

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

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 24, випуск 1(69) 2019

Одеса

ОНУ

2019

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

І. М. Коваль, д-р політ. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глебов, канд. іст. наук; Л. М. Голубенко, канд. філол. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморів, канд. біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; В. Є. Круглов, канд. фіз.-мат. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Солдаткіна, канд. хім. наук; В. І. Труба, канд. юрид. наук; В. М. Хмарський, д-р іст. наук; Є. А. Черкез, д-р геол.-мінерал. наук; Є. М. Черноіваненко, д-р філол. наук.

Редакційна колегія журналу:

І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*головний редактор*); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); 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; В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; 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 журналу:

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 26 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

І. Й. Сейфулліна, О. Г. Песарогло, О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, О. П. Пожарицький СИНТЕЗ ТА БУДОВА МАГНІЙ 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНАТО- ГЕРМАНАТУ(IV), ЙОГО ВПЛИВ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК ОЗИМОЇ ПШЕНИЦІ	6
А. С. Труба, Т. Л. Ракитська, Д. А. Герега, Г. М. Джига ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ В ПРИСУТНОСТІ АЦИДОКОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ, НАНЕСЕНИХ НА ПРИРОДНИЙ БЕНТОНІТ .	14
І. І. Желтвай, Н. С. Новікова, П. Г. Дога, О. Г. Єрьомін, В. П. Шендрик ОТРИМАННЯ І ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ТЕРБІЮ, ЄВРОПІУ ТА ЇХ КОПРЕЦИПІТАТІВ З МЕТИЛОВИМ ЕСТЕРОМ 2-ГІДРОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ	24
Л. М. Солдаткіна, Т. В. Тютюнник, В. В. Менчук, О. П. Полікарпов, В. О. Новотна ЗАКОНОМІРНОСТІ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ АНТОЦΙΑНІВ З ЕКСТРАКТІВ ЯГІД АРОНІЇ ТА БУЗИНИ КАТІОНІТОМ ФИБАН К-1	38
І. І. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко СИНТЕЗ ПЕНТАФТОРЕТОКСИБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ	53
О. О. Стрельцова, А. О. Мазурик АДСОРБЦІЯ СУМІШЕЙ ТВІНІВ З ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРІЮ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ РОЗЧИН – ПОВІТРЯ	61
О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БІОВИЛУГОВУВАННЯ ГЕРМАНІЮ З ВІДВАЛІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ	74
А. Ф. Тимчук, К. О. Квасюк ВНЕСОК СОРБЦІЇ В ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ ФЛОКУЛЯЦІЇ СУСПЕНЗІЙ КОМПОЗИЦІЯМИ ПАР-ПРИРОДНИЙ ПОЛІМЕР	80
Р. Є. Хома, О. М. Чеботарьов, Л. Т. Осадчий, С. В. Водзінський, С. В. Топоров КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ N- <i>n</i> -ПРОПІЛ, N- <i>n</i> -БУТИЛ ТА N- <i>n</i> -ГЕПТИЛ ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ.....	92
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	105

СОДЕРЖАНИЕ

И. И. Сейфуллина, А. Г. Песарогло, Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, А. Ф. Пожарицкий СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОГЕРМАНАТА(IV) МАГНИЯ, ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ	6
Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Д. А. Герега, А. М. Джига ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ПРИСУТСТВИИ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЙ БЕНТОНИТ	14
И. И. Желтвай, Н. С. Новикова, П. Г. Дога, О. Г. Еремин, В. П. Шендрик ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ, ЕВРОПИЯ И ИХ КОПРЕЦИПИТАТОВ С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	24
Л. М. Солдаткина, Т. В. Тютюнник, В. В. Менчук, А. П. Поликарпов, В. А. Новотная ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ АНТОЦИАНОВ ИЗ ЭКСТРАКТОВ ЯГОД АРОНИИ И БУЗИНЫ КАТИОНИТОМ ФИБАН К-1	38
И. И. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко СИНТЕЗ ПЕНТАФТОРЭТОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ	53
Е. А. Стрельцова, А. А. Мазурик АДСОРБЦИЯ СМЕСЕЙ ТВИНОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ РАСТВОР – ВОЗДУХ	61
А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева, Л. И. Слюсаренко ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ ОТВАЛОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ	74
А. Ф. Тымчук, Е. А. Квасюк ВКЛАД СОРБЦИИ В ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ФЛОКУЛЯЦИИ СУСПЕНЗИЙ КОМПОЗИЦИЯМИ ПАВ-ПРИРОДНЫЙ ПОЛИМЕР	80
Р. Е. Хома, А. Н. Чеботарев, Л. Т. Осадчий, С. В. Водзинский, С. В. Топоров КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА N- <i>n</i> -ПРОПИЛ, N- <i>n</i> -БУТИЛ И N- <i>n</i> -ГЕПТИЛ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ	92
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	105

CONTENT

I. I. Seifullina, A. G. Pesaroglo, E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, A. Ph. Pozharitskiy SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE MAGNESIUM 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONATEGERMANATE(IV), ITS INFLUENCE ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF WINTER WHEAT.....	6
A. S. Truba, T. L. Rakitskaya, D. A. Gerega, G. M. Dzhyga SOME REGULARITIES OF OZONE DECOMPOSITION OVER NATURAL BENTONITE ANCHORED 3d METAL ACIDO COMPLEXES	14
I. I. Zsel'tvay, N. S. Novikova, P. G. Doga, O. G. Eremin, V. P. Shendrick PREPARATION AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEXES OF TERBIUM, EUROPIUM AND THEIR COPRECIPITATES WITH METHYL ETHER 2-HYDROXYBENZOIC ACID	24
L. M. Soldatkina, T. V. Tiutiunnyk, V. V. Menchuk, A. P. Polikarpov, V. O. Novotna KINETIC REGULARITIES OF ADSORPTION OF ANTHOCYANINS FROM EXTRACTS OF CHOCKEBERRY AND ELDERBERRY ON CATIONIC EXCHANGER FIBAN K-1	38
I. I. Gaidarzhy, L. A. Motnyak, B. V. Kunshenko SYNTHESIS OF PENTAFLUOROETHOXYBENZOIC ACIDS	53
E. A. Strel'tsova, A. A. Mazuryk ADSORPTION OF MIXTURES OF TWEENS WITH SODIUM DODECYL SULFATE AT THE INTERFACE OF SOLUTION–AIR	61
A. F. Tymchuk, K. A. Kvasuk ROLE OF SORPTION IN EFFECTIVE OF SUSPENSIONS FLOCCULATION BY COMPOSITIOINS SURFACTANTS AND NATURAL POLYMERS	74
A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko THE ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF PROCESS OF BIOLEACHING OF GERMANIUM FROM COALCONCENTRATING DUMPS	80
R. E. Khoma, A. N. Chebotaryov, L. T. Osadchiy, S. V. Vodzinskiy, S. V. Toporov ACID-BASE PROPERTIES OF AMINOMETHANESULPHONIC ACID N-n-PROPYL, N-n-BUTYL AND N-n-HEPTYL DERIVATIVES	92
INFORMATION FOR AUTHORS	105

УДК 541.49:546.8:546.46:631.81

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

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

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИ- ФОСФОНАТОГЕРМАНАТА(IV) МАГНИЯ, ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ

Синтезирован разнометалльный комплекс германия(IV) и магния с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой (H_4hedp) $[Mg(H_2O)_6]_3[Ge_6(\mu-OH)_6(\mu-hedp)_6] \cdot 20H_2O$ (**I**), состав и строение которого определены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, изучена его термическая устойчивость. Установлено, что использование этого соединения при предпосевной обработке семян озимой пшеницы способствует повышению ее полевой всхожести, интенсивному нарастанию наземной массы растений и первичной корневой системы.

Ключевые слова: германий, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, координационные соединения, пшеница озимая, регуляторы роста растений

Пшеница озимая занимает передовое место среди зерновых культур в Украине и самые большие площади посевов. В период посева достаточно часто складываются неблагоприятные агроклиматические условия, которые в первую очередь связаны с дефицитом влаги, поэтому получение полноценных и сильных всходов является очень важным и сложным заданием для производства. Значительная роль в технологиях выращивания сельскохозяйственных культур принадлежит современным микроудобрениям и регуляторам роста [1, 2].

В последнее время, в большинстве развитых стран мира, возрос интерес к внедрению ростстимулирующих биопрепаратов нового поколения на основе хелатных комплексов биометаллов, которые отличаются более высокой эффективностью и экологической безопасностью [3].

Роль магния в питании растений очень существенна. Магний – структурный компонент хлорофилла и ряда других органических соединений. Магний, связанный с органическими веществами клетки, участвует во многих ферментативных процессах (кофактор синтеза многих ферментов), связывает белок в растениях. Особенно существенна его роль в фотосинтезе и сопряженных с ним реакциях [4]. Магний обеспечивает быстрое протекание ростовых процессов и деления клеток, влияет на усваивание растениями фосфора. Недостаток магния приводит к разрушению хлорофилла и возникновению хлороза у растений.

Германий – незаменимый ультрамикроэлемент [4, 5], в растениях он способствует разложению воды на водород и кислород, и дальнейшей утилизации кислорода. Германий является иммуномодулятором, который укрепляет иммунную систему растений, повышает их устойчивость к бактериям и грибам, стимулирует рост подсолнечника и предотвращает симптомы нехватки бора [5].

Выбранная в качестве лиганда 1-гидроксиэтилидендифосфовая кислота (H_4hedp) $H_2O_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3H_2$ и ее соли давно и широко используются в сельском хозяйстве. Кислота оптимизирует питание растений микроэлементами, связывая их в хелаты. Эффект от ее применения наблюдается даже на почвах, богатых микроэлементами, из-за нахождения их в почве в виде соединений, недоступных растениям, так как хелатные формы удобрений усваиваются растениями в 8 раз эффективнее. Средние соли H_4hedp применяют также для понижения вегетативного роста злаков (ржи, пшеницы, ячменя, бобовых) и уменьшения опасности полегания растений до их сбора, что дает общее повышение урожайности. Кроме того, при ограничении вегетативного роста в образующихся цветках и плодах в больших количествах накапливаются питательные вещества [6].

Цель настоящей работы – синтезировать разнометалльный комплекс германия и магния с 1-гидроксиэтилидендифосфовой кислотой при $pH=5$, определить его состав и строение, изучить влияние предпосевной обработки семян синтезированным соединением на рост и развитие озимой пшеницы на начальных стадиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза комплекса использовали диоксид германия GeO_2 (99,999%), карбонат магния $MgCO_3$ (99%) и 1-гидроксиэтилидендифосфовую кислоту H_4hedp (98,8%).

Синтез. 300 мл водного раствора, содержащего 4,12 г (0,02 моль) H_4hedp и 2,08 г (0,02 моль) GeO_2 , упаривали до 50 мл, охлаждали до комнатной температуры, а затем при постоянном помешивании добавляли $MgCO_3$ до $pH = 5$ (~0,01 моль). Раствор фильтровали. Осадок комплекса I, выпадающий при добавлении 50 мл этанола, отделяли на фильтре Шотта, промывали смесью воды с этанолом 1:1 и сушили до постоянной массы при 20°C.

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

Для $C_4H_{35}O_{29}P_4Ge_2Mg$ (I); вычислено (%): C 5.75; H 4.23; Mg 2.87; Ge 17.39; P 14.85; найдено (%): C 5.71; H 4.27; Mg 2.83; Ge 17.33; P 14.90.

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.

Изучение ростстимулирующей активности. Материалом для исследования служили семена пшеницы озимой сорта «Гарантия Одесская», для сравнения использовали комплексное удобрение для предпосевной обработки семян Новалон. Исследование полевой всхожести проводили в условиях Степи Украины на базе экспериментального поля ДП «ДГ «Покровское» СГП-НЦНС на участках площадью 10 м². Повторность – трехразовая, предшественник – соя; норма высева се-

мян – 5.0 млн. семян на 1 га, ширина междурядья – 15 см, глубина заделки семян 4-6 см. Посев проводили в первой декаде октября 2018 года. Перед посевом семена обрабатывали протравителем Галеон (0,6 л/т), синтезированным разнометалльным комплексом **I** (0,2 л/т) и комплексным удобрением Новалон (0,6 кг/т). В качестве контроля использовали воду.

Биометрические показатели в полевом опыте определяли на 20 день после получения всходов. Высоту стебля растений, количество первичных корней и длину всех корней определяли методом морфофизиологической оценки проростков. Математическую обработку экспериментальных данных проводили методом дисперсионного анализа. Статистическую обработку результатов проводили с помощью программы STATISTIKA 10.0 [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в условиях синтеза при pH=5 в твердую фазу выделяется соединение с мольным соотношением Mg : Ge : лиганд = 1:2:2.

Синтезированный комплекс является кристаллогидратом, о чем свидетельствует полоса $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в его ИК-спектре при 3433 см^{-1} , а наличие координированной воды подтверждается четкой полосой $\delta(\text{H}_2\text{O})=1661\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

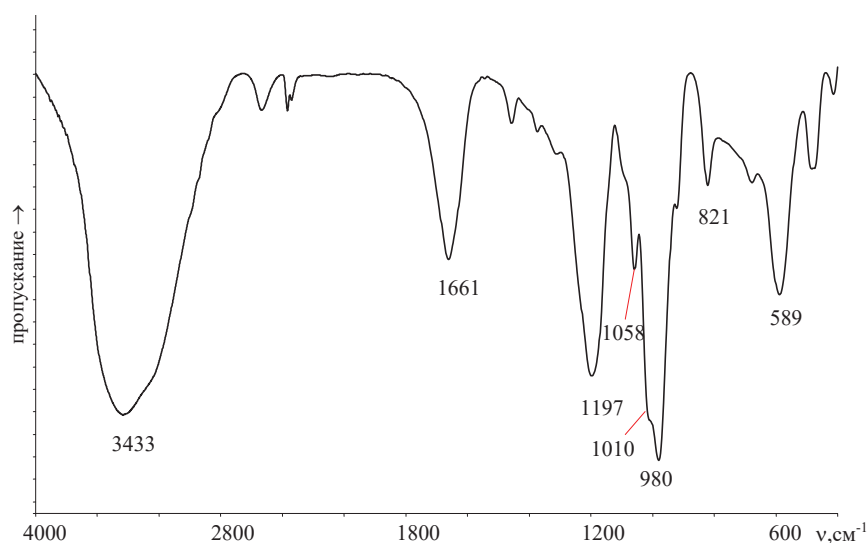


Рис. 1. ИК-спектр комплекса **I**

В ИК-спектре **I** присутствуют полосы валентных колебаний связи Ge-O (589 см^{-1}) и деформационных колебаний Ge-O-H (821 см^{-1}), то есть германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Гидроксогруппа выполняет мостиковую функцию, о чем свидетельствует наличие полосы (плеча) деформационных колебаний мостиковой OH-группы при 1010 см^{-1} . В спектре **I** обнаружены полосы в области 1197, 1058 и 980 см^{-1} , соответствующие $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$, что

указывает на присутствие в молекуле только полностью депротонированных фосфоновых групп PO_3^{2-} .

Ранее нами были получены и структурно охарактеризованы 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманаты, основу структуры которых составляют гексаядерные комплексные анионы состава $[\text{Ge}_6(\mu\text{-O/OH})_6(\mu\text{-H}_n\text{hedp})_6]$ ($n = 0, 1$, заряд опущен) [8-11]. Так, с магнием, кальцием и барием при $\text{pH}=3$ образуются кислые соли $\text{M}_2\text{H}_2[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mg}$, $n=40$; Ca , $n=32$; Ba , $n=24$ [8, 11]. При $\text{pH}=5$ с катионом бария синтезирована средняя соль $\text{Ba}_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ [10].

Структурными единицами всех указанных соединений являются шестиядерные циклические комплексные анионы $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]^{6-}$, в которых атомы германия попарно объединены двумя мостиковыми лигандами – гидроксильным и 1-гидроксиэтилидендифосфоновым. Каждый из атомов Ge координирован четырьмя атомами кислорода четырех фосфонатных групп двух лигандов hedp^{4-} , а октаэдрическая координация достраивается двумя гидроксо-лигандами в цис-позициях друг к другу.

Сравнительный анализ данных элементного анализа и ИК-спектроскопии ранее изученных комплексов и синтезированного соединения указывает на реализацию в нем гексаядерного аниона $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]^{6-}$, комплексу **I** соответствует брутто-формула $\text{C}_{12}\text{H}_{105}\text{O}_{87}\text{P}_{12}\text{Ge}_6\text{Mg}_3$.

