyclododecane and Some N-Substituted Derivatives; Synthesis and Cation Complexing*. Acta Chem. Scand., Ser. B., 1982, vol. 36, no 4, pp. 241–247. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.36b-0241>
15. Luk'yanenko N.G., Basok S.S., Kulygina E.Yu., Bogashchenko T.Yu., Yakovenko I.S. *Synthesis of monoazacrown ethers under phase-transfer catalysis*. Russ. J. Org. Chem., 2012, vol. 48, no 10, pp. 1345–1352. <https://doi.org/10.1134/S1070428012100156>
16. Bogatsky A.V., Lukyanenko N.G., Basok S.S., Ostrovskaya L.K. *Macroheterocycles; XXI. The Phase-Transfer Synthesis of Azacrown Ethers*. Synthesis, 1984, no 2, p. 138. <https://doi.org/10.1055/s-1984-30755>
17. Kulstad S., Malmsten L.Å. *Diaza-crown Ethers. I. Alkali Ion Promoted Formation of Diaza-crown Ethers and Syntheses of Some N,N'-Disubstituted Derivatives*. Acta Chem. Scand., 1979, vol. 33b, pp. 469–474. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.33b-0469>
18. Lunn W.H.W., Podmore W.D., Szinai S.S. *Adamantane Chemistry. Part 1. The Synthesis of 1,2-Disubstituted Adamantanes*. J. Chem. Soc. C., 1968, vol. 13, pp. 1657–1660. <https://doi.org/10.1039/J39680001657>
19. Tuemmler B., Maass G., Weber E., Wehner W., Voegtle F. *Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands, and their alkali metal ion complexes: synthesis, complex stability, and kinetics*. J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, no 14, pp. 4683–4690. <https://doi.org/10.1021/ja00456a026>

УДК 546.06:543.48

А. Н. Чеботарев, Е. В. Рабошвиль, И. С. Ефимова, А. В. Демчук,
Д. В. Снигур

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65082; email: alexch@ukr.net

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Co(II) С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО) НАФТОЛОМ-1 В РАСТВОРАХ

В данной работе спектрофотометрически изучены особенности реакции комплексообразования в системе «Кобальт(II)-кармоазин- H_2O_2 ». Показано, что взаимодействие кармоазина (КАН) с Co(II) возможно только после его окисления в присутствии пероксида водорода. В отличие от ранее изученных ионов металлов переменной валентности, взаимодействующих с кармоaziном по механизму взаимного окисления-восстановления, в данном случае КАН выступает как типичный органический лиганд. Установлены оптимальные условия взаимодействия в исследуемой химической системе (pH 8; 10 об.% H_2O_2). Классическими спектрофотометрическими методами (молярных соотношений, сдвига равновесия) определен состав комплекса (Co(III):КАН = 1:3). Молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения ($\epsilon_{600} = 5300$) и его константа устойчивости $2,4 \cdot 10^9$ рассчитаны по методу Комаля, а заряд (-6) определен экстракционно-спектрофотометрически. Сделано предположение о механизме взаимодействия кобальта(II) с кармоaziном, которому предшествует стадия окисления кобальта(II) в кобальта(III) с образованием переходного пероксидного комплекса и его последующее взаимодействие с КАН по кислотно-основному механизму.

Ключевые слова: комплексообразование, кармоазин, кобальт, окислительно-восстановительные реакции.

Комплексообразование ионов металлов (М) с органическими лигандами (R), как правило, протекает согласно кислотно-основной теории Льюиса [1,2]. Особый интерес вызывают реакции, требующие предварительного преобразования компонентов химической системы [3-5]. Одним из наиболее существенных и радикальных способов такого преобразования могут быть окислительно-восстановительные реакции (ОВР) между реагирующими компонентами, предшествующие комплексообразованию. В этом случае следует выделить два основных варианта, а именно взаимное окисление-восстановление иона металла и лиганда или окисление-восстановление иона металла (молекулы лиганда) с последующей реакцией продукта ОВР с неизменным лигандом (ионом металла).

В качестве реагента, который способен участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с поливалентными ионами металлов нами предложен 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин, КАН, HR^{2-}) [6]. Ранее было показано [6, 7], что КАН способен реагировать только с ионами металлов в высших степенях окисления согласно величинам их окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Редокс-свойства самого КАН изучены в работе [8] и установлен диапазон потенциалов 900-1750 мВ, в пределах которого возможны

ОВР ряда редокс-пар М с КАН. Зачастую величина ОВП редокс-пары иона металла или лиганда, является недостаточной для осуществления ОВР и требует активации. Например, в реакционную систему вводят вспомогательные редокс-компоненты, которые выполняют функцию преобразователей лиганда или иона металла. Установлено [7], что для КАН характерным является взаимодействие с ионами металлов в высших степенях окисления по механизму взаимного окисления-восстановления только в указанном выше диапазоне потенциалов. Интерес представляет изучение особенностей взаимодействия кобальта с КАН. С одной стороны известно [9-11], что различные окислители, в том числе и пероксид водорода окисляют Co(II) до Co(III), а согласно величине ОВП (+1,82В) его редокс-пары следует ожидать взаимодействия Co(III) с КАН по механизму взаимного окисления-восстановления. В свою очередь, при образовании комплексных соединений кобальта (III) с органическими лигандами по Льюису может стабилизироваться его трехвалентное состояние [12]. Исходя из вышеизложенного, цель данной работы состоит в установлении оптимальных условий и изучении механизма комплексообразования ионов Co(II) с КАН в водных растворах в присутствии пероксида водорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный стандартный раствор Co(II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением навески кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Концентрацию Co(II) в полученном растворе устанавливали титриметрически [13]. Раствор КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением точной навески сухого реагента в дистиллированной воде. Собственное светопоглощение водных растворов КАН характеризуется широкой полосой средней интенсивности с максимумом при $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм, $\epsilon_{530} = 14000$ [14]. Растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных непосредственно перед применением. Необходимую кислотность поддерживали введением универсального буферного раствора. Все используемые в работе реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

При оптимизации условий проведения реакции комплексообразования растворы Co(II) и КАН с концентрацией в интервале $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л смешивали в разных мольных соотношениях варьируя кислотность среды от pH 2 до pH 11; для активации взаимодействия вводили различные количества пероксида водорода (0-35 об.%). Стехиометрию комплекса устанавливали методами молярных соотношений и сдвига равновесия, а молярные коэффициенты светопоглощения рассчитывали по методу Н.П. Комаря [15]. Наличие ионов Co(III) во вновь образованной химической системе вследствие ОВР, доказывали с использованием приема «перехвата» ионов трехвалентного кобальта конкурирующим лигандом – ЭДТА [16]. Для определения заряда комплекса использовали экстракцию хлороформом его ионного ассоциата с хлоридом цетилпиридиния (ЦПЦИ), варьируя концентрацию последнего в интервале $(0-5) \cdot 10^{-5}$ М.

Электронные спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометрах СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», РФ) и Specord UV VIS (Carl Zeiss, Германия) в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см в диапазоне 400–700 нм относительно раствора холостого опыта. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, откалиброванном по стандартным буферным растворам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешивании растворов КАН и Co(II) в разных мольных соотношениях при варьировании pH и температуры, взаимодействия не наблюдалось, о чем свидетельствовало постоянство ярко выраженной полосы поглощения КАН при 530 нм (рис. 1). Введение в химическую систему разных количеств пероксида водорода приводило к изменению окраски растворов, а в спектрах поглощения наблюдалось образование новой полосы средней интенсивности с максимумом при 600 нм (рис. 1).

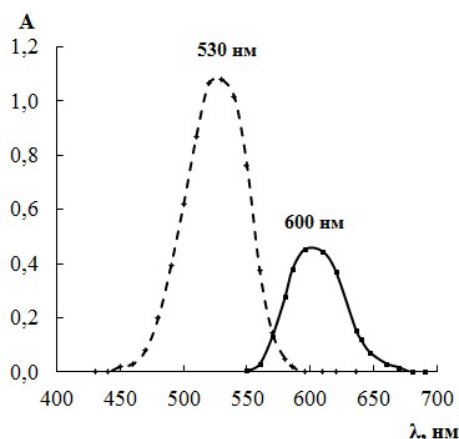


Рис. 1. Спектры светопоглощения реагента (пунктирная линия) и комплексного соединения (сплошная линия, дифференциальная запись);
 $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10\%$, pH 8, $l=1$ см.

Таким образом, взаимодействие Co(II) с КАН возможно только при введении окислителя – пероксида водорода. Для оптимизации условий комплексообразования изучено влияние pH и концентрации пероксида водорода на светопоглощение исследуемой системы (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что максимальный выход комплекса наблюдается при pH 8 и введении в систему 10 об.% пероксида водорода. Состав комплекса определяли методами насыщения по лиганду и сдвига равновесия (рис. 3).

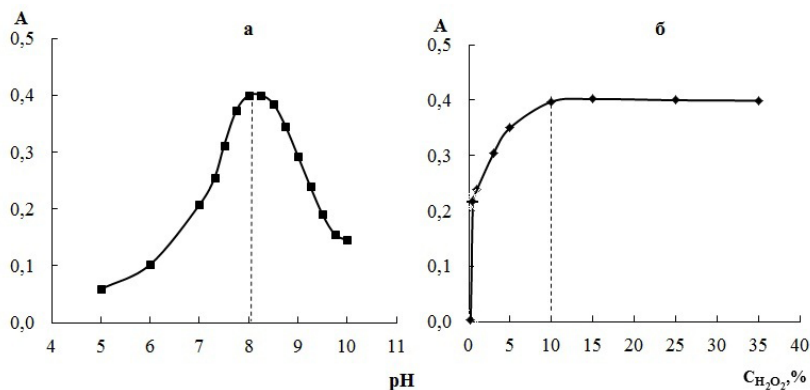


Рис. 2. Влияние pH (а) и концентрации пероксида водорода (б) на светопоглощение комплексного соединения; $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10\%$, pH 8, $l=1$ см.

Как видно из рис. 3, выход на плато кривой насыщения по лиганду происходит при молярном соотношении 1:3 (рис. 3а). Тангенс угла наклона прямой (рис. 3б), равный 3 также подтверждает установленное соотношение реагирующих компонентов. Молярный коэффициент светопоглощения, рассчитанный по методу Комаря составляет $\epsilon_{600\text{нм}} = 5300$, а константа устойчивости $2,4 \cdot 10^9$, указывает на умеренную устойчивость комплексного соединения в растворах.

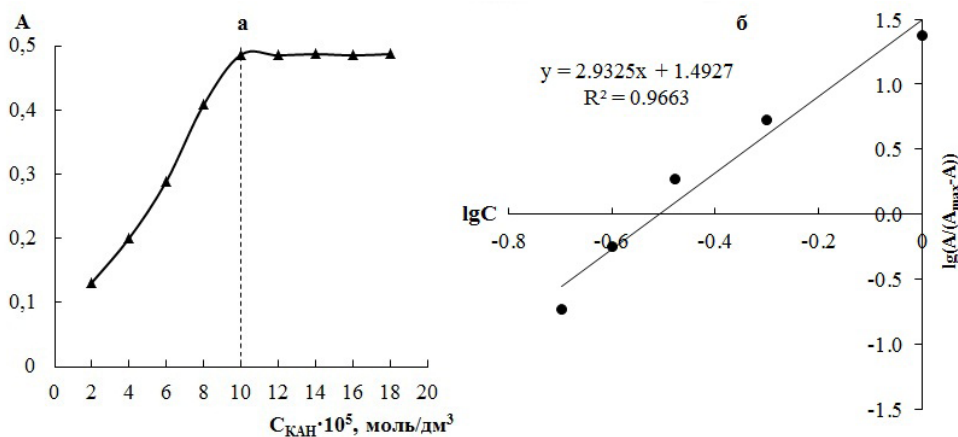


Рис. 3. Определение состава комплекса методом молярных отношений (а) и сдвига равновесия (б); $C_{\text{Co(II)}} = 3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10\%$, pH 8, $l=1$ см.

Для подтверждения наличия ионов Co(III) в исследуемой химической системе использовали ЭДТА, который способен вступать в реакции перекомплексобразования с образованием бесцветного более устойчивого комплекса ($K_{\text{уст}} = 10^{16}$) [16]. Как следует из рис. 4 постепенное добавление к раствору, содержащему комплекс

Co(III) с КАН раствора ЭДТА наблюдается снижение интенсивности светопоглощения при 600 нм и происходит обесцвечивание раствора, что, несомненно, свидетельствует об образовании нового комплекса Co(III) с ЭДТА.

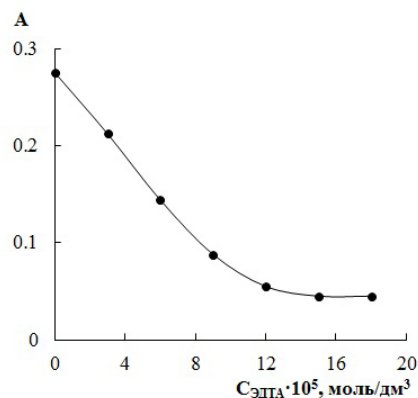


Рис. 4. Зависимость изменения интенсивности светопоглощения водного раствора комплекса Co(III) с КАН от концентрации конкурирующего лиганда ЭДТА, $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10\%$, pH 8, $l = 1$ см.

Для определения заряда комплекса состава $[\text{Co(III)} : 3\text{КАН}]$ изучена экстракция его ионного ассоциата с ЦПСІ хлороформом. В отсутствие ЦПСІ комплекс практически не извлекается в органическую фазу. Согласно данным представленным на рис. 5 установлен заряд комплекса равный -6. Принимая во внимание стехиометрию комплекса и наличие в молекуле КАН двух отрицательно заряженных внешнесферных сульфогрупп, а также положительный заряд катиона цетилпиридиния ($\text{ЦП}^+\text{Cl}^-$) можно представить состав экстрагирующегося ионного ассоциата следующим образом $[\text{Co(III)} \cdot 3\text{КАН}^{2-} \cdot 6\text{ЦП}^+]$.

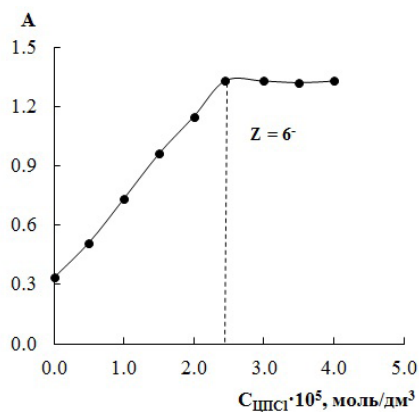
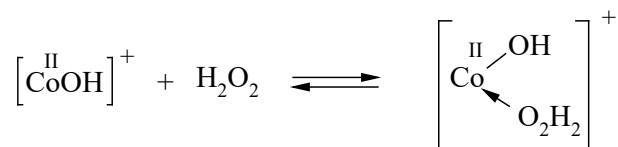


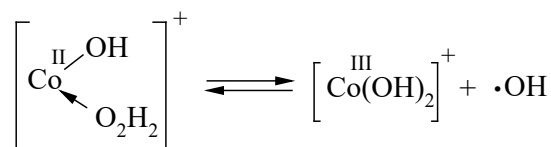
Рис. 5. Зависимость интенсивности светопоглощения экстракта ионного ассоциата комплекса с хлоридом цетилпиридиния от концентрации ЦПСІ, $C_{\text{Co(II)}} = 0,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10\%$, pH 8, $l = 1$ см.

В целом, на основании проведенных исследований и последовательных этапов эксперимента механизм комплексообразования в системе «Co(II)-КАН-H₂O₂» можно представить следующей схемой:

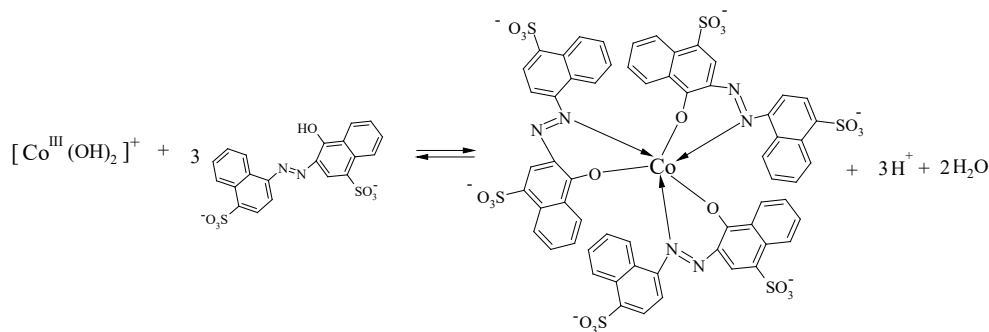
1. Образование комплексного иона Co(II) с пероксидом водорода (pH 8):



2. Разложение промежуточного пероксидного комплекса Co(II) с выделением гидроксид-радикала и образованием гидроксокомплекса кобальта(III):



3. Комплексообразование [Co^{III}(OH)₂]⁺ с КАН:



Согласно представленной схеме, в результате проведенных исследований получено новое комплексное соединение Co(III) с КАН состава [Co(III) · 3КАН] со следующими химико-аналитическими характеристиками: $\epsilon_{600}=5300$ и $K_{\text{уст}}=2,4 \cdot 10^9$.

Таким образом, в данной работе, изучены особенности реакции комплексообразования в системе «кобальт(II)-кармоазин-пероксид водорода». В отличие от ранее изученных ионов металлов переменной валентности, взаимодействующих с кармоaziном по механизму взаимного окисления-восстановления, в данном случае КАН выступает как типичный органический лиганд. Предложен механизм взаимодействия КАН с кобальтом(II), которому предшествует стадия его окисления в кобальт(III) и последующее комплексообразование с КАН по кислотно-основному механизму. Установлены оптимальные условия взаимодействия в исследуемой химической системе (pH 8; 10 об.% H₂O₂). Классическими спектро-

фотометрическими методами (молярных отношений, сдвига равновесия) определен состав комплекса ($\text{Co(III):KAN} = 1:3$), его молярный коэффициент светопоглощения ($\epsilon_{600} = 5300$) и константа устойчивости $2,4 \cdot 10^9$ рассчитаны по методу Комаря; заряд (-6) определен экстракционно-спектрофотометрическим методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

2. Кукушкин Ю.Н. Кислоты и основания в координационной химии // Сорос. образ. журн. – 1998, № 1. – С. 28-32.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия молекул, координированных ионами металлов // Сорос. образ. журн. – 1997, № 12. – С. 59-64.
4. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Е.Р. Влияние органических растворителей на комплексообразование цинка и меди с хромазуролом // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36, № 4. – С. 657-662.
5. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
6. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
7. Єфімова І.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 – редокс-реагент для фотометричного визначення ряду іонів металів у вищих ступенях окиснення // Автореф. дис... канд. хім. наук. – ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. – Одеса, 2010. 16 с.
8. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water // J. Water Chem. Technol. – 2015. – Vol. 37. – P. 172-178. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X15040049>.
9. Чеботарёв А.Н., Плюта К.В., Рабошвиль Е.В., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. Вольтамперометрическое поведение кармозина на угольно-пастовом электроде в водных растворах // Вопросы химии и хим. технологии. – 2016. – Т. 5-6, № 109 – С. 26-30.
10. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. проф. М.Е.Позина. – Ленинград, 1951. – 241 с.
11. Tóth Z. On the reaction in the cobalt(II)-hydrogen peroxide-tartaric acid system // J. Chem. Educ. – 1980. – Vol. 57, N 6, – P.464 <http://dx.doi.org/10.1021/ed057p464>.
12. Wallen C.M., Palatinus L., Bacsá J., Scarborough C.C. Hydrogen peroxide coordination to cobalt(II) facilitated by second-sphere hydrogen bonding // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. – Vol. 55. – P.1 – 6. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201606561>
13. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М.: Академкнига, 2007. – 487 с.
14. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. – 384 с.
15. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т.4. № 1. – С. 11-17.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1985. 432 с.
17. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М.: Наука, 1990. 222с.

Стаття надійшла до редакції 10.04.2018

**О. М. Чеботарьев, К. В. Рабошвиль, И. С. Ефимова, А. В. Демчук,
Д. В. Снігур**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса,
Україна, 65082; email: alexch@ukr.net

ОСОБЛИВОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Co(II) З 4-СУЛЬФО-2-(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)-НАФТОЛОМ-1 В РАСТВОРАХ

У даній роботі спектрофотометрично вивчені особливості реакції комплексоутворення у системі «Кобальт(II)-кармоазин- H_2O_2 ». Показано, що комплексоутворення кармоазину (КАН) з Co(II) можливе тільки після його окиснення у присутності перекису водню. На відміну від раніше досліджених іонів металів змінної валентності, які взаємодіють з кармоaziном за механізмом взаємного окиснення-відновлення, в даному випадку кармоазин виступає як типовий органічний ліганд. Встановлені оптимальні умови взаємодії в досліджуваній хімічній системі (pH 8, 10 об.% H_2O_2). Класичними спектрофотометричними методами (молярних співвідношень та зсуву рівноваги) визначено склад комплексу (Co(III):КАН = 1:3). З використанням методу Комаря обчислено молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу ($\epsilon_{600} = 5300$). Розраховано константу стійкості комплексу яка складає $2,4 \cdot 10^9$. Наявність іонів Co(III) у новоствореній внаслідок окисно-відновної реакції хімічній системі, доводили з використанням прийому «перехоплення» іонів тривалентного кобальту конкуруючим лігандом – ЕДТА. Заряд (-6) продукту взаємодії в системі «Кобальт(II)-кармоазин- H_2O_2 » визначено екстракційно-спектрофотометричним методом. Враховуючи стехіометрію комплексу та наявність в молекулі кармоазину двох негативно заряджених зовнішньосферних сульфо-груп, а також позитивний заряд катіона цетилпіридинію ($ЦП^+Cl^-$) встановлено склад йодного асоціату який екстрагується хлороформом $[Co(III) \cdot 3KAN^{2-} \cdot 6ЦП^+]$. Зроблено припущення про механізм взаємодії Co(II) з кармоaziном, якому передують стадії окиснення Co(II) у Co(III) з утворенням перехідного пероксидного комплексу і його наступне комплексоутворення з кармоaziном за кислотно-основним механізмом.

Ключеві слова: комплексоутворення, кармоазин, кобальт, окисно-відновні реакції.

**A. N. Chebotarev, E. V. Raboshvil, I. S. Efimova, A. V. Demchuk,
D. V. Snigur**

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net

THE PECULIARITIES OF THE COMPLEXATION OF CO(II) WITH 4-SULFO-2 (4'-SULFONAPHTHALIN-1'-AZO)-NAPHTHOL-1 IN SOLUTIONS

In this paper, the features of the complexation of the “Cobalt(II) -carboazine- H_2O_2 ” system were studied spectrophotometrically. It is shown that the complexation of carboazine (CAN) with Co(II) is possible only after its oxidation in the presence of hydrogen peroxide. In contrast to the previously investigated ions of variable valency metals that interact with carboazine according to the mechanism of mutual oxidation-reduction, in this case, carboazine acts as a typical organic ligand. The optimal conditions of interaction in the investigated chemical system (pH 8, 10 vol% H_2O_2) were established. The complex composition (Co(III):KAN = 1:3) was determined by classical spectrophotometric methods (molar ratios and equilibrium shift). Using the

Komar method molar absorptivity of the complex was calculated ($\epsilon_{600} = 5300$). The complex stability constant which is $2.4 \cdot 10^9$, was calculated. The presence of Co(III) ions in the newly formed as a result of the oxidation-reduction reaction to the chemical system was proved by using the intake of "interception" of trivalent cobalt ions by the competing ligand – EDTA. The charge (-6) of the product of interaction in the system "Cobalt(II) -carmozine- H_2O_2 " was determined by the extraction spectrophotometric method. Given the stoichiometry of the complex and the presence in the molecule of carmozine of two negatively charged outer-sphere sulfo groups, as well as the positive charge of cation of cetylpyridinium (CP^+Cl^-), the composition of the ion pair extracted with chloroform $[Co(III) \cdot 3CAN^{2-} \cdot 6CP^+]$ was determined. An assumption was made about the mechanism of interaction of Co (II) with carmozine, which is preceded by the oxidation stage of Co(II) in Co(III) to form the transition peroxide complex and its subsequent complexation with carmozine by the acid-base mechanism.

Key words: complexation, carmozine, cobalt, redox-reactions.