На термогравиметрической кривой **I** наблюдается два низкотемпературных эффекта при температурах 70-110 °C и 110-170 °C (рис. 2). Судя по температуре удаления (табл. 1), 20 молекул воды в расчете на одну формульную единицу являются кристаллизационными, а 18 – координированными.

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости комплекса **I**

Характер и температурные интервалы протекающих процессов					
Дегидратация и деаквазация ($-n\text{H}_2\text{O}$)			Окислительная термодеструкция		Остаток
t_{max}^* (ДТА), °C	$\Delta m(\text{ТГ})$, %	$\Delta m_{\text{P}^{**}}$, %	t_{max} (ДТА), °C	$\Delta m(\text{ТГ})$, %	$m(\text{ТГ})$, %
70-110 (80↓)	14.38, $n=20$	14.37	520-670 (560↑) 670-860 (830↑)	14.37	53.75
110-170 (120↓)	13.12, $n=18$	12.98			
170-220 (200↑)	4.38, $n=6$	4.31			

*↓↑ – эндо – (экзо) термический эффект.

**рассчитанное значение

Характерной особенностью термического разложения **I**, как и других 1-гидроксиэтилидендифосфонатов [12], является экзотермический процесс в интервале температур 170-220°C, при котором происходит удаление по одной молекуле воды от каждой молекулы лиганда:

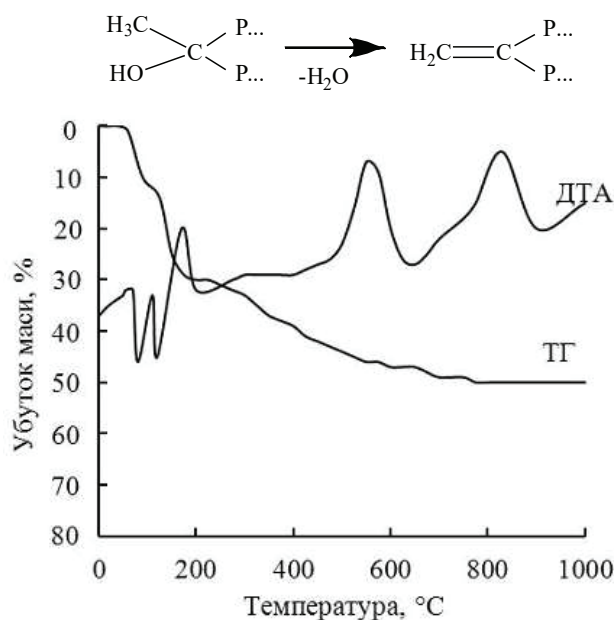


Рис. 2. Термогравиграмма комплекса I

Таким образом, был синтезирован новый разнометалльный комплекс германия и магния с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой, которому соответствует молекулярная формула $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (I).

Установлено, что обработка семян протравителями, комплексом I и удобрением Новалон по-разному влияет на посевные качества и биологические показатели семян (табл. 2).

Таблица 2

Посевные качества и биологические показатели семян пшеницы озимой сорта **Гарантия** Одесская в зависимости от обработки семян различными препаратами

№	Вариант	Количество всходов на 1 м. пог/шт	Полевая всхожесть, %	Высота стебля растений, см	Глубина формирования узла кущения, см	Количество первичных корней, шт	Длина всех первичных корней, см
1	Контроль (H ₂ O)	46	61	15.5	3.1	4.4	6.0
2	H ₂ O + Галеон	47	63	15.3	3.9	4.3	6.5
3	Галеон + Новалон	49	65	15.0	3.8	4.0	7.4
4	Галеон + Комплекс I	56	75	17.0	3.6	4.0	7.5

В результате исследований на начальном этапе развития растений установлено, что предпосевная обработка семян указанными препаратами повышает количество всходов на 1 погонном метре опытного участка на 1-10 шт и увеличивает полевую всхожесть семян на 2-14% в сравнении с контролем.

У обработанных семян также отмечено изменение глубины формирования узла кушения на 0.5-0.8 см и увеличение длины всех первичных корней на 0.4-1.5 см, что соответственно превышает контроль.

Наибольший положительный эффект получен при использовании разнометалльного комплекса **I** в смеси с протравителем, наблюдается значительное повышение полевой всхожести семян (75%), интенсивное нарастание наземной массы растений (17 см) и первичной корневой системы (7.5 см). Это значительно увеличивает шансы для получения более дружных и хорошо развитых всходов, способных обеспечить морозоустойчивость посевов и получение высокого урожая.

Таким образом, показано, что применение для предпосевной обработки семян пшеницы озимой разнометалльного комплекса $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**I**) положительно влияет на посевные качества семян и значительно повышает их полевую всхожесть. Полученные результаты указывают на перспективность дальнейших исследований синтезированного комплекса на разных растениях с целью внедрения его в практику растениеводства в качестве эффективного стимулятора роста растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маренич М.М., Юрченко С.О. Вплив допосівної обробки насіння біологічно активними речовинами на ріст і розвиток рослин пшениці озимої на початкових стадіях // Вісник Полтавської державної аграрної академії. – 2017. – № 1-2. – С. 38-42.
2. Новак Ж.М. Схожість і енергія проростання зразків пшениці Спельти // Збірник наукових праць Уманського НУС. – 2016. – Вип. 1. – Ч. 1. – С. 261-266.
3. Крамарев С., Артеменко С. Хелатные удобрения и их перспективы // Журнал сучасного агропромисловця. Зерно. – 2012. – № 1. – С. 24-28.
4. Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А., Скальная М.Г., Громова О.А. Иммунофармакология микроэлементов. – М.: КМК, 2000. – 537 с.
5. Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатювич Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. – Рига.: Зинатие, 1990. – 191 с.
6. Дятлова Н.М. Теоретические основы действия комплексон и их применение в народном хозяйстве и медицине // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – 1984. – Т. 29, №3. – С.7-17.
7. Національний стандарт України ДСТУ 4138-2002 Насіння сільськогосподарських культур. Методи визначення якості. – Київ.: 2002. – 172 с.
8. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G., Sergienko V.S. Synthesis, properties, and structure of polynuclear hydroxyethylidene-1,1- diphosphonatogermanates: Crystal and molecular structure of two complexes on the basis of these compounds // Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 49, N 6. – P. 844-852.
9. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis, properties, and crystal structure of a heterometallic germanium(IV) and zinc(II) complex with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid // Russ. J. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 50, N 6. – P. 874-881.
10. Sergienko V.S., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Ilyukhin A.B. Synthesis, properties, and crystal structure of barium 1-oxyethylidenediphosphonatohydroxogermanate(IV) polyhydrate $\text{Ba}_3[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ // Crystallogr. Rep. – 2013. – Vol. 58, N 2. – P. 237-240. <https://doi.org/10.1134/S1063774513010100>
11. Марцинюк Е.Э. Однородно- и разнометалльные комплексонаты германия (IV) // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 2005. – 20 с.
12. Афонин Е.Г., Печурова Н.И. Физико-химическое изучение оксиэтилидендифосфонатов натрия // Журн. общ. химии. – 1987. – Т. 57, № 3. – С.538-544.

Стаття надійшла до редакції 09.01.2019

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

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

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

СИНТЕЗ ТА БУДОВА МАГНІЙ 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИ- ФОСФОНАТОГЕРМАНАТУ(IV), ЙОГО ВПЛИВ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК ОЗИМОЇ ПШЕНИЦІ

Синтезовано різнометальний комплекс германію(IV) і магнію з 1-гідроксіетилідендифосфоновією кислотою ($H_4\text{hedp}$) $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**I**), склад і будову якого визначено методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії, вивчено його термічну стійкість.

Синтезований комплекс є кристалогідратом, про що свідчить смуга $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в його ІЧ-спектрі при 3433 см^{-1} , а наявність координованої води підтверджується чіткою смугою $\delta(\text{H}_2\text{O})=1661\text{ см}^{-1}$. В ІЧ-спектрі **I** присутні смуги валентних коливань зв'язку Ge-O (589 см^{-1}) і деформаційних коливань Ge-O-H (821 см^{-1}), тобто германій входить до складу комплексу в гідролізованій формі. Гідроксогрупа виконує місткову функцію, про що свідчить наявність смуги (плеча) деформаційних коливань місткової OH-групи 1010 см^{-1} . В спектрі **I** виявлено смуги в області $1197, 1058$ та 980 см^{-1} , характерні для $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ і $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$, що вказує на присутність в молекулі тільки повністю депротонованих фосфонових груп PO_3^{2-} .

На термогравіграмі **I** спостерігається два низькотемпературних ефекти при $70\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ та $110\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$. Судячи по температурі видалення, 20 молекул води в розрахунку на одну формульну одиницю є кристалізаційними, а 18 – координованими.

Встановлено, що використання цієї сполуки для передпосівної обробки насіння озимої пшениці сприяє підвищенню її польової схожості (75%), інтенсивному наростанню наземної маси рослин (17 см) і первинної кореневої системи (7.5 см). Ці показники є значно вищими порівняно з контролем та еталоном – комплексним добривом Новалон. Застосування нової сполуки збільшує шанси для отримання більш дружних і добре розвинених сходів пшениці, здатних забезпечити морозостійкість посівів і отримання високого врожаю. Отримані результати вказують на перспективність подальших досліджень синтезованого комплексу на різних рослинах з метою впровадження його в практику рослинництва в якості ефективного стимулятора росту рослин.

Ключові слова: германій, 1-гідроксіетилідендифосфоновіа кислота, координаційні сполуки, пшениця озима, регулятори росту рослин

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

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

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

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE MAGNESIUM 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONATEGERMANATE(IV), ITS INFLUENCE ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF WINTER WHEAT

A different-ligand complex of Germanium (IV) and Magnesium with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid ($H_4\text{hedp}$) $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**I**) was synthesized. Its composition and structure was established with the methods of elemental

analysis and IR-spectroscopy, thermal stability was also described. The synthesized complex is crystallohydrate, this is confirmed with the band $\nu(\text{H}_2\text{O})$ in the IR-spectrum at 3433 cm^{-1} and clear band $\delta(\text{H}_2\text{O})=1661\text{ cm}^{-1}$ of the coordinated water molecules. In the IR-spectra of **I** there are presented stretching vibration band of the bond Ge-O (589 cm^{-1}) and deformation vibration band of Ge-O-H (821 cm^{-1}), which means that Ge is in the hydrolyzed form. Hydroxyl group is a bridging ligand, this is confirmed with presence of the deformation vibration bands at 1010 cm^{-1} . There also appear absorption bands at 1197 , 1058 and 980 cm^{-1} , which are typical for $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$. This shows that only completely deprotonated phosphoric groups PO_3^{2-} are presented in the compound **I**.

On the thermogram **I** two low-temperature effects are presented at $70\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ and $110\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$. According to the temperature of elimination, 20 water molecules in the calculation for one formula unit are crystallization and 18 – are coordination.

It was established, that application of this compound for the secondary tillage of the seeds of winter wheat promotes the increasing of its effective germination (75%), intensive increasing of the overland mass of the plant (17 cm) and primary root system (7.5 cm). These rates are much higher comparatively to the control and etalon – complex fertilizer Novalon. The application of new compound increases chances to obtain friendly and well-developed seedlings of wheat, that are able to ensure the frost resistance and receiving of high harvest. The obtained results indicate the perspective of future studies of the synthesized compound on the different plants with the aim of its implementation it in the planting practice as an effective simulator of growth.

Keywords: Germanium, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, coordination compounds, winter wheat, plant growth regulator.

REFERENCES

1. Marenich M.M., Yurchenko S.O. *Vpliv doposivnoyi obrobki nasinnya biologichno aktivnimi rechovinami na rist i rozvitok roslin pshenitsi ozimoyi na pochatkovih stadiyah*. Visnik Poltavskoyi derzhavnoyi agrarnoyi akademiyi, 2017, no 1-2, pp. 38-42.
2. Novak Zh.M. *Shozhist i energiya prorostannya zrazkiv pshenitsi spelti*. Zbirnik naukovih prats Umanskogo NUS, 2016, no 1, ch 1, pp. 261-266.
3. Kramarev S., Artemenko S. *Helatnyie udobreniya i ih perspektivy*. Zhurnal suchasnogo agropromislovtsya. Zerno, 2012, no 1, pp. 24-28.
4. Kudrin A.V., Skalnyy A.V., Zhavoronkov A.A., Skalnaya M.G., Gromova O.A. *Immunofarmakologiya mikroelementov*. Moskva, KMK, 2000, 537 p. (in Russian)
5. Lukevits E.Ya., Gar T.K., Ignatovich L.M., Mironov V.F. *Biologicheskaya aktivnost soedineniy germaniya*. Riga, Zinatne, 1990, 191 p. (in Russian)
6. Dyatlova N.M. *Teoreticheskie osnovy deystviya kompleksonov i ih primeneniye v narodnom hozyaystve i meditsine*. ZhVHO im. D.I. Mendeleeva, 1984, vol. 29, no 3, pp.7-17.
7. Nacionalnyj standart Ukrayiny DSTU 4138-2002 *Nasinnya silskogospodarskyx kultur. Metody vyznachennya yakosti*. Kyiv, 2002, 172 p. (in Ukrainian)
8. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G., Sergienko V.S. *Synthesis, properties, and structure of polynuclear hydroxyethylidene-1,1- diphosphonatogermanates: Crystal and molecular structure of two complexes on the basis of these compounds*. Russ. J. Inorg. Chem., 2004, vol. 49, no 6. pp. 844-852.
9. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis, properties, and crystal structure of a heterometallic germanium(IV) and zinc(II) complex with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid*. Russ. J. Inorg. Chem., 2005, vol. 50, no 6. pp. 874-881.
10. Sergienko V.S., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Ilyukhin A.B. *Synthesis, properties, and crystal structure of barium 1-oxyethylidenediphosphonatohydroxogermanate(IV) polyhydrate $\text{Ba}_4[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$* . Crystallogr. Rep., 2013, vol. 58, no 2, pp. 237-240. <https://doi.org/10.1134/S1063774513010100>
11. Martsinko E.E. *Odnorodno- i raznometallnyye kompleksonaty germaniya (IV)*. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk, Odessa, 2005, 20 p.
12. Afonin E.G., Pechurova N.I. *Fiziko-khimicheskoye izucheniye oksietilidendifosfonatov natriya*. Zhurn. obshch. khimii, 1987, vol. 57, no 3, pp. 538-544.

УДК 542.924:541.127:546.26

А. С. Труба, Т. Л. Ракитська, Д. А. Гергеа, Г. М. ДжигаОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, E-mail: truba@onu.edu.ua**ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ
У ПРИСУТНОСТІ АЦИДОКОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ,
НАНЕСЕНИХ НА ПРИРОДНИЙ БЕНТОНІТ**

Методом РФА та ІЧ-спектроскопії досліджено фазовий склад природного бентоніту Дашуковського родовища та показано, що при закріпленні хлоридів Cu(II), Co(II) і Mn(II) на природному бентоніті спостерігається збільшення базальної відстані фази монтморілоніту, що свідчить про входження іонів металів в міжшаровий простір та узгоджується з розмірами відповідних іонів (r_{Co} (0,65 Å) < r_{Cu} (0,72 Å) < r_{Mn} (0,83 Å)). Вперше досліджена кінетика низькотемпературного розкладання озону закріпленими на природному бентоніті хлорокомплексами Cu(II), Co(II) і Mn(II) та отримано ряди їх каталітичної активності.

Ключові слова: бентоніт, фазовий склад, розкладання озону.

Одним з недоліків відомих каталізаторів розкладання озону є наявність в їх складі дорогих носіїв [1, 2]. У зв'язку з цим пошук природних матеріалів, потенційних носіїв металокомплексних каталізаторів розкладання озону, є актуальним завданням в галузі створення каталізаторів екологічного призначення. В роботах [3-5] представлено дані про використання в якості носіїв металокомплексних сполук деяких природних алюмосилікатів, проте інформація про застосування природних бентонітів дуже обмежена.

Природні та модифіковані бентоніти широко використовуються в якості кислотних каталізаторів або для закріплення оксидів та солей d-металів, що використовуються в реакціях органічного синтезу [6], деструкції органічних сполук [7-9] і для очищення води від барвників та гербіцидів [8-11]. Проте застосування природного та модифікованого бентоніту у якості носія каталізаторів редокс-реакцій за участю токсичних газоподібних речовин обмежене. Лише в деяких роботах представлені результати каталітичної активності бентонітів, модифікованих іонами паладію(II) і купруму(II), в реакціях окиснення монооксиду вуглецю [12-14] і діоксиду сульфуру [15] та розкладання озону [16].