REFERENCES

1. Kukushkin J.N. *Kisloty i osnovaniya v koordinatsionnoy khimii*. Soros Science Education Journal, 1998, no 1. pp. 28-32 (in Russian).
2. Kukushkin J.N. *Khimiya molekul, koordinirovannykh ionami metallov*. Soros Science Education Journal, 1997, no 12. pp. 59-64 (in Russian).
3. Pilipenko A.T., Safronova V.G., Falendysh Ye.R. *Vliyaniye organicheskikh rastvoriteley na kompleksoobrazovaniye tsinka i medi s khromazurolom*. J. Anal. Chem., 1981. vol. 36, no 4, pp. 657-662 (in Russian).
4. Fialkov J.A. *Rastvoritel' kak sredstvo upravleniya khimicheskimi protsessami* [Solvent as a means of controlling the chemical process]. – Leningrad, Chemistry, 1990. 240 p. (in Russian).
5. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya V.M. *idroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh* [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. Moscow, Atomizdat, 1979. 192 p. (in Russian).
6. Yefimova I.S. *4-sulfo-2(4-sulfonafthalin-1-azo)naftol-1 – redoks-reagent dlya fotometrychnogo vyznachenniya ryadu ioniv metaliv u vyshchikh stupenyakh oksyenniya*. Dis. kand. him. nauk [4-sulfo-2 (4'-sulfonaphthalene-1'-azo) naphthol-1-redox reagent for the photometric determination of a number of metal ions in higher oxidation stages. Dis. kand. him. nauk]- FCI im. O.V. Bohatskoho NANU.– Odessa, 2010, 16 p. (in Ukrainian).
7. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. *Karmozin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water*. J. Water Chem. Technol., 2015, vol.37, pp. 172-178. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X15040049>.
8. Chebotarov A.N., Plyuta K.V., Raboshvil' Ye.V., Bevyuk Ye.V., Snigur D.V. *Vol'tamperometricheskoye povedeniye karmozina na ugol'no-pastovom elektrode v vodnykh rastvorakh*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2016. vol. 5-6, no. 109, pp. 26-30. (in Russian).
9. *Perekis' vodoroda i perekisnyye soyedineniya* [Hydrogen Peroxide and Peroxide Compounds]. Under red. prof. M.E. Pozin. Leningrad, 1951. – 241 c. (in Russian).
10. Tóth Z. *On the reaction in the cobalt(II)-hydrogen peroxide-tartaric acid system*. J. Chem. Educ., 1980, vol. 57, no 6, – p. 464 <http://dx.doi.org/10.1021/ed057p464>.
11. Wallen C.M., Palatinus L., Bacsá J., Scarborough C.C. *Hydrogen peroxide coordination to cobalt(II) facilitated by second-sphere hydrogen bonding*. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, vol. 55, pp. 1–6 <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201606561>.
12. Skopenko V.V., Tsivadze A.YU., Savranskiy L.I., Garnovskiy A.D. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry]. Moscow, Akademkniga, 2007, 487 p. (in Russian).
13. Korostelev P.P. *Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical analytical work]. Moscow, Science, 1964, 384 p. (in Russian).
14. Chebotarov A.N., Yefimova I.S. *Kislотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонфталин-1'-азо)нафтол-1 в водном и водно-органических растворах*. Methods and objects of chemical analysis, 2009, vol. 4, no 1, pp. 11-17. (in Russian).
15. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskimi metodami analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis]. Moscow, Chemistry, 1985, 432 p. (in Russian).
16. Pjatnickij I.V., Suhan V.V. *Maskirovaniye i demaskirovaniye v analiticheskoy khimii* [Masking and unmasking in analytical chemistry]. Moscow, Science, 1990, 222 p. (in Russian).

УДК 678.664:678.665:615.355

**К. В. Сташенко, Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко,
Л. Ф. Наражайко**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України Харківське шосе, 48,
м. Київ, 02160, Україна
e-mail: katuwka2014@gmail.com

БІОСУМІСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ЛІЗОЦИМОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ФРАГМЕНТАМИ КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ, ВІНІЛАЦЕТУ ТА ВІНІЛОВОГО СПИРТА

Синтезовано ряд ПУС, що містять у своїй структурі кополімер N-вінілпіролідон з вініловим спиртом (ВП-ВС) за різного відсоткового співвідношення 4,4'-діамінодіфенілметану (ДАДФ) до ВП-ВС (30:70; 50:50; 70:30) та отримано ряд композиційних матеріалів з лізоцимом (вміст лікарської речовини 1 мас. %). За даними ІЧ-спектроскопічних досліджень іммобілізація лізоциму відбувається за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків (фізична іммобілізація). Встановлено, що зразки ПУС наповнені лізоцимом, синтезовані за відсоткового співвідношення ДАДФ до кополімеру ВП-ВС 70:30 мають кращі фізико-механічні властивості ($\sigma = 11,5$ МПа, $\epsilon = 76$ %). Введення до складу ПУС лізоциму приводить до підвищення міцності при розриві від 43% до 97%. Для композицій з лізоцимом спостерігається збільшення температури склування і зниження стрибка теплоємності, що зумовлено зниженням сегментальної рухливості макромолекул. Встановлено, що досліджувані системи є однофазними. Методом культури тканин встановлено, що всі композиційні матеріали є біосумісними та не токсичними.

Ключові слова: поліуретансечовини, кополімер N-вінілпіролідону з вінілацетатом та вініловим спиртом, 4,4'-діамінодіфенілметан, лізоцим, композиційні матеріали.

Сучасний етап розвитку медицини характеризується інтенсивними пошуками нових композиційних матеріалів для відновлення і забезпечення нормальної життєдіяльності організму, зокрема для лікування ран та опіків [1–3]. Вибір полімерної основи зумовлений кінцевими властивостями та сферою використання розробленого матеріалу.

Завдяки біосумісності та фізико-хімічним і фізико-механічним властивостям, поліуретансечовини (ПУС) є потенційним матеріалом для медичного використання, в тому числі як носії лікарських речовин. Для надання полімерним матеріалам медичного призначення спорідненості до тканин організму доцільним є введення до структури ПУС гідрофільних ланцюгів кополімеру N-вінілпіролідону вінілацетату та вінілового спирту, який широко використовують в медицині [4].

Відомі [5] гідрофільні, біосумісні поліуретани з фрагментами кополімеру ВП-ВС в структурі, наповнені аміноном з пролонгованою протизапальною дією. На основі ПУС, які містять у структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС розроблено плівкові матеріали з декаметоксином, які запропоновані для використання як полімерні матеріали з протимікробною дією для лікування ран та опіків [6]. Авторами [7] отримано композиційні матеріали на основі ПУС наповнені тіамулінфумаратом, які можуть бути використані в хірургії як дренажі.

Не дивлячись на значну кількість робіт, пов'язаних з розробкою та дослідженнями в області створення гідрофільних полімерних матеріалів медичного призначення, залишається необхідність створення біологічно активних гідрофільних композиційних матеріалів з пролонгованою гідролітичною активністю, як засобів лікування некротичних ран. З цієї точки зору, лізоцим є сполука біологічно активна, дія якої може бути направлена на сприяння розчинення некротичних мас.

Лізоцим – фермент класу гідролаз, який є антибактеріальним агентом, що руйнує клітинні оболонки бактерій шляхом гідролізу пептидних зв'язків та володіє гідролітичною активністю [8]. Лізоцим широко використовують при лікуванні опіків, гнійних процесів, відмороження, ерозії роговиці ока та інших захворюваннях [9].

Враховуючи вище зумовлене, метою роботи є розробка ряду біосумісних композиційних матеріалів на основі ПУС з фрагментами кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС) та подовжувачем макроланцюга ДАДФ і лізоцимом, дослідження їх структури та властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) („Rokopol” Польща) ММ 1052 сушили за залишкового тиску 1–3 мм рт. ст. і температури $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ у потоці сухого аргону протягом 8 год безпосередньо перед синтезом.

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

4,4'-діамінодифенілметан (ДАДФ) $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (Fluka, 97,0 %) (ММ = 198,27; $T_{\text{пл}} = 88\text{--}92^\circ\text{C}$) застосовували без додаткового очищення.

N,N'-диметилацетамід (ДМАА) (Merck, Німеччина) (ММ = 87,12; $\rho = (0,940\text{--}0,942) \text{ г/см}^3$; 99,7 %) переганяли з сумішшю бензол-вода у вакуумі ($T_{\text{кип}} = (52 \pm 1)^\circ\text{C}$ / 14 мм рт.ст.).

Потрійний кополімер ВП-ВА-ВС (ОН = 3,47 %), був синтезований з кополімеру N-вінілпіролідону з вініацетатом (ВП-ВА) (Sigma-Aldrich) (ММ 50000) шляхом лужного алкоголізу за умов неповного омилення [10].

Враховуючи те, що при неповному омиленні вінілацетату кополімер вінілацетату з вініловим спиртом називають полівініловим спиртом, синтезований потрійний кополімер ВП-ВА-ВС в представленій роботі буде мати аббревіатуру ВП-ВС і носити назву кополімер N-вінілпіролідону з вініловим спиртом [10].

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

Фізико-механічні показники, такі як міцність при розриві (σ , МПа) та відносне подовження при розриві (ϵ , %), синтезованих ПУС знімали на розривній машині Р5 за ГОСТ 25.601.

Теплофізичні властивості (температури склування (T_g), зміни теплоємності при температурі склування (ΔC_p)) вивчали методом ДСК. Дослідження прово-

дили в інтервалі температур від -90 до +200 °С (прилад TA Instrument Q2000) зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв. Для виключення впливу термічної та механічної передісторії матеріалу проводили 2 нагрівання.

Метод культури тканин використовували для встановлення біосумісності ПУС з лізоцимом. Як джерело клітин використовували підшкірну клітковину білих лабораторних щурів, що за умов культивування дає ріст фібробластичних елементів [11]. Як контроль використовували флакони з експлантатами підшкірно-жирової клітковини без додавання полімерних зразків. Як досліджувані зразки: №1 – ДФП+ГМДА+ВП-ВС(70:30); №2 – ДФП+ГМДА+ВП-ВС(70:30)+лізоцим. Дослідження росту і розвитку клітинних елементів підшкірної клітковини білих щурів проводили на 3, 7, 10, 14 добу.

Метод синтезу ПУС. Гідрофільні ПУС синтезували у чотири стадії за методикою наведеною в [12]. Для отримання ПУС за різного відсоткового співвідношення ДАДФ до кополімеру ВП-ВС реакцію між діізоціанатним форполімером (ДФП) та ДАДФ проводили до досягнення різного вмісту вільних NCO-груп (30, 50, 70 % конверсії). Схема реакції синтезу ПУС, які містять у структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС, зображена на рис.1.

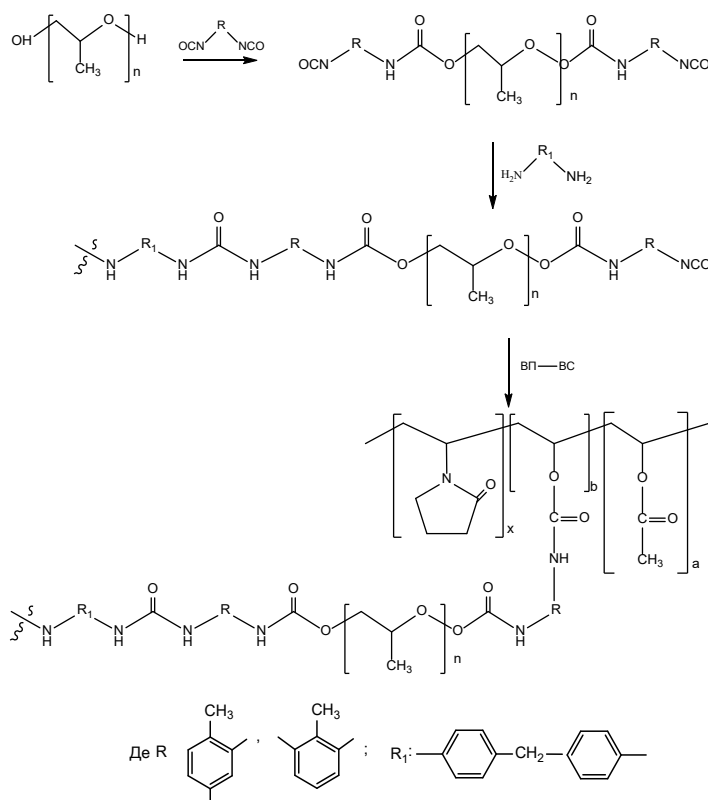


Рис. 1. Схема реакції синтезу ПУС, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру ВП-ВС

Наповнення синтезованих ПУС лізоцимом у кількості 1 % мас. здійснювали шляхом механічного перемішування полімерної основи та розчину лізоциму в ДМАА.

Результати досліджень та їх аналіз

Для вибору полімерного матеріалу з оптимальними фізико-механічними показниками було отримано ряд ПУС, синтезованих за різного відсоткового співвідношення ДАДФ:ВП-ВС (30:70; 50:50; 70:30).

За результатами фізико-механічних випробувань варіювання вмісту кополімеру ВП-ВС в структурі отриманих ПУС спричиняє зміни фізико-механічних властивостей. Встановлено, що зі зменшенням кількості кополімеру ВП-ВС у структурі ПУС спостерігається збільшення міцності та відносного подовження при розриві (табл.1).

Таблиця 1

**Фізико-механічні властивості ПУС та ПУС
з лізоцимом із подовжувачем макроланцюга ДАДФ**

Зразки ПУС	ДАДФ/ВП-ВС, %	σ , МПа	ϵ , %
ДФП+ДАДФ+ВП-ВС	70:30	6,4	98
	50:50	4,9	94
	30:70	3,9	92
ДФП+ДАДФ+ВП-ВС+лізоцим	70:30	11,5	76
	50:50	8,5	59
	30:70	7,7	55

Показники міцності при розриві ПУС, що містять у своїй структурі кополімер ВП-ВС та подовжувач макроланцюга ДАДФ, знаходяться у діапазоні 3,9–6,4 МПа, а показники відносного подовження при розриві – у діапазоні 92–98 %, а також 7,7–11,5 МПа та 55–76 % для ПУС з лізоцимом (табл. 1).

Введення до складу отриманих полімерних матеріалів лізоциму також приводить до підвищення міцності та зниження відносного подовження при розриві в порівнянні з ненаповненими ПУС. Для ПУС з ДАДФ міцність при розриві в порівнянні з контрольними зразками підвищується від 43% до 97%.

Найбільші значення фізико-механічних властивостей серед синтезованих ПУС характеризуються зразки полімерних матеріалів, синтезовані за відсоткового співвідношення компонентів ВП-ВС до ДАДФ як 70:30, як ненаповнені, так і наповнені лізоцимом ($\sigma = 6,4$ МПа, $\epsilon = 98$ % та $\sigma = 11,5$ МПа, $\epsilon = 76$ % відповідно).

Отже, за результатами фізико-механічних випробувань встановлено оптимальне співвідношення компонентів при синтезі та вплив лізоциму на властивості ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС.

За даними теплофізичних досліджень в ряду ПУС при збільшенні вмісту ВП-ВС у структурі при другому прогріві спостерігається зниження значень температури склування та зниження стрибка теплоємності (табл.2), що корелюється з результатами фізико-механічних досліджень (зі збільшенням концентрації копо-

лімеру ВП-ВС у структурі ПУС спостерігається зниження показника міцності та відносного подовження при розриві).

Таблиця 2

Теплофізичні властивості ПУС з подовжувачем макроланцюга ДАДФ

Зразки ПУС	ДА/ВП-ВС, %	T _g , °C		ΔC _p , Дж/(г·°C)	
		1 прогрів	2 прогрів	1 прогрів	2 прогрів
ДФП+ДАДФ+ ВП-ВС	30:70	-32,0	-43,9	0,2507	0,2309
	50:50	-28,4	-42,6	0,2624	0,2297
	70:30	-30,7	-41,8	0,2862	0,2665
ДФП+ДАДФ+ ВП-ВС+лізоцим	30:70	-31,3	-32,1	0,2274	0,2127
	50:50	-31,4	-32,7	0,2126	0,2183
	70:30	-24,3	-31,5	0,2934	0,2772

Температурні залежності теплоємності ПУС різної структури, мають один і той же характер, тому наведені криві теплоємності тільки ПУС (30:70), синтезованих з використанням різного подовжувача макроланцюга (рис. 2). На термограмах усіх досліджуваних ПУС спостерігали один перехід склування і, відповідно, одну температуру склування (T_g). Отже, досліджувані системи однофазні.

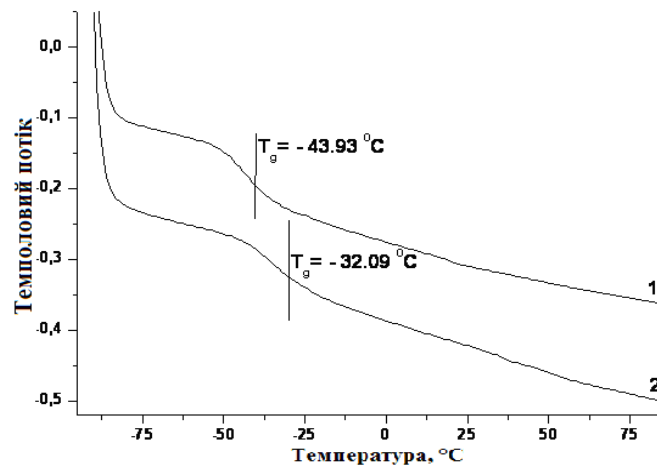


Рис. 2. Типові термограми (2 прогрів): 1 – ДФП+ДАДФ+ ВП-ВС; 2 – ДФП+ДАДФ+ ВП-ВС + лізоцим.

Теплофізичні властивості ПУС залежать від наявності в їх складі лізоциму. При введенні до складу ПУС ферменту спостерігається збільшення температури склування і зниження стрибка теплоємності, що зумовлено зниженням сегментальної рухливості макромолекул.

Про проходження реакції уретаноутворення між NCO-групами ДФП та OH-групами кополімеру ВП-ВС свідчать зміни в діапазоні ІЧ-спектрів $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ та $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

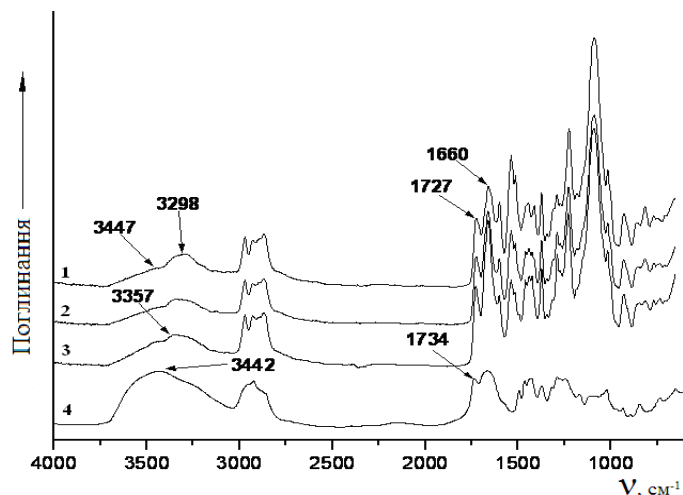


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих ПУС: 1 – ДФП+ДАДФ+ВП-ВС(70:30); 2 — ДФП+ ДАДФ +ВП-ВС(50:50); 3 – ДФП+ ДАДФ +ВП-ВС(30:70); 4 – ВП-ВС.

На ІЧ-спектрах ПУС, синтезованих з подовжувачем макроланцюга ДАДФ в частотному інтервалі валентних коливань NH-груп $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ смуга поглинання ν_{OH} 3442 см^{-1} кополімеру ВП-ВС (рис. 3, крива 4) на спектрах ПУС відсутня, що свідчить про взаємодію OH-груп кополімеру з NCO-групами ДФП з появою смуг поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$ 3298 см^{-1} і $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ з приблизним максимумом 3447 см^{-1} (рис. 3, крива 1-3).

Порівнюючи ІЧ-спектри ПУС, синтезованих за різного відсоткового співвідношення компонентів виявлено, що зі збільшенням вмісту кополімеру ВП-ВС у структурі ПУС спостерігається перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання вільних та зв'язаних NH-груп (слабке зниження інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$ 3298 см^{-1} , а також слабке збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{NH-вільн.}}$ 3447 см^{-1}).

В діапазоні спектрів $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ із збільшенням вмісту кополімеру у структурі досліджуваних полімерних матеріалів відбувається збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ 1727 см^{-1} СОО-груп, що пов'язано з підсумуванням двох смуг поглинання: $\nu_{\text{C=O}}$ кополімеру та $\nu_{\text{C=O}}$ полімерної матриці, а також збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}}$ вінілпіролідонового кільця 1660 см^{-1} .

При порівнянні спектрів ПУС без лізоциму (рис. 4-а, крива 1) та спектрів ПУС із лізоцимом (рис. 4-а, крива 2) встановлено, що при введенні ферменту до складу полімерної матриці не спостерігається утворення нових смуг поглинання. Це свідчить про відсутність хімічної взаємодії лікарської речовини з ПУС. На спектрах ПУС із лізоцимом (рис. 4-б) спостерігається підвищення інтенсивності смуги поглинання NH-груп 3447 см^{-1} , що свідчить про збільшення кількості NH-груп

слабо зв'язаних водневими зв'язками. Тому можна зробити висновок про фізичну іммобілізацію лізоциму за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

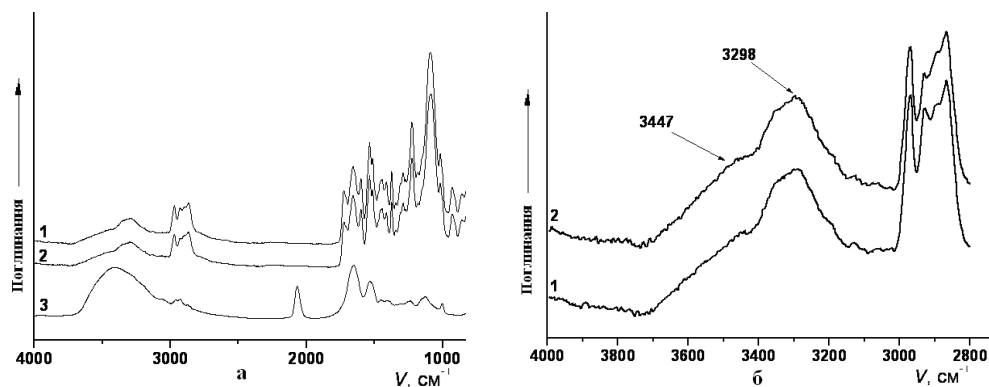


Рис. 4. ІЧ-спектри ферменту та ПУС: 1 – ДФП+ДАДФ+ВП-ВС (70:30) (а, б); 2 – ДФП+ ДАДФ +ВП-ВС (70:30) + лізоцим (а, б); 3 – лізоцим (а).

Методом тканинної культури були досліджені полімерні композиції за співвідношення ДА до кополімеру ВП-ВС 70:30 як ненаповнені, так і наповнені лізоцимом.

Перші ознаки росту, які проявлялися міграцією одиничних клітин округлої форми, а також одинично мігруючими фібробластичними елементами, що мали веретеноподібну форму, як в контролі, так і у всіх дослідних зразках спостерігалися до кінця 3 доби.

Для всіх дослідних зразків на 5-7 доби дослідження характерно формування 3-х зон росту: компактної, що складається з клітин веретеноподібної і полігональної форми, сіткоподібної, яка формувалась з пучків і тяжів, що розташовані сіткоподібно, й зона одиничних мігруючих елементів. Але, слід зазначити, що в флаконах зі зразками з лізоцимом, клітини розташовувалися більш компактно, формуючи тяжі, площі зон росту були значно ширше в порівнянні з контролем, спостерігався тканинноподібний ріст (рис. 5-а), чого не можна сказати про ненаповнені зразки, де тканинноподібного росту не спостерігалось (рис. 5-б).

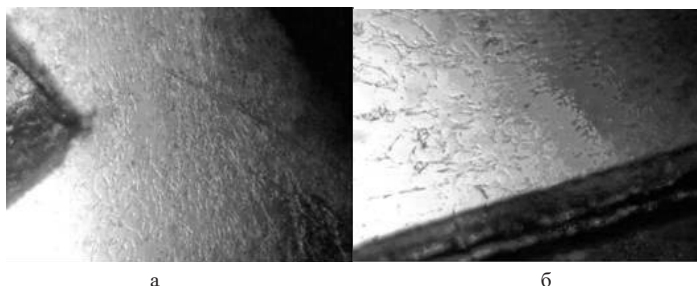


Рис. 5. Ріст культури тканин фіброblastів на 7 добу:
а – ПУС з лізоцимом; б – ПУС без лізоциму

Проведені дослідження свідчать про те, що культура фібробластів, як у контролі, так і в дослідних зразках перебуває в стадії стабільного росту. Наявність дослідних зразків у живильному середовищі не впливало на ріст фібробластів, що свідчить про відсутність токсичної дії на культивовані клітини.

На 10 добу після експлантації у флаконах Карреля зі зразками наповненими лізоцимом збільшилася площа тканинноподібного росту клітин. Для зразків ПУС без лізоциму характерно збільшення клітинних елементів у більшості полігональної форми, але на відміну від контролю та полімерних зразків з лізоцимом, дегенеративні зміни виявлені в компактній і сіткоподібній зонах.