Мета роботи – дослідити фазовий склад та каталітичні властивості композицій $MeCl_2/П\text{-Бент}$ ($Me = Cu, Co, Mn$) в реакції низькотемпературного розкладання озону.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез закріплених металокомплексних сполук. В якості носія металокомплексного каталізатора використовували природний бентоніт Дашуківського родовища України, що відповідає технічним умовам ТУ У 14.2-00223941-006: 2010 наступного хімічного складу, в мас. %: SiO_2 – 49,6; Al_2O_3 – 13,5; Fe_2O_3 – 7,2; MgO – 2,0. рН водної суспензії дорівнює 8,97.

Наважку носія 10 г попередньо сушили при 110 °С протягом 3 годин, потім просочували 4 мл водно-спиртового розчину, отриманого змішуванням заданих кількостей водного розчину, що містить MeCl_2 , та етилового спирту. Пухкі зразки сушили до сталої маси в повітряному середовищі при 110 °С.

Рентгенофазове дослідження зразків виконано на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні (CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразок після розтирання в ступці розміщували в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограми. Дифрактограма отримана в інтервалі кутів $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ з кроком $0,03^\circ$ та часом накопичення 60 секунд у кожній точці.

ІЧ спектри зразків реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) із спектральною роздільною здатністю 4 см^{-1} . Спектри отриманих зразків знімали в пресованих таблетках з KBr.

Методика тестування зразків в реакції розкладання озону. Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі марки ІГ-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулювали за показаннями реометра. Відносна вологість ОПС становила 72%. Початкову ($C_{\text{O}_3}^n$) і кінцеву ($C_{\text{O}_3}^k$) концентрації озону в діапазоні від 1 до 1000 мг/м^3 аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель «Циклон-реверс») з межею виявлення $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Кінетику розкладання озону зразками $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$ вивчали в проточній за газом термостатованій (20°C) установці при сталих умовах (розміри реактора, лінійна швидкість ОПС), коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна знехтувати.

Активність зразків оцінювали за такими параметрами:

– *константа швидкості* першого порядку по озону, яку розраховували на початковому етапі реакції

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{O}_3}^n}{C_{\text{O}_3}^k}, \text{ с}^{-1},$$

– *константа швидкості реакції* першого порядку ($k_{1/2}$) за часом напівперетворення озону ($t_{1/2}$) – розраховували за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}.$$

– *дослідна кількість озону* ($Q_{1/2}$, моль O_3) на час напівперетворення озону, розрахунок якої здійснювали по площі відповідних озонограм, побудованих в координатах $\Delta C_{\text{O}_3} - t$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фазовий склад. На рис. 1 представлені дифрактограми природного бентоніту та зразків $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$. У складі природного бентоніту ідентифіковані фази

монтморілоніту (М), α -кварцу (Q) і домішок фази кальциту (К), що не суперечить раніше отриманим даним для природного бентоніту Дашуковського родовища [17]. Видно, що при формуванні каталізаторів $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$ (рис. 1) суттєвих структурних змін і утворення нових фаз за рахунок компонентів каталізатора не відбувається. Незначні зміни спостерігаються лише в положенні та інтенсивності першого рефлексу (001) фази монтморілоніту ($2\theta = 6,098^\circ$), що спостерігали автори [14] при кислотному модифікуванні бентонітів і закріпленні на їх поверхні Pd(II) - Cu(II) -каталізаторів.

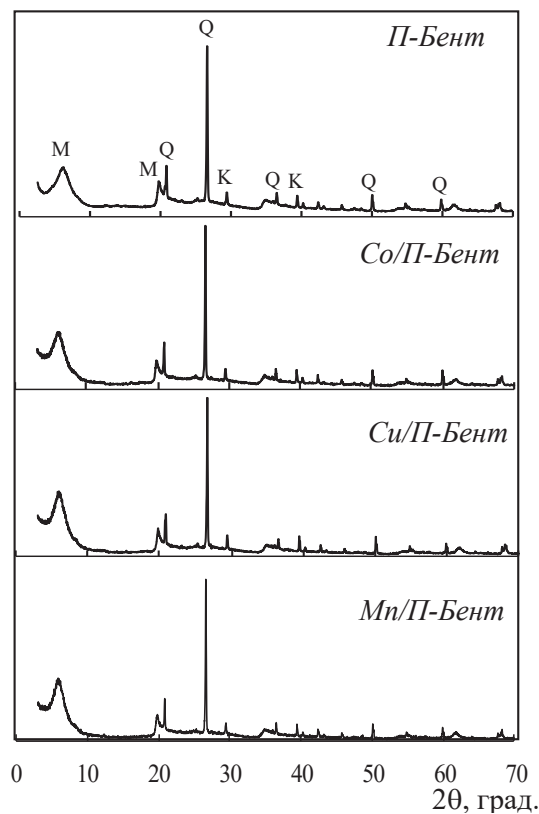


Рис. 1. Дифрактограми природного бентоніту та зразків $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$

Значення базальної відстані d_{001} для природного бентоніту більше за величину міжпаquetного простору (9,6 Å), що вказує на гідратацію поверхні бентоніту (табл. 1). При закріпленні хлоридів металів спостерігається збільшення базальної відстані фази монтморілоніту d_{001} , що свідчить про входження йонів металів у міжшаровий простір та узгоджується з розмірами відповідних йонів ($r_{\text{Co}} (0,65 \text{ Å}) < r_{\text{Cu}} (0,72 \text{ Å}) < r_{\text{Mn}} (0,83 \text{ Å})$). Розрахунки за формулою Шерера для першого відбиття показали, що розмір кристалітів змінюється при закріпленні Co(II) , Cu(II) та Mn(II) .

Таблиця 1

Рентгеноспектральні характеристики зразків П-Бент і $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$

Зразок	2θ , град	d_{001} , Å	$\Delta d = d_{001} - 9,6$, Å	D, нм
П-Бент	6,098	14,482	4,882	39
$\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$	5,950	14,842	5,242	56
$\text{CuCl}_2/\text{П-Бент}$	5,938	14,872	5,272	26
$\text{MnCl}_2/\text{П-Бент}$	5,879	15,021	5,421	28

ІЧ-спектральні характеристики. ІЧ-спектральні дослідження підтвердили поліфазність природного бентоніту (рис. 2, табл. 2) і каталізаторів на його основі.

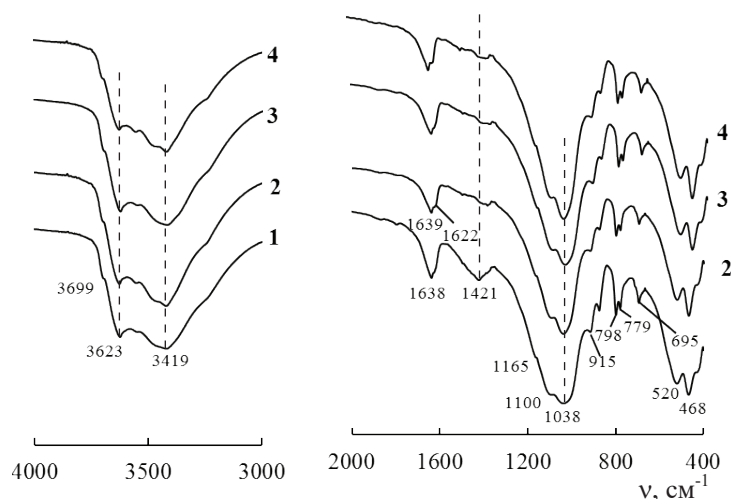


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків П-Бент (1), $\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$ (2), $\text{CuCl}_2/\text{П-Бент}$ (3) та $\text{MnCl}_2/\text{П-Бент}$ (4)

При аналізі ІЧ-спектру природного бентоніту можна виділити дві основні області: в області $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ проявляються смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами (М-ОН), та молекул води, асоційованих за допомогою водневих зв'язків; в області $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ зосереджені смуги поглинання силікатної структури. При 1421 см^{-1} проявляється смуга валентних коливань карбонат-іону, що підтверджує наявність кальциту в зразку природного бентоніту. При закріпленні на поверхні природного бентоніту хлоридів Cu(II) , Co(II) , Mn(II) суттєвих змін в ІЧ-спектрах не спостерігається (рис. 2, табл. 2), крім смуги валентних коливань карбонат-іону, яка проявляється у вигляді слабкого вигину і зміщується в низькочастотну область на $35\text{--}45\text{ см}^{-1}$.

Таблиця 2

Хвильові числа (см⁻¹) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природного бентоніту та зразків MeCl₂/П-Бент

Коливання	Структурні групи					
	М-ОН	Al-Al-ОН	Al-Fe-ОН	Н ₂ О	Si-O-Si	CO ₃ ²⁻
П-Бент						
ν	3699 пл.	-	-	3419; 3548 пл.	1165 пл.; 1100 пл.; 1038	1421
δ	-	915 виг.	875 виг.	1638	798; 779; 695; 520; 468	-
CuCl₂/П-Бент						
ν	3698 пл.	3622	-	3418; 3549 пл.	1163 пл.; 1099 пл.; 1039	1384сл.
δ	-	915 виг.	876 виг.	1639; 1624 пл.	799; 780; 695; 520; 468	-
CoCl₂/П-Бент						
ν	3699 пл.	3623	-	3416; 3554 пл.; 3477 пл.	1166 пл.; 1100 пл.; 1039	1375сл.
δ	-	916 виг.	876 виг.	1639; 1622 пл.	799; 779; 695; 522; 469	-
MnCl₂/П-Бент						
ν	3697 виг.	3623	-	3415; 3549 пл.; 3473 пл.	1166 пл.; 1097 пл.; 1039	1379сл.
δ	-	917 виг.	876 виг.	1639; 1620 пл.	798; 779; 695; 520; 468	-

Тестування зразків в реакції розкладання озону. На рис. 3 представлені кінетичні криві розкладання озону в присутності композицій MeCl₂/П-Бент (Me = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺) при однаковому вмісті MeCl₂ (1,2·10⁻⁶ і 2,4·10⁻⁴ моль/г).

З представлених кінетичних залежностей видно, що найменшу активність проявляє CuCl₂/П-Бент, що пояснюється термодинамічною заборонаю окиснення купруму(II) озоном, тобто більш високим значенням редокс-потенціалу пари Cu(III)/Cu(II) ($\Phi_{\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 2,4 \text{ В}$) ніж для озону ($\Phi_{\text{O}_3/\text{O}_2}^0 = 2,07 \text{ В}$) [18]. Активність зразків MnCl₂/П-Бент та CoCl₂/П-Бент визначається концентрацією металу. На початковому етапі реакції зразки MnCl₂/П-Бент, за умови $C_{\text{MnCl}_2} = 1,2 \times 10^{-6}$ і $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г, більш ефективно розкладають озон та протягом 3 хв. і 100 хв., відповідно, забезпечують 100 % розкладання озону. У разі CoCl₂/П-Бент на кінетичній кривій з'являються стаціонарні ділянки та навіть через 30 годин $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} < 0,5 C_{\text{O}_3}^{\text{н}}$.

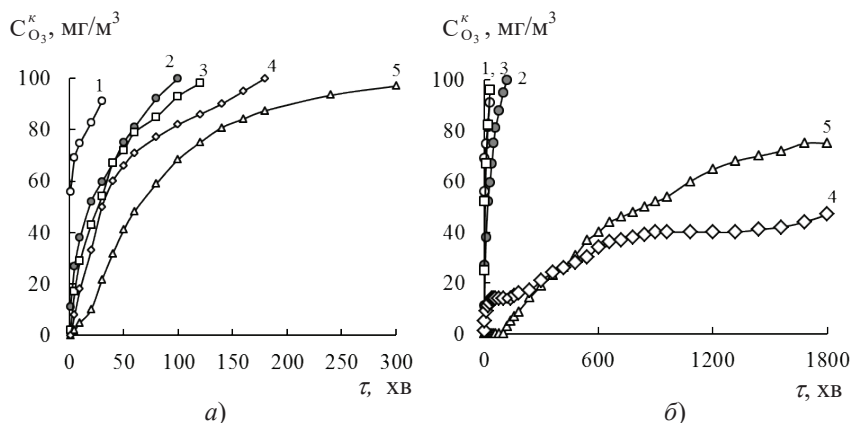


Рис. 3. Зміна $C_{O_3}^κ$ у часі при розкладанні озону зразками П-Бент (1), C_2H_5OH /П-Бент (2) та $MeCl_2$ /П-Бент ($Me = Cu$ (3), Co (4), Mn (5)) ($m_{зр} = 10$ г, $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³)
а) $C_{MeCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г; б) $C_{MeCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Таблиця 3

Вплив $C_{Me(II)}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками $MeCl_2$ /П-Бент ($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³)

Зразок	$C_{Me} \cdot 10^5$, моль/г	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2} \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{1/2} \cdot 10^5$, моль O_3
П-Бент	0	0,5	1	17,3	1,08*
C_2H_5OH /П-Бент	0	2,6	18	0,64	2,09
$CuCl_2$ /П-Бент	0,12	2,6	25	0,46	3,30
	24,0	3,8	4	2,88	0,28
$MnCl_2$ /П-Бент	0,12	5,0	62	0,19	14,90
	24,0	—	1020	0,011	121,0
$CoCl_2$ /П-Бент	0,12	4,4	30	3,8	3,24
	24,0	6,5	> 1800**	< 0,06	236,0

* — кількість розкладеного озону до моменту закінчення дослідів ($C_{O_3}^κ = C_{O_3}^n$).

** — дослід закінчили при $C_{O_3}^κ < 0,5C_{O_3}^n$.

На підставі даних табл. 3 встановлено, що каталітична активність зразків $MeCl_2$ /П-Бент в реакції розкладання озону за умови $C_{MeCl_2} 1,2 \cdot 10^{-6}$ (I) та $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г (II) змінюється наступним чином:

П-Бент < C_2H_5OH /П-Бент < $CuCl_2$ /П-Бент < $CoCl_2$ /П-Бент < $MnCl_2$ /П-Бент (I),
П-Бент < C_2H_5OH /П-Бент < $CuCl_2$ /П-Бент << $MnCl_2$ /П-Бент < $CoCl_2$ /П-Бент (II).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А.* Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісник ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, № 7-8. – С. 13-22. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem_6_7-8_2002.pdf
2. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V.* Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Adv. Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 472-487.
3. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березина Л.В.* Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т.15, № 12-13. – С. 10-16. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest_chem_2010_12_13.pdf
4. *Ракитська Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Еннан А.А.* Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клинфиллит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304. http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphpt_2013_4_3_10
5. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А.* Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Біологія, хімія. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 358-371.
6. *Centi G., Parathonor S.* Catalysis by layered materials: A review // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – Vol. 107, N 1-2. – P. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
7. *Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A.* Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene // Appl. Clay Sci. – 2011. – Vol. 51, N 3. – P. 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.007>
8. *Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q.* Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 349. – P. 988-996. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.004
9. *Chandaria K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B.* Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent. // Arabian J. Chem. – 2017. – Vol. 10. – P. S205-S211 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
10. *Vinuth M., Naik H.S.B., Vinoda B.M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G.* Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)-montmorillonite. // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4, N 2A. – P. 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
11. *Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C.* Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper // Chemosphere. – 2017. – Vol. 180. – P. 335-342. 10.1016/j.chemosphere.2017.04.025
12. *Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A.* Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – Vol. 72, N 1-2. – P. 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.018>
13. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y.* Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299>
14. *Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y.* Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, N 1-2. – P. 32-38. <http://chemetal-journal.org/>
15. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y.* Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Polon. A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
16. *Ракитська Т.Л., Джига Г.М., Труба А.С.* Композиції на основі сполук паладію(II), купруму(II), галогенід-іонів та бентонітів для розкладання озону // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 2 (62). – С. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).94707)
17. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах – К.: Наукова думка, 1975. – 352 с.
18. *Stanbury D.M.* Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous solutions // Adv. Inorg. Chem. – 1989. – Vol. 33. – P. 69-138. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60194-4](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60194-4)

Стаття надійшла до редакції 15.02.2019

А. С. Труба, Т. Л. Ракитская, Д. А. Герега, А. М. Джига

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, E-mail: truba@onu.edu.ua

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ПРИСУТСТВИИ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЙ БЕНТОНИТ

Методом РФА и ИК-спектроскопии исследованы фазовый состав природного бентонита Дашуковского месторождения и показано, что при закреплении хлоридов Cu(II), Co(II) и Mn(II) на природном бентоните наблюдается увеличение базального расстояния фазы монтмориллонита, что свидетельствует о вхождении ионов металлов в межслоевое пространство и согласуется с размерами соответствующих ионов (r_{Co} (0,65 Å) < r_{Cu} (0,72 Å) < r_{Mn} (0,83 Å)). Впервые исследована кинетика низкотемпературного разложения озона закрепленными на природном бентоните хлорокомплексами Cu (II), Co (II) и Mn (II) и получены ряды их каталитической активности.

Ключевые слова: бентонит, фазовый состав, разложение озона.

A. S. Truba, T. L. Rakitskaya, D. A. Gerega, G. M. Dzhyga

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

SOME REGULARITIES OF OZONE DECOMPOSITION OVER NATURAL BENTONITE ANCHORED 3d METAL ACIDO COMPLEXES

Polyphasicity of both natural bentonite and catalysts based on the latter has been found by X-ray phase analysis and IR spectroscopy. In natural bentonite, the identified phases were montmorillonite, α -quartz and calcite as an impurity. The formation of MCl_2/N -Bent catalysts ($M = Cu^{2+}$, Co^{2+} , and Mn^{2+}) does not lead to significant structural changes or to the formation of new phases from the catalyst components. However, an increase in a basal distance d_{001} for montmorillonite observed in this case can be evidence of the metal ion entering into its interlayer space because this increase agrees with the sizes of the metal ions ($r_{Co} < r_{Cu} < r_{Mn}$). In the IR spectrum of natural bentonite, the bands assigned to stretching vibrations of OH groups bound with octahedral cations (M-OH) and to water molecules associated through hydrogen bonds are situated in the region 4000-3000 cm^{-1} , the absorption bands of the silicate structure are concentrated in the region 1400-400 cm^{-1} . The absorption band at 1421 cm^{-1} assigned to stretching vibrations of carbonate ion confirms calcite presence in this natural bentonite. Anchoring of Cu(II), Co(II) or Mn(II) chlorides onto natural bentonite results in a low-frequency shift of this absorption band. For the first time, the kinetics of the low-temperature ozone decomposition over the MCl_2/N -Bent compositions was investigated. It has been found that the $CuCl_2/N$ -Bent sample shows the lowest activity that can be explained

by the thermodynamic forbiddenness of Cu(II) oxidation with ozone. The activity of the $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ and $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ samples depends on metal ion concentrations. Ozone decomposition over the $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ samples with C_{MnCl_2} of $1.2 \cdot 10^{-6}$ and $2.4 \cdot 10^{-4}$ mol/g was effective only at the initial stage of the ozone-air mixture, OAM, passage through the sample, whereas, for $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ samples, the kinetic curve portions parallel to x-axis indicated that the steady state mode was settled. At $C_{\text{CoCl}_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ mol/g, C'_{O_3} was 47 mg/m³ ($C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 100$ mg/m³) even in 30 h of the OAM passage. Thus, it has been found that the catalytic activity of the $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ samples towards the ozone decomposition changes in the orders:

at $C_{\text{MnCl}_2} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ mol/g: N-Bent < $\text{CuCl}_2/\text{N-Bent}$ < $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ < $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ (I),
at $C_{\text{MnCl}_2} = 2.4 \cdot 10^{-6}$ mol/g: N-Bent < $\text{CuCl}_2/\text{N-Bent}$ << $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ < $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ (II).

Keywords: bentonite, phase composition, ozone decomposition.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Bandurko O.Yu., Raskola L.A. *Katalizatoryi nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona: sostoyanie i perspektivy razrabotki*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2002, vol. 6, no 7-8, pp. 13-22. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem_6_7-8_2002.pdf (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. *Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials*. Adv. Environ. Research. 2000, vol. 3, no 4, pp. 472-487.
3. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Davtyan A.S., Berezina L.V. *Kataliticheskaya aktivnost' zakreplennykh na bazal'tovom tufe khlorokompleksov Cu(II), Co(II), i Mn(II)*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2010, vol. 15, no 12-13, pp. 10-16. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest_chem_2010_12_13.pdf (in Russian)
4. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi khloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii razlozheniya ozona*. Himiya, fizika ta tekhnologiya poverkhni. 2013. Vol. 4, no 3, pp. 297-304. http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphpt_2013_4_3_10. (in Russian)
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona na osnove khloridov 3d-metallov i prirodnykh sorbentov*. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'noho universytetu imeni V.I. Vernads'koho. Seriya: Biologiya, khimiya, 2013, vol. 26(65), no 4, pp. 358-371. (in Russian)
6. Centi G., Parathonor S. *Catalysis by layered materials: A review*. Micropor. Mesopor. Mater., 2008, vol. 107, no 1-2, pp. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
7. Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. *Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene*. Appl. Clay Sci., 2011, vol. 51, no 3, pp. 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.007>
8. Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q. *Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material*. Appl. Surf. Sci., 2015, vol. 349, pp. 988-996. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.004>
9. Chanderia K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B. *Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent*. Arabian J. Chem., 2017, vol. 10, pp. S205-S211 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
10. Vinuth M., Naik H.S.B., Vinoda B.M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G. *Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)-montmorillonite*. Materials Today: Proceedings, 2017, vol. 4, no 2A, pp. 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
11. Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C. *Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper*. Chemosphere, 2017, vol. 180, pp. 335-342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.025>
12. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A. *Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction* Appl. Catal. B: Environ., 2007, vol. 72, no 1-2, pp. 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.018>
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshouk G.V., Volkova V.Y. *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for*

- low-temperature carbon monoxide oxidation*. Solid State Phenomena, 2013, vol. 200, pp. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299>
14. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. *Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1-2, pp. 32-38. <http://chemetal-journal.org/>
 15. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Polon. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
 16. Rakys'tka T.L., Dzhyga G.M., Truba A.S. *Kompozytsiyi na osnovi spoluk paladiyu(II), kuprumu(II), halohehid-ioniv ta bentonitiv dlya rozkladannya ozonu*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2017, vol. 22, no 2 (62), pp. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).94707) (in Russian)
 17. Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh*. K.: Naukova Dumka, 1975, 352 p. (in Russian)
 18. Stanbury D.M. *Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous solutions*. Adv. Inorg. Chem., 1989, vol. 33, pp. 69-138. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60194-4](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60194-4)

УДК 541.49+535.37+546.661'663+547.587.1

И. И. Желтвай¹, Н. С. Новикова¹, П. Г. Дога¹, О. Г. Еремін¹, В. П. Шендрік²¹Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080; e-mail: zselvtay@i.ua²Одеський Національний Політехнічний Університет,
Проспект Шевченка, 1, Одеса, 65044

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ, ЕВРОПИЯ И ИХ КОПРЕЦИПИТАТОВ С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Методом осаждения выделены в твердом виде и изучены физико-химические характеристики координационных соединений тербия (III) и европия (III) с метиловым эфиром 2-гидроксibenзойной кислоты (HL), а также их смесей состава $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot H_2O$. Комплекс тербия ($x=1$) проявляет эффективную люминесценцию зеленого цвета, а изоморфный ему европийсодержащий комплекс ($x=0$) практически не люминесцирует из-за несоответствия энергии триплетного уровня лиганда и излучающего уровня иона Eu^{3+} . За счет межмолекулярного переноса энергии возбуждения в смешанных осадках (копреципитатах) ($x<1$) появляется сенсibilизированная $f-f$ люминесценция ионов Eu^{3+} , которая достигает максимального значения при соотношении $Tb:Eu=7:3$.

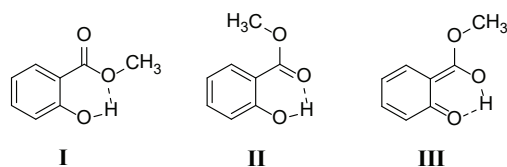
Ключевые слова: тербий, европий, метиловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты, соосаждение, колюминесценция

Координационные соединения лантанидов (Ln) с органическими лигандами интенсивно исследуются в качестве перспективных фотоизлучающих материалов [1, 2]. Для проявления люминесценции в видимой области спектра обычно используют соединения тербия (III) (зеленое свечение) или европия (III) (красное свечение). Их спектры излучения состоят из узких полос, природа которых связана с внутриуровневыми $f-f$ переходами иона лантанида. В координационных соединениях эти переходы стимулируются за счет энергии, поглощаемой органической частью молекулы комплекса. Для получения эффективных фотоизлучающих координационных соединений лантанидов решающее значение имеют свойства лигандов, особенно наличие в их структуре донорных атомов в удобных для координации положениях, а также соответствующее расположение синглетного и триплетного уровней возбужденной молекулы.

Известно не так много типов органических соединений, в комплексах с которыми проявляется сенсibilизированная $f-f$ люминесценция тербия (III). К ним можно отнести ароматические карбоновые кислоты [3], производные ацетилаcetона [4], пиразолонны [5]. Большинство комплексов тербия (III) с перечисленными классами органических соединений обладает не очень яркой люминесценцией, которую обычно детектируют с помощью чувствительных спектрофлуориметров. Поиск новых лигандных систем, способных образовывать с ионами Tb^{3+} комплексы с ярким, визуально наблюдаемым свечением представляет актуальную задачу. Ранее [6-8] нами описаны люминесцентные свойства комплексов тербия (III) с лигандами, полученными на основе 2,4-дигидроксibenзойной кислоты, содержащими нетипичное для комплексообразования с ионами лантанидов сочетание

сложноэфирной и гидроксильной групп. Модификация этих производных хотя и не приводит к существенному изменению их люминесцентных характеристик, но позволяет изменять другие физико-химические параметры получаемых координационных соединений, на основе чего могут быть созданы гибридные органо-неорганические люминофоры с рядом специфических свойств [9, 10]. Кроме того, в их смешаннометалльных (содержащих одновременно ионы Eu^{3+} и Tb^{3+}) продуктах была обнаружена сенсibilизированная люминесценция европия (III) [8], которая не наблюдается в отсутствие тербия (III). Подобный эффект, по-видимому, впервые наблюдал Н.С. Полуэктов с сотр. [11] на примере микровзвесей осадков смешанных β -дикетонатов тербия и европия. Позже было установлено, что это явление не характерно для растворов, но наблюдается в полученных соосаждением смесях мооядерных комплексов [12-15], координационных полимерах [16], металл-органических каркасных структурах [17-18], мицеллах поверхностно-активных веществ [19] и объясняется передачей энергии возбуждения с излучающего уровня Tb(III) на излучающий уровень Eu(III) (коллюминесценция). Для лучшего понимания механизма коллюминесценции важно выяснить, насколько типично ее проявление в системах, образующих координационные узлы с гидроксильной и сложноэфирной группами. Простейший аналог таких соединений – метиловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты (HL, I-III), который был выбран нами в качестве модельного соединения.

Гипотетически HL может существовать в трех таутомерных формах, из которых наиболее низкой энергией стабилизации обладает форма II с прочной внутримолекулярной водородной связью, образованной фенольным атомом водорода и карбонильным атомом кислорода [20], хотя расчетным методом показано, что более устойчивым является ротамер I [21].



Сочетание гидроксильной и сложноэфирной групп в орто-положении друг к другу является оптимальным с точки зрения комплексообразования, однако литературных данных о комплексообразующих свойствах этого фрагмента немного. Комплексы металлов с HL изучались как в растворах [22, 23], так и в твердом состоянии [24-28], но в цитируемых работах отсутствуют обобщающие данные, а свойства выделенных комплексов в ряде случаев описаны весьма фрагментарно. Что касается соответствующих комплексов с ионами лантанидов (III), то они практически не изучены. В работе [29] описано выделение в твердом виде соединения тербия состава $\text{TbL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, люминесцентные свойства которого не приведены. В то же время имеются данные [30], что комплекс тербия иного состава – TbL_3 проявляет сенсibilизированную f-f люминесценцию. В настоящей работе методом осаждения получены индивидуальные комплексы тербия (III) и европия (III) с HL, а также их смеси (копреципитаты), содержащие различные соотношения Tb/Eu и изучены их фотолюминесцентные свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метилловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты синтезировали по методике, описанной в [31] и перегоняли в вакууме при 114-116 °С и 20 мм.рт.ст. Синтез комплексов тербия, европия и их смесей состава $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot H_2O$ осуществляли смешиванием исходных компонентов (перхлоратов тербия, европия и HL в соотношении $\sum Ln:HL=1:3$) в водно-этанольной среде с последующим ее подщелачиванием раствором NH_4OH . Выпавшие аморфные осадки отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Предварительно, методом рН-потенциометрического титрования было установлено, что константа равновесия процесса (2) несколько больше константы равновесия процесса (1)



в результате чего даже в условиях некоторого избытка HL, при подщелачивании раствора будет выпадать осадок состава LnL_2OH , а не LnL_3 . Это наблюдение согласуется с данными работы [29], согласно которым при простом осаждении из растворов содержащих ион лантанида и HL выпадает его гидроксокомплекс.

Содержание металлов в смесях осадков определяли титрованием ЭДТА после сжигания образца и последующего растворения остатка в хлорной кислоте, гидратный состав устанавливали методом ДТА (табл. 1). Термогравиметрические кривые записывали на дериватографе Q-1000 в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ≈ 50 мг) велось в алундовом тигле со скоростью 10 град/мин в интервале температур 20-1000 °С. Точность определения температуры составляла $\pm 2,5$ °С.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре FT-IR-8400S (Shimadzu) в области 400-4000 cm^{-1} (таблетки с KBr).

ББА-масс-спектр комплекса тербия (III) регистрировали на масс-спектрометре VG 7070EQ (Xe, 8 кВ) в матрице 3-нитробензилового спирта.

Спектры возбуждения (область 200-400 нм) и люминесценции область (400-750 нм) регистрировали на спектрометре СДИ-1 (ртутная лампа ДРШ-250) и спектрофлуориметре FluorologFL3-22, HorribaJobinYvon (Xe-лампа 450 W). Энергию триплетного T_1 -уровня HL (E_{T_1} , cm^{-1}) определяли по спектру фосфоресценции его комплекса с гадолинием (III) при 77 К. Измерение времени жизни послесвечения (τ) проводили из профилей затухания люминесценции, полученных на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

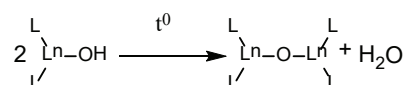
По данным комплексонометрического титрования и термогравиметрического исследования выделенные осадки комплексов тербия (европия) с HL и их смесей имеют одинаковый стехиометрический состав и не содержат кристаллизационной либо сорбированной воды, о чем свидетельствует отсутствие потери массы образцов вплоть до температуры ~ 160 °С.

Таблица 1

Данные по составам комплексов тербия, европия с метиловым эфиром
2-гидроксibenзойной кислоты и их смесей

Продукт	Усредненная молярная масса	Содержание металла		Содержание H ₂ O	
		Рассчит.	Найд.	Рассчит.	Найд.
TbL ₂ OH·H ₂ O	496,0	32,06	32,01	3,63	3,60
EuL ₂ OH·H ₂ O	489,0	31,08	31,12	3,68	3,61
Eu _{0,1} Tb _{0,9} L ₂ OH·H ₂ O	495,3	31,96	31,98	3,63	6,68
Eu _{0,2} Tb _{0,8} L ₂ OH·H ₂ O	494,6	31,86	31,81	3,64	3,66
Eu _{0,3} Tb _{0,7} L ₂ OH·H ₂ O	493,9	31,77	31,74	3,64	3,64
Eu _{0,4} Tb _{0,6} L ₂ OH·H ₂ O	493,2	31,67	31,69	3,65	3,64
Eu _{0,5} Tb _{0,5} L ₂ OH·H ₂ O	492,5	31,57	31,61	3,61	3,65
Eu _{0,6} Tb _{0,4} L ₂ OH·H ₂ O	491,8	31,48	31,46	3,66	3,62
Eu _{0,7} Tb _{0,3} L ₂ OH·H ₂ O	491,1	31,38	31,40	3,67	3,67
Eu _{0,8} Tb _{0,2} L ₂ OH·H ₂ O	490,4	31,28	31,22	3,67	3,68
Eu _{0,9} Tb _{0,1} L ₂ OH·H ₂ O	489,7	31,18	31,13	3,68	3,69

В качестве примера на рис. 1 приведена термограмма осадка комплекса TbL₂OH·H₂O, из которой видно, что до температуры 250 °C не наблюдается каких-либо термоэффектов на кривой DTA. Это указывает на отсутствие температуры плавления у образца. В интервале 163-370 °C происходит потеря 5.8 % массы, что соответствует 1.5 молекулам воды на молекулу комплекса. Можно предположить, что при этом теряется молекула координационно связанной воды и осуществляется дегидратация комплекса с образованием димера, содержащего мостиковый атом кислорода по схеме:



Дальнейший процесс потери массы происходит ступенчато в несколько стадий и связан с деградацией лиганда. На первой стадии, до температуры примерно 315 °C, имеет место элиминация лиганда без его горения, затем начинается термическое разрушение оставшейся органической части, что сопровождается мощным экзотермическим эффектом на кривой DTA. При температуре примерно 500 °C начинается процесс формирования оксида Tb₄O₇, который заканчивается по достижении температуры ~ 670 °C.