На 14 добу дослідження клітинна популяція вступає у фазу дегенерації, що виявляється в значній вакуолізації цитоплазми та зернистому, переродженні її в клітинах, як в контрольних, так і в дослідних флаконах ПУС без лізоциму. У флаконах з полімерними зразками з лізоцимом на 14 добу кількість клітин, що дегенерують, продовжує збільшуватися. Але, незважаючи на дегенерацію культури, у зоні мігруючих фібробластів присутні нові веретеноподібні та полігональні клітини.

Отже, методом культури тканин встановлено, що композиційні матеріали як наповнені, так і ненаповнені лізоцимом є біосумісними та нетоксичними.

ВИСНОВКИ

Таким чином, синтезовано ряд ПУС за різного відсоткового співвідношення кополімеру ВП-ВС та подовжувача макроланцюга ДАДФ. На їх основі отримано гідрофільні полімерні композиційні матеріали з лізоцимом. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що іммобілізація лізоциму відбувається за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків (фізична іммобілізація). За даними фізико-механічних випробувань, введення лізоциму у склад ПУС приводить до покращення їхніх фізико-механічних властивостей. Встановлено, що зразки ПУС з фрагментами ВП-ВС у своїй структурі, наповнені лізоцимом, синтезовані за відсоткового співвідношення ДАДФ до кополімеру ВП-ВС 70:30 мають кращі фізико-механічні властивості в ряді ($\sigma = 11,5$ МПа, $\varepsilon = 76$ %). При введенні до складу ПУС ферменту спостерігається збільшення температури склування і зниження стрибка теплоємності, що зумовлено зниженням сегментальної рухливості макромолекул. Порівнявши питомі термограми синтезованих ПУС можна зробити висновок, що системи однофазні. Методом культури тканин встановлено, що композиційні матеріали як наповнені, так і ненаповнені лізоцимом є біосумісними та не токсичними. Для дослідних зразків із лізоцимом спостерігався більш активний ріст фібробластичних елементів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кивман Г.Я., Ляшенко Ю.В., Рабинович З.З. Гидроколлоидные покрытия – новое поколение средств для лечения ожогов // Хим.-фарм. журн. –1994. – Т. 28, № 9. – С.21–27.
2. Биологически активные перевязочные средства в комплексном лечении гнойно-некротических ран. Методические рекомендации № 2000/56. Под ред. В.Д. Федорова и И.М. Чижа. Москва, 2000. – 36 с.
3. Романовская И.И. Потенциальное раневое покрытие с трипсином, иммобилизованным в модифицированный поли-N-винилпирролидон // Доповіді НАН України. – 2009, №9. – С.182–187.

4. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998. – 252 с.
5. Мазур Л.М. Синтез і дослідження нових поліуретанів, створення композицій на їх основі як носіїв лікарських речовин: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – К.: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 2007. – 154с.
6. Рожнова Р.А., Карпенко О.С., Руденчик Т.В. Розробка плівкових матеріалів з декаметоксином на основі поліуретансечовин, які містять у своїй структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Наукові записки НаУКМа. – 2016. – Т. 183. – С. 54–59.
7. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Кісельова Т.О. Плівкові матеріали з тіаулін фумаратом на основі поліуретансечовин з фрагментами кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом у їх структурі // Вісник ОНУ. – 2016. – Т. 21, вип. №3(59). – С.67–76. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79591](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79591)
8. Грегірчак Н.М., Антонюк М.М. Имобилизованные ферменты и клетки в биотехнологии: Конспект лекций для студ. спец. 8.05140101 «Промислова біотехнологія» ден. та заоч. форм навч. – К.: НУХТ, 2011. – 59с.
9. Zhang X., Sun M., Wang Q.Y. Screening condition for lysozyme production of marine bacteria S-12-86 // J. Fishery Sci.China – 2007. – Vol. 3, N 14 – P.425–429.
10. Мазур Л.М., Рожнова Р.А., Дроздова В.І., Галатенко Н.А. Синтез нової лікарської форми з амізоном на основі гідрольного блок-кополіуретану, який містить N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 29, № 1. – С.58–66.
11. Лебедев С.В., Константинов Ю.Б., Галатенко Н.А., Яценко В.П., Рожнова Р.А., Максименко В.Б. Токсиколого-гігієнічні та доклінічні дослідження полімерних матеріалів і виробів на їх основі медичного призначення. – К.: Наук. думка, 2009. – 98с.
12. Патент України на корисну модель МПК⁸ C08G 18/04 A61L 31/00. Діаміновмісні поліуретансечовини з фрагментами кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом та 4,4'-діамінодіфенілметану як гідрофільні плівкотвірні матеріали медичного призначення. Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Кісельова Т.О., Сташенко К.В. № 118477, Заявл.02.03.2017, опубл. 10.08.2017, Бюл. № 15.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2018

**К. В. Сташенко, Т. В. Руденчик, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко,
Л. Ф. Наражайко**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина,
e-mail:katuwka2014@gmail.com

БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЛИЗОЦИМОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНСЕМОЧЕВИН С ФРАГМЕНТАМИ СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ВИНИЛАЦЕТА И ВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

Синтезирован ряд ПУМ, содержащие в своей структуре сополимер N-винилпирролидона с виниловым спиртом (ВП-ВС) при разном процентном соотношении 4,4'-диаминоди-фенилметану (ДАДФ) к ВП-ВС (30:70; 50:50; 70:30) и получен ряд композиционных материалов с лизоцимом (содержание лекарственного вещества 1 мас.%). По данным ИК-спектроскопических исследований иммобилизация лизоцима происходит за счет межмолекулярных водородных связей (физическая иммобилизация). Установлено, что образцы ПУМ наполненные лизоцимом, синтезированные по процентному соотноше-ния ДАДФ к сополимеру ВП-ВС 70:30 имеют лучшие физико-механические свойства ($\sigma = 11,5$ МПа, $\varepsilon = 76\%$). Введение в состав ПУМ лизоцима приводит к повышению прочности при разрыве от 43% до 97%. Для композиций с лизоцимом наблюдается уве-личение температуры стеклования и снижение скачка теплоемкости, что обусловлено снижением сегментальной подвижности макромолекул. Установлено, что исследуемые

системы являются однофазными. Методом культуры тканей установлено, что все композиционные материалы являются биосовместимыми и не токсичными.

Ключевые слова: полиуретанмочевины, сополимер N-винилпирролидона с винил ацетатом и виниловым спиртом, 4,4'-диаминодифенилметан, лизоцим, композиционные материалы.

**K. V. Stashenko, T. V. Rudenychuk, R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko,
L. F. Narazhaiko**

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkivske shausse 48, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail:katuwka2014@gmail.com

BIOCOMPATIBLE COMPOSITES WITH LYSOZYME BASED ON POLYURETHANE UREA WITH N-VINYL PYRROLIDONE COPOLYMER FRAGMENTS, VINYL ACETATE AND VINYL ALCOHOL

A series of PUS containing a N-vinylpyrrolidone-vinyl alcohol copolymer (VP-VA) copolymer with different percentages of 4,4'-diaminodiphenylmethane (DADF) to VP-VA (30:70; 50:50; 70:30) was synthesized. On the basis of synthesized PUS, a number of composite materials containing lysozyme (the content of the medicinal substance is 1 wt%) was obtained. According to IR spectroscopic studies, immobilization of lysozyme occurs due to intermolecular hydrogen bonds (physical immobilization). Variation of the content of copolymer VP-VA in the structure of the received PUS causes changes of physical-mechanical properties. It was established that with decrease in the amount of VP-VS copolymer in the structure of PUS there is an increase in strength and relative elongation at break. It was established that samples of PUS with fragments of VP-VS in their structure, filled with lysozyme, synthesized by the percentage ratio of DADF to copolymer VP-VS 70:30 have the best physical and mechanical properties in a series ($\sigma = 11,5$ MPa, $\varepsilon = 76\%$). The introduction of the resulting polymer materials lysozyme leads to increased strength at break from 43% to 97%. The thermophysical properties of PUS depend on the presence of lysozyme in their composition. When introducing into the structure PUS of the enzyme, an increase in the glass transition temperature and a decrease in the heat capacity jump due to the decrease in the segmental mobility of the macromolecules. It is established that the studied systems are single-phase. The method of culture of tissues was founding that all composite materials are biocompatible and non-toxic. For experimental samples with lysozyme, more active growth of fibroblast cells was observed.

Keywords: polyurethane urea, copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol, 4,4'-diaminodiphenylmethane, lysozyme, composite materials.

REFERENCES

1. Kyvman H.Ya., Liashenko Yu.V., Rabynovych Z.Z. *Gidrokolloidnye pokrytiia – novoe pokolenie sredstv dlia lecheniia ozhogov* [Hydrocolloid coatings – a new generation of burn treatment products]. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 1994, vol. 28, no 9, pp. 21-27. (in Russian)
2. *Biologicheski aktivnye pereviazochnye sredstva v kompleksnom lechenii gnoyno-nekroticheskikh ran. Metodicheskie rekomendatsii No №2000/56.* [Biologically active dressings in the complex treatment of purulent-necrotic wounds. Methodical recommendations №2000/56.] Pod red.Fedorova V.D. i Chyzha I.M., Moskva, 2000, 36 p. (in Russian)

3. Romanovskaia I.I. *Potentsial'noe ranevoe pokrytie s trypsinom, immobilizovanyim v modifitsirovannyi poli-N-vinilpirrolidon* [Potential wound coating with trypsin immobilized in modified poly-N-vinylpyrrolidone]. *Dopovidi NAN Ukrainy*, 2009, no 9, pp. 182–187. (in Russian)
4. Kyrsh Yu.E. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-N-vinilamidy: Sistez i fiziko-khimicheskie svoystva* [Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinyl amides: Synthesis and physico-chemical properties]. M.: Nauka, 1998, 252 p. (in Russian).
5. Mazur L.M. *Syntezy i doslidzhennia novykh poliuretaniv, stvorennia kompozitsii na yikh osnovi yak nosiiv likars'koi rechovyny* [Synthesis and research of new polyurethanes, creation of compositions on their basis as carriers of medicinal substances]: Dyss. ... kand. khim. nauk: 02.00.06., Kiev, Instytut khimii vysokomolekuliarnykh spoluk NAN Ukrainy, 2007, 154 p. (in Ukrainian)
6. Rozhnova R.A., Karpenko O.S., Rudenychuk T.V. *Rozrobka plivkovykh materialiv z dekametoksynom na osnovi poliuretansechovyn, yaki mistiat' u svoii strukturi frahmenty N-vinilpirolidonu z vinilovym spyrtom* [The development of film materials with decamethoxine is based on polyurethane urea, which contains in its structure fractions of copolymer N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol]. *Naukovi zapyski NaUKMa*, 2016, vol. 183, pp. 54–59. (in Ukrainian).
7. Rudenychuk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A., Kiseleva T.O. *Plivkovimaterialy z tiamulin fumaratom na osnovi poliuretansechovyn z frahmentamy kopolimeru N-vinilpirolidonu z vinilovym spyrtom yikh strukturi* [Film materials with tiamulin fumarate on the basis of polyurethane urea with copolymer fragments of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol in their structure]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2016, vol. 21, no 3, pp. 67–76. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79591](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79591) (in Ukrainian)
8. Gregirchak N.M., Antoniuk M.M. *Immobilizovani fermenty i klityny v biotekhnologii: Konspekt lektsii dly stud. spets 8.05140101 "Promuslova biotekhnogii"* den. ta zaoch. form navch. [Immobilized enzymes and cells in biotechnology: A summary of lectures for students. special "Industrial Biotechnology" den. and behind forms of teaching]. K.: NUKHT, 2011, 59 p. (in Ukrainian)
9. Zhang X., Sun M., Wang Q.Y. *Screening condition for lysozyme production of marine bacteria S-12-86*. *J. Fishery Sci. China*. 2007, vol. 3, no 14, pp.425–429.
10. Mazur L.M., Rozhnova R.A., Drozdova V.I., Galatenko N.A. *Syntezy novoi likarskoi formy z amizonom na osnovi hidrofilnoho blok-kopolimeru, yakyi mistyt N-vinilpirolidonu z vinilovym spyrtom* [Synthesis of a new medical form with amisonon the basis of a hydrolysis block-copolymer containing N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol]. *Polymer Journal*, 2007, vol. 29, no 1, pp.58–66. (in Ukrainian)
11. Lebediev Ye.V., Konstantinov Yu.B., Galatenko N.A., Yatsenko V.P., Rozhnova R.A., Maksymenko V.B. *Toksykologho-hihtienichni ta doklinichni doslidzhennia polimernykh materialiv i vyrobiv na yikh osnovi medychnoho pryznachennia* [Toxicologic-hygienic and preclinical studies of polymeric materials and products based on their medical purpose]. Kiev, Nauk. dumka, 2009, 98p. (in Ukrainian)
12. Patent of Ukraine for utility model МПК⁸ C08G 18/04 A61L 31/00. *Diaminovmisni poliuretansechovyny z frahmentamy kopolimery N-vinilpirolidonu z vinilovym spyrtom ta 4,4'-diaminofenilmetanu yak hidrofilni plivkotvirni materialy medychnoho pryznachennia*. [Diamin-containing polyurethane urea with N-vinylpyrrolidone copolymer fragments with vinyl alcohol and 4,4'-diaminodiphenylmethane as hydrophilic film-forming materials for medical purposes]. Rudenychuk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A., Kisel'yova T.O., Stashenko K.V. № 118477, appl. 02.03.2017, publ. 10.08.2017. (in Ukrainian).

УДК 665.372+665.765

О. І. Сафронов, О. О. Папейкін, І. О. Венгер, Л. Ю. БодачівськаІнститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська 1, м. Київ, 02660, Україна, e-mail: safronov-o@yandex.ru**МЕТАЛУРГІЙНЕ АНТИФРИКЦІЙНЕ МАСТИЛО
НА ОСНОВІ ПРОДУКТУ ТРАНСФОРМАЦІЇ
ФОСФАТИДНОГО КОНЦЕНТРАТУ**

У роботі вивчена можливість використання відходів олійного виробництва – фосфатидного концентрату в якості сировинної бази для одержання мастил. При вирішенні поставленої задачі розроблено методику одержання високотемпературного металургійного мастила на основі фосфатидного концентрату через амідкування N,N'-біс(2-гідроксиетил)етилєндіаміном з подальшою карбонатацією. Результати випробувань одержаних мастил свідчать про доцільність використання фосфатидного концентрату в якості сировини для виробництва мастильних матеріалів.

Ключові слова: фосфатидний концентрат, амідкування, карбонатація, металургійні мастила, експлуатаційні властивості.

ВСТУП

Паливно-мастильні матеріали (ПММ) – невід’ємна вагома частина техносфери. Важко уявити будь-яку галузь побуту і людської діяльності де б вони не використовувалися. На сучасному етапі розвитку цивілізації, масштабність і ігнорування їх впливу на навколишнє природне середовище привели до замежевої господарської ємності біосфери і жорсткому протистоянню техносфери довкіллю. Не дивлячись на величезні зусилля прогресивної наукової еліти щодо визнання примату екології над економікою, 25 років після прийняття «Концепції стійкого розвитку» всесвітнім екологічним форумом в Ріо-де-Жанейро (1992 р.) показали повну нерезалізованість «Повістки дня на XXI століття». Ліберально-споживацький світогляд і викликана ним глобальна енергетично-екологічна криза, за яких до 99 % сировини і енергії вже через 42 дні після придбання матеріальних благ перетворюється у відходи [1], вступили в стадію накопичення незворотніх чи важко відновлюваних процесів.

Одним із шляхів сповільнення негативного впливу ПММ на біосферу є використання відновлюваної рослинної сировини з одночасним підвищенням продуктивності ресурсів як на стадії переробки, так і в процесі створення і використання нових речовин і матеріалів. Відома низка металургійних антифрикційних мастил на гідратованих або комплексних кальційових загусниках [2]. Ці мастила задовільної якості, але часто несумісні між собою та виявляють недостатню антиокиснювальну стійкість і захисну здатність в агресивних середовищах, внаслідок чого не завжди придатні для застосування в жорстких умовах експлуатації металургійного обладнання.

На пострадянському просторі в металургійній галузі досі широко використовують мастило Уніол-2 за ГОСТ 23510, яке виготовляється на основі залишкової нафтової оливи і комплексного кальційового мила жирної та оцтової кислот,

містить антиокиснювальну присадку. За антиокиснювальною стабільністю, захисними властивостями та трибологічними характеристиками, особливо при підвищених температурах, це мастило не задовольняє вимогам сучасних специфікацій для металургійних мастил.

Наше завдання полягало в створенні мастила, яке поєднувало б високі трибологічні й об'ємно-механічні характеристики з покращеними захисними і антиокиснювальними властивостями, що дозволило б застосовувати його як антифрикційне мастило в умовах високих температур та навантажень в агресивних середовищах, притаманних металургійному виробництву.

Навідміну від відомих підходів з використання для синтезу біоПММ рафінованих олій [3], метою запропонованої роботи є підвищення термоокиснювальної стійкості фосфатидного концентрату (ФК) – побічного продукту виробництва олій, та створення з його використанням антифрикційного мастила поліпшеної якості.

Для досягнення поставленої мети проведено:

- хімічну трансформацію ФК з метою підвищення їх термоокиснювальної стійкості та спрямованого поліпшення функціональних властивостей;
- дослідження властивостей синтезованих речовин і визначення умов їх практичного використання;
- розроблення мастильних матеріалів з поліпшеними функціональними і екобезпечними характеристиками на основі одержаних продуктів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Характеристика вихідних реагентів

В основі роботи – фосфатидний концентрат, що являє собою суміш тригліцеридів та естерів фосфатидних кислот з холіном, коламіном, серином чи шестиатомним циклічним спиртом інозитом. Його отримують висушуванням емульсії у вакуумі після оброблення олії водяною парою, октосим ангідридом або ультрафільтрацією [4]. За технічними умовами (СОУ 15.4-37-212) ФК соняшниковий відповідає наступному складу, % мас.: фосфатиди – 60,1, олія – 38,4, волога та леткі речовини – 0,6, речовини, нерозчинні в етиловому естері – 0,9.

Для одержання загусника мастильних матеріалів використовували гідроксид кальцію із вмістом 88,9 % Ca(OH)_2 (ТУ У 14291840.005-99) та діоксид вуглецю із вмістом 99,0 % CO_2 (ДСТУ 4817), як дисперсійне середовище – нафтову оливу з кінематичною в'язкістю за 100 °С у межах 18-28 мм²/с.

Узагальнення науково-технічної інформації і результати попередніх досліджень переконливо показали, що завдяки наявності нітрогену, сульфуру і фосфору ФК доцільно використовувати не для одержання біодизелю, а як активний додаток до мастильних матеріалів. Цьому сприяють притаманні йому специфічні властивості, зокрема висока адгезія до металевих поверхонь та плівкоутворююча здатність і природні змащувальні властивості. Водночас, використання ФК як загусника пластичних систем недоцільне через підвищення в'язкості й корозійної активності в процесі зберігання, внаслідок як перебігу вільнорадикальних процесів полімеризації, так і посилення об'ємного структурування системи в цілому, а також незадовільна термоокиснювальна стабільність не дозволяють

використовувати їх в сучасних мастилах і тривалих технологічних процесах з підвищеними температурами. Для усунення цих недоліків його піддають трансформації шляхом нуклеофільного трансамідування амінами з утворенням поверхнево-активних амідів вищих жирних кислот.

Методи дослідження властивостей синтезованих продуктів

Продукт амідування фосфатидного концентрату аналізували шляхом визначення загальних показників якості: зовнішній вигляд – за ГОСТ 6243, в'язкість кінематична за 40 і 100 °С – за ДСТУ ГОСТ 33, кислотне число – за ГОСТ 11362, масова частка механічних домішок – за ГОСТ 6370, корозійна дія на метали – за ГОСТ 2917. Розчинність 10 % присадки в оливі І-20А визначали згідно з п.7.3 ТУ У 24.6-03563790-004: для цього в скляну пробірку діаметром 17-19 мм додавали (5±1) г індустріальної оливи І-20А та (2,0±0,1) г присадки. Вміст склянки нагрівали до температури 80-85 °С, перемішували протягом 10 хв, відстоювали за температури (20±5) °С впродовж 30 хв. Прозорість, однорідність суміші та відсутність на дні пробірки осаду після відстоювання характеризують присадку як повністю розчинну.

Розроблене мастило випробували загальноприйнятими стандартизованими методами: температура крапання – за ГОСТ 6793, пенетрація – за ГОСТ 5346, межа міцності – за ГОСТ 7143, трибологічні властивості – за ГОСТ 9490, стабільність до окиснення – за ГОСТ 5734, водостійкість – за ASTM D1264.

Механічну стабільність мастил визначали методом ASTM D 1831, модифікованим в УкрНДІНП «МАСМА» [5]. Після випробування на роликовому стенді Shell (6 годин, 60 °С) визначали межу міцності мастила на зсув за ГОСТ 7143. Значення індексу руйнування (K_r) розраховували за формулою:

$$K_r = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1} \times 100$$

де τ_1 і τ_2 – межа міцності мастила на зсув за 20 °С, відповідно до і після випробувань.

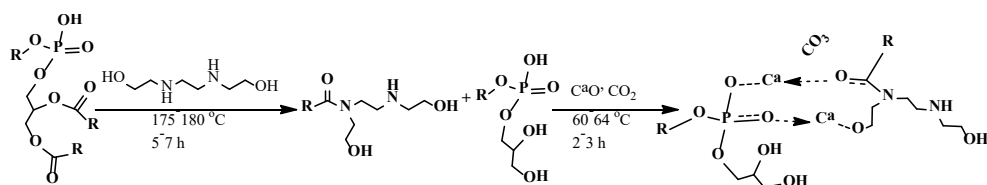
Захисні властивості мастил оцінювали в динамічних умовах методом визначення швидкості корозії підшипників кочення за швидкості обертання підшипників 500 хв⁻¹ впродовж 3 год за зміною поляризаційного опору на стенді „Динакоротест” [6]. Швидкість корозії розраховували за формулою:

$$i_k = \frac{2K}{S} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E - \Delta I \cdot R_{ом}}$$

де i_k – швидкість корозії, А/см²; К – постійна перерахунку поляризаційного опору в значення швидкості корозії, В; S – площа електрода, см²; ΔI – вимірюваний струм, А; ΔE – поляризаційна напруга, В; $R_{ом}$ – опір середовища, Ом.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержання металургійних антифрікційних мастил з використанням ФК проводили за загальною схемою:



Амідування фосфатидного концентрату

На першій стадії соняшниковий ФК трансамідували N,N'-біс(2-гідроксиетил) етилендіаміном (ОЕЕД). Для цього розраховували кількості ФК і ОЕЕД у мольному співвідношенні 1,0:2,5 нагрівали в атмосфері азоту за постійного перемішування. Температуру поступово підвищували до 175-180 °С і витримували реакційну суміш при перемішуванні впродовж 6,0 годин. Перебіг реакції контролювали потенціометричним титруванням за зміною концентрації аміну і вимірюванням міжфазового натягу (s) на межі 1 %-го розчину утвореного продукту в дизпаливі з водою. Симбатне зменшення амінного числа реагенту і міжфазового натягу з одночасним лінійним зростанням електростабільності інвертних емульсій вода/ дизпаливо засвідчували перебіг основної реакції з утворенням олійнорозчинних поверхнево-активних амідів. Після завершення реакції одержану масу охолоджували до 100 °С і піддавали дегазації у вакуумі при залишковому тиску 0,01 МПа на протязі 0,5 години. Характеристика синтезованого продукту приведена в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники продукту МФ

Найменування показників	Показники якості	Метод випробування
1. Зовнішній вигляд, агрегатний стан, колір за температури (20±10)°С	Однорідна мастилоподібна маса темно-коричневого кольору	Згідно з ГОСТ 6243 (розділ 1 для паст)
2. В'язкість кінематична за температури 100 °С, мм²/с, не більше	70	Згідно з ДСТУ ГОСТ 33 або ASTM D445
3. Кислотне число, мг КОН на 1г присадки, не більше	20	Згідно з ГОСТ 11362 або ГОСТ 6707
4. Масова частка механічних домішок, %, не більше	0,5	Згідно з ГОСТ 6370 або ASTM D473
5. Розчинність 10 % присадки в оліві І-20А	повна	Згідно з 7.3 ТУ У 24.6-03563790-004
6. Корозійна дія на метали розчину присадки в нафтовій оліві, бали: - чавун - сталь - мідь	витримує витримує 1а – 2с	Згідно з ГОСТ 2917 та 7.4 ТУ У 24.6-03563790-004

В лужному і нейтральному середовищах модифікований фосфатидний концентрат (МФ) поводить як ПАР нейногенного типу, а в кислому середовищі проявляє типові властивості катіонних ПАР. Добре розчиняється у вуглеводнях і суміщається з усіма мінеральними і синтетичними оливами. Всебічними дослідженнями встановлено, що утворюючи незвичайну міцелярну структуру в оливних розчинах МФ активно солюбілізує воду та інші гідрофільні компоненти, а завдяки дифільній структурі й адгезії на металевих поверхнях утворює міцний адсорбційний шар, який попереджає перебіг корозійних процесів і поліпшує трибологічні характеристики змащувального матеріалу.