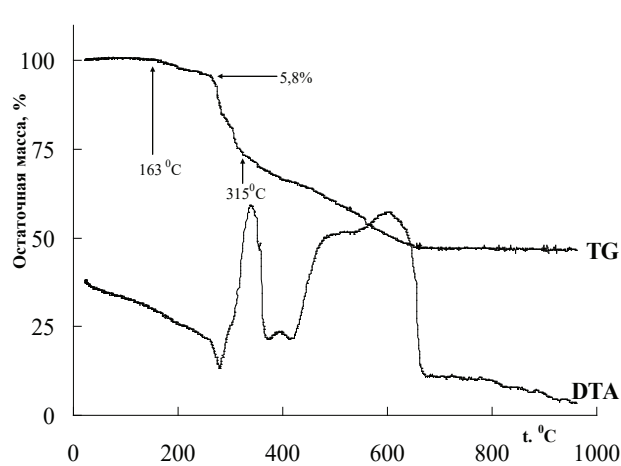


Рис. 1. Термограмма комплекса $TbL_2OH \cdot H_2O$

В условиях регистрации масс-спектра в ББА-режиме комплекс $TbL_2OH \cdot H_2O$ полностью разрушается и основные пики в спектре (рис. 2) наблюдаются для иона Tb^{3+} ($m/z = 159$, $I = 30\%$) и его монооксида TbO^+ ($m/z = 175$, $I = 100\%$).

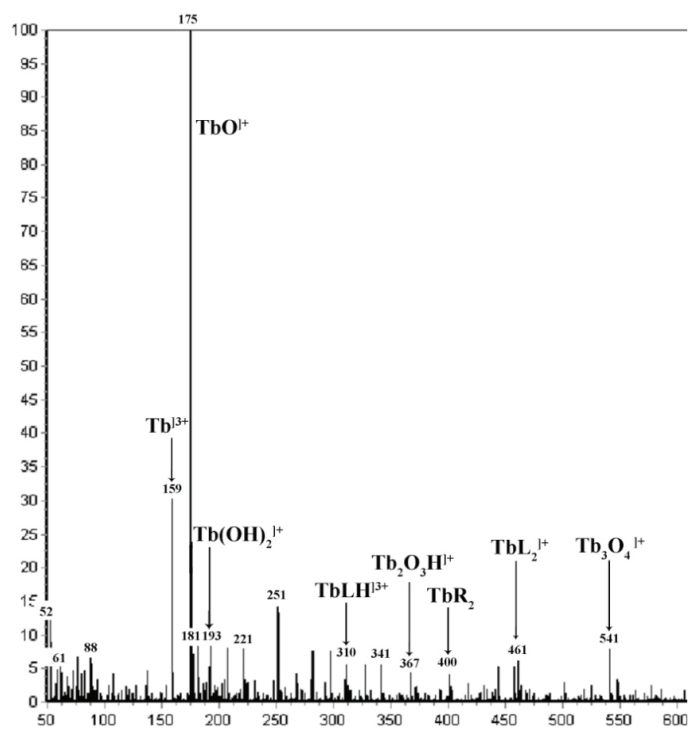


Рис. 2. ББА масс-спектр комплекса $Tb(MeSal)_2OH \cdot H_2O$

Последний образует ассоциаты состава $Tb_2O_3H^+$ ($m/z = 367$, $I = 5\%$) и $Tb_3O_4^+$ ($m/z = 541$, $I = 9\%$). Кроме того, наблюдается пик с $m/z = 193$, который можно приписать дигидроксиду $Tb(OH)_2^+$ ($I = 20\%$). На фоне этих пиков можно обнаружить мало интенсивные сигналы катионов комплексов, соответствующие составу TbL_2^+ ($m/z = 451$, $I = 6\%$), $TbLH^{3+}$ ($m/z = 311$, $I = 5\%$), а также бислигандному комплексу

тербия с гваяколом $Tb\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2$ ($m/z = 401$, $I = 4\%$), который образуется за счет отщепления метанола от молекулы HL в условиях съемки масс-спектра.

Отнесение полос в ИК-спектре проводили в соответствии с данными работ [32, 33]. Метиловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты образует прочную внутримолекулярную водородную связь в твердом виде, жидкой и газообразной фазах [32], поэтому частота валентных колебаний карбонильной группы смещена в область низких частот $\nu_{CO} = 1682 \text{ см}^{-1}$ [33] по сравнению с алифатическими β -кетозефирными.

В спектре комплекса тербия наблюдается ее низкочастотный сдвиг до 1666 см^{-1} (рис. 3), что свидетельствует о координации карбонильной группы к иону Tb^{3+} . На координацию также указывает низкочастотный сдвиг полосы валентных колебаний $\nu C(=O)-O$ сложноэфирного фрагмента, расположенной при 1255 см^{-1} в лиганде и при 1242 см^{-1} в комплексе. Отсутствие координации по атому кислорода эфирной группы подтверждается постоянством значений интенсивной полосы $\nu O-CH_3 = 1093 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре как лиганда, так и комплекса.

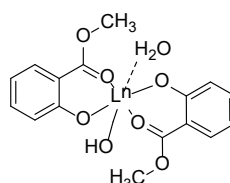
В области валентных колебаний гидроксильной группы наблюдается широкая полоса умеренной интенсивности с условным максимумом $\sim 3360 \text{ см}^{-1}$, которая принадлежит νOH молекул воды, связанных межмолекулярными водородными связями. На фоне этой полосы можно идентифицировать пик средней интенсивности с максимумом 3572 см^{-1} , который предположительно принадлежит валентному колебанию гидроксильной группы, связанной с ионом Tb^{3+} . Кроме того, в ИК-спектре комплекса $TbL_2 \cdot OH \cdot H_2O$ хорошо идентифицируются многочисленные колебания CN -связей метильной группы и фрагментов ароматического кольца (табл. 2).

Таблица 2

Отнесение полос в ИК-спектрах HL и осадков его комплексов

HL [23], см^{-1}	$TbL_2 \cdot OH \cdot H_2O$, см^{-1}	$EuL_2 \cdot OH \cdot H_2O$, см^{-1}	$Tb_{0.5}Eu_{0.5}L_2 \cdot OH \cdot H_2O$, см^{-1}	Отнесение
	3572 ср	3575 ср	3574 ср	$\nu OH(OH)$
	~ 3360 ш	~ 3360 ш	~ 3360 ш	$\nu OH(H_2O)$
3010	3040 сл	3044 сл	3042 сл	νCH
2954	2970 ср	2971 ср	2972 ср	$\nu_a CH_3$
2850	2850 сл	2850 сл	2850 сл	$\nu_s CH_3$
1682	1666 о.с.	1668 о.с.	1669 о.с.	νCO
1616	1639 о.с.	1639 о.с.	1638 о.с.	$\nu C=C$
1442	1450 ср	1451 ср	1453 ср	$\nu C=C$
1255	1242 о.с.	1242 о.с.	1242 о.с.	$\nu C(=O)-O$
1159	1157 ср	1158 ср	1156 ср	ρCH_3
1092	1092 с	1095 с	1092 с	$\nu O-CH_3$
760	760 с	760 с	760 с	$\gamma C=C$
702	710 с	710 с	710 с	$\gamma C=C$

Таким образом, данные ИК, термического и масс-спектрометрического исследований подтверждают состав выделенных комплексов тербия и европия, выражаемый формулой $\text{LnL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, а их строение можно схематически отобразить формулой:



При облучении порошка комплекса $\text{TbL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ультрафиолетовым светом он проявляет яркую люминесценцию зеленого цвета, сопоставимую по интенсивности с порошкообразным ацетилацетонатом тербия (III) [34]. Его спектр возбуждения (рис. 3.1) состоит из широкой полосы с двумя максимумами при $\lambda = 275$ и 365 нм, вследствие чего возможно наличие люминесценции в комплексе при возбуждении как в глубоком ультрафиолете, так и в менее жесткой области УФ спектра. Спектр люминесценции (рис 3.2) содержит четыре полосы, в соответствии с традиционной схемой возбуждения и передачи энергии от лиганда к иону Tb^{3+} . Они расположены при $\lambda = 488$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), $\lambda = 546$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), $\lambda = 582$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) и $\lambda = 622$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$). Высокая интенсивность пика при $\lambda = 546$ нм обуславливает яркую зеленую люминесценцию образца. Интенсивность голубых компонент при $\lambda = 405$ нм и $\lambda = 436$ нм практически незаметна, что является следствием кросс-релаксации уровня $^5\text{D}_3$ уровнем $^5\text{D}_4$.

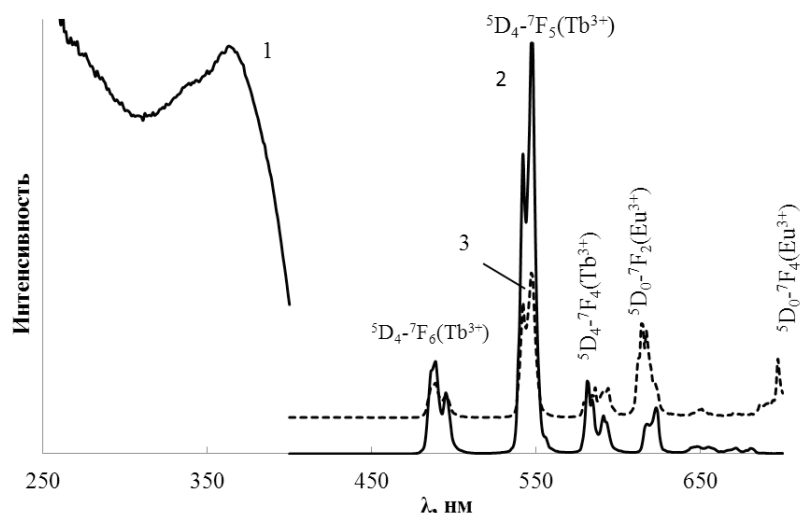


Рис. 3. Спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) комплекса $\text{TbL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в твердом виде. ($\lambda_{\text{люм.}}$ = 544 нм; $\lambda_{\text{возб.}}$ = 365 нм), а также спектр люминесценции смеси состава $\text{Tb}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{L}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3)

Известно, что значения энергий синглетного ($1\pi\pi^*$) и триплетного ($3\pi\pi^*$) уровней лиганда является важным фактором, влияющим на процесс передачи энергии возбуждения при сенсibilизированной люминесценции лантанидов. Для оценки $E\ 1\pi\pi^*$ при комнатной температуре был записан УФ спектр поглощения водно-этанольного раствора HL в присутствии ионов Gd^{3+} , взятых в соотношении $Gd^{3+} : HL = 1 : 3$ (рН=7). Длина волны в максимуме поглощения составила 310 нм, что соответствует уровню энергии синглетного состояния 32258 см^{-1} . Для этого же раствора регистрировали спектр фосфоресценции при 77 К, из которого определяли энергию триплетного уровня, которая составила $24\ 390\text{ см}^{-1}$ (410 нм). Отметим, что значение $E\ 3\pi\pi^*$ лежит значительно выше самого низкого резонансного уровня 5D_1 европия (III) ($19\ 000\text{ см}^{-1}$) и 5D_4 уровня тербия (III) ($20\ 500\text{ см}^{-1}$), что делает теоретически возможным перенос энергии возбуждения с лиганда на оба иона. Согласно эмпирическому правилу Рейнхоуда [35], передача энергии возбуждения с лиганда на металл становится эффективной, когда $\Delta E\ (1\pi\pi^* - 3\pi\pi^*)$ составляет не менее 5000 см^{-1} . Согласно полученным экспериментальным данным энергетический зазор между $1\pi\pi^*$ и $3\pi\pi^*$ уровнями HL составляет 7868 см^{-1} , что благоприятно для осуществления эффективной интеркомбинационной конверсии энергии возбуждения с лиганда на ион металла. С другой стороны важно, чтобы существовал подходящий энергетический зазор между $3\pi\pi^*$ уровнем лиганда и излучающим уровнем иона лантанида, эмиссионные состояния которого должны быть эффективно заселены. Согласно [36] оптимальный процесс передачи энергии возбуждения осуществляется тогда, когда $\Delta E = E(3\pi\pi^*) - E(^5D_J)$ составляет $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для Eu(III) и $2500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ для Tb(III). Расчет этих параметров для HL дает значение $\Delta E = 3890\text{ см}^{-1}$, в случае тербия (III) и $\Delta E = 5390\text{ см}^{-1}$ для европия (III). Такое высокое значение энергетического зазора между триплетным состоянием лиганда и излучающим уровнем иона Eu^{3+} создает крайне неблагоприятные условия для проявления его сенсibilизированной люминесценции, что и наблюдается в эксперименте. В спектре люминесценции комплекса $EuL_2OH \cdot H_2O$ удалось зафиксировать лишь полосу $f-f$ перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона Eu^{3+} чрезвычайно низкой интенсивности.

В спектрах люминесценции копреципитатов обнаружены полосы $f-f$ переходов как тербия, так и европия. Например, в спектре люминесценции смеси состава $Tb_{0,7}Eu_{0,3}L_2OH \cdot H_2O$ (рис. 3.3) сохраняются все полосы переходов Tb^{3+} и появляются полосы $f-f$ переходов $Eu^{3+} ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda = 615\text{ нм}$) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda = 695\text{ нм}$). При этом интенсивность полосы «сверхчувствительного» перехода тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ существенно понижается по сравнению со спектром комплекса $TbL_2OH \cdot H_2O$, что может свидетельствовать о частичной передаче энергии возбуждения от тербия к европию. Зависимость интенсивности этой полосы от соотношения Tb:Eu в смесях осадков («изомолярная серия») приведена на рис. 4 (кривая 2). Монотонное падение ее интенсивности при малых содержаниях европия связано с передачей энергии возбуждения, а дальнейший спад является следствием понижения общей концентрации тербия в смеси. Аналогичная зависимость интенсивности полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ европия (рис. 4, кривая 1; тип 4.1) показывает сначала рост, обусловленный как приемом энергии возбуждения так и ростом концентрации европия, с последующим спадом интенсивности за счет понижения концентрации тербия (до-

нора энергии возбуждения). При этом оптимальное соотношение концентраций тербия и европия в смеси составляет 7:3.

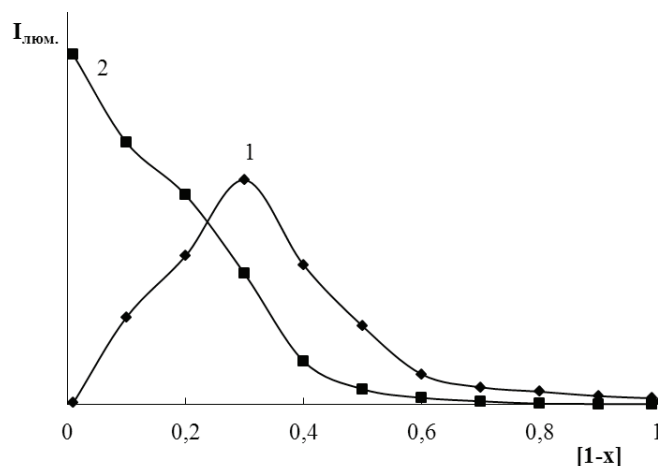


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции полосы европия ${}^5D_0 - {}^7F_2(1)$ и тербия ${}^5D_4 - {}^7F_5(2)$ в смешанных осадках комплексов $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot H_2O$ от атомной доли европия (1-x) в смеси.

Таким образом, зависимости типа 4.1 позволяют не только устанавливать факт наличия колюминесценции в смесях осадков, но дают возможность оптимизировать соотношение Tb:Eu приводящее к максимально высокой эффективности свечения европия.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109. – P. 4283-4374. <http://dx.doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Armelao L., Quici S., Barigelli F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials // Coord. Chem. Rev. – 2010. – Vol. 254. – P. 487-505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>
3. Hilder M., Lezhnina M., Cole M.L., Forsyth C.M., Junk P.C., Kynast U.H. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 2. Polar substituted benzoates. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2011. – Vol. 217. – P. 76-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.021>
4. Brito H.F., Malta O.M., Felinto M.C., Teotonio E.E. Luminescence phenomena involving metal enolates // PATAL's Chem. Funct. Groups 2010. – John Wiley & Sons, Ltd. P. 1. <http://doi.org/10.1002/9780470682531.part0419>
5. Белоусов Ю.А., Дроздова А.А. Ацилпиразолонаты редкоземельных элементов: синтез, свойства и структурные особенности // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 12. – С. 1159-1169.
6. Кондратьева Р.В., Новикова Н.С., Мешикова С.Б., Топилова З.М., Дога П.Г. Сложные эфиры 2-гидроксibenзойной кислоты: синтез, комплексы с Tb(III) и их спектрально-люминесцентные свойства. // Ж. прикл. хим. – 2014. – Т. 87, № 6. – С. 783-789.
7. Теслюк О.И., Клименчук Е.Д., Новикова Н.С., Мешикова С.Б., Дога П.Г. Спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений лантанидов с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. // Укр. хим. журнал. – 2014. – Т. 80, № 7. – С. 42-46.
8. Желтвай И.И., Мешикова С.Б., Новикова Н.С., Кондратьева Р.В., Недоступ В.И., Дога П.Г., Скрипинец Ю.В., Жихарева Е.А. Синтез и люминесцентные свойства координационных полимеров тербия и евро-

- пия с 1,4-бис-(метоксикарбонил-3-гидроксифеноксикарбонил)бутаном // Ж. общей хим. – 2014. – Т.84, № 10. – С. 1712-1716.
9. Патент на винахід UA 112115, МПК C09K 11/77 Люмінесцентна координаційна сполука тербію зеленого світіння для захисту цінних паперів та документів від підробок. /Желтвай І.І., Новікова Н.С., Кондратьєва Р.В., Мешкова С.Б., Дога П. Г. № a201412541; заявл. 21.11.2014; опубл. 25.07.2016, Бюл. 14.
10. Патент на винахід UA 111303, МПК C09K 11/00 Пігмент зеленого світіння для плівкових маскуючих матеріалів. /Желтвай І.І., Новікова Н.С., Деркач Л.Г., Килименчук О.Д. № a201503501; заявл. 15.04.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7.
11. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С., Никонова М.П. Экстракционно-флуориметрическое определение самария и европия в смеси окислов редких земель // Завод. лаборатория. – 1964. – Т. 30, № 7. – С. 779-783
12. Zhao D., Li W., Hong Z., Liu X., Liang C., Zhao D. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes // J. Luminescence. – 1999. – Vol. 82, N 2. – P. 105-109. [http://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00038-1](http://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00038-1).
13. Zhang T., Xu Z., Qian L., Teng F., Xu X.R., Tao D.L. Improved emission of Eu³⁺ by energy transfer via Tb³⁺ in coprecipitates Tb_xEu_(1-x)(TAA)₃(phen) // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98, N 6. – P. 063503(1-4) <http://doi.org/10.1063/1.2042532>.
14. Tremblay M.S., Halim M., Sames D. Cocktails of Tb³⁺ and Eu³⁺ Complexes: A General Platform for the Design of Ratiometric Optical Probes // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 7570-7577. <http://doi.org/10.1021/ja070867y>
15. Yuguang L., Jingchang Z., Weiliang C., Fujun Z., Zheng X. Syntheses and Characterization of Binuclear Complexes Tb_{1-x}Eu_x(TTA)₃Phen // J. Rare Earths. – 2007. – Vol. 25, N 3. – P. 296-301. [http://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60425-6](http://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60425-6)
16. Ramya A.R., Sharma D., Natarajan S., Reddy, M.L.P. Highly Luminescent and Thermally Stable Lanthanide Coordination Polymers Designed from 4-(Dipyridin-2-yl)aminobenzoate: Efficient Energy Transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a Mixed Lanthanide Coordination Compound. // Inorg. Chem. – 2012. -Vol. 51, N 16. – P. 8818-8826. <http://doi.org/10.1021/ic300654e>.
17. Rodrigues M.O., Dutra J.D.L., Nunes L.A.O., de Sá G. F., de Azevedo W.M., Silva P., Júnior A., S. Tb³⁺ → Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks. // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, N 37. – P. 19951-19957. <http://doi.org/10.1021/jp3054789>.
18. de Lill D.T., de Bettencourt-Dias A., Cahill C.L. Exploring Lanthanide Luminescence in Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Guest-Sensitized Luminescence of a Mixed Europium / Terbium-Adipate Framework and a Terbium-Adipate Framework. // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46, N 10. – P. 3960-3965. <http://doi.org/10.1021/ic062019u>.
19. Zhu G., Si Z., Jiang W., Li W., Li J. Study of sensitized luminescence of rare earths. Fluorescence enhancement of the europium—terbium (or lutetium)—β-diketone—synergistic agent complex system and its application. // Spectrochim. Acta. – 1992. -Vol. 48A, N 7. – P. 1002-1013 [http://doi.org/10.1016/0584-8539\(92\)80177-x](http://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80177-x).
20. Melandri S., Giuliano B.M., Maris A., Favero, L.B., Ottaviani P., Velino B., Caminati W. Methylsalicylate: A Rotational Spectroscopy Study. // J. Phys. Chem. A. – 2007. -Vol. 111, N37. – P. 9076-9079. <http://doi.org/10.1021/jp0723970>.
21. Massaro R.D., Dai Y., Blaisten-Barojas E. Energetics and Vibrational Analysis of Methyl Salicylate Isomers // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113. –P. 10385–10390. <http://doi.org/10.1021/jp905887m>
22. Foye W.O., Turcotte J.G. Stability Salicylic of Metal Complexes of Nuclear-Substituted Acids: Correlation with Biological Effects. // J. Pharm. Sci. – 1962. –Vol. 51, N 4. – P. 329-332. <http://doi.org/10.1002/jps.2600510408>
23. Jabalpurwala K.E., Venkatachalam K.A., Kabadi M.B. Metal-ligand stability constants of some ortho-substituted phenols // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – Vol. 26, N 6. – P. 1027–1043. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80264-5](http://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80264-5)
24. Graddon D.P., Mockle G.M. Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds // Aust. J. Chem. – 1967. – Vol. 20, N 1. – P. 21-33. <https://doi.org/10.1071/CH9670021>
25. Graddon D.P., Mockle G.M. Copper(II) complexes of o-hydroxyarylcarbonyl compounds. // Aust. J. Chem. – 1968. – Vol. 21, N 3. – P. 617-529. <https://doi.org/10.1071/CH9680617>
26. Graddon D.P., Mockle G.M. Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds. III. Naphthalene derivatives. // Aust. J. Chem. – 1968. -Vol. 21, N 7. – P. 1769-1773. <https://doi.org/10.1071/CH9681769>
27. Yamamoto A., Kambara S. Chelate compounds of titanium with salicylaldehyde and methyl salicylate // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. – Vol. 21, N 1-2. –P. 58–63. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80413-2](http://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80413-2)
28. Gupta A., Pannu B.S. Interaction of manganese(II) with methyl salicylate ethyl salicylate and phenyl salicylate. // Thermochim. Acta. – 1979. –Vol. 31, N 1. –P. 101–108. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)80013-1](http://doi.org/10.1016/0040-6031(79)80013-1)

29. Dutt N.K., Majumdar D. Chemistry of lanthanons-XXXIV. Methyl salicylate-complexes of lanthanons // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – Vol. 34, N 2. – P. 657–660. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80446-9](http://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80446-9)
30. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate. // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89, N 26. – P. 5649–5654. <http://doi.org/10.1021/j100272a015>
31. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. – М.: Наука, 1959. – 366 с.
32. Wójcik M.J., Paluszkiwicz C. Infrared spectra of hydrogen-bonded salicylic acid and its derivatives. Methyl salicylate // Can. J. Chem. – 1983. – Vol. 61, N 7. – P. 1449–1452. <https://doi.org/10.1139/v83-253>
33. Varghese H.T., Yohannan P.C., Philip D., Mannekutla J.R., Inamdar S.R. IR, Raman and SERS studies of methyl salicylate // Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectr. – 2007. – Vol. 66, N 4-5. – P. 959–963. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.034>
34. Yang Y.S., Gong M.L., Li Y.Y., Lei H.Y., Wu S.L. Effects of the structure of ligands and their Ln^{3+} complexes on the luminescence of the central Ln^{3+} ions // J. Alloys Comp. – 1994. – Vol. 207–208. – P. 112–114. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90189-9)
35. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D.N., van der Tol E.B., Verhoeven J.W. New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, N 17. – P. 9408–9414. <http://doi.org/10.1021/ja00142a004>
36. Latva M., Takalo H., Mukkala V.M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. // J. Luminescence. – 1997. – Vol. 75. – P. 149–169. [http://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](http://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)

Стаття надійшла до редакції 06.02.2019

І. І. Желтвай¹, Н. С. Новикова¹, П. Г. Дога¹, О. Г. Єрьомін¹, В. П. Шендрік²

¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Льютдорфська дорога, 86, Одеса, 65080; e-mail: zselvtvay@i.ua

²Одеський національний політехнічний університет,
проспект Шевченка, 1, Одеса, 65044

ОТРИМАННЯ І ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ТЕРБІЮ, ЄВРОПІУ ТА ЇХ КОПРЕЦИПІТАТІВ З МЕТИЛОВИМ ЕСТЕРОМ 2-ГІДРОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

Методом осадження із слаболужного водного-етанольного середовища виділені у твердому стані аморфні координаційні сполуки тербію (III) та європію (III) з метиловим естером 2-гідроксibenзойної кислоти, а також їх суміші (копреципітати), складу $\text{Tb}_x\text{Eu}_{(1-x)}\text{L}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Згідно даних елементного аналізу та рН-потенціометричних досліджень нейтралізація зарядів катіонів здійснюється двома молекулами дисоційованого ліганду та однією гідроксильною групою. Методом термогравіметричного аналізу встановлено, що молекула води яка входить до складу комплексів є координаційно зв'язаною. За даними ІЧ-спектроскопії координація ліганду здійснюється за рахунок атомів кисню дисоційованого гідроксилу та карбонільної групи естерного фрагменту. Отримані сполуки не леткі і при реєстрації мас-спектрів у ББА режимі повністю руйнуються. Комплекс тербію ($x=1$) у твердому стані проявляє ефективну сенсibilізовану люмінесценцію зеленого кольору, що зумовлена внутрішньо молекулярним переносом енергії збудження з ліганду на іон Tb^{3+} . Ізоморфний йому європійвмісний комплекс ($x=0$) при збудженні УФ-світлом практично не випромінює через невідповідність енергії триплетного рівня ліганду та випромінюючого рівня іона Eu^{3+} . Сенсibilізована f-f люмінесценція іона європію (III) червоного кольору може бути реалізована у твердих осадах суміші комплексів ($x<1$) за рахунок міжмолекулярного переносу енергії збудження від комплексу тербію (III) на сполуку європію (III) (колюмінесценція).

Інтенсивність світіння європію (III) залежить від співвідношення іонів випромінювачів і досягає максимальної величини при значеннях Tb:Eu=7:3. Одночасно спостерігається відповідне зниження інтенсивності світіння тербію (III).

Ключові слова: тербій, європій, метиловий естер 2-гідроксибензойної кислоти, співосадження, колюмінесценція.

I. I. Zseltvay¹, N. S. Novikova¹, P. G. Doga¹, O. G. Eremin¹, V. P. Shendrick²

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya road, 86, Odessa, 65080, Ukraine, E-mail: zseltvay@i.ua

²Odessa National Polytechnic University, Shevchenko Av., 1, Odessa, 65044

PREPARATION AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEXES OF TERBIUM, EUROPIUM AND THEIR COPRECIPITATES WITH METHYL ETHER 2-HYDROXYBENZOIC ACID

The amorphous coordination compounds of terbium (III) and europium (III) with methyl ester of 2-hydroxybenzoic acid, as well as their mixtures (coprecipitate), in the composition of $Tb_xEu_{1-x}L_2OH \cdot H_2O$, are isolated in a solid state by the method of coprecipitation from a weakly basic aqueous-ethanolic medium. According to elemental analysis and pH-potentiometric studies, neutralization of cations' charges is carried out by two molecules of dissociating ligand and one hydroxyl group. The method of thermogravimetric analysis has established that the water molecule that is part of the complexes is coordinated. According to the IR spectroscopy, the coordination of the ligand is carried out with the help of the oxygen atoms of the dissociating hydroxyl and the carbonyl group of the ester fragment. The obtained compounds are not volatile and when the mass spectra are registered in the BBA mode, they are completely destroyed. The complex of terbium ($x = 1$) in solid state exhibits an effective sensitized luminescence of green color, which is due to the intramolecular transfer of excitation energy from the ligand to the Tb^{3+} ion. The europium containing complex ($x = 0$), which is isomorphic to terbium one, when excited by UV light, practically does not radiate due to the discrepancy between the energies of the triplet level of the ligand and the emission level of the Eu^{3+} ion. Sensitized f-f luminescence of the Eu^{3+} of red color be realized in solid precipitates of the complex mixture ($x < 1$) due to the intermolecular transfer of the excitation energy from the terbium complex (III) to the compound of europium (III) (columinescence). The intensity of the glow of europium (III) depends on the ratio of ion emitters and reaches the maximum value at the values of Tb: Eu = 7: 3. At the same time there is a corresponding decrease in the intensity of the glow of terbium (III).

Keywords: terbium, europium, methyl ether 2-hydroxybenzoic acid, coprecipitation, columinescence.

REFERENCES

1. Binnemans K. *Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials*. Chem. Rev., 2009, vol. 109, pp. 4283-4374. <http://doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. *Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials*. Coord. Chem. Rev., 2010, vol. 254, pp. 487-505. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>
3. Hilder M., Lezhnina M., Cole M.L., Forsyth C.M., Junk P.C., Kynast U.H. *Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 2. Polar substituted benzoates*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2011, vol. 217, pp. 76-86. <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.021>