Одержання мастильних композицій та дослідження їх властивостей

Узагальнення результатів попередніх досліджень з хімічних перетворень фосфатидного концентрату показало, що трансформація фосфатидгліцеринів оксидетильованим етилендіаміном суттєво підвищує трибохімічні характеристики синтезованих продуктів при поліпщенні їх антиокиснювальних і захисних властивостей.

Примітним і важливим є те, що антикорозійні властивості в агресивних середовищах щодо сталі і чавуну фосфатидовмісні реагенти проявляють не лише в оливах, а й у складі інвертних емульсій. Уже в концентрації понад 2 %, при співвідношенні фаз вода/олива у діапазоні 40/60÷60/40 % об., високостабільні емульсії забезпечують захист сільськогосподарської техніки (комбайни, трактори, сівалки тощо) на період міжсезонної консервації. Перевага цих систем над нафтохімічними інгібіторами корозії типу ЕС-2, КРЦ-А, нафтохім-3, ТАЛ-25-13-Р полягає в тому, що вони будуть руйнуватися мікроорганізмами в природних екосистемах і не завдаватимуть шкоди навколишньому середовищу.

Найефективніший серед них фосфолідін суміщається з мінеральними оливами і за жорстких умов тертя відповідає сучасним вимогам до комплексних присадок.

Для підтвердження якості синтезованої присадки, відповідно до розроблених технічних умов ТУ У 24.6-03563790-004:2011 «Присадка до нафтопродуктів Фосфолідін», за розробленим тимчасовим технологічним регламентом ТР 03563790-104:2011 на її виробництво виготовлено дослідно-промислову партію присадки. Всебічними дослідженнями встановлено, що в модельних оливах фосфолідін проявляє не лише захисні, протизношувальні та антиокиснювальні властивості, а й володіє загущувальною здатністю, що дозволило використати його в якості загусника до антифрикційних мастил, призначених для змащування вузлів тертя металургійного обладнання.

Запропоноване мастило з використанням присадки фосфолідін виготовляли за технологічною схемою, що включає такі стадії:

- розчинення МФ в нафтовій оливі та вуглеводневому розчиннику;
- створення мікроемульсії солюбілізацією водного розчину гідроксиду лужноземельного металу і промотора у міцелярному вуглеводневому розчині фосфолідину;
- карбонатацію мікроемульсії (мікросуспензії) з утворенням надлужного карбонату кальцію в оливі;

- видалення розчинника та промотора із суспензії надлужного карбонату кальцію в оливі;
- термомеханічної обробки суспензії та її охолодження;
- гомогенізації готового мастила.

За описаною схемою, на основі товарних продуктів та 6-18 мас. % поліфункційної присадки фосфолідін, виготовлені зразки пластичних мастил. В лабораторних умовах визначені їх антикорозійні властивості, захисна і адгезійно-когезійна міцність, а також проведені трибологічні випробування на чотирикульковій машині тертя (ЧКМТ). Для порівняння якості створених мастил використано вітчизняне мастило Уніол-2 та просте сульфонатне мастило. Основні характеристики мастил та результати їх випробувань на стендах наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні й трибологічні властивості антифрикційних мастил

Найменування показників, одиниця виміру	Метод випробування	Просте сульфонатне	Уніол-2	Розроблені мастила		
				Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Температура крапання, °С	ГОСТ 6793	>230	>230	>250	>250	>250
Пенетрація при 25 °С з перемішуванням (60 подв. тактів), мм·10 ⁻¹	ГОСТ 5346	309	330	294	320	265
Межа міцності за температури 20 °С, Па	ГОСТ 7143	100	240	325	230	485
Механічна стабільність (роликовий стенд Shell). Індекс руйнування, (Кт), %	ASTM D1831 УкрНДІ НП «МАСМА»	96,9	84,8	60,0	66,3	52,1
Змашувальні властивості на чотирикульковій машині тертя: Рк, Н Рз, Н	ГОСТ 9490	1166 3920	1039 2323	1646 6546	1470 6174	1646 6938
Водозмивність, 79 °С, 1 год, %	ASTM D1264	1,0	7,5	2,7	3,2	2,5
Стабільність до окиснення, приріст кислотного числа (за 150°С), мг КОН/г	ГОСТ 5734	1,20	1,65	0 (без змін)	0,05	0 (без змін)
Захисні властивості в динамічних умовах. Швидкість корозії, мм/рік	УкрНДІ НП «МАСМА» «Динакоротест»	3,4×10 ⁻⁴	9,3×10 ⁻⁴	3,9×10 ⁻⁴	4,8×10 ⁻⁴	3,5×10 ⁻⁴

Аналіз наведених результатів переконливо засвідчує, що розроблені зразки мастил характеризується підвищеною (відносно промислових) стабільністю до окиснення, покращеними захисними властивостями металевих поверхонь вузла тертя від корозійних чинників, високими протизношувальними і антизадирними характеристиками. При цьому нове мастило значно перевищує мастило “Уніол-2” за адгезійними властивостями (стійкість до вимивання водою за 79 °C) та механічною стабільністю (випробування на стенді Shell).

Отже, результати випробування запропонованого мастила підтверджують, що воно може застосовуватися як високоефективне антифрикційне мастило для металургійного обладнання в широкому діапазоні температур в умовах високих навантажень, підвищеної вологості та агресивних середовищ.

За сукупністю антифрикційних, протизношувальних і антизадирних властивостей, що реалізуються в граничних шарах контакту мастила з поверхнею металу і є складною функцією їхнього складу, реологічних властивостей та їх змін в умовах експлуатації, фосфолідін зміцнює і підвищує стійкість адсорбційно-сольватного шару мастила на поверхні металу. В умовах, наближених до реальних, протизношувальні властивості мастила підвищуються на 50 %, антизадирні – у 2,1-2,4 рази за одноразового покращення захисної дії щодо чавуну, сталі і міді та зменшення вартості у 2-4 рази відносно імпорتنих аналогів.

Проведені дослідження переконливо доводять важливість використання побічних продуктів від виробництва олій для створення біоматеріалів з покращеними екологічними і експлуатаційними властивостями, відповідно до концепції сталого розвитку. Зокрема, фосфолідін, як найбільш сприятливий за сировинними ресурсами і експлуатаційними характеристиками може слугувати складовою загусника та активним додатком до мастил, призначених для змащування підшипників кочення або ковзання, моторних олиф, мастильно-холодильних рідин, а також інших вузлів тертя промислового обладнання, що експлуатуються в умовах високих температур, навантажень та агресивних середовищ.

ВИСНОВКИ

1. Доведено, що за сукупністю захисних, антиокиснювальних, антифрикційних, протизношувальних і антизадирних властивостей продукт трансформації фосфатидного концентрату оксидетильованим етилендіаміном є ефективним екобезпечним додатком до мастильних матеріалів, які можуть використовуватися в підшипниках кочення чи ковзання, моторних оливах, мастильно-холодильних рідинах, а також в інших вузлів тертя промислового обладнання, що експлуатуються в умовах високих температур, навантажень та агресивних середовищ.

2. Розроблені композиції антифрикційних мастил для металургійного обладнання переважають комплексне кальційове та просте сульфонатне за протизношувальними та антизадирними властивостями майже у 2 рази за одноразового покращення захисної дії щодо чавуну сталі і міді.

3. На основі позитивних стендових випробовувань розроблених антифрикційних мастил доведено можливість їх використання в якості альтернативи існуючим металургійним мастилам.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любинин И.А. Смазочные материалы в техносфере и биосфере. – Киев: Атика-Н. – 2012. – 290 с.
2. Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А., Богданов Ш.К., Богданова Т.И., Борцевский С.Б., Булатников В.В., Бушуева Е.М., Гаитов К.Э., Грудников И.Б., Довгопольный Е.Е., Дубровский С.Ю., Емельянов В.Е., Ицук Ю.Л., Колесник И.О., Корох Н.И., Куцевалов В.В., Лендбел И.В., Митусова Т.Н., Назарова Т.И., Никитина Е.А., Резников В.Д., Садловникова Л.А., Фрязинов В.В., Фуфаев А.А., Хурумова А.Ф., Чередищенко Г.И., Шабалина Т.Н., Шейнина С.З., Шестаковская Т.В., Шехтер Ю.Н., Энглин Б.А. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. Школьников В.М. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: ИЦ «Техинформ». – 1999. – 596 с.
3. Jering A., Günther J., Raschka A., Carus M., Piotrowski S., Scholz L. Use of renewable raw materials with special emphasis on chemical industry // ETC/SCP. – 2010, report 1. – P.1.
4. Кузишин О. В., Сіренко Г. О., Сіренко О. Г., Джуренко Н. І., Паламарчук О. П., Сав'як О.Л. Масильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 905.
5. Железный Л.В., Мартынюк Н.А., Папейкин А.А., Курбатова МВ., Любинин Й.А. Определение механической стабильности высокотемпературных антифрикционных смазок / Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – №5. – С. 34–36.
6. Ischuk Yu.L., Kravchenko A.R. Dinacorrotest A Quantitative Rapid Method to Evaluate Protective Properties of Greases Under Dynamic Conditions // NLGI Spokesman. – 1992. – V.56, N 9. – P. 12-358 – 16-362.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2018

О. И. Сафронов, А. А. Папейкин, И. А. Венгер, Л. Ю. Бодачевская

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
ул. Мурманская 1, г. Киев, 02660, Украина, e-mail: safronov-o@yandex.ru

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АНТИФРИКЦИОННАЯ СМАЗКА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ТРАНСФОРМАЦИИ ФОСФАТИДНОГО КОНЦЕНТРАТА

В работе изучена возможность использования отходов масличного производства – фосфатидного концентрата в качестве сырьевой базы для получения смазок.

При решении поставленной задачи разработана методика получения высокотемпературной металлургической смазки на основе фосфатидного концентрата путём амидирования N,N-бис(2-гидроксиэтил)этилендиамином с последующей карбонатацией.

Результаты испытаний полученных смазок свидетельствуют о целесообразности использования фосфатидного концентрата в качестве сырья для производства смазочных материалов.

Ключевые слова: фосфатидный концентрат, амидирование, карбонатация, металлургические смазки, эксплуатационные свойства.

O. I. Safronov, O. O. Papeikin, I. O. Venher, L. Yu. Bodachivska

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry (IBOPC) of the National Academy of Sciences of Ukraine

METALLURGICAL ANTIFRICTION GRASE ON BASIS OF THE TRANSFORMED PRODUCT OF PHOSPHATIDE CONCENTRATE

The possibility of using oilseed waste as a raw material base for obtaining high-temperature greases was studied. Due to the easy availability of research material, phosphate concentrate, which is the main waste production of vegetable oil production, is selected. In addition, the use of phosphatide concentrate, because of its biological origin, solves problems associated with the influence of lubricants on the environment. In solving the problem, a method for obtaining high-temperature metallurgical grease based on a phosphatide concentrate in two stages was developed. In the first stage, the phosphatidic concentrate was subjected to amidation of N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, to produce of additive for lubricating material. Modified phosphate concentrate behaves as a non-ionogenic surfactant in alkaline and neutral media and as a cationic surfactant in acidic medium. This additive forms an unusual micellar structure in oil solutions, actively solubilizes water and other hydrophilic components, and due to the amphiphilic structure and adhesion on metal surfaces forms a solid adsorption layer, which prevents the course of corrosion processes and improves the tribological characteristics of lubricating material. In the second stage, this additive was mixed with petroleum oil, a hydrocarbon solvent, a promoter, and alkaline earth metal hydroxide, carbonization was performed and a thickener of greases was formed. The tests of rheological and tribological, properties of the obtained greases and their comparison with the properties of commodity metallurgical greases have been performed. It is shown that according to the basic parameters obtained products have revealed better main properties than commodity greases. The obtained results indicate the expediency of using a phosphatide concentrate as a raw material for the production of lubricants.

Key words: phosphatide concentrate, amidations, carbonation, metallurgical greases, operational properties.

REFERENCES

1. Evdokimov A.YU., Fuks I.G., Lyubinin I.A. *Smazochnyye materialy v tekhnosfere i biosfere* Kiyev, Atika-N, 2012, 290 p. (in Russian).
2. Anisimov I.G., Badyshova K.M., Bnatov S.A., Bogdanov Sh.K., Bogdanova T.I., Borshhevskij S.B., Bulatnikov V.V., Bushueva E.M., Gaitov K.Je., Grudnikov I.B., Dovgopolyj E.E., Dubrovskij S.Ju., Emel'janov V.E., Ishhuk Ju.L., Kolesnik I.O., Koroh N.I., Kucevalov V.V., Lend'el I.V., Mitusova T.N., Nazarova T.I., Nikitina E.A., Reznikov V.D., Sadlovnikova L.A., Frjazinov V.V., Fufaev A.A., Hurumova A.F., Cherednichenko G.I., Shabalina T.N., Shejnina S.Z., Shestakovskaja T.V., Shehter Ju.N., Jenglin B.A. *Topлива, smazochnyye materialy, tekhnicheskiye zhidkosti. Assortiment i primeneniye. Spravochnik*. Pod red. Shkol'nikova V.M. Izd. 2-ye pererab. i dop. Moscow, ITS «Tekhinform», 1999, 596 p. (in Russian)
3. Jering A., Günther J., Raschka A., Carus M., Piotrowski S., Scholz L. *Use of renewable raw materials with special emphasis on chemical industry ETC/SCP*, 2010, report 1, pp.1-58.
4. Kuzishin O.V., Sirenko G.O., Sirenko O.G. Djurenko N.I., Palamarchuk O.P., Savyak O.L. *Mastil'ni materialy na osnovi roslinnikh oliy dlya kontaktikh poverkhon' tverdikh til pid chas tertya ta znoshuvannya (oglyad)*. Fizika i khimiya tverdogo tila, 2009, vol. 10, no 4, pp. 905-918. (in Ukraine).
5. Zheleznyy L.V., Martynyuk N.A., Papeykin A.A., Kurbatova M.V., Lubinin I.A. *Opredeleniye mekhanicheskoy stabil'nosti vysokotemperaturnykh antifriktsionnykh smazok. Mir nefteproduktov*. Vestnik neftyanykh kompaniy, 2007, no 5, pp. 34–36. (in Russian)
6. Ischuk Yu.L., Kravchenko A.R. *Dinacorrotest – A Quantitative Rapid Method to Evaluate Protective Properties of Greases Under Dynamic Conditions*. NLGI Spokesman, 1992, vol. 56, no 9, pp. 12-358 – 16-362.

УДК 541.1.621.762

І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, М. І. Даниленко, О. В. Дуднік
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ
фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів, вул., Кржижанівського, 3, Київ-142,
03680, Україна, e-mail: Mega_marekirina@ukr.net

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ПОРОШКУ СКЛАДУ (МОЛ.%) 88 ZrO₂ – 12 CeO₂

Досліджено особливості зміни фазового складу, питомої поверхні та визначено параметри ґраток нанокристалічного порошку складу (мол.%) 88 ZrO₂–12 CeO₂ після гідротермального синтезу в лужному середовищі та термічної обробки в інтервалі 400 – 1300 °С. Одержані дані необхідні для мікроструктурного проектування композитів на основі ZrO₂.

Ключові слова: нанокристалічний порошок, Ce-TZP, T-ZrO₂, F-ZrO₂, гідротермальний синтез.

ВСТУП

Основний фактор високого рівня характеристик міцності композитів на основі ZrO₂ – трансформаційне зміцнення. Дія цього механізму обумовлена присутністю у матеріалах тетрагонального твердого розчину на основі ZrO₂ (T-ZrO₂), який під дією прикладеного навантаження перетворюється на моноклінний ZrO₂ (M-ZrO₂) на вершині тріщини, що поширюється. Тому, для дії вказаного механізму необхідно, щоб фазовий склад композитів на основі ZrO₂ знаходився у полі існування T-ZrO₂ відповідних діаграм стану [1]. Система ZrO₂–CeO₂ характеризується широким полем існування T-ZrO₂ (від 12 мол. % до 20 мол. % CeO₂) [2].

В дрібнозернистих композитах Ce-TZP (ceria tetragonal zirconia polycrystals) [3,4], що містять 12 мол.% CeO₂ (12Ce-TZP), оборотне перетворення мартенситного типу T – ZrO₂→M – ZrO₂ відбувається в зразках, охолоджених нижче температури навколишнього середовища [5]. 12Ce-TZP характеризується високим значенням в'язкості руйнування, K_{1c}=35 МПа·м^{0.5}[6]. Характерною особливістю Ce-TZP є проява ефекту «пам'яті форми», який обумовлений мартенситним характером фазового перетворення ZrO₂[7]. Ce-TZP використовують, наприклад, для виготовлення підшипників ковзання, фільтр для волочіння кольорових металів [8].

При оптимальному вмісті CeO₂, стійкість до низькотемпературної деградації властивостей у присутності води композитів Ce-TZP вища, ніж в Y-TZP (yttrium tetragonal zirconia polycrystals), тому вважають, що Ce-TZP можна розглядати як біоінертний матеріал, альтернативний Y-TZP і ZTA (композити на основі Al₂O₃, у яких ZrO₂ виступає як зміцнююча фаза) [9,10]. Серед матеріалів ZrO₂ – CeO₂ композит 12 Ce-TZP показав найвищу стійкість до старіння [11].

Розробка нових видів високотехнологічних композитів на основі ZrO₂ передбачає створення певного типу мікроструктури об'єму і поверхні матеріалу для максимальної протидії різним руйнівним факторам: зародженню, накопиченню і

злиттю мікротріщин, їх підростанню і розвитку в магістральну тріщину і т. п. Такі мікроструктури формуються шляхом цілеспрямованої зміни хімічного і фазового складу композитів, концентрації і морфології дисперсних фаз, вибором методів синтезу вихідних порошків, умов їх термічної обробки та консолідації [12]. Властивості композитів залежать в значній мірі від властивостей вихідних порошків. Властивості вихідних нанокристалічних порошків визначаються методом їх одержання. Широкі можливості для синтезу нанокристалічних порошків твердих розчинів на основі ZrO_2 відкриває метод гідротермального синтезу (ГТС) в лужному середовищі [1, 13, 14].

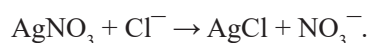
Мета роботи. Дослідити властивості гідротермального нанокристалічного порошку складу (мол.%) $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ ($\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$) після одержання та термічної обробки в інтервалі температур $400 - 1300^\circ \text{C}$.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними речовинами для синтезу нанокристалічного порошку обрано оксихлорид цирконію ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) та нітрат церію ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Всі реактиви кваліфікації ХЧ. При сумісному осадженні в розчин аміачної води при постійному перемішуванні додали суміш розчинів вихідних речовин, у необхідному співвідношенні для одержання нанокристалічного порошку складу $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$. Використано оборотний метод осадження, при якому відбуваються наступні реакції:



Під час процесу постійно контролювали рН (яке повинно бути не нижче 8-9). Після завершення процесу сумісного осадження отриманий осад багаторазово промили дистильованою водою. Ступінь очищення осаду гідроксидів від іонів хлору контролювали за якісною реакцією



Відсутність осаду свідчило про повне видалення іонів хлору, що необхідне для досягнення високого ступеня спікання композитів з одержаного порошку.

При спільному осадженні гідроксидів цирконію та церію утворюються агрегати-полімери змішаного складу, в яких атоми компонента-основи і розчиненого компонента пов'язано один з одним за допомогою олових або оксолових містків в єдину неупорядковану текстуру [15]. Відфільтровану суміш гідроксидів висушено при температурі 80°C протягом 24 год на повітрі.

Гідротермальну обробку (ГТО) – синтез нанокристалічного порошку в лужному середовищі – провели в лабораторному автоклаві при температурі 225°C , 4 год. Тиск в автоклаві (1,6 МПа) відповідав тиску насиченої пари води при цій температурі. При цьому в гідротермальному лужному середовищі ($\text{pH} > 9$) відбувається розкладання гідроксидів та кристалізація твердого розчину на основі ZrO_2 . Після ГТО об'єм порошку зменшився приблизно на 30%.

Отриманий порошок висушили при 60 °С протягом 8 год. Термічну обробку порошку проведено при температурах 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300 °С у лабораторній електропечі Nabertherm LTN08/17. Термін витримки 2 год.

Методи дослідження: Рентгенофазовий аналіз (ДРОН-1,5, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, швидкість сканування – 1 – 4 град /хв, $2\theta = 15\text{-}90^\circ$); диференціально – термічний аналіз (Дериватограф Q-1500 D, швидкість нагріву в інтервалі температур 20 – 1000 °С становила 10 °С/хв.); електронна мікроскопія (Мікроскоп JE M2100 F); метод теплової адсорбції – десорбції азота (БЕТ). Мікроструктурний аналіз проведено петрографічним методом МПН-8 з використанням стандартного набору імерсійних речовин (збільшення 60-620).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дериватограму нанодисперсного порошку складу $\text{ZrO}_2 - 12 \text{CeO}_2$ після гідротермального синтезу представлено на рис. 1. Видно, що на кривій ДТА сформувалися два ефекти: ендотермічний при 110 °С та екзотермічний при 320 °С.

Ендотермічний ефект, пов'язаний з виділенням адсорбованої вологи у одержаному нанокристалічному порошку, супроводжується інтенсивним мінімумом на кривій ДТГ та зменшенням ваги зразку на 8% (Рис.1). Характер поведінки кривих ДТА та ДТГ свідчить про інтенсивний процес втрати вологи зразку. Екзотермічний ефект на кривій ДТА при 320 °С пов'язаний з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після гідротермального синтезу в лужному середовищі. Вказаний екзотермічний ефект не супроводжується значною втратою маси зразком. Сумарна втрата маси зразку становить $\approx 11\%$.

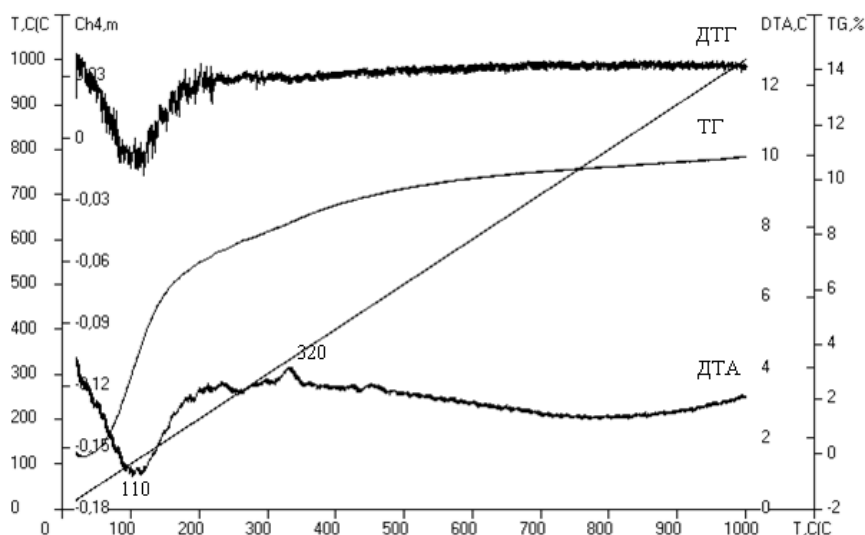


Рис. 1. Дериватограма нанокристалічного порошку складу $\text{ZrO}_2 - 12 \text{CeO}_2$.

Визначено, що після гідротермального синтезу у порошок $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ утворилась термодинамічно нерівноважна система, до складу якої входить низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO_2 (F- ZrO_2) (рис. 2).

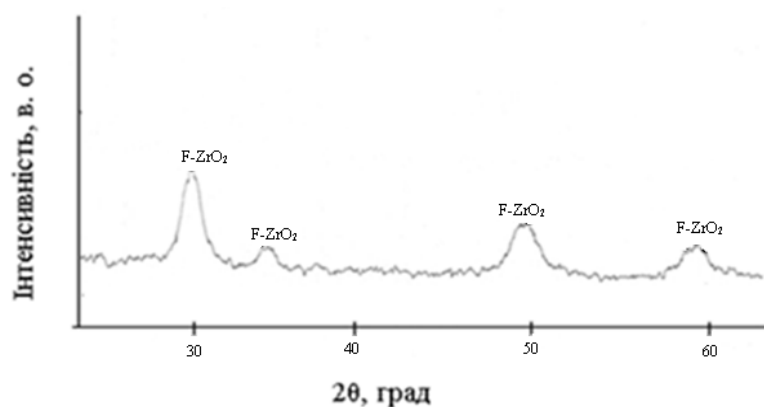


Рис. 2. Рентгенограма нанокристалічного порошку складу $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ після ГТС.

При обробці в гідротермальних умовах утворюється гідроксокомплекс цирконію $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}]_4^{8+}(\text{OH})_8^-$, структура якого близька до структури кубічного ZrO_2 [16]. Тому, утворення метастабільного F- ZrO_2 відповідає орієнтаційному принципу Данкова [17] і правилу Оствальда [18].