4. Brito H.F., Malta O.M., Felinto M.C., Teotonio E.E. *Luminescence phenomena involving metal enolates*. PATAL's Chem. Funct. Groups, 2010, John Wiley & Sons, Ltd. P. 1. <http://doi.org/10.1002/9780470682531.part0419>
5. Belousov Y.A., Drozdov A.A. *Lanthanide acylpyrazolonates: synthesis, properties and structural features*. Russ. Chem. Rev., 2012, vol.81, no 12, pp. 1159–1169. <http://doi.org/10.1070/rc2012v081n12abeh004255>
6. Kondrat'eva R.V., Novikova N.S., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Doga P.G. *2-Hydroxybenzoic acid esters: Synthesis, complexes with Tb(III), and their luminescence characteristics*. Russ. J. Appl. Chem., 2014, vol. 87, no 6, pp. 787–792. <http://doi.org/10.1134/s1070427214060202>
7. Tesljuk O.I., Kilimenchuk E.D., Novikova N.S., Meshkova S.B., Doga P.G. *Spektral'no-ljuminiscentnye svoystva kompleksnyh soedinenij lantanidov s proizvodnymi metilovogo jefira 2,4-digidroksibenzoj-noj kisloty*. Ukr. him. zhurnal. 2014, vol.80, no 7, pp. 42–46. (in Russian)
8. Zseltvay I.I., Meshkova S.B., Novikova N.S., Kondrat'eva R.V., Nedostup V.I., Doga P.G., Zhikhareva E.A. *Preparation and luminescent properties of coordination polymers of terbium and europium with 1,4-bis-(4-methoxycarbonyl-3-hydroxyphenoxy)butane*. Russ. J. Gen. Chem. 2014, vol. 84, no 10, pp. 1994–2000. <http://doi.org/10.1134/s1070363214100223>
9. Zseltvay I.I., Novikova N.S., Kondrat'eva R.V., Meshkova S.B., Doga P.G. *Ljuminiscentna koordynacijna spoluka terbiju zelenogo svitinnja dlja zahystu cinnyh paperiv ta dokumentiv vid pidrobok* Patent UA, no 112115, publ. 25.07.2016 (in Ukrainian)
10. Zseltvay I.I., Novikova N.S., Derkach L.G., Kylymenchuk O.D. *Pigment zelenogo svitinnja dlja plivkovykh maskujuchyh materialiv* Patent UA no 111303, publ. 11.04.2016 (in Ukrainian)
11. Kononenko L.I., Polujektov N.S., Nikonova M.P. *Ekstrakcionno-fluorimetricheskoe opredelenie samarija i evropija v smesi okislov redkih zemel'*. Zavod. laboratorija. 1964, vol. 30, no 7, pp. 779–783 (in Russian)
12. Zhao D., Li W., Hong Z., Liu X., Liang C., Zhao D. *White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes*. J. Luminescence, 1999, vol. 82, no 2, pp. 105–109. [http://doi.org/10.1016/s0022-2313\(99\)00038-1](http://doi.org/10.1016/s0022-2313(99)00038-1)
13. Zhang T., Xu Z., Qian L., Teng F., Xu X. R., Tao D. L. *Improved emission of Eu³⁺ by energy transfer via Tb³⁺ in coprecipitates Tb_xEu_(1-x)(aspirin)₃(phen)*. J. Appl. Phys. 2005, vol. 98, no 6, pp. 063503(1–4) <http://doi.org/10.1063/1.2042532>
14. Tremblay M.S., Halim M., Sames D. *Cocktails of Tb³⁺ and Eu³⁺ Complexes: A General Platform for the Design of Ratiometric Optical Probes*. J. Amer. Chem. Soc. 2007, vol. 129, pp. 7570–7577 <http://doi.org/10.1021/ja070867y>
15. Yuguang L., Jingchang Z., Weiliang C., Fujun Z., Zheng X. *Syntheses and Characterization of Binuclear Complexes Tb_xEu_x(TTA)₃Phen*. J. Rare Earths, 2007, vol.25, no 3, pp.296–301. [http://doi.org/10.1016/s1002-0721\(07\)60425-6](http://doi.org/10.1016/s1002-0721(07)60425-6)
16. Ramya A.R., Sharma D., Natarajan S., Reddy, M.L.P. *Highly Luminescent and Thermally Stable Lanthanide Coordination Polymers Designed from 4-(Dipyridin-2-yl)aminobenzoate: Efficient Energy Transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a Mixed Lanthanide Coordination Compound*. Inorg. Chem. 2012, vol. 51, no 16, pp. 8818–8826. <http://doi.org/10.1021/ic300654e>
17. Rodrigues M.O., Dutra J.D.L., Nunes L.A.O., de Sá G. F., de Azevedo W. M., Silva P., A. Júnior, S. *Tb³⁺→Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks*. J. Phys. Chem. C, 2012, vol. 116, no 37, pp. 19951–19957. <http://doi.org/10.1021/jp3054789>
18. de Lill D.T., de Bettencourt-Dias A., Cahill C.L. *Exploring Lanthanide Luminescence in Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Guest-Sensitized Luminescence of a Mixed Europium/Terbium-Adipate Framework and a Terbium-Adipate Framework*. Inorg. Chem. 2007, vol. 46, no 10, pp. 3960–3965. <http://doi.org/10.1021/ic062019u>
19. Zhu G., Si Z., Jiang W., Li W., Li J. *Study of sensitized luminescence of rare earths. Fluorescence enhancement of the europium–terbium (or lutetium)–β-diketone–synergistic agent complex system and its application*. Spectrochim. Acta, 1992, vol. 48A, no 7, pp.1002–1013 [http://doi.org/10.1016/0584-8539\(92\)80177-x](http://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80177-x)
20. Melandri S., Giuliano B.M., Maris A., Favero, L.B., Ottaviani P., Velino B., Caminati W. *Methylsalicylate: A Rotational Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. A, 2007, vol. 111, no 37, pp. 9076–9079. <http://doi.org/10.1021/jp0723970>
21. Massaro R.D., Dai Y., Blaisten-Barojas E. *Energetics and Vibrational Analysis of Methyl Salicylate Isomers*. J. Phys. Chem. A, 2009, vol. 113, pp. 10385–10390. <http://doi.org/10.1021/jp905887m>
22. Foye W.O., Turcotte J.G. *Stability Salicylic of Metal Complexes of Nuclear-Substituted Acids: Correlation with Biological Effects*. J. Pharm. Sci. 1962, vol. 51, no. 4, pp. 329–332. <http://doi.org/10.1002/jps.2600510408>
23. Jabalpurwala K.E., Venkatachalam K.A., Kabadi M.B. *Metal-ligand stability constants of some ortho-substituted phenols*. J. Inorg. Nucl. Chem. 1964, vol.26, no 6, pp. 1027–1043. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80264-5](http://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80264-5)

24. Graddon D.P., Mockle G.M. *Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds*. Aust. J. Chem. 1967, vol. 20, no 1, pp. 21-33. <https://doi.org/10.1071/CH9670021>
25. Graddon D.P., Mockle G.M. *Copper(II) complexes of o-hydroxyarylcarbonyl compounds*. Aust. J. Chem. 1968, vol. 21, no 3, pp. 617-529. <https://doi.org/10.1071/CH9680617>
26. Graddon D.P., Mockle G.M. *Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds. III. Naphthalene derivatives*. Aust. J. Chem. 1968, vol. 21, no. 7, pp. 1769-1773. <https://doi.org/10.1071/CH9681769>
27. Yamamoto A., Kambara S. *Chelate compounds of titanium with salicylaldehyde and methyl salicylate*. J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, vol. 21, no 1-2, pp. 58-63. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80413-2](http://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80413-2)
28. Gupta A., Pannu B. S. *Interaction of manganese (II) with methyl salicylate ethyl salicylate and phenyl salicylate*. Thermochim. Acta. 1979, vol. 31, no 1, pp. 101-108. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)80013-1](http://doi.org/10.1016/0040-6031(79)80013-1)
29. Dutt N.K., Majumdar D. *Chemistry of lanthanons-XXXIV. Methyl salicylate-complexes of lanthanons*. J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, vol. 34, no 2, pp. 657-660. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80446-9](http://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80446-9)
30. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. *The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate*. J. Phys. Chem. 1985, vol. 89, no 26, pp. 5649-5654. <http://doi.org/10.1021/j100272a015>
31. Vul'fson N.S. *Preparativnaja organicheskaja himija*. Moscow, Nauka, 1959, 366 p. (in Russian)
32. Wójcik M.J., Paluszkievicz C. *Infrared spectra of hydrogen-bonded salicylic acid and its derivatives. Methyl salicylate*. Can. J. Chem. 1983, vol. 61, no 7, pp. 1449-1452. <https://doi.org/10.1139/v83-253>
33. Varghese H.T., Yohannan P.C., Philip D., Mannekutla J.R., Inamdar S.R. *IR, Raman and SERS studies of methyl salicylate*. Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectr. 2007, vol. 66, no 4-5, pp. 959-963. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.034>
34. Yang Y.S., Gong M.L., Li Y.Y., Lei H.Y., Wu S.L. *Effects of the structure of ligands and their Ln^{3+} complexes on the luminescence of the central Ln^{3+} ions*. J. Alloys Comp. 1994, vol. 207-208, pp. 112-114. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90189-9)
35. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D. N., van der Tol E. B., Verhoeven J. W. *New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions*. J. Amer. Chem. Soc. 1995, vol. 37, no 117, pp. 9408-9414. <http://doi.org/10.1021/ja00142a004>
36. Latva M., Takalo H., Mukkala V.M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. *Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield*. J. Luminescence, 1997, vol. 75, pp. 149-169. [http://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](http://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)

УДК 544.723:634.74

**Л. М. Солдаткина¹, Т. В. Тютюнник¹, В. В. Менчук¹, А. П. Поликарпов²,
В. А. Новотная¹**

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
лаборатория синтеза и исследования свойств ионообменных волокон,
ул. Сурганова, 13, Минск, 220072, Беларусь

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ АНТОЦИАНОВ ИЗ ЭКСТРАКТОВ ЯГОД АРОНИИ И БУЗИНЫ КАТИОНИТОМ ФИБАН К-1

В данном исследовании установлены кинетические закономерности адсорбции антоцианов из экстрактов ягод аронии и бузины на волокнистом катионите ФИБАН К-1 при изменении начальной концентрации антоцианов, температуры, pH и массы катионита. Установлено, что модели псевдвторого порядка и Еловича лучше всего описывают экспериментальные кинетические кривые адсорбции антоцианов ягод аронии и бузины, подтверждая, что процесс адсорбции лимитируется ионным обменом и химическим взаимодействием катионов флавилия с SO_3 -функциональными группами катионита. Анализ кинетических кривых с помощью модели внутренней диффузии показал, что процесс адсорбции антоцианов на катионите ФИБАН К-1 протекает в режиме смешанной диффузии.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, ФИБАН К-1, антоцианы.

В последние годы интерес исследователей к антоцианам возрос, поскольку они являются альтернативой канцерогенным синтетическим красителям в пищевой промышленности [1], а также относятся к веществам с сильными антиоксидантными свойствами и эффективны для профилактики и лечения многих заболеваний [2].

Перспективными и дешевыми источниками получения антоцианов из растительного сырья являются ягоды аронии и бузины, содержащие в 1 кг ягод до 10 г антоцианов [3, 4], и широко распространенные во многих европейских странах (Украине, Беларуси, России, Польше, Словакии и др.).

В настоящее время к одному из наиболее эффективных методов выделения антоцианов из экстрактов растений относится адсорбция [5-12], а в качестве адсорбентов применяют различные по природе материалы (полимерные и обращенно-фазовые адсорбенты, ионообменные смолы и глины), однако они, как правило, имеют существенные недостатки. Например, длительность процесса при использовании полимерных адсорбентов; высокая стоимость обращенно-фазовых адсорбентов; невысокая степень выделения антоцианов ионообменными смолами; диспергирование глины в растворах антоцианов, мешающее разделению твердой и жидкой фаз. В связи с этим, продолжается поиск новых эффективных адсорбентов для выделения антоцианов и широкого их внедрения в промышленных масштабах.

В работе [13] показано, что для адсорбционного выделения антоцианов из водных экстрактов ягод можно использовать волокнистый катионит ФИБАН К-1. К сожалению, в настоящее время в литературе отсутствуют сведения о кинетических закономерностях адсорбции антоцианов на катионите ФИБАН К-1.

Цель данной работы: проанализировать экспериментальные кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии и бузины из водных экстрактов на волокнистом катионите ФИБАН К-1, полученные при разных условиях процесса (при изменении начальной концентрации антоцианов, температуры, pH и массы катионита) с помощью кинетических моделей: псевдопервого и псевдоторго порядка, Еловича и внутренней диффузии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приготовление экстрактов ягод

Ягоды аронии (*Arónia melanocárpа*) и бузины (*Sambúcus nígra*) собраны в период плодоношения и заморожены при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перед исследованиями ягоды размораживали при комнатной температуре и механически измельчали. Экстракты готовили методом мацерации измельченных ягод в 0,1 М водном растворе HCl (соотношение 1:2= $m:V$), затем экстракты фильтровали с помощью бумажного фильтра для отделения растительного сырья и хранили при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для экстрактов ягод аронии и бузины определены: концентрация антоцианов ($C_{\text{ант}}$) и экстрактивных веществ ($C_{\text{экстр}}$), pH, плотность (ρ), вязкость (η) и показатель Брикса ($^{\circ}B_x$). Полученные результаты представлены в табл. 1. Концентрацию антоцианов определяли pH-дифференциальным спектрофотометрическим методом по методике, изложенной в работе [14].

Таблица 1

Физико-химические характеристики экстрактов ягод

Параметр	Арония	Бузина
$C_{\text{ант}}$, мг/л	300	500
pH	1,05	1,55
$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	1,010	1,020
$\eta \cdot 10^3$, кг/(м·с)	1,075	1,269
$C_{\text{экстр}}$, %	9,95	10,86
$^{\circ}B_x$	52	56

Адсорбент

В качестве адсорбента использовали волокнистый сильноокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1, разработанный и синтезированный на основе привитого сополимера полипропилена со стиролом и дивинилбензолом в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. Физико-химические характеристики и оптимальные условия эксплуатации катионита ФИБАН К-1 приведены в работе [15].

Кинетические исследования

Кинетику адсорбции антоцианов изучали в статических условиях, встряхивая экстракты ягод с катионитом ФИБАН К-1 на водяной бане Elpan type 357 (Польша) с частотой колебаний 150 кол/мин в течение 3 ч при разных условиях: а) при изменении исходной концентрации антоцианов от 100 до 250 мг/л, масса адсорбента 7,5 г/л, рН = 2,0, температура 20 °С ; б) при изменении температуры от 20 до 50 °С исходная концентрация антоцианов 200 мг/л, рН = 2,0, масса адсорбента 7,5 г/л; в) при изменении рН от 2,0 до 3,5 исходная концентрация антоцианов 200 мг/л, температура 20 °С, масса адсорбента 7,5 г/л; г) при изменении массы катионита от 4,5 до 9,0 г/л исходная концентрация антоцианов 200 мг/л, рН = 2,0, температура 20 °С.

Величину адсорбции (A) антоцианов рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{C_o - C_t}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_o – исходная концентрация антоцианов в экстракте; C_t – концентрация антоцианов в экстракте в момент времени t ; m – масса адсорбента; V – объем экстракта антоцианов.

Кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 анализировали с помощью четырех кинетических моделей [16]: псевдопервого и псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии, линейные уравнения которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Линейные уравнения кинетических моделей

Кинетическая модель	Линейное уравнение
Модель псевдопервого порядка	$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$
Модель псевдвторого порядка	$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$
Модель Еловича	$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$
Модель внутренней диффузии	$A = k_{\text{внутр}} \cdot t^{1/2} + I$

В приведенных в табл. 2 уравнениях: A – адсорбция в момент времени t ; A_p – равновесная адсорбция; k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции для модели псевдопервого и псевдвторого порядка, соответственно; α – начальная скорость адсорбции; β – константа десорбции; $k_{\text{внутр}}$ – константа внутренней диффузии; I – константа, учитывающая толщину поверхностной пленки.

Для подтверждения возможности применения кинетических моделей для экспериментальных кинетических кривых сравнивали коэффициенты линейной корреляции (R^2), а также стандартные ошибки (SE), которые рассчитывали по уравнению

$$SE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (A_{\text{мод}} - A_{\text{эксп}})^2} \quad (2)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – экспериментальные значения адсорбции; $A_{\text{мод}}$ – значения адсорбции, рассчитанные с помощью кинетической модели; N – число опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оценке эффективности и целесообразности применения адсорбентов важными являются кинетические исследования, которые позволяют предсказать экспериментальные данные с помощью соответствующих моделей и сознательно управлять адсорбционным процессом. Анализ экспериментальных кинетических кривых с помощью моделей псевдопервого, псевдовторого порядка и модели Еловича позволяет выявить вклад химической стадии в адсорбционный процесс, а анализ с помощью диффузионной модели – охарактеризовать механизм процесса адсорбции [16].

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 изображены на рис. 1 и 2, а в табл. 3-6 представлены экспериментальные значения равновесной адсорбции антоцианов на катионите ФИБАН К-1, равновесного времени и кинетические параметры адсорбции, рассчитанные при помощи кинетических моделей при изменении начальной концентрации антоцианов, температуры, pH и массы катионита.

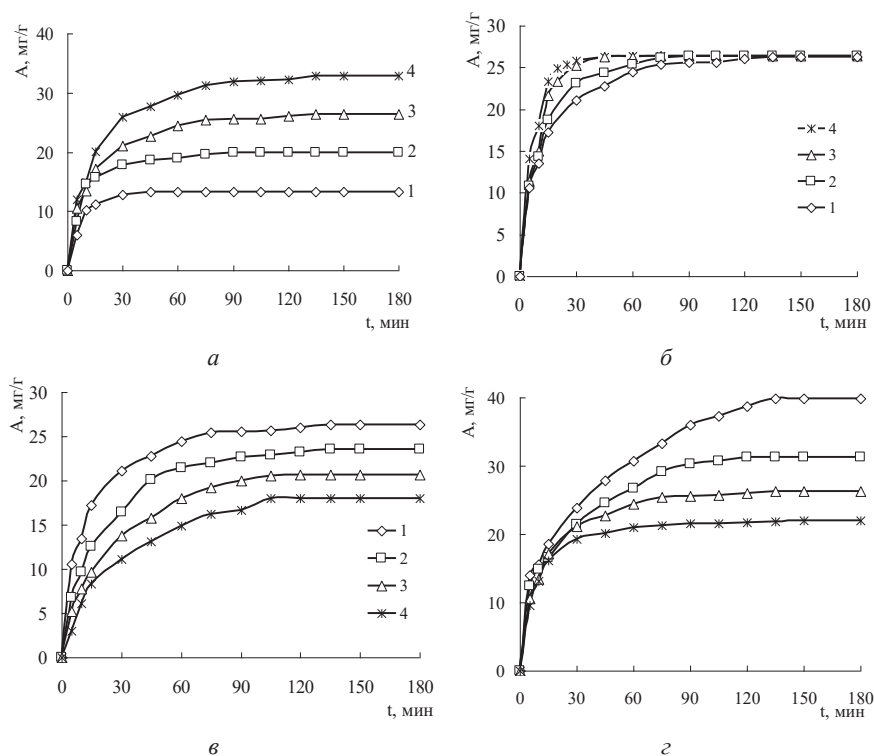


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях: исходной концентрации антоцианов (а); температуры (б); pH (в); массы катионита (г).