Розмір первинних частинок F- ZrO_2 складає ≈ 10 нм. Питома поверхня становить $107 \text{ м}^2/\text{г}$.

Морфологію нанодисперсного порошку складу $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ після гідротермального синтезу представлено на рис. 3.

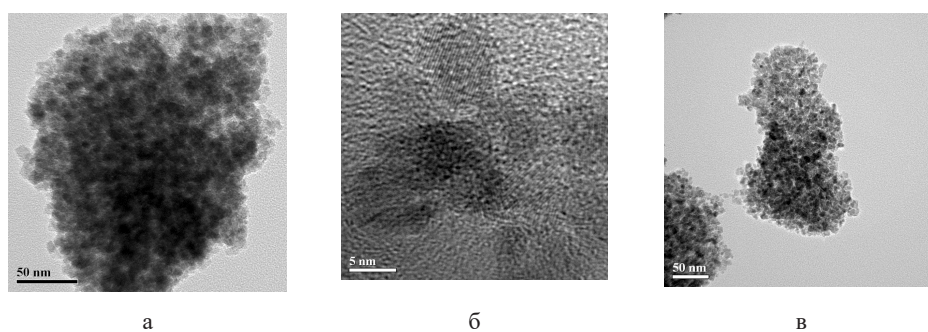


Рис. 3. Морфологія нанодисперсного порошку складу $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$.

Видно, що утворились первинні частинки округлої форми розміром від 5 до 10 нм (рис. 3б), які утворюють агрегати розміром 50 – 100 нм (рис. 3а). Агрегати зібра-

но у м'які агломерати округлої форми розміром до 5 мкм (рис. 3в). За результатами мікроструктурного аналізу визначено, що у вихідній суміші утворилися ізотропні агломерати двох типів: прозорі уламкової форми (вміст яких $\approx 20\%$, деякі з них покриті шаром дрібнозернистої фази), та дрібнозернисті округлої форми з зерен з високим рельєфом (ZrO_2). Розмір агломератів неправильної форми змінюється за довжиною 8-40 мкм, а шириною від 8 до 20 мкм. Розмір дрібнозернистих агломератів змінюється від 8 до 20 мкм. Таким чином, після ГТС в порошку утворився дрібнозернистий F-ZrO_2 та залишилась прозора рентгеноаморфна фаза.

Зміну фазового складу нанокристалічного порошку $\text{ZrO}_2 - 12 \text{CeO}_2$ в процесі термічної обробки в інтервалі 400-1300 °С представлено в табл. 1. За результатами РФА встановлено, що низькотемпературний F-ZrO_2 залишається до 700 °С. Підвищення температури термічної обробки порошку до 850 °С супроводжується фазовим перетворенням $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ (табл. 1). Вказане перетворення завершується після термічної обробки при 1000 °С і до 1300 °С фазовий склад порошку не змінюється. M-ZrO_2 при термічній обробці порошку $\text{ZrO}_2 - 12 \text{CeO}_2$ не ідентифіковано.

Таблиця 1

Визначення фазового складу порошку складу
 $\text{ZrO}_2 - 12 \text{CeO}_2$ після термічної обробки

Склад №	Температура термічної обробки, °С; та розмір первинних частинок, нм.							
	$T_{\text{вих}}$	400	550	700	850	1000	1150	1300
88 $\text{ZrO}_2 - 12 \text{CeO}_2$	F-ZrO_2	F-ZrO_2	F-ZrO_2	F-ZrO_2	F-ZrO_2 сліди T-ZrO_2	T-ZrO_2	T-ZrO_2	T-ZrO_2

Залежність розміру первинних частинок від температури термічної обробки порошку $\text{ZrO}_2 - 12\text{CeO}_2$ представлено на рис. 4а. Розмір первинних частинок розраховано за формулою Шеррера [19]. Видно, що фазовий перехід $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ супроводжується збільшенням розміру первинних частинок в 2 рази. При термічній обробці до 850 °С розмір первинних частинок не змінюється (рис. 4а), а в інтервалі температур 850-1300 °С збільшується в 2 рази і досягає 20 нм.

Залежність питомої поверхні одержаного порошку від температури термічної обробки представлено на рис. 4б. Питома поверхня нанокристалічного порошку зменшується від 107 м²/г до 0,27 м²/г. Видно, що у характері зміни питомої поверхні дослідженого порошку спостерігається декілька етапів. До 700 °С спостерігається інтенсивне зниження питомої поверхні, в інтервалі 700 – 1150 °С та 1150 – 1300 °С зниження питомої поверхні уповільнюється, що обумовлено фазовими перетвореннями твердого розчину на основі ZrO_2 та спіканням вільно насипаних порошків. Характер залежностей питомої поверхні та розміру первинних частинок від температури корелюють поміж себе. Фазове перетворення твердого розчину на основі ZrO_2 в інтервалі 850 – 1000 °С супроводжується повільним зменшенням питомої поверхні та ростом первинних частинок від 10 нм до 15 нм. Активне спікання нанокристалічного порошку $\text{ZrO}_2 - 12\text{CeO}_2$ в інтервалі 1150-1300 °С

супроводжується різкими зменшеннями питомої поверхні та збільшеннями розміру первинних частинок до 25 нм. Можна припустити, що різке зниження питомої поверхні порошку $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ обумовлено спіканням агрегатів та агломератів первинних частинок, що супроводжується зниженням їх поруватості.

Морфологія порошку $\text{ZrO}_2-12\text{CeO}_2$ в процесі термічної обробки змінюється топологічно безперервно. Після відпалу при 400°C в порошку вже переважає дрібнозерниста фаза з високим рельєфом зерен. Утворюються дрібнозернисті агломерати округлої форми розміром від 20-40 мкм. У схрещених ніколях вказані агломерати набувають матово-білий колір, тобто характеризуються «молочною» поляризацією. Це вказує на те, що вони містять в собі також дрібнозернисту анізотропну фазу (T-ZrO_2) розмір зерен якої знаходиться за межами роздільної здатності мікроскопу. Залишилось приблизно 10 % прозорих агломератів розміром від 8 до 40 мкм. Можна припустити, що за умов термічної обробки при 400°C в порошку не тільки кристалізується рентгеноаморфна фаза F-ZrO_2 , а й розпочинається фазове перетворення $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$.

Після термічної обробки при температурі 550°C залишилось приблизно 5 % прозорих агломератів розміром до 8 мкм. На окремих прозорих агломератах видно, що кристалізація проходить від межі до центру, при цьому утворюються шари дрібнозернистої фази з високим рельєфом. Крім того утворились дрібнозернисті агломерати округлої форми розміром від 20-35 мкм, та витягнутої форми розміром до 40 мкм. Агломерати характеризуються «молочною» поляризацією, тобто триває процес кристалізації F-ZrO_2 та фазове перетворення $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$.

Після термічної обробки при 700°C частка прозорих агломератів зменшується до 1-3 %. Дрібнозернисті агломерати розміром від 8 до 20 мкм утворюють певні ланцюжки. Зберігається «молочна» поляризація дрібнозернистих агломератів, продовжується процес кристалізації та фазового перетворення ZrO_2 .

Після термічної обробки при 850°C , зберігається молочна поляризація агломератів, з'являється 3-5% дрібнозернистих анізотропних агломератів з низьким двузаломленням. Утворюються два типи агломератів округлої (розмір 4-20 мкм) та витягнутої (до 40-60 мкм) форми. Зберігається тенденція до утворення агломератами ланцюжкоподібних утворень. Тобто триває фазове перетворення $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ та збільшується кількість T-ZrO_2 .

Після термічної обробки 1000°C , залишилась «молочна» поляризація агломератів. Розпочалися процеси спікання агломератів: утворились агломерати сферичної форми з ущільненим центром, з'явилися окремі дрібнозернисті анізотропні агломерати, розміром до 20 мкм. Фракція дрібнозернистих агломератів розміром 1-2 мкм досягає 20-25 %. Завершилось фазове перетворення $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$, розмір зерен T-ZrO_2 знаходиться за межами роздільної здатності мікроскопу, починається процес спікання порошку.

Після термічної обробки 1150°C утворились щільно спечені агломерати округлої форми, розміром від 8 до 80 мкм, переважає фракція розміром 20-40 мкм, тобто триває процес спікання вільно насипаного порошку. Ланцюжкоподібних утворень немає. Фракція агломератів розміром до 2-4 мкм, збільшується до 40 %. Агломерати характеризуються «молочною» поляризацією.

Після термічної обробки при 1300 °С пройшло спікання порошку, розмір окремих спечених агломератів досягає 50-60 мкм, але фракція агломератів розміром 5-10 мкм становить приблизно 50 %. Агломерати характеризуються «молочною» поляризацією, але утворюються поодинокі анізотропні частинки $T\text{-ZrO}_2$, розміром 1-2 мкм.

Зміну параметрів кристалічних ґрат $F\text{-ZrO}_2$ та $T\text{-ZrO}_2$ в процесі термічної обробки розраховано за даними картки № 27-0997 для $F\text{-ZrO}_2$ та № 17-0923 (1314-23-4 CAS Number) для $T\text{-ZrO}_2$. Результати розрахунку приведено у табл. 2. Видно, що з підвищенням температури до 850 °С параметри решітки $F\text{-ZrO}_2$ монотонно зменшуються (табл. 1), що свідчить про фазове перетворення $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$. Існування $T\text{-ZrO}_2$ підтверджено результатами РФА лише після термічної обробки при 850 °С, що обумовлено роздільною здатністю методу РФА. Об'єм елементарної комірки $T\text{-ZrO}_2$ після витримки при 1150 °С та 1300 °С зменшується, а ступінь тетрагональності збільшується.

Таблиця 2

Зміна параметрів кристалічної ґратки нанокристалічного порошку складу $ZrO_2 - 12 CeO_2$ після термічної обробки

T, °C	$a_p, \text{\AA}$	$a_t, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V_f, \text{\AA}^3$	$V_t, \text{\AA}^3$	Ступінь тетрагональності, c/a_t
вих	5,136	-	-	135,68	-	-
400	5,135	-	-	135,4	-	-
550	5,134	-	-	135,32	-	-
700	5,133	-	-	135,24	-	-
850	5,132	-	-	135,16	-	-
1000	-	5,112	5,178	-	135,20	1,0137
1150	-	5,115	5,177	-	135,32	1,0138
1300	-	5,109	5,18	-	135,20	1,0139

В [20] показано, що значення ступеня тетрагональності c/a твердих розчинів на основі ZrO_2 можуть змінюватись в дуже широких межах – від 1,005 (так звана T' -фаза, яка не перетворюється під дією зовнішньої напруги) до 1,035, що відповідає фазі, яка легко трансформується. Аналіз даних, приведених у Таблиці 2, показує, що ступінь тетрагональності ґрат $T\text{-ZrO}_2$ змінюється у межах 1,0137-1,0139. Тобто, одержано $T\text{-ZrO}_2$, який здатен до перетворення під дією прикладеної напруги, що сприяє дії механізму трансформаційного зміцнення у композитах, вироблених з досліджуваного нанокристалічного порошку $88 ZrO_2 - 12 CeO_2$.

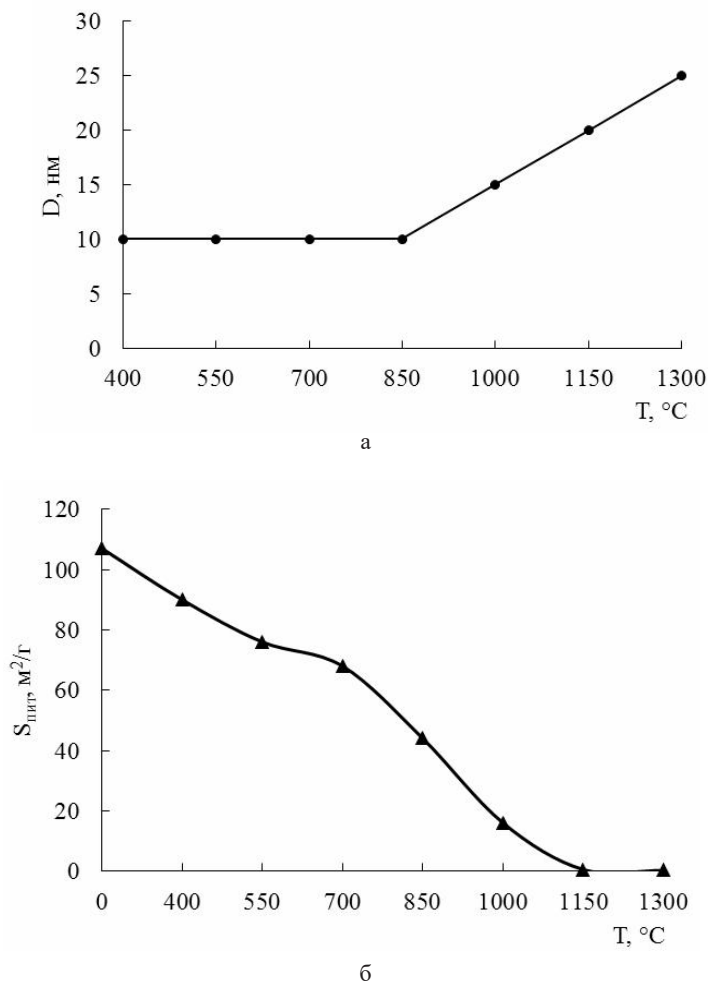


Рис. 4. Залежності розміру первинних частинок (а) та питомої поверхні (б) від температури термічної обробки порошку складу $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$.

Одержаний порошок $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ буде використано при мікроструктурному проектуванні композитів на основі ZrO_2 .

Висновок. Проведені дослідження показали, що після ГТС у лужному середовищі утворюється метастабільний, низькотемпературний F-ZrO_2 . Термічна обробка вказаного порошку в інтервалі $400 - 1000^\circ\text{C}$ супроводжується фазовим перетворенням $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$, яке завершується при 1000°C , та спіканням, яке розпочинається при температурі 1150°C . Морфологія порошку змінюється топологічно безперервно. Питомою поверхня зменшується від $107 \text{ m}^2/\text{g}$ до $0,27 \text{ m}^2/\text{g}$. Розмір первинних частинок твердого розчину на основі ZrO_2 збільшується

від 10 до 20 нм. Порошок характеризується високою активністю до спікання. Одержаний порошок $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ буде використано при мікроструктурному проектуванні композитів на основі ZrO_2 .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шевченко А.В., Дуднік Е.В., Цукренко В.В. Микроструктурное проектирование биоинертных компози- тов в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ // Порошковая металлургия. – 2012. – № 11/12. – С. 139–150.
2. Huang S.G., Vleugels J., Li L., Wang P.L. Composition design and mechanical properties of mixed (Ce, Y)-TZP ceramics obtained from coated starting powders. // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25. – P. 3109–3115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.003>.
3. Акимов Г.Я., Чайка Э.В., Тимченко В.М., Маринин Г.А., Бурховецкий В.В. Износ керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния и церия, при трении по стали без смазочного материала // 2009. – Т. 30, № 5 – С. 511–515.
4. Sun Y., Li B., Yang D. Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics // Wear. – 1998. – Vol. 215, N 1–2. – P. 232–236. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00247-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00247-0).
5. Richard H.J.H., Patrick M.K., Barry C.M. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83. – P. 461–487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
6. Симада Т. Высокопрочные керамические материалы с высокой трещиностойкостью. // Сэското сэккай. – 1987. – №. 209. – С.197–198.
7. Reyes-Morel P.E. Transformation plasticity of CeO_2 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: I, Stress Assistance and Autocatalysis // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71. – P. 343–353. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05052.x>.
8. Sun Y., Li B., Yang D. Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics // Wear. – 1998. – Vol. 215, N 1–2. – P.232–236.
9. Adolfsson E. Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites mahdi dehestani // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2012. – P. 1–13. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02717.x>.
10. Davar F., Hassankhani A., Reza Loghman-Estarki M. Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P.2933–2941.
11. Ossama S.A., Ashraf H.S.A. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects:Review // Future Dental Journal – 2016. – Vol. 2. – P. 55–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fdj.2016.10.002>.
12. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia – containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, N 3. – P. 461–487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
13. Марек І.О., Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічних порошків системи $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ після гідротермального синтезу // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів Ім. А. С. Бережного». – 2016. – № 116. – С. 86 – 92.
14. Дуднік Е.В., Шевченко А.В. Изменение свойств порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при тер- мической обработке в интервале температур 400–1300 °С // Порошковая металлургия. – 2010. – №3/4. – С. 3–15.
15. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Со- став, структура, фазовые превращения // М.: Наука. 1987. – С. 160.
16. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Л. Химия и технология нанодисперсных оксидов // М.: ИКЦ Академкнига – 2006. – С. 309.
17. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов // М. – Л. : Химия. – 1980. – С. 208.
18. Горшков В. С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений // М.: Высшая школа. 1988. – С. 400.
19. Kamminga J.-D., Seijbel L.J. Diffraction Line Broadening Analysis if Broadening Is Caused by Both Disloca- tions and Limited Crystallite Size // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 2004. – Vol. 109. – P. 65–74. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.109.005>.
20. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Каменева В.Ю. Эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики $\text{ZrO}_2 + 4 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 250–252.

Стаття надійшла до редакції 05.03.2018

И. А. Марек, А. К. Рубан, В. П. Редько, Н. И. Даниленко, А. В. Дудник

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел физической-химии и технологии тугоплавких оксидов, ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина,
e-mail: Mega_marekirina@ukr.net

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА СОСТАВА (МОЛ.%) $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$

Исследованы особенности изменения фазового состава удельной поверхности и определены параметры решетки нанокристаллического порошка состава (мол.%) $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ после гидротермального синтеза в щелочной среде и термической обработки в интервале $400 - 1300^\circ \text{C}$. Полученные данные необходимы для микроструктурного проектирования композитов на основе ZrO_2 .

Ключевые слова: нанокристаллический порошок, Ce-TZP , T-ZrO_2 , F-ZrO_2 , гидротермальный синтез.

I. O. Marek, A. K. Ruban, V. P. Redko, M. I. Danilenko, E. V. Dudnik

Institute for Material Science Problems I. Frantsevich National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Physical Chemistry and Technology of Refractory Oxides, 3 Krzhizhanivsky Str., Kyiv-142, 03680, Ukraine,
e-mail: Mega_marekirina@ukr.net

INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ (MOLE %) POWDER

Transformation toughening, based on the martensitic $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ phase transformation, causes the high strength of ZrO_2 -based composites. The reversible martensitic phase transformation of fine-grained composites ZrO_2 -12 mol% CeO_2 occurs below ambient temperature. Bulk material 12Ce-TZP is characterized by "shape memory", high fracture toughness (K_{Ic} up to $35 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$) and tolerance to aging. Properties of composites depend on the properties of the starting powders. Hydrothermal synthesis in an alkaline medium is perspective for producing nanocrystalline powders of ZrO_2 -based solid solutions.

Variations of physico-chemical properties of hydrothermal nanocrystalline 88 ZrO_2 -12 CeO_2 (mol%) powder after synthesis and thermal treatment in the 400 – 1300°C range were investigated. It was found that after hydrothermal synthesis the thermodynamically non-equilibrium system consisting of a low temperature metastable cubic solid solution based on ZrO_2 (F-ZrO_2) and an X-ray amorphous phase were formed. The primary particles size was $\approx 10 \text{ nm}$. The powder specific surface area was $107 \text{ m}^2/\text{g}$. Low-temperature F-ZrO_2 remained up to 700°C . Temperature increase up to 850°C was accompanied by the $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ phase transformation. This transformation is completed at 1000°C . The powder specific surface area decreases from $107 \text{ m}^2/\text{g}$ to $0.27 \text{ m}^2/\text{g}$ during thermal treatment. Variation of powder specific surface area depends on both the ZrO_2 -based solid solution phase transformations and the sintering of freely poured powders. The primary particles size of the ZrO_2 -based solid solution increased to 20 nm . Morphology of powder varies topologically continuously during thermal treatment. The unit cell volume of T-ZrO_2 phase decreased from 135.32 to $135.20 \text{ \AA}^3$ after thermal treatment in the 1150 – 1300°C range. Under these conditions the T-ZrO_2 tetragonality increases from 1.0137 to 1.0139 . Powder was characterized by high activity to sinter-

ing. The investigation results will be used for microstructural design of high-performance ZrO_2 -based composites.

Key words: nanocrystalline powder, Ce-TZP, T- ZrO_2 , F- ZrO_2 , hydrothermal synthesis.

REFERENCES

1. Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V. *Mikrostrukturnoe proektirovanie bioinertnykh kompozitov v sisteme ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 -CoO*. Poroshkovaya metallurgiya, 2012, no 11/12, pp. 139-150. (in Russian)
2. Huang S.G., Vleugels J., Li L., Wang P.L. *Composition design and mechanical properties of mixed (Ce, Y)-TZP ceramics obtained from coated starting powders*. J. Europ. Ceramic Soc., 2005, vol. 25, pp. 3109-3115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.003>.
3. Akimov G.Ya., Chaika E.V., Timchenko V.M., Marinin G.A., Burhoveckii V.V. *Iznos keramiki na osnove dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo oksidami magniya i ceriya, pri trenii po stali bez smazochnogo materiala* // 2009, vol. 30, no 5, pp. 511-515. (in Russian)
4. Sun Y., Li B., Yang D. *Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics*. Wear, 1998, vol. 215, no 1-2, pp. 232-236. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00247-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00247-0).
5. Richard H.J.H., Patrick M.K., Barry C.M. *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, pp. 461-487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
6. Cimada T. *Visokoprochnie keramicheskie materialy s vysokoi treschinostoikostyu*. Sekkoto sekkai, 1987, no 209, pp. 197-198.
7. Reyes-Morel P.E., *Transformation plasticity of CeO_2 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: I, Stress Assistance and Autocatalysis*. J. Am. Ceram. Soc., 1988, vol. 71, pp. 343-353. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05052.x>.
8. Sun Y., Li B., Yang D. *Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics*. Wear, 1998, vol. 215, no 1-2, pp. 232-236.
9. Adolfsson E. *Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites mahdi dehestani*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2012, pp. 1-13. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02717.x>
10. Davar F., Hassankhani A., Reza Loghman-Estarki M. *Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method*. Ceramics International, 2013, vol. 39, pp. 2933-2941.
11. Ossama S.A., Ashraf H.S.A. *Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review*. Future Dental Journal, 2016, vol. 2, pp. 55-64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fdj.2016.10.002>
12. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. *Transformation toughening in zirconia – containing Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, no 3, pp. 461-487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
13. Marek I.O., Ruban O.K., Redko V.P., Dudnik O.V. *Vlastivosti nanokristalichnih poroshkov sistem ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 pislya gidrotermalnogo sintezu*. Zbirnik naukovuh prac PAT «UKRNDI Vognetriviv Im. A. S. Berezhnogo». 2016, no 116, pp. 86-92. (in Ukrainian)
14. Dudnik E.V., Shevchenko A.V. *Izmenenie svoistv poroshkov v sisteme ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 pri termicheskoi obrabotke v intervale temperatur 400–1300 °C*. Poroshkovaya metallurgiya, 2010, no 3/4, pp. 3-15. (in Russian)
15. Strekalovskiy V. N., Polezhayev YU. M., Pal'guyev S. F. *Oksidy s primesnoy razuporyadochennost'yu: Sostav, struktura, fazovyye prevrashcheniya*, M.: Nauka, 1987, pp. 160. (in Russian).
16. Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. L. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov*, M.: IKTS Akademkniga, 2006, pp 309. (in Russian).
17. Vasserman I. M. *Khimicheskoye osazhdeniye iz rastvorov*, M. – L.: Khimiya, 1980, pp 208. (in Russian).
18. Gorshkov V. S., Savel'yev V.G., Fedorov N.F. *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy*, M.: Vysshaya shkola, 1988, pp 400.
19. Kamminga J.-D., Seijbel L.J. *Diffraction Line Broadening Analysis if Broadening Is Caused by Both Dislocations and Limited Crystallite Size*. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 2004, vol. 109, pp. 65-74. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.109.005>
20. Akimov G.Ya., Marinin G.A., Kameneva V.Yu. *Evolutsiya fazovogo sostava i fiziko- mehanicheskikh svoistv keramiki ZrO_2 + 4 mol.% Y_2O_3* , Fizika tverdogo tela. 2004, vol. 46, no 2, pp. 250-252. (in Russian).

УДК 547.658.2

Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, І. С. Мокруха, В. В. ВедутаОдеський національний університет імені І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАОКТИЛАМОНІЙНИХ СОЛЕЙ 4,5-ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛІМІДІВ**

Синтезовано ряд тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених нафталімідів, які є зручними донорами 4,5-дизаміщеного нафталімідного фрагменту в м'яких умовах.

Ключові слова: аценафтен, нафталевий ангідрид, нафталімід, тетраоктиламонійна сіль.

Серед продуктів перетворення аценафтену широке застосування в різних областях науки і техніки знайшли нафталімід та його похідні, завдяки своїм фотохромним властивостям і біологічній активності [1-3].

Основним методом одержання N-алкілнафталімідів є ацилювання первинних амінів відповідними нафталевими ангідридами. Даний метод дозволяє одержати іміди в одну стадію, однак при амонолізі 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів можуть також протікати реакції заміщення в ароматичному ядрі, що зменшує вихід цільових продуктів. Крім того, низька розчинність дизаміщених нафталевих ангідридів в органічних розчинниках потребує проведення реакції ацилювання при достатньо жорстких умовах, за яких виключити заміщення, як правило, не вдається [4].

Метод алкілювання попередньо одержаних нафталімідів натрію та калію, або в умовах міжфазного каталізу солями тетраалкіламонію, також має свої недоліки, а саме протікання побічних реакцій нуклеофільного заміщення через використання концентрованих розчинів лугів [5].

Враховуючи вищесказане, завданням даного дослідження є одержання сполук, котрі були б ефективними донорами заміщеного в положеннях 4 та 5 нафталімідного ядра в малополярних системах, і дозволяли би проводити синтез N-алкіл-4,5-дизаміщених нафталімідів у м'яких умовах, без протікання побічних реакцій.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезованих сполук ЯМР ^1H спектри виміряні на спектрометрі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинник DMSO-d_6 , еталон-ТМС. ІЧ спектри сполук отримані на спектрометрі Perkin Elmer Frontier FT-IR. Контроль за проходженням реакцій та чистотою синтезованих сполук здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silicagel 60 F_{254} фірми Merck з наступним проявленням в УФ світлі, як елюент використовували хлороформ. Температури плавлення сполук виміряні в відкритому капілярі. 5,6-Дихлоро-, 5,6-дибромо-, 5,6-динітро-, 5-бромо-6-нітроаценафтени синтезували згідно методик, приведених у [6, 7].

DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132047](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132047)

© Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, І. С. Мокруха, В. В. Ведута, 2018

4,5-Дихлоронафталевий ангідрид (2а). До розчину 4.4 г (0.02 моль) 5,6-дихлороаценафтену в 300 мл безводної оцтової кислоти порціями при перемішуванні додавали 52.4 г (0.2 моль) безводного біхромату натрію. Реакційну суміш кип'ятили 6 годин, після чого додавали до неї 1 л води, осад відфільтровували і промивали водою. Одержаний продукт кип'ятили 1 годину з 200 мл 10% розчину гідроксиду натрію, нерозчинений залишок відфільтровували, фільтрат підкисляли 10% розчином сульфатної кислоти (до рН 3). Осад відфільтровували, промивали водою, сушили при 110°C. Процедуру переосадження повторяли 3 рази. Одержали 3 г (57%) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду у вигляді білих кристалів, т. пл. 333-334°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3042, 1772 (ν_{C=O}), 1734 (ν_{C=O}), 1600, 1570, 1282, 1206, 1152, 1018. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.50 д (2H), J₂₃=8.0 (H²); 8.03 д (2H), J₂₃=8.0 (H³).

4,5-Дибромонафталевий ангідрид (2б). Одержували аналогічно сполуці (3а), використовуючи 3.5 г (0.01 моль) 5,6-дибромонафтену в 100 мл безводної оцтової кислоти та 26.2 г (0.1 моль) безводного біхромату натрію. Одержали 0.84 г (36.5%) 4,5-дибромонафталевого ангідриду у вигляді світло-коричневих кристалів, т. пл. 366-368°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3040, 1768 (ν_{C=O}), 1730 (ν_{C=O}), 1600, 1570, 1600, 1282, 1148, 1016. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.34 д (2H), J₂₃=7.6 (H²); 8.29 д (2H), J₂₃=7.6 (H³).

4,5-Динітронафталевий ангідрид (2в). Одержували аналогічно сполуці (3а), використовуючи 1 г (0.004 моль) 5,6-динітроаценафтену в 30 мл безводної оцтової кислоти та 10.5 г (0.04 моль) безводного біхромату натрію. Одержали 0.8 г (70%) 4,5-динітронафталевого ангідриду у вигляді жовто-помаранчевих кристалів, т. пл. >350°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3050, 1795 (ν_{C=O}), 1760 (ν_{C=O}), 1595, 1532 (ν_{NO2}), 1370, 1342 (ν_{NO2}), 1285, 1220, 1150, 1040, 838, 742. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.79 д (2H), J₂₃=7.6 (H²); 8.70 д (2H), J₂₃=7.6 (H³).

4-Бromo-5-нітронафталевий ангідрид (2г). Одержували аналогічно сполуці (3а), використовуючи 2.8 г (0.01 моль) 5-бром-6-нітроаценафтену в 100 мл безводної оцтової кислоти 26.2 г (0.1 моль) безводного біхромату натрію. Одержали 1.9 г (33%) 4-бром-5-нітронафталевого ангідриду з т. пл. 310°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3042, 1783 (ν_{C=O}), 1739 (ν_{C=O}), 1593, 1543 (ν_{NO2}), 1380, 1326 (ν_{NO2}), 1288, 1218, 1123, 1039, 900, 807, 731. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.68 д (1H), J₆₇=7.6 (H⁷); 8.47 д (1H), J₂₃=7.6 (H²); 8.44 д (1H), J₆₇=7.6 (H⁶); 8.43 д (1H), J₂₃=7.6 (H³).

4,5-Дихлоронафталімід (3а). 2.5 г (0.01 моль) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду і 40 мл 25%-го розчину аміаку нагрівали на водяній бані впродовж 5 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, осад відфільтровували, промивали водою, сушили при 110 °C. Одержали 2.2 г (90%) 4,5-дихлоронафталіміду у вигляді світло-жовтих кристалів, т. пл. >350 °C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3166, 3038, 1698 (ν_{C=O}), 1670 (ν_{C=O}), 1568, 1344, 1260, 1184, 1080, 1044. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.30 д (1H), J₂₃=7.6 (H²); 7.94 д (1H), J₂₃=7.6 (H³); 11.82 с (NH).

4,5-Дибромонафталімід (3б). Одержували аналогічно сполуці (4а), використовуючи 1.8 г (0.005 моль) 4,5-дибромонафталевого ангідриду і 30 мл 25% водного розчину аміаку. Одержали 1.6 г (91%) 4,5-дибромонафталіміду у вигляді світ-

ло-жовтих кристалів, т. пл. $>350^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3166, 3038, 1704 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1677 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1568, 1344, 1260, 1184, 1080, 1044. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 8.33 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H²); 8.28 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H³); 11.8 с (NH).

4,5-Динітронафталімід (3в). Одержували аналогічно сполуці (4а), використовуючи 0.5 г (0.002 моль) 4,5-динітронафталенового ангідриду і 15 мл 25% розчину аміаку. Одержали 0.45 г (83%) 4,5-динітронафталіміду у вигляді жовтих кристалів, т. пл. $>350^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3160, 3040, 1720($\nu_{\text{C=O}}$); 1687($\nu_{\text{C=O}}$); 1672, 1595, 1532 (ν_{NO_2}), 1375, 1340, 1260, 1184, 1080, 1044, 841, 740. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 8.78 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H²); 8.70 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H³); 11.78 с (NH).

4-Бromo-5-нітронафталімід (3г). Одержували аналогічно сполуці (4а), використовуючи 0.5 г (0.0015 моль) 4-бромо-5-нітронафталенового ангідриду і 15 мл 25% водного розчину аміаку. Одержали 0.44 г (91%) 4-бром-5-нітронафталіміду у вигляді жовтих кристалів з т. пл. $>350^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3180, 3066, 1713($\nu_{\text{C=O}}$), 1684($\nu_{\text{C=O}}$), 1591, 1540 (ν_{NO_2}), 1385, 1353, 1268, 1194, 1113, 888, 700. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 8.64 д (1H), $J_{67}=8.0$ (H⁷); 8.40 д (1H), $J_{23}=7.6$ (H²); 8.38 д (1H), $J_{67}=8.0$ (H⁶); 8.41 д (1H), $J_{23}=7.6$ (H³), 11.8 с (NH).

Тетраоктиламоній йодид. 26 г (0.2 моль) *n*-октиламіну, 168 г (0.7 моль) йодистого октилу і 55 г (0.4 моль) карбонату калію нагрівали при перемішуванні на водяній бані при температурі 90°C впродовж 20 годин. Після охолодження реакційної суміші додавали воду для розчинення неорганічних солей і хлороформ, органічний шар відділяли і промивали три рази 10 % розчином аміаку, потім водою, сушили сульфатом натрію. Після відгонки хлороформу і перекристалізації продукту із етанолу отримали 84 г (70 %) тетраоктиламоній йодиду у вигляді безбарвних пластинок з т. пл. $121-122^{\circ}\text{C}$.

Тетраоктиламонійна сіль 4,5-дихлоронафталіміду (4а). 0.14 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) тонкоподрібненого 4,5-дихлоронафталіміду змішували з 20 мл 5 % водного розчину NaOH і з розчином 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію в 20 мл бензену. Реакційну суміш енергійно перемішували при кімнатній температурі впродовж 2 годин, відділяли органічний шар, промивали його водою до нейтральної реакції, сушили сульфатом натрію. Після відгонки розчинника отримали 0.28 г (96 %) солі **5а** у вигляді безбарвних пластинок з т.пл. $130-133^{\circ}\text{C}$. Водний шар підкислювали соляною кислотою і регенерували 4,5-дихлоронафталімід, що не прореагував.

Тетраоктиламонійна сіль 4,5-дибромонафталіміду (4б). Отримували аналогічно сполуці (5а), використовуючи 0.18 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) 4,5-дибромонафталіміду та 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію. Отримали 0.31 г (95 %) солі **5б** у вигляді безбарвних пластинок з т.пл. $118-119^{\circ}\text{C}$.

Тетраоктиламонійна сіль 4,5-динітронафталіміду (4в). Отримували аналогічно сполуці (5а), використовуючи 0.14 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) 4,5-динітронафталіміду та 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію. Отримали 0.28 г (93 %) солі **5в** у вигляді жовтих пластинок з т.пл. $115-116^{\circ}\text{C}$.

Тетраоктиламонійна сіль 4-бромо-5-нітронафталіміду (4г). Отримували аналогічно сполуці (5а), використовуючи 0.16 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) 4-бромо-5-

нітронафталіміду та 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію. Отримали 0.28 г (93 %) солі **5в** в вигляді світло-жовтих пластинок з т.пл. 121-123 °С.

Синтез 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду (5а) амінолізом 4,5-дихлоронафталевого ангідриду октиламіном. Розчин 0.3 г ($1 \cdot 10^{-3}$ моль) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду і 0.2 г ($1.5 \cdot 10^{-3}$ моль) *n*-октиламіну в 50 мл безводної оцтової кислоти кип'ятили 50 годин до повного перетворення вихідного ангідриду. В реакційну суміш додавали 50 мл води. Продукт екстрагували хлороформом, сушили сульфатом натрію, упарювали хлороформ. Одержаний залишок перекристалізовували з етанолу. Отримали 0.17 г (45%) 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду у вигляді світло-жовтих голок з т. пл. 111-113 °С. ІЧ спектр (KBr, см^{-1}): 2924, 1698 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1672 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1582, 1570, 1350, 1230, 1162, 1084, 1046, 720. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 0.91 т (3H, CH_3); 1.20-1.80 м (12H, $(\text{CH}_2)_6$); 4.21 т (2H), $J_{\text{a6}}=7.6$ (NCH $_2$); 8.32 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H 2); 7.88 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H 3).

Синтез 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду (5а) міжфазним алкілюванням 4,5-дихлоронафталіміду. Суспензію 0.3 г ($1 \cdot 10^{-3}$ моль) тонкоподрібненого 4,5-дихлоронафталіміду в 20 мл 15% водного розчину NaOH додавали до розчину 20 мл 0.2 г ($1 \cdot 10^{-3}$ моль) октилброміду і 0.05 г бутилтриалкіламоній броміду (ББТА) в бензені. Реакційну масу нагрівали при температурі 80°C впродовж 9 годин, енергійно перемішуючи. Далі реакційну суміш охолоджували до 20°C, відділяли органічну фазу, сушили хлоридом кальцію, потім відфільтровували через шар оксиду алюмінію для відділення ББТА. Після відгонки розчинника одержали 0.25 г (66%) 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду у вигляді світло-жовтих голок з т. пл. 111-113 °С.

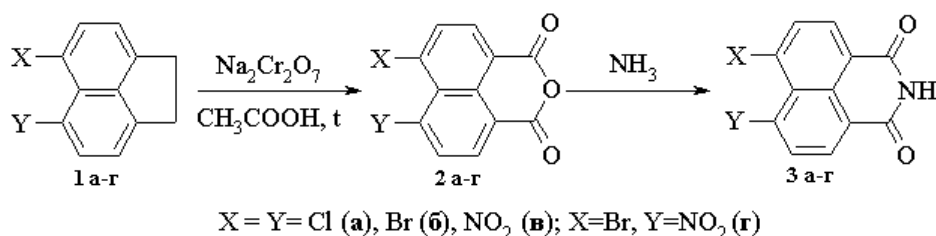
Синтез 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду (5а) алкілюванням тетраалкіламонійної солі 4,5-дихлоронафталіміду. До розчину 0.4 г ($5.0 \cdot 10^{-4}$ моль) тетраоктиламонійної солі 4,5-дихлоронафталіміду (4а) в 50 мл бензену додавали 0.1 г ($5.0 \cdot 10^{-4}$) моль *n*-октилброміду. Реакційну суміш перемішували при 40°C 20 хв, далі відфільтровували через шар оксиду алюмінію для відділення тетраоктиламонійброміду. Після відгонки розчинника продукт перекристалізовували із етанолу. Одержали 0.18 г (95%) 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду у вигляді світло-жовтих кристалів з т. пл. 112-113 °С.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як субстрати для вивчення особливостей одержання тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених імідів 1,8-нафталіндикарбонової кислоти були обрані 4,5-дихлоро-, 4,5-дибромо-, 4,5-динітро- та 4-бромо-5-нітронафталіміди (**3а-г**). Дані речовини були синтезовані ацилюванням аміаку відповідними нафталевими ангідридами (**2а-г**), які в свою чергу отримували окисленням 5,6-дизаміщених аценафтенів (**1а-г**) (схема 1). Вибір такого ряду сполук обумовлений бажанням дослідити можливість використання тетраалкіламонійних солей для отримання різноманітних 4,5-дизаміщених N-алкілнафталімідів.

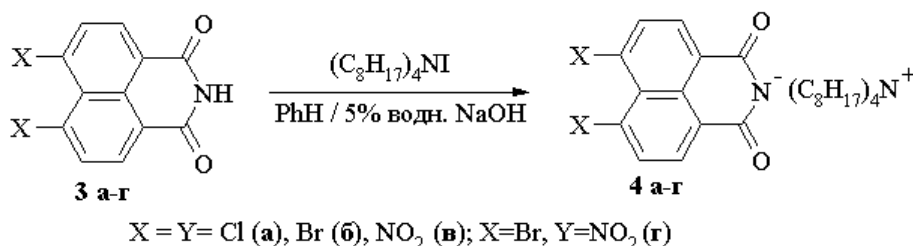
Відомо, що шестичленний нафталімідний цикл має високу стійкість і не розкривається при дії водних розчинів лугів. Тому тетраоктиламонійні солі 4,5-дизаміщених нафталімідів вдалося одержати шляхом обміну аніонів і екстракції цільової солі в органічну фазу з використанням в якості реагенту тетраоктиламоній йодиду.

Схема 1



Синтез проводили в двофазній системі «бензен – 5% водний розчин NaOH» при кімнатній температурі, використовуючи півторакратний надлишок 4,5-дизаміщеного нафталіміду (схема 2):

Схема 2



Вибір в якості реагенту тетраоктиламоній йодиду обумовлений можливістю використання зручного методу контролю повноти перетворення тетраоктиламонійної солі: йодоводнева кислота, на відміну від хлороводневої і нітратної кислот, а також нафталіміду, в оцтовій кислоті є сильною. Це дозволяє визначати вміст тетраоктиламоній нафталіміду в присутності тетраоктиламоній йодиду в середовищі безводної оцтової кислоти титруванням хлорною кислотою. Крім того йодиди тетраалкіламонію можна достатньо легко отримати із відповідних третинних амінів і алкілйодидів.

Склад і будову тетраалкіламонійних солей дизаміщених нафталімідів встановлено методами ІЧ та ЯМР ¹H спектроскопії.

В ІЧ спектрах тетраоктиламонійних солей дизаміщених нафталімідів відсутня смуга валентних коливань NH-зв'язків, що є ще одним підтвердженням утворення солей. Смуга поглинання імідної карбоксильної групи дещо розширена в порівнянні з відповідною смугою для імиду та зміщена в область більш низьких частот.

Спектри ЯМР ¹H повністю підтверджують будову синтезованих сполук. Сигнали ароматичних протонів H² і H³ проявляються у виді дублетів при 8.25-8.29 та при 8.27-8.24 м.д. Протони тетраоктиламонійних катіонів солей (**4a-г**) поглинають в області 0.9-4.2 м.д.

Для тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених нафталімідів спостерігається зсув сигналів ароматичних протонів в область сильних полів на 0.06-0.07 м.д. для протона H² і на 0.03-0.04 м.д. для протона H³ в порівнянні з відповідними

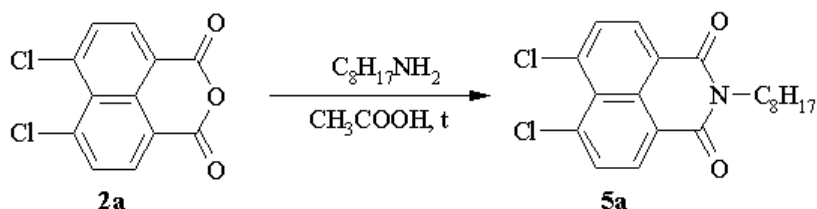
нафталімідами. Цей факт пояснюється збільшенням електронної густини на цих атомах вуглецю внаслідок впливу негативно зарядженого імідного фрагменту і відповідно ростом константи екранування [8].

Одержані тетраоктиламонійні солі 4,5-дизаміщених нафталімідів на відміну від відповідних нафталімідів розчинні в неполярних органічних розчинниках, наприклад в бензені та толуені.

Також була вивчена можливість одержання N-алкілнафталімідів з замісниками в положеннях 4 та 5 із відповідних тетраалкіламонійних солей і проведено порівняння цього методу синтезу N-алкілнафталімідів з відомими методами. Для цього трьома шляхами був одержаний N-октил-4,5-дихлоронафталімід.

Перший шлях полягав у амонолізі 4,5-дихлоронафталенового ангідриду (**2a**) *n*-октиламіном (схема 3):

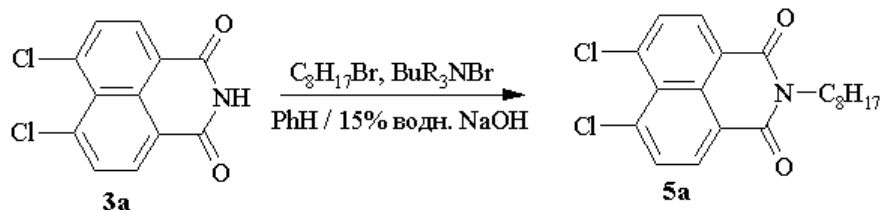
Схема 3



Синтез проводили з використанням як розчинника безводної оцтової кислоти, в якій за літературними даними виключається протікання реакції нуклеофільного заміщення атома галогену або нітрогрупи на алкіламіногрупу. Але внаслідок поганої розчинності 4,5-дихлоронафталенового ангідриду в оцтовій кислоті та утворення октиламонійної солі оцтової кислоти концентрації ангідриду та вільного аміну в розчині дуже низькі, що призводить до дуже повільного протікання амонолізу – реакційну суміш довелося кип'ятити впродовж 50 годин. Вихід N-октил-4,5-дихлоронафталіміду (**5a**), одержаного даним способом, склав 45%.

Другий спосіб синтезу N-октил-4,5-дихлоронафталіміду полягав у міжфазному алкілюванні відповідних 4,5-дизаміщених нафталімідів натрію октилбромідом з використанням як каталізатора бутилтриалкіламоній броміду (схема 4):

Схема 4

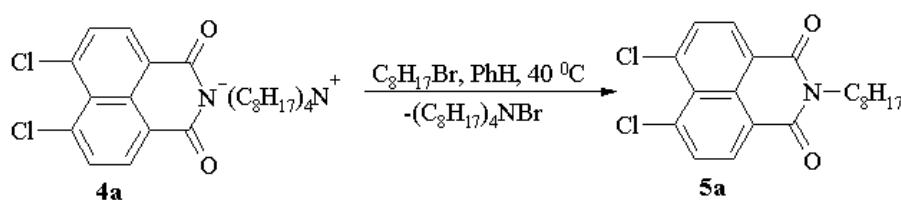


Синтез проводили у двофазній системі «бензен – 15% розчин $NaOH$ » впродовж 8 годин. При цьому методом тонкошарової хроматографії було зафіксоване утворення не тільки відповідного цільового N-октил-4,5-дихлоронафталіміду, але

й побічного продукту, блакитний колір люмінесценції якого дозволяє припустити його будову як алкокси- або гідроксизаміщеного в ароматичному ядрі нафталіміду. Вихід N-октил-4,5-дихлоронафталіміду (**5a**), одержаного цим методом, склав 66%.

Третій шлях одержання N-октил-4,5-дихлоронафталіміду полягав у алкілуванні отриманої тетраоктиламонійної солі 4,5-дихлоронафталіміду октилбромідом у м'яких умовах: в бензені при 40 °C (схема 5):

Схема 5



В даних умовах реакція протікала за 20 хвилин з виходом цільового продукту (**5a**) 95%. Утворення побічних продуктів не спостерігалось.

Таким чином, тетраоктиламонійні солі 4,5-дизаміщених нафталімідів є зручними речовинами для введення нафталімідного фрагменту в м'яких умовах завдяки їх високій розчинності в малополярних середовищах у порівнянні з відповідними дизаміщеними нафталевими ангідридами і нафталімідами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Jiang G., Wang S., Yuan W. Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18, N 2. – P. 235-237.
2. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals // Nat. Chem. Biol. – 2008. – N 4. – P. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
3. Tan S., Yin H., Chen Z. Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation // Eur. J. Med. Chem. – 2013. – Vol. 62, N 4. – P. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
4. Аникин В.Ф., Куприян Д.Г. Особенности аминолита 4,5-дихлоронафталинового ангидрида первичными аминосоединениями // Журн. орган. химии. – 2000. – Т. 36, № 11. – С. 1720-1726.
5. Аникин В.Ф., Краснова Е.А., Куприян Д.Г. Алкилирование 1Н-бенз[de]изохинолин-1,3(2Н)-диона и бенз[cd]индол-2(1Н)-она в условиях межфазного катализа // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 3. – С. 459-462.
6. Дашевский М.М., Петренко Г.П. О 4,5-дихлораценафтене и продуктах его окисления // Укр. хим. журн. – 1955. – Т. 21, № 3. – С. 370-372.
7. Дашевский М.М. Аценафтен. – М.: Химия, 1966. – 460 с.
8. Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерный магнитный резонанс. – К.: ВТФ "Перун", 2007. – 480 с.

Стаття надійшла до редакції 16.02.2018

Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, І. С. Мокруха, В. В. Ведута

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАОКТИЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ 4,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИМИДОВ

Синтезирован ряд тетраалкиламмонийных солей 4,5-дизамещенных нафталимидов, являющихся удобными донорами 4,5-дизамещенного нафталимидного фрагмента в мягких условиях.

Ключевые слова: аценафтен, нафталеновый ангидрид, нафталимид, тетраоктиламмонийная соль.

N. F. Fed'ko, M. V. Shevchenko, I. S. Mokrukha, V. V. Veduta

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine; e-mail: fedko@onu.edu.ua

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRAOCTYLAMMONIUM SALTS OF 4,5-DISUBSTITUTED NAPHTHALIMIDES

The tetraoctylammonium salts of 4,5-dichloro-1,8-naphthalimide, 4,5-dibromo-1,8-naphthalimide, 4,5-dinitro-1,8-naphthalimide and 4-bromo-5-nitro-1,8-naphthalimide were synthesized with high yields of 93-96 %. The synthesis was performed with corresponding 4,5-disubstituted 1,8-naphthalimides and tetraoctylammonium iodide as starting materials in two-phase system "benzene – 5% NaOH aqueous solution" at room temperature by anion exchange and subsequent extraction of the desired salts into organic phase. Starting 4,5-dichloro-, 4,5-dibromo-, 4,5-dinitro- and 4-bromo-5-nitro-1,8-naphthalimides were obtained by oxidation of 4,5-disubstituted acenaphthenes and further acylation of ammonia by corresponding 4,5-disubstituted naphthalic anhydrides.

The structures of the synthesized tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted 1,8-naphthalimides were confirmed by IR and NMR ¹H spectroscopy. It was observed that signals of aromatic protons of tetraoctylammonium salts are situated in NMR ¹H spectra in stronger field in comparison with corresponding 4,5-disubstituted naphthalimides. Furthermore, the valence vibration band of NH bond is absent in IR spectra of obtained tetraoctylammonium salts, while the band of imide carbonyl group is shifted to the low frequency region comparing to corresponding 4,5-disubstituted naphthalimides.

The obtained tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted naphthalimides are soluble in nonpolar organic solvents, for example in benzene and toluene, unlike the corresponding naphthalimides.

The ability of tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted naphthalimides to be effective donors of 4,5-disubstituted 1,8-naphthalimide fragment in mild conditions was shown. The proposed method for the synthesis of functional derivatives of 4,5-disubstituted naphthalimides, based on the alkylation reactions of tetraalkylammonium salts, has a number of synthetic advantages in comparison with the method of acylation of primary amines with naphthalic anhydrides and the method of phase-transfer catalytic alkylation of naphthalimides.

Keywords: acenaphthene, naphthalic anhydride, naphthalimide, tetraalkylammonium salt.

REFERENCES

1. Jiang G., Wang S., Yuan W. *Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer*. Chem. Mater, 2006, vol. 18, no 2, pp. 235-237. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052251i>
2. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. *Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals*. Nat. Chem. Biol. 2008, no 4, pp. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
3. Tan S., Yin H., Chen Z. *Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation*. Eur. J. Med. Chem., 2013, vol. 62, no 4, pp. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
4. Anikin V.F., Kuprijan D.G. *Osobennosti aminoliza 4,5-dihloronaftalevogo angidrida pervichnymi aminosodinenijami*. Zhurn. organ. himii, 2000, vol. 36, no 11, pp. 1720-1726. (in Russian)
5. Anikin V.F., Krasnova E.A., Kuprijan D.G. *Alkilirovanie 1N-benz[de]izo-hinolin-1,3(2N)-diona i benz[cd]indol-2(1N)-ona v uslovijah mezhfaznogo kataliza*. Zhurn. prikl. Himii, 2000, vol. 73, no 3, pp. 459-462. (in Russian)
6. Dashevskij M.M., Petrenko G.P. *O 4,5-dihloracenaftene i produktah ego okislenija*. Ukr. him. Zhurn, 1955, vol. 21, no 3, pp. 370-372. (in Russian)
7. Dashevskij M.M. *Acenaften*. Moscow, Himija, 1966, 460 p. (in Russian)
8. Volovenko Ju.M., Turov O.V. *Jadernij magnitnij rezonans*. Kiev, VTF "Perun", 2007, 480 p. (in Ukrainian)

УДК 548.315:(546.663+546.655+546.655+546.289+546.22)

О. В. Смітюх¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹¹Кафедра неорганічної та фізичної хімії,²Кафедра екології та охорони навколишнього середовища,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$**

Тетрарні сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ утворюються у квазіпотрійних системах $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{R}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ($\text{R} - \text{Ce}, \text{Pr}$) за температури 770 К. Рентгенівським методом порошку встановлено, що ці сполуки кристалізуються у *структурному типі* – $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (*просторова група* $P6_3$). У структурі тетрарних сполук атоми статистичної суміші ($\text{Er} + \text{R}$) утворюють тригональні антипризми $[(\text{Er} + \text{R})7\text{S}]$, які вкладаються сферично навколо октаєдрів $[\text{Ge}_2\text{S}_6]$, наступна сфера навколо цих антипризм складається з $[\text{Ge}_4\text{S}_4]$ -тетраєдрів.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

ВСТУП

Багатокомпонентні халькогеніди, до складу яких входять рідкісноземельні метали (РЗМ), завдяки своїм перспективним магнітним характеристикам систематично вивчаються протягом останніх десятиліть [1 - 3]. Тому аргументовано можна стверджувати, що цілеспрямований пошук та синтез нових матеріалів на основі халькогенідних РЗМ-вмісних сполук та вивчення їх кристалічної структури є необхідним для цілеспрямованого розвитку сучасної матеріалознавчої науки та кристалохімії в цілому. До переліку багатокомпонентних систем, у яких існує висока ймовірність утворення тетрарних сполук, відносяться системи типу $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{R}'_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{R}, \text{R}' - \text{РЗМ}; \text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}$) [4], [5] і ін.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки для досліджень стехіометричного складу масою 1,0 г готували сплавленням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах. Сплавлення здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно технологічного режиму: нагрів до температури 1150 °С із швидкістю 12 °С/год; витримка за температури 1150 °С (4 години); охолодження до температури 500 °С із швидкістю 12 °С/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °С (500 годин); гартування у холодну воду без розбивання контейнерів.

Порошкограми сплавів були отримані на рентгенівському дифрактометрі DRON 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок зйомки 0.05° , експозиція у кожній точці 20 с).

Обрахунок кристалічної структури тетрарних сполук проводили використовуючи комплекс програм WinCSD [6].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Кристалічна структура сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ вивчена рентгенівським методом порошку та встановлена її приналежність до гексагональної сингонії (просторова група $P6_3$). У таблиці 1 наведено умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики структури синтезованих сполук. Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на приналежність структур сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ до структурного типу $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (ПГ $P6_3$; $a = 0,975$ нм, $c = 0,570$ нм) [7]. Ці сполуки утворюються шляхом заміщення атомів Dy атомами статистичних сумішей ($2,34 \text{ Er} + 0,66 \text{ Ce}$) або ($2,34 \text{ Er} + 0,66 \text{ Pr}$): $r(\text{Dy}^{+3}) = 0,0910$ нм, усереднений радіус $r(\text{Er}^{+3} + \text{Ce}^{+3}) = 0,0916$ нм, $r(\text{Er}^{+3} + \text{Pr}^{+3}) = 0,0912$ нм (розраховувався на основі вмісту РЗМ у статистичній суміші).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики
та деталі структурних досліджень сполук

Емпірична формула	$\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$	$\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
Просторова група	$P6_3(\text{No } 173)$	
a (нм)	0,97386(5)	0,97281(5)
c (нм)	0,58698(5)	0,58459(4)
V (нм ³)	0,48211(9)	0,48109(8)
Число формульних одиниць	1	1
Число атомів в коміріці	22,5	22,5
Розрахована густина (г/см ³)	5,507(1)	5,5218(9)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	767,68	777,45
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	$\text{CuK}\alpha$ 1,54185	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Число атомних положень	6	6
2θ і $\sin T/l$ (max)	100,02 0,497	100,02 0,497
R_i	0,0844	0,0992
R_p	0,2019	0,2500
Фактор шкали	0,19016(1)	0,18107(1)

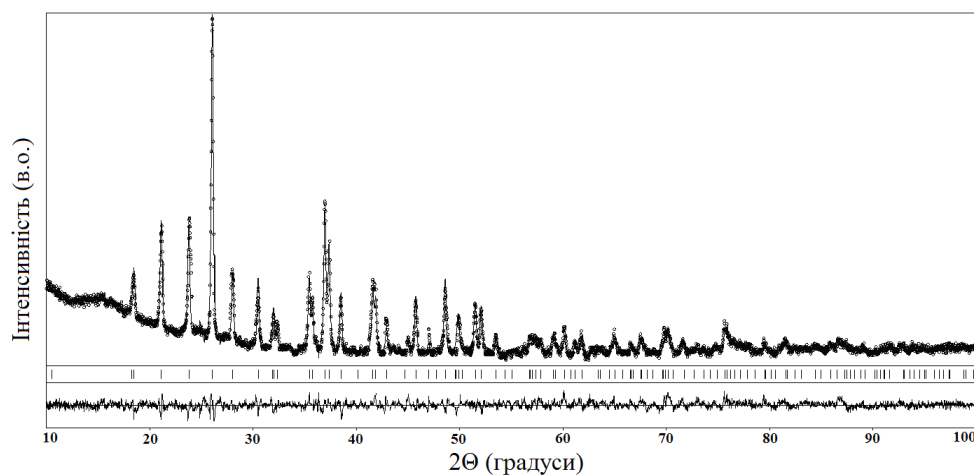


Рис. 1. Теоретична та експериментальна дифрактограми і їх різницєва для сполуки $\text{Er}_{2.34}\text{Ce}_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 2) і (табл. 3) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальні та розраховані дифрактограми сполук при цих параметрах атомів, а також різниці між ними, представлені на рис. 1 та рис. 2.

Таблиця 2

Координати атомів та ізотропні параметри
для сполуки $\text{Er}_{2.34}\text{Ce}_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$

Атом	x/a	y/b	z/c	B(is/eq), нм ²
M*	0,3573(3)	0,1419(3)	0,2814(10)	0,62(14)
Ge1	1/3	2/3	0,2003(14)	0,9(4)
Ge2	0	0	0,046(3)	0,7(15)
S1	0,245(2)	0,1086(11)	0,814(3)	0,9(8)
S2	0,5577(13)	0,469(2)	0,508(2)	0,8(10)
S3	1/3	2/3	0,575(3)	0,9(9)

M* – 0,22(3) Ce + 0,78(2) Er; Ge2 – 0,28 Ge

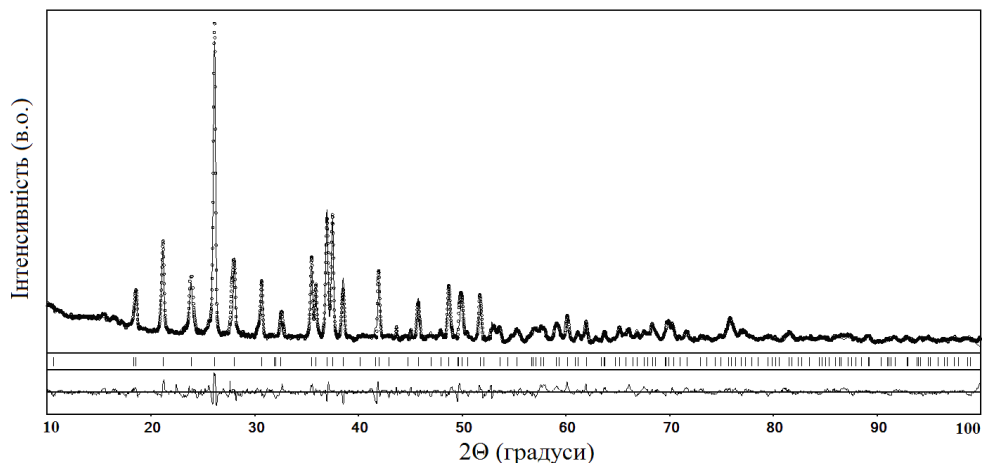


Рис. 2. Теоретична та експериментальна дифрактограми і їх різницева для сполуки $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$.

Таблиця 3

Координати атомів та ізотропні параметри
для сполуки $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$

Атом	x/a	y/b	z/c	$B(is/eq), \text{nm}^2$
M*	0,3557(4)	0,1452(4)	0,2482(7)	0,0(2)
Ge1	1/3	2/3	0,225(6)	0,5(7)
Ge2	0	0	0,047(2)	0,4(3)
S1	0,252(2)	0,1021(5)	0,818(2)	0,9(8)
S2	0,5231(4)	0,4242(6)	0,5051(9)	0,7(2)
S3	1/3	2/3	0,5942(12)	1,1(11)

M* – 0,22(3) Pr + 0,78(2) Er; Ge2 – 0,28 Ge

У структурі досліджених сполук атоми статистичної суміші (Er + R) координують навколо себе по сім атомів Сульфуру утворюючи гексагональні призми з одним додатковим атомом (рис. 4). Для атомів Ge1 характерною є тетраедрична координація (к.ч. = 4), а для атомів Ge2 – октаедрична (к.ч. = 6). Розраховані між-атомні віддалі (табл. 3) у структурах синтезованих сполук добре узгоджуються з відповідними сумами іонних радіусів компонентів [8].

Таблиця 4

Міжатомні відстані (d , нм) та КЧ атомів
у структурі сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}(\text{Ce})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Er _{2,34} Ce _{0,66} Ge _{1,28} S ₇				Er _{2,34} Pr _{0,66} Ge _{1,28} S ₇			
Атом		δ (нм)	КЧ	Атом		δ (нм)	КЧ
M1*	– S2	0,2400(2)	7	M1*	– S1	0,2664(10)	7
	– S1	0,2583(13)			– S1	0,2713(11)	
	– S1	0,2800(13)			– S1	0,2728(11)	
	– S3	0,2898(9)			– S3	0,2794(4)	
	– S1	0,2913(15)			– S2	0,2806(6)	
	– S2	0,3080(2)			– S2	0,2834(6)	
	– S2	0,3275(15)			– S2	0,3117(6)	
Ge1	– S3	0,2200(2)	4	Ge1	– S3	0,2160(3)	4
	– 3S2	0,2350(2)			– 3S2	0,2370(2)	
Ge2	– 3S1	0,2477(15)	6	Ge2	– 3S1	0,2524(12)	6
	– 3S1	0,2600(2)			– 3S1	0,2663(12)	
S1	– Ge2	0,2477(15)	4	S1	– Ge2	0,2524(12)	4
	– M1*	0,2583(13)			– Ge2	0,2663(12)	
	– Ge2	0,2600(2)			– M1*	0,2664(10)	
	– M1*	0,2800(13)			– M1*	0,2713(11)	
S2	– Ge1	0,2350(2)	4	S2	– Ge1	0,2370(2)	4
	– M1*	0,2400(2)			– M1*	0,2806(6)	
	– M1*	0,3080(2)			– M1*	0,2834(6)	
	– M1*	0,3275(15)			– M1*	0,3117(6)	
S3	– Ge1	0,2200(2)	4	S3	– Ge1	0,2160(3)	4
	– 3M1*	0,2898(9)			– 3M2*	0,2794(4)	

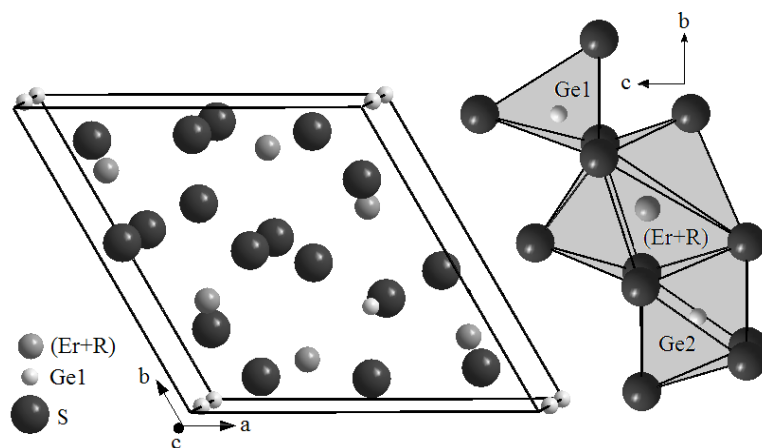


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Особливістю сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ є існування у їх кристалічній структурі двовимірних сіток утворених атомами Сульфуру (рис. 4.). Ці сітки є паралельними площині ab .

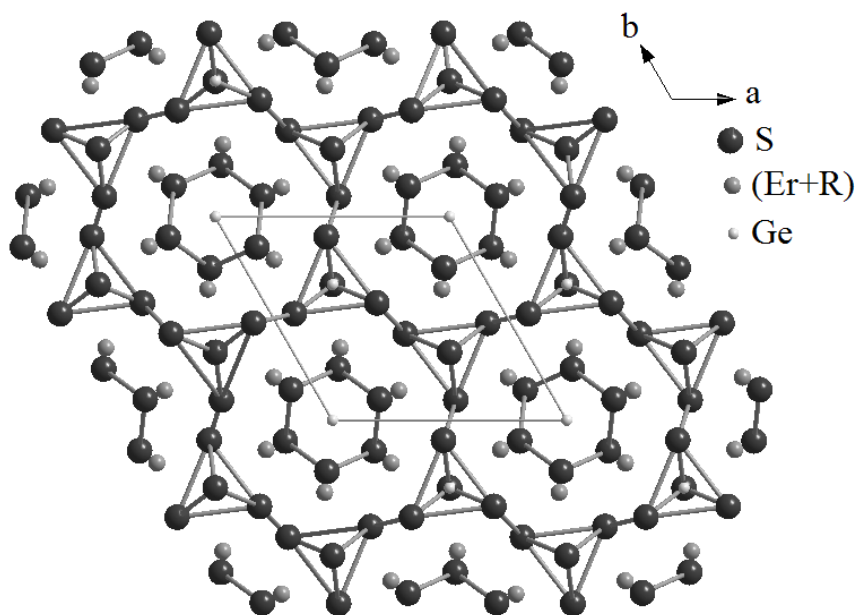


Рис. 4. Двовимірна сітка утворена атомами Сульфуру у структурі сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Розташування атомів Сульфуру в сітках дозволяє відслідкувати певні закономірності: на одну октаедричну пустоту припадає дві тетраедричних, які заповнені атомами Ge2 та Ge1 відповідно; атоми статистичної суміші (Er + R) формують шестикутники навколо атомів Германію.

ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетраарних сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ та $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$. Встановлено, що ці сполуки кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарних комірок: $a = 0,97386(5)$ нм, $c = 0,58698(5)$ нм (для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$) та $a = 0,97281(5)$ нм, $c = 0,58459(4)$ нм (для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Lytovchenko V.G., Strikha M.V. 100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution // Europhysics News – 2014. – Vol. 45, N 1. – P. 15-18. <https://doi.org/10.1051/epn/2014101>
2. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Marchuk O.V. Quaternary $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{ZX}_3$ (X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn) Chalcogenides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2015. – Vol. 48. – P. 109-162. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8>
3. Марчук О.В., Гулай Л.Д. Квазіпотрійні халькогенідні системи $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – P3M; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) : монографія. Вежа-Друк, 2018. – 132 с.
4. Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. Crystal Structure of $\text{Er}_{2,355}\text{La}_{0,645}\text{Ge}_{1,285}\text{S}_7$ // Konferencja Krystalograficzna Warszaty, wręczenie nagrody i walne zebranie PTK Wrocław, 28 – 30 VI 2017 r. – P. 314.
5. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V. Marchuk O.V., Gulay L.D. The crystal structure of $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ and the $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ phases (R – Tb, Dy, Ho and Er) // J. Alloys compounds. – 2018. – Vol. 738. – P. 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207>
6. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – N 47. – P. 803-805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
7. Michelet A., Mazurier A., Collin G. Etude structurale des systemes $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 13. – P. 65-76. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90082-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90082-1)
8. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 39. – P. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Стаття надійшла до редакції 01.03.2018

А. В. Смітюх¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹

¹ Кафедра неорганічної та фізичної хімії,

² Кафедра екології та охорони навколишнього середовища,

Всесхідноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

пр. Воли 13, 43025 м. Луцьк, Україна

E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ

$\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Тетраарные соединения $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ образуются в квазитройных системах $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{R}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (R – Ce, Pr) при температуре 770 К. Рентгеновским методом порошка установлено, что эти соединения кристаллизуются в структурном типе – $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (пространственная группа $P6_3$). В структуре соединений атомы статистической смеси

(Er + R) образуют тригональные антипризмы [(Er + R)7S], которые укладываются сферически вокруг октаэдров $[\text{Ge}_2\text{S}_6]$, следующая сфера вокруг этих антипризм состоит из $[\text{Ge}_4\text{S}_4]$ -тетраэдров.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, кристаллическая структура, рентгеновский метод порошка.

O. V. Smitiukh¹, L. D. Gulay², O. V. Marchuk¹

¹ Department of Inorganic and Physical Chemistry

² Department of Ecology and Protection of Environment

Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine

E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS

$\text{Er}_{2.34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$

Quaternary compounds $\text{Er}_{2.34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$ are formed in the quasi-ternary systems Er_2S_3 – R_2S_3 – GeS_2 (R–Ce, Pr) at 770 K. The structure of these compounds was determined from data sets obtained from homogeneous samples weighing 0.8 g recorded at a DRON 4-13 X-ray diffractometer, CuK α radiation, in the range of $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, scan step 0.05° , 20 s exposure at each point. The computation of the crystal structure of the quaternary compounds $\text{Er}_{2.34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$ was performed using WinCSD software package.

It was determined by powder method that these compounds crystallize in the $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1.25}\text{S}_7$ structure type (space group $P6_3$). The new compounds are formed by substituting Dy atoms in the $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1.25}\text{S}_7$ structure with atoms of the statistical mixture (2.34 Er + 0.66 Ce) or (2.34 Er + 0.66 Pr): $r(\text{Dy}^{+3}) = 0.0910$ nm, averaged radius $r(\text{R}^{+3} + \text{Ce}^{+3}) = 0.0916$ nm, $r(\text{Er}^{+3} + \text{Pr}^{+3}) = 0.0912$ nm (was calculated on the basis of the REM content of the statistical mixture). The replacement of Ce atoms with Pr atoms leads to a decrease in the unit cell parameters which is explained mainly by a corresponding decrease in the atomic radii of the above elements. The unit cell contains 22.5 atoms. The coordinates of the atoms and the isotropic displacement parameters have satisfactory values. The 2a site contain Ge2 atoms with 0.28 occupation ratio.

The atoms of the statistical mixture (Er + R) form in the structure of the quaternary compounds trigonal antiprisms [(Er + R)7S] that are spherically embedded around the $[\text{Ge}_2\text{S}_6]$ octahedral; the next sphere around these antiprisms is composed of the $[\text{Ge}_4\text{S}_4]$ tetrahedra. One of the features of such crystal structure is the formation of two-dimensional networks of sulfur atoms parallel to *ab* plane. The $\text{Er}_{2.34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$ compounds have mixed covalent ionic nature. The closest packing of sulfur atoms in the $\text{Er}_{2.34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$ structure contains one octahedral void and two tetrahedral voids per unit cell; these are occupied by Ge2 and Ge1 atoms, respectively. A row of prismatic voids that are occupied by the mixture (Er + R) is located between the rows of octahedral and tetrahedral voids. This arrangement of atoms in the structure forms the particular properties of these materials that will be a promising object for the study of physical properties.

Keywords: rare earth metals, crystal structure, X-ray powder diffraction method.

REFERENCES

1. Lytovchenko V.G., Strikha M.V. *100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution*. Europhysics News. 2014, vol. 45, no 1, pp.15-18. <https://doi.org/10.1051/epn/2014101>
2. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Marchuk O.V. *Quaternary $R_2X_3 - PbX - ZX_2$ ($X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn$) Chalcogenides*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2015, vol. 48. – pp. 109-162. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8>
3. Marchuk O.V., Gulay L.D. Kvazipotriyni khal'kohenidni systemy $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($R - RZM; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$): monohrafiya. Vezha-Druk, 2018, 132 p. (in Ukrainian)
4. Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. *Crystal Structure of $Er_{2.353}La_{0.645}Ge_{1.285}S_7$* . Konwersatorium Krystalograficzne Warsztaty, wręczenie nagrody i walne zebranie PTK Wrocław, 28 – 30 VI 2017 r, p. 314.
5. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Gulay L.D. *The crystal structure of $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ and the $La_xR_yGe_3S_{12}$ phases ($R - Tb, Dy, Ho$ and Er)*. J. Alloys and compounds, 2018, vol. 738, pp. 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207>
6. Grin Y., Aksehrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst, 2014, no 47, pp. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
7. Michelet A., Mazurier A., Collin G. *Etude structurale des systemes $Ln_2S_3 - GeS_2$* . J. Solid State Chem, 1975, vol. 13, pp. 65-76. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90082-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90082-1)
8. Shannon R.D. *Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst, 1976, vol. 39, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Эннан¹, Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовский¹, В. В. Гридяев¹,
Т. В. Михайлова^{1,3}

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; email: rek@onu.edu.ua

³Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

ВОЛОКНИСТЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДА СЕРЫ (IV) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТА МЕДИ (II) С ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ

В статических условиях исследована сорбция паров воды комплексными соединениями сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином, нанесенным на волокнистый носитель при различном соотношении металл : лиганд. В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра–Эммета–Теллера проанализированы изотермы сорбции, определены величины емкости моно слоя и значения теплот сорбции молекул воды в первом слое. В статических и динамических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) полученными хемосорбентами. Установлено, что процесс хемосорбции SO₂ может происходить только при наличии «свободной» воды, образующейся после завершения формирования моно слоя. Показано, что полученный волокнистый хемосорбент осуществляет комбинированную очистку воздуха от оксида серы (IV) и аммиака и может быть использован для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания – облегченных газопылезащитных респираторов.

Ключевые слова: хемосорбция, комплексообразование, полиэтиленполиамин, сульфат меди (II), оксид серы (IV), аммиак, изотерма.

В ряду сорбционно-фильтрующих материалов, используемых для санитарной очистки воздуха, особое место занимают волокнистые хемосорбционные материалы, применяемые для изготовления противогазовых элементов, предназначенных для снаряжения газоочистного оборудования, в частности, респираторов – средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от токсичных газов [1-4].

Наряду с традиционно используемыми для этих целей ионообменными волокнистыми материалами, содержащими в составе макромолекулы сорбционно-активные группы, в практике газоочистки в последнее время все большее применение находят альтернативные сорбционно-фильтрующие материалы нового поколения, производимые из доступного и недорого сырья отечественного производства – импрегнированные волокнистые хемосорбенты (ИВХС), при использовании которых токсичные газы обезвреживаются в результате взаимодействия с нанесенными на поверхность инертного носителя химическими реагентами [5, 6].

В пропиточных составах для изготовления ИВХС кислых газов в качестве таких реагентов используют карбонаты щелочных металлов, N-содержащие органические основания (этаноламины, уротропин, полиэтиленполиамин и др.) [7-9]. Известны также пропиточные составы на основе комплексных соединений 3d-металлов с аминокспиртами, в частности комплекса сульфата меди (II) с моно-

этанолмином (МЕА), использование которого позволяет получать эффективный хемосорбент респираторного назначения для улавливания кислых газов с функцией визуального определения момента «срабатывания» динамической поглотительной емкости благодаря изменению окраски материала [10].

ИБХС на основе комплекса хлорида никеля (II) с МЕА обладает свойствами амфолита, то есть способностью поглощать не только токсичные кислоты, но и основные газы, в частности SO_2 и NH_3 [11].

В настоящей работе исследована принципиальная возможность использования еще одного представителя этого класса соединений – комплекса сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином (РЕРА) в качестве реагента для создания ИБХС, предназначенного для поглощения кислых газов в составе СИЗОД.

Целью настоящей работы было исследование хемосорбции оксида серы (IV) ИБХС–Cu–РЕРА, полученного путем импрегнирования волокнистого материала (ВМ) водными растворами комплексных соединений сульфата меди (II) с РЕРА при различном мольном соотношении Cu : N (1/k), и определение характера влияния предсорбированной воды на этот процесс.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований в качестве ВМ использовали нетканое иглопробивное полотно для фильтрации на основе лавсанового волокна (арт. 13В230 (550) Н6, ТУ У 00306644.108-2000) толщиной 4 мм и поверхностной плотностью 550 г/м². Для приготовления пропиточных растворов с заданным соотношением Cu : N в 80 мл воды растворяли 12,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, затем при перемешивании добавляли необходимое количество РЕРА (CAS 29320-38-5) и доводили водой до 100 мл.

Полученными растворами пропитывали ВМ из расчета 4,0 мл раствора на 1,0 г носителя до полного впитывания. Образцы высушивали на воздухе при температуре 20–25 °С.

Содержание компонентов в растворе и образцах ИБХС–Cu–РЕРА приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в растворе и образцах ИБХС–Cu–РЕРА

№ п/п	Мольное соотношение Cu : N (k)	Содержание CuSO_4 в растворе, мг/мл	Содержание РЕРА в растворе, мг/мл	Содержание CuSO_4 на носителе, мг/г	Содержание РЕРА на носителе, мг/г
1	1 : 1 (1)	125,0	21,5	500,0	86,0
2	1 : 2 (2)	125,0	43,0	500,0	172,0
3	1 : 3 (3)	125,0	64,5	500,0	258,0
4	1 : 4 (4)	125,0	85,0	500,0	340,0
5	1 : 5 (5)	125,0	107,5	500,0	430,0
6	1 : 6 (6)	125,0	129,0	500,0	516,0

Исследования сорбционных характеристик ИВХС проводили в статических и динамических условиях с сухими и увлажненными образцами.

В статических условиях сорбцию паров воды и оксида серы (IV) изучали в термостатированной при $298 \pm 0,2$ К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бахра [12]. Вакуумирование осуществляли до постоянной массы с помощью форвакуумного насоса. Остаточное давление (0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2М. Давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного манометра по показаниям катетометра КМ-6. Ошибка измерений не превышала ± 2 %. Кондиционирование образцов – увлажнение до соответствующего условиям эксперимента влагосодержания – производили непосредственно в вакуумной установке до достижения состояния сорбционного равновесия при заданном значении относительного давления паров воды P/P_s .

В динамических условиях исследования проводили с помощью специальной газодинамической установки, описанной в [8]. Концентрацию SO_2 в газо-воздушной смеси (ГВС) определяли с помощью электрохимического газоанализатора марки 667ЭХ10. Концентрацию NH_3 в ГВС определяли ацидиметрически [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [9], при поглощении кислых газов различными хемосорбентами на основе N-содержащих органических оснований, вода является не только реакционной средой, в которой осуществляются массообменные и хемосорбционные процессы, но и непременным участником последних. В этой связи вначале была исследована гидратация образцов ИВХС–Cu–ПЕРА, полученных путем импрегнирования ВН водными растворами комплексных соединений Cu (II) с ПЕРА. На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС–Cu–ПЕРА при различном мольном соотношении Cu : N в интервале относительных давлений $0 \div 0,95$.

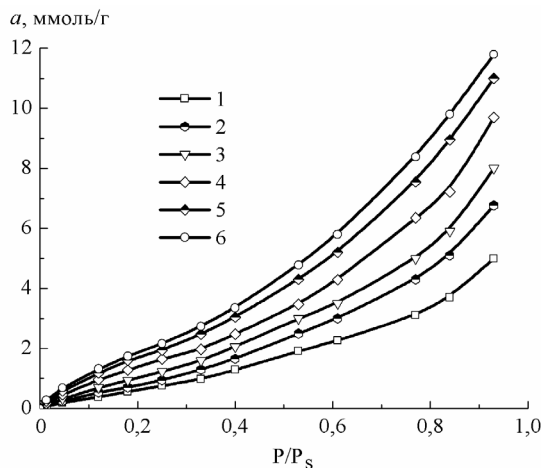


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС–Cu–ПЕРА.
к: 0 – 1; 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5.

Полученные изотермы (рис. 1) проанализированы с помощью известного уравнения полимолекулярной сорбции БЭТ [14]:

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P/P_s]}, \quad (1)$$

где a – величина сорбции, ммоль/г; a_m – емкость монослоя, ммоль/г; P/P_s – относительное давление адсорбата; C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сорбата с сорбентом в первом слое сорбированных молекул.

В табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные, как рекомендовано [12, 14], значения теплот сорбции молекул воды (Дж/моль) в первом слое:

$$Q_1 = R \times T \times \ln C + Q_L, \quad (2)$$

где Q_1 – теплота сорбции в первом слое;

Q_L – теплота конденсации воды (135,9 Дж/моль).

Таблица 2

Параметры уравнения БЭТ для ИВХС–Cu–PEPA

№ п/п	Параметр	Мольное соотношение Cu : N					
		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
1	a_m	0,84	1,13	1,46	1,73	2,0	2,37
2	C	5,4	5,66	6,24	7,17	7,8	8,03
3	Q_1	4323,0	4422,1	4669,9	5016,7	5227,9	5300,0
4	a^*_{∞}	5,0	6,77	8,0	9,7	11,0	11,8

a^*_{∞} – предельная величина адсорбции, ммоль/г

Результаты исследования хемосорбции оксида серы (IV) в статических условиях сухими и увлажненными при $P/P_s = 0,091$ образцами ИВХС–Cu–PEPA приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, сухие образцы SO_2 практически не поглощают. Обращает на себя внимание то, что молекулы воды, входящие в состав монослоя ($P/P_s < 0,3$), не принимают участия в связывании оксида серы (IV). Значительное увеличение количества сорбированного SO_2 наблюдается после достижения значений $P/P_s > 0,5$, когда, как показали исследования гидратации материалов, образуются менее прочно связанные поверхностные слои, и появляется так называемая «свободная» вода, участвующая в процессе хемосорбции SO_2 .

Таблица 3

Влияние величины парциального давления паров воды
на сорбцию SO_2 ИВХС–Cu–ПЕРА

№ п/п	Мольное соотношение Cu : N (k)	P/P _s								
		0	0,07	0,15	0,26	0,39	0,52	0,63	0,77	0,91
		a _n , мг/г								
1	1 : 1 (1)	0,01	0,03	0,1	1,1	2,1	10,0	12,0	12,1	12,3
2	1 : 2 (2)	0,011	0,03	0,12	1,5	4,1	13,8	19,7	22,9	24,8
3	1 : 3 (3)	0,012	0,03	0,14	2,0	6,7	31,8	36,9	40,8	43,4
4	1 : 4 (4)	0,012	0,04	0,14	2,1	9,4	38,9	57,6	60,8	67,3
5	1 : 5 (5)	0,014		0,16		12,7	43,9	65,7	78,8	80,1
6	1 : 6 (6)	0,015		0,18		16,9	49,0	76,8	90,3	91,8

a_n – предельная величина сорбции при $P_{\text{SO}_2}=13,3$ кПа.

Необходимо отметить, что форма изотерм сорбции SO_2 увлажненными образцами ИВХС–Cu–ПЕРА с резким подъемом на начальном участке свидетельствует о хемосорбционном механизме связывания, когда основное количество сорбата поглощается уже при небольшом давлении SO_2 . В качестве примера на рис. 2 приведены изотермы сорбции SO_2 образцами ИВХС–Cu–ПЕРА с различным соотношением Cu : N, увлажненными при $P/P_s=0,91$.

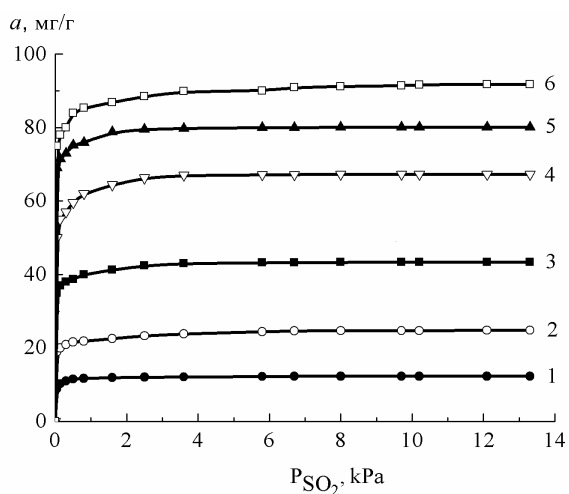


Рис. 2. Изотермы сорбции SO_2 образцами ИВХС–Cu–ПЕРА при $P/P_s=0,91$.
k: 0 – 1; 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5.

Последующее вакуумирование предварительно увлажненных при $P/P_s=0,91$ и отработанных при $P_{SO_2}=13,3$ кПа образцов также показало превалирование хемосорбционного механизма поглощения SO_2 , что видно из незначительной его десорбции (табл. 4). Известно [14], что при хемосорбции оксида серы (IV) водными растворами коммерческого образца РЕРА (CAS 29320-38-5), состоящего на 90 % из гептамина (остальное – пентамин и гексамин), конечными продуктами взаимодействия являются «аммониевые» сульфиты, в которых соотношение S : N составляет 1,0 : 2,0.

Таблица 4

Результаты исследования ИВХС–Cu–РЕРА в статических условиях

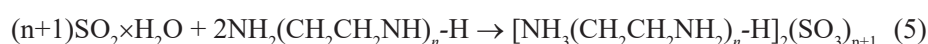
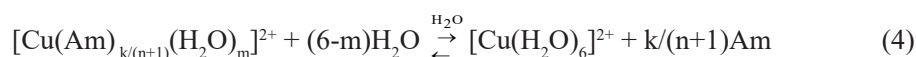
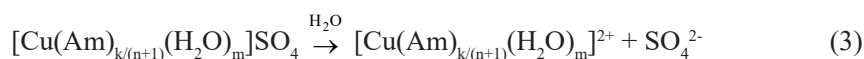
Молярное соотношение Cu : N (к)	Содержание РЕРА, мг/г	$\alpha(SO_2 \cdot H_2O)^*$		$\alpha_r(SO_2 \cdot H_2O)^{**}$	$\eta^{***}, \%$
		ммоль/г	мг/г	ммоль/г	
1: 1 (1)	54	0,345	28,3	0,628	54,9
1: 2 (2)	103	0,607	49,8	1,198	50,7
1: 3 (3)	147	0,813	66,7	1,708	47,6
1: 4 (4)	186	1,099	90,1	2,163	50,8
1: 5 (5)	222	1,371	112,4	2,581	53,1
1: 6 (6)	256	1,587	130,1	2,977	53,3

* $\alpha(SO_2 \cdot H_2O)$ – величина хемосорбции $SO_2 \cdot H_2O$ ($p/p_s = 0,91$; $p_{SO_2} = 13,3$ кПа)

** $\alpha_r(SO_2 \cdot H_2O)^{**}$ – теоретическая величина хемосорбции $SO_2 \cdot H_2O$, рассчитанная с учетом уравнения реакции (5)

*** η – степень «срабатывания» РЕРА. $\eta = \frac{\alpha(SO_2 \cdot H_2O)}{\alpha_r(SO_2 \cdot H_2O)} \cdot 100 \%$

При этом, очевидно, происходит разрушение донорно-акцепторной связи в катионном комплексе между ионами меди (II) и внутрисферным РЕРА с последующим образованием более устойчивых «ониевых» сульфитов, подобно [11]:



Согласно полученным данным (табл. 7), значения величины $\alpha(SO_2 \cdot H_2O)$ увеличиваются с ростом содержания РЕРА в образцах ИВХС–Cu–РЕРА. Связывание аминных атомов азота при хемосорбции оксида серы (IV) происходит только на »50 % от ожидаемого S : N = 1,0 : 2,0. Очевидно, при этом не происходит полного

гидролитического разрушения комплексных соединений $Cu(II)$ с Ам и медь (II) частично препятствует более полному «срабатыванию» атомов N по SO_2 .

Исследования хемосорбции SO_2 и NH_3 в динамическом режиме проводили в условиях, приближенных к реальной эксплуатации СИЗОД: концентрация SO_2 в ГВС – 150 мг/м^3 (15 ПДК), концентрация NH_3 – 160 мг/м^3 (8 ПДК), относительная влажность ГВС $\varphi = 90 \%$ (линейная скорость потока ГВС – $2,0 \text{ см/с}$, объемная – $0,001 \text{ м}^3/\text{мин}$). О защитной эффективности ИВХС судили по времени их защитного действия (t , мин) и динамической активности (ДА). Время защитного действия и ДА фиксировали в момент, когда концентрация $SO_2(NH_3)$ за слоем исследуемого материала составляла $1\text{-}3 \text{ мг/м}^3$. ДА ($\text{мг } SO_2(NH_3)/\text{г}$) определяли по формуле:

$$ДА = \frac{C \cdot V \cdot \tau}{m}, \quad (3)$$

где C – концентрация $SO_2(NH_3)$, мг/м^3 ; V – объемная скорость ГВС, $\text{м}^3/\text{мин}$; m – масса исследуемого материала, г.

Результаты исследований сорбционных характеристик ИВХС–Cu–ПЕРА при поглощении SO_2 и NH_3 в динамических условиях приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты исследования ИВХС–Cu–ПЕРА
в динамических условиях

Мольное соотношение Cu : N (к)	τ , мин		ДА, мг/г		Количество поглощенного газа, мг	
	SO_2	NH_3	SO_2	NH_3	SO_2	NH_3
1 : 1 (1)	0	73	0	18,1	0	13,1
1 : 2 (2)	4	58	0,8	13,7	0,6	10,4
1 : 3 (3)	23	43	4,3	9,6	3,5	7,7
1 : 4 (4)	62	22	11,1	4,7	9,3	4,0
1 : 5 (5)	90	7	15,3	1,4	13,5	1,3
1 : 6 (6)	140	0	22,8	0	21,0	0

Судя по приведенным в табл. 5 данным, полученный ИВХС–Cu–ПЕРА может быть использован для поглощения кислых газов при соотношении Cu : N = $1:5 \div 1:6$, а аммиака при соотношении $1:1 \div 1:2$. При соотношении $1:3 \div 1:4$ ИВХС–Cu–ПЕРА осуществляет комбинированную очистку воздуха как от оксида серы (IV), так и аммиака. Таким образом, волокнистый хемосорбент на основе комплекса сульфата меди с ПЕРА может найти применение для снаряжения СИЗОД – облегченных газопылезащитных респираторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 897259 СССР, МКИ В 01 D 39/16. Фильтрующий нетканый материал. / З.А. Роговин, А.А.-А. Эннан, В.С. Кошечев, М.О. Лишевская, В.И. Блиндер, О.А. Ковалев, В.М. Иванникова, Е.А. Запруднова – № 2866412; заявл. 31.10.79; опубл. 18.01.82, Бюл. № 2.
2. А. с. 1135485 СССР, МКИ В 01 I 20/22, В 01 D 53/02. Фильтрующий материал для очистки газов. / А.А.-А. Эннан, Ю.С. Захаренко, М.О. Лишевская, В.И. Байденко, Т.И. Березовская, Д.Н. Целко – № 3577914; заявл. 11.02.83; опубл. 23.01.85, Бюл. № 3.
3. Эннан А.А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
4. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые нониты для индивидуальной противоголозовой защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
5. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные сорбционноактивные волокнистые материалы // Тр. 1-ой Межд. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве», 11– 13 сентября 2002 г., г. Одесса. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 422–431.
6. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противоголозовой защиты // Вестник ОНУ. Химия. – 2003. – Т. 8, № 7–8. – С. 24–38.
7. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50–56.
8. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Хемосорбция оксида серы(IV). // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 19, № 3.
9. Эннан А.А.-А., Хома Р.С. Импрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924).
10. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК В01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201606335; заявл. 10.06.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
11. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515).
12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
13. ГОСТ 12.4.159–90. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующее-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
15. Хома Р.Е. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде. // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>.

Стаття надійшла до редакції 14.04.2018

А. А.-А. Еннан¹, Р. Є. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹, В. В. Гридяєв¹,
Т. В. Михайлова^{1,3}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН та
НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна;
e-mail: eskvar@ukr.net

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

³Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, Одеська область, 65080, Україна

ВОЛОКНИСТИЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДУ СІРКИ (IV) НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК СУЛЬФАТУ МІДІ(II) З ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ

У роботі досліджена принципова можливість використання комплексу сульфату міді (II) з поліетиленполіаміном (PEPA) як реагенту для створення імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС).

У статичних умовах досліджена сорбція парів води ІВХС–Cu–PEPA, отриманого шляхом імпрегнування волокнистого матеріалу водними розчинами комплексних сполук сульфату міді (II) з PEPA при різному мольному співвідношенні Cu : N (1 / k), визначений характер впливу преадсорбованої води на цей процес. У рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауєра-Еммета-Теллера проаналізовані ізотерми сорбції, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води в першому шарі.

У статичних і динамічних умовах досліджено поглинання оксиду сірки (IV) отриманими зразками ІВХС–Cu–PEPA. Показано, що процес поглинання SO_2 , що перебігає переважно за хемосорбційним механізмом, відбувається лише при наявності «вільної» води, яка утворюється після завершення формування моношару, з утворенням на поверхні волокон носія «онієвих» сульфатів.

Встановлено, що значення величини статичної хемосорбції $SO_2 \cdot H_2O$ збільшуються з ростом змісту PEPA в зразках ІВХС–Cu–PEPA. Зв'язування аміних атомів азоту при хемосорбції оксиду сірки (IV) відбувається тільки на »50% від очікуваного S: N = 1,0: 2,0, що вірогідно зв'язано з неповним гідролітичним руйнуванням комплексних сполук Cu (II) з Am та мідь (II) частково перешкоджає повнішому «спрацюванню» атомів N по SO_2 .

Показано, що отриманий ІВХС–Cu–PEPA може бути використаний для поглинання кислих газів при співвідношенні Cu: N = 1 : 5 ÷ 1 : 6, а аміаку при співвідношенні 1 : 1 ÷ 1 : 2. При співвідношенні 1 : 3 ÷ 1 : 4 ІВХС–Cu–PEPA здійснює комбіновану очистку повітря як від оксиду сірки (IV), так і від аміаку.

ІВХС–Cu–PEPA рекомендується застосовувати для спорядження засобів захисту органів дихання – полегшених газопилозахисних респіраторів.

Ключові слова: хемосорбція, комплексоутворення, поліетиленполіамін, сульфат міді (II), оксид сірки (IV), аміак, ізотерма.

**A. A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2}, R. M. Dlubovskiy¹, V. V. Gridyaev¹,
T. V. Mikhaylova^{1,3}**

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

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

³A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine.
Lustdorskaya doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine.

FIBROUS CHEMISORBENT OF SULFUR DIOXIDE BASED ON THE COMPLEX COMPOUNDS OF COOPER (II) SULPHATE AND POLYETHYLENEPOLYAMINE

The principal possibility of using the copper (II) sulfate complex with polyethylenepolyamine (PEPA) as a reagent for the creation of impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) has been investigated.

The sorption of water vapor by IFCS–Cu–PEPA, obtained by impregnating a fibrous material with aqueous solutions of copper (II) sulfate complexes with PEPA at different molar ratio Cu: N (1/k) was determined under static conditions, the nature of the effect of the pre-absorbed water on this process was stated. Sorption isotherms have been analyzed according to Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular sorption, the monolayer capacity and the heat of sorption of water molecules in the first layer have been determined.

Under static and dynamic conditions the absorption of sulfur dioxide by the obtained IFCS–Cu–PEPA samples was studied. It is shown the SO₂ uptake process, flogging predominantly through the chemisorption mechanism, occurs only in the presence of «free» water formed after the formation of the monolayer, with the formation of «onium» sulfites on the carrier fibers surface.

It has been established the values of the SO₂·H₂O static chemisorption increase with increasing PEPA content in IFCS–Cu–PEPA samples. The binding of amine nitrogen atoms during the chemisorption of sulfur dioxide occurs only at »50% of the expected S : N = 1,0 : 2,0. It is assumed the complete hydrolytic breakdown of the Cu (II) complex with Am and the copper (II) partially prevents the more complete «triggering» of the N atoms with respect to SO₂.

It was shown the obtained IFCS–Cu–PEPA can be used to absorb acidic gases at the ratio Cu: N = 1 : 5 , 1 : 6, and ammonia at the ratio 1 : 1 , 1 : 2. With a ratio of 1 : 3 , 1 : 4, IFCS–Cu–PEPA performs combined air purification from both sulfur dioxide and ammonia.

IFCS–Cu–PEPA is recommended for use in equipping respiratory protection devices – lightweight gas-dust respirators.

Keywords: chemisorption, complexation, polyethylenepolyamine, cooper(II) sulfate, sulfur dioxide, ammonia, isotherm.

REFERENCES

1. Rogovin Z.A., Ennan A.A.-A., Koscheev V.S., Lishevskaya M.O., Blinder V.I., Kovalyov O.A., Ivannikova V.M., Zaprudnova E.A. *Filtering nonwoven material*. Patent SU, no 897259, zajavl. 31.10.1979, publ. 18.01.1982. (in Russian)
2. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Lishevskaya M.O., Baydenko V.I., Berezovskaya T.I., Tselko D.N. *Filtering material for gas cleaning*. Patent SU, no 1135485, zajavl. 11.02.83, publ. опубл. 23.01.1985. (in Russian)
3. Ennan A.A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivaniya, nejtralizacii i utilizacii svarochnyh ajerozolej*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 10–37. (in Russian)
4. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor)*. Jenergotehnologii i resursosberezhenie, 2004, no 5, pp. 43–54. (in Russian)

5. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye sorbcionnoaktivnye voloknistye materialy*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
6. Baidenko V.I., Ennan A.A., Zacharenko Yu.S. *Development and application of fibrous chemisorbents in the practice of personal gas protection*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 24–38. (in Russian)
7. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye voloknistye hemosorbenty*. Jenergotekhnologii i resursoberezhennye, 2011, no 1, pp. 50–56. (in Russian)
8. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of sulfur dioxide by polyethylene polyamine impregnated fibrous materials. 2. The study of water vapor influence on preadsorption SO_2 chemisorption by fibrous materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian).
9. Ennan A.A.-A., Khoma R.E. *Impregnated fibrous acid gases chemisorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
10. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)
11. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous Chemisorbents-Ampholyte Based on the Complex Compound of Nickel(II) Chloride and Monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
12. Keltsev N.V. *Principles of adsorption technique*. Moscow, Chemistry, 1984, 592 p.
13. GOST 12.4.159–90. *Sredstva individual'noj zashhity organov dyhantija fil'trujushhie. Metody opredelenija vremeni zashhitnogo dejstviya fil'trujushhe-pogloshhajushhih korobok po gazoobraznym vrednym veshhestvam*. (in Russian)
14. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. London and New York, Academic Press, 1967, 380 p.
15. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

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

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

9. 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; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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

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



а



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфоокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными 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 resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (In Russian).

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

Latyshev, V.N., Tribologiya rezaniya. Kn. 1: Friksionnye 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 англomовний блок інформації про статтю, який завантажується на англomовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті» і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

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

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

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

Згідно додатку до Наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування.

Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія».

Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 14.06.2018 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 18,2. Тираж 100 прим. Зам. № 1774.

Видавець і виготовлювач

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