$C_{ант}$, мг/л: 100 (1а), 150 (2а), 200 (3а), 250 (4а); t , °C: 20 (1б), 30 (2б), 40 (3б), 50 (4б); pH: 2,0 (1в), 2,5 (2в), 3,0 (3в), 3,5 (4в); m , г: 4,5 (1г), 6,0 (2г), 7,5 (3г), 9,0 (4г)

Проведенные исследования показали, что величина равновесной адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 и равновесное время существенно зависят от условий проведения эксперимента (табл. 3-6). При увеличении исходной концентрации антоцианов от 100 до 250 мг/л равновесная адсорбция увеличивается для антоцианов аронии ~ в 2,5 раза и для антоцианов бузины ~ в 2 раза, время достижения равновесия увеличивается для антоцианов аронии и бузины с 45 и 60 мин, соответственно, до 135 мин для антоцианов обоих видов ягод (табл. 3).

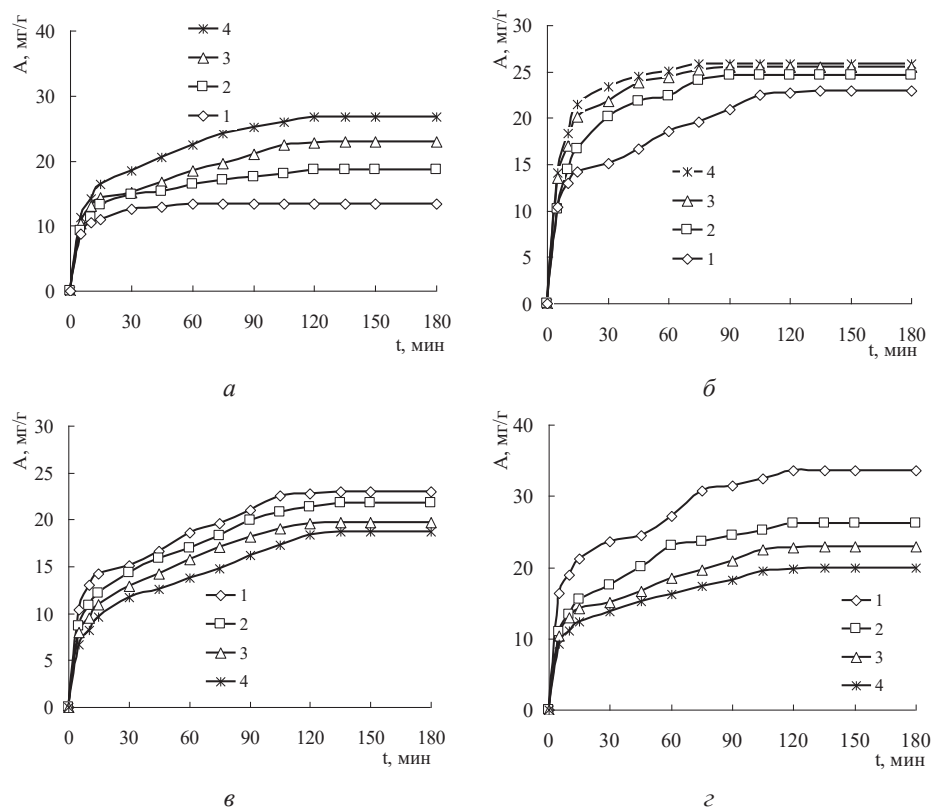


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции антоцианов бузины на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях: исходной концентрации антоцианов (а); температуры (б); pH (в); массы катионита (г).

$C_{\text{ант}}$, мг/л: 100 (1а), 150 (2а), 200 (3а), 250 (4а); t , °C: 20 (1б), 30 (2б), 40 (3б), 50 (4б); pH: 2,0 (1в), 2,5 (2в), 3,0 (3в), 3,5 (4в); m , г: 4,5 (1г), 6,0 (2г), 7,5 (3г), 9,0 (4г)

Установлено (рис. 1в, 1г, 2в, 2г; табл. 4), что равновесное время адсорбции обоих видов ягод с увеличением температуры от 20 до 50°C уменьшается от 135 до 75 мин, поскольку нагревание способствует ускорению установления равновесия в системе.

Таблица 3

Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 при разных исходных концентрациях антоцианов

Модель	Параметр	Арония				Бузина			
		С, мг/л				С, мг/л			
		100	150	200	250	100	150	200	250
Экспериментальные данные	A_p , мг/г	13,33	20,00	26,32	32,83	13,33	18,63	22,97	26,72
	t_p , мин	45	90	135	135	60	135	135	135
	A_p , мг/г	10,78	9,51	15,86	21,22	5,51	12,41	18,76	18,13
Псевдопервый порядок	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	10,61	4,12	3,35	3,20	6,11	3,42	3,13	2,69
	R ²	0,983	0,954	0,981	0,981	0,975	0,855	0,882	0,959
	SE	3,29	12,01	11,39	12,59	9,56	7,25	5,58	9,11
Псевдоторой порядок	A_p , мг/г	13,64	20,75	27,93	35,21	13,62	19,57	24,88	28,74
	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	25,10	9,58	3,93	2,57	29,14	5,84	2,81	2,65
	R ²	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,992	0,996
Елович	SE	0,85	0,68	0,48	0,72	0,25	0,86	1,87	1,49
	α , мг/(г×мин)	7,42	16,63	11,40	9,61	72,53	19,63	10,03	10,05
	β , г/мг	0,36	0,30	0,22	0,16	0,59	0,37	0,26	0,22
Внутренняя диффузия	R ²	0,885	0,892	0,958	0,961	0,970	0,986	0,962	0,988
	SE	1,09	1,33	1,13	1,48	0,33	0,37	0,88	0,60
	$k_{внутр}^2$, мг/(г × мин ^{1/2})	1,47	1,28	1,59	2,16	0,78	0,92	1,31	1,59
Внутренняя диффузия	I, мг/г	4,38	9,14	10,09	10,67	7,73	8,77	8,32	9,35
	R ²	0,808	0,777	0,879	0,888	0,917	0,937	0,983	0,974
	SE	1,49	1,98	2,02	2,62	0,56	0,81	0,58	0,88

Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите
ФИБАН К-1 при разных температурах

Модель	Параметр	Арония					Бузина				
		$t, ^\circ\text{C}$					$t, ^\circ\text{C}$				
		20	30	40	50		20	30	40	50	
Экспериментальные данные	$A_p, \text{мг/г}$	26,32	26,39	26,39	26,39		22,97	24,68	25,53	25,81	
	$t_p, \text{мин}$	135	90	75	75		135	90	75	75	
Псевдопервый порядок	$A_p, \text{мг/г}$	15,86	21,13	26,16	19,11		18,76	16,34	14,96	11,35	
	$k_1 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	3,35	5,80	10,59	11,37		3,13	4,02	6,43	4,73	
	R^2	0,981	0,965	0,992	0,990		0,882	0,952	0,979	0,966	
	SE	11,39	6,17	1,03	8,61		5,58	9,73	12,11	16,98	
	$A_p, \text{мг/г}$	27,93	27,70	27,25	26,88		24,88	26,11	26,32	26,53	
Псевдвторой порядок	$k_2 \cdot 10^3, \text{г/(мг} \cdot \text{мин)}$	3,93	5,48	9,02	16,20		2,81	4,85	9,96	10,53	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999		0,992	0,999	0,999	0,999	
	SE	0,48	0,90	1,77	1,65		1,87	0,44	0,74	0,87	
	$\alpha, \text{мг/(г} \cdot \text{мин)}$	11,40	16,22	13,68	21,59		10,03	14,32	28,28	43,70	
Елович	$\beta, \text{г/мг}$	0,22	0,23	0,19	0,19		0,26	0,24	0,24	0,26	
	R^2	0,958	0,907	0,857	0,862		0,962	0,953	0,939	0,942	
	SE	1,13	1,66	2,53	1,81		0,88	1,07	1,12	1,08	
	$k_{\text{внутр}}, \text{мг/(г} \cdot \text{мин}^{1/2})$	1,59	2,09	2,19	1,29		1,31	1,85	1,75	1,61	
Внутренняя диффузия	$I, \text{мг/г}$	10,09	8,81	10,34	15,14		8,32	8,35	12,20	13,15	
	R^2	0,879	0,885	0,749	0,726		0,983	0,932	0,848	0,851	
	SE	2,03	2,17	2,86	5,29		0,58	1,43	1,65	1,78	

Таблица 5
Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях pH экстрактов

Модель	Параметр	Арония					Бузина				
		pH					pH				
		2,0	2,5	3,0	3,5		2,0	2,5	3,0	3,5	
Экспериментальные данные	A_p , мг/г	26,32	23,56	20,67	17,96		22,97	21,79	19,65	18,76	
	t_p , мин	135	135	120	105		135	135	135	135	
Псевдопервый порядок	A_p , мг/г	15,86	18,44	26,10	16,04		18,76	16,16	19,58	15,63	
	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	3,35	3,36	4,59	2,81		3,13	2,44	3,55	2,38	
	R ²	0,981	0,994	0,909	0,954		0,882	0,927	0,864	0,888	
	SE	11,39	5,57	5,72	2,35		5,58	6,56	2,35	3,94	
Псевдвторой порядок	A_p , мг/г	27,93	25,91	23,42	21,14		24,88	23,75	21,55	20,92	
	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	3,93	2,65	2,27	1,87		2,81	2,52	2,90	2,24	
	R ²	0,999	0,999	0,997	0,996		0,992	0,993	0,994	0,986	
	SE	0,48	0,55	0,56	0,46		1,87	1,44	1,22	1,34	
Елович	α , мг/(г× мин)	11,40	4,21	2,77	1,85		10,03	5,84	5,06	3,36	
	β , г/мг	0,22	0,20	0,21	0,22		0,26	0,25	0,27	0,27	
	R ²	0,958	0,968	0,976	0,985		0,962	0,983	0,978	0,969	
	SE	1,13	1,09	0,88	0,65		0,88	0,61	0,64	0,78	
Внутренняя диффузия	$k_{внутр}^2$, мг/(г×мин ^{1/2})	1,59	1,76	1,82	1,77		1,31	1,36	1,28	1,26	
	I , мг/г	10,09	5,46	2,59	0,57		8,32	6,49	5,65	4,27	
	R ²	0,879	0,905	0,961	0,972		0,983	0,992	0,989	0,994	
	SE	2,03	1,95	1,19	0,92		0,58	0,40	0,44	0,33	

Таблица 6
Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите
ФИБАН К-1 при разных массах катионита

Модель	Параметр	Арония					Бузина				
		m, г/л					m, г/л				
		4,5	6,0	7,5	9,0		4,5	6,0	7,5	9,0	
Экспериментальные данные	A_p , мг/г	39,80	31,25	26,32	21,94		33,54	26,23	22,97	19,99	
	t_p , мин	120	120	135	150		120	120	135	135	
Псевдопервый порядок	A_p , мг/г	32,01	26,30	15,86	9,28		21,20	17,45	18,76	16,11	
	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	2,28	3,47	3,35	3,36		2,58	2,63	3,13	3,20	
	R ²	0,978	0,972	0,981	0,972		0,958	0,989	0,882	0,874	
	SE	9,27	6,16	11,39	13,45		14,15	9,96	5,58	5,02	
	A_p , мг/г	45,25	34,25	27,93	22,83		36,10	28,41	24,88	21,51	
Псевдвторой порядок	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	0,97	2,07	3,93	7,16		2,19	2,62	2,81	3,51	
	R ²	0,989	0,997	0,999	0,999		0,994	0,997	0,992	0,994	
	SE	2,54	1,54	0,48	0,41		2,59	1,38	1,87	1,43	
	α , мг/(г× мин)	5,82	7,86	11,40	20,89		18,15	8,48	10,03	9,39	
Елович	β , г/мг	0,12	0,17	0,22	0,30		0,19	0,21	0,26	0,31	
	R ²	0,963	0,976	0,958	0,912		0,965	0,983	0,962	0,949	
	SE	1,96	1,10	1,13	1,22		1,20	0,73	0,88	0,56	
	$k_{\text{внутр}}^*$, мг/(г×мин ^{-1/2})	3,04	2,26	1,59	1,24		1,94	1,73	1,31	1,13	
Внутренняя диффузия	I, мг/г	6,56	8,23	10,09	10,02		12,68	8,16	8,32	7,47	
	R ²	0,992	0,979	0,879	0,815		0,985	0,979	0,983	0,989	
	SE	0,65	1,06	2,03	2,17		0,78	0,82	0,58	0,41	

На величину равновесной адсорбции антоцианов аронии увеличение температуры не влияет, в то время как величина равновесной адсорбции антоцианов бузины с ростом температуры увеличивается. Разное поведение антоцианов аронии и бузины при достижении равновесия с увеличением температуры, по-видимому, обусловлено разным качественным и количественным составом антоцианов исследуемых ягод [17], что может приводить к стерическим препятствиям при адсорбции антоцианов.

Во избежание деструкции антоцианов в водном растворе кинетические исследования адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 получены в диапазоне значений pH от 2,0 до 3,5 [12]. Максимальная величина равновесной адсорбции антоцианов ягод аронии и бузины наблюдается при pH=2,0 (табл. 5), когда в экстракте антоцианы находятся в основном в виде катионов флавилия, время равновесия при этом составляет 135 мин. Следовательно, адсорбция антоцианов ягод аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 может быть вызвана электростатическим притяжением между катионами флавилия и сульфогруппами катионита.

Из табл. 6 видно, что равновесная адсорбция антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 уменьшается при увеличении массы катионита, поскольку в этих условиях количество антоцианов, адсорбированных на единицу массы катионита, также уменьшается [18]. Наши исследования показали, что при увеличении массы катионита степень выделения антоцианов обоих видов ягод увеличивается. Например, при времени адсорбции 60 мин и увеличении массы катионита ФИБАН К-1 от 4,5 г/л до 9,0 г/л степень адсорбционного выделения антоцианов аронии увеличивается от 67 до 94 %, а для бузины от 60 до 73 %. Увеличение степени адсорбционного выделения антоцианов с увеличением массы катионита обусловлена большей площадью поверхности катионита и соответственно наличием большего количества активных центров.

Сравнение численных значений экспериментальных величин равновесной адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 с величинами, рассчитанными при помощи кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка показало, что экспериментальные кинетические кривые, полученные при разных условиях проведения процесса хорошо описываются моделью псевдовторого порядка: рассчитанные значения равновесной адсорбции, как правило, ближе к экспериментальным значениям, коэффициенты линейной корреляции выше, а стандартные ошибки меньше для модели псевдовторого порядка. Из табл. 3 и 4 видно, что константы скорости псевдовторого порядка уменьшаются с увеличением концентрации антоцианов и увеличиваются при увеличении температуры. Полученные результаты позволяют предположить, что общая скорость адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 лимитируется ионным обменом и химической реакцией [18].

Кинетическая модель псевдовторого порядка предполагает, что протекают две химические реакции: первая – быстрая, а вторая – медленная, и она может продолжаться в течение длительного периода времени [19, 20]. Эти реакции могут быть как последовательными, так и параллельными.

Согласно литературным данным, кинетической моделью псевдвторого порядка хорошо описывается также адсорбция антоцианов ягод дерезы на макропористой смоле АВ-8 [7], шелухи черного арахиса и чашечек гибискуса на макропористой смоле LS-610В [10, 12], черного риса на Амберлите ХАД7НР [11].

Кинетическую модель Еловича применяют для интерпретации хемосорбции на адсорбентах, поверхность которых является энергетически неоднородной [21, 22]. Модель Еловича также успешно описывает кинетику ионного обмена [23].

Как видно из табл. 3-5, экспериментальные кинетические кривые антоцианов на катионите ФИБАН К-1 хорошо описываются моделью Еловича: константы линейной корреляции принимают значения от 0,857 до 0,988, при этом стандартные ошибки значительно меньше, чем в модели псевдопервого порядка.

В модели Еловича константы a , характеризующие начальную скорость адсорбции антоцианов, при увеличении значений pH уменьшаются для обоих видов ягод (табл. 5). Это, по-видимому связано с тем, что происходит адсорбционное взаимодействие между антоцианами, находящимися в сильно кислом растворе в виде катионов флавилия, с сульфогруппами катионита, а при увеличении значения pH от 2,0 до 3,5 уменьшается содержание катионов флавилия за счет образования карбинольных оснований [12]. Следовательно, адсорбция антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 может быть вызвана электростатическим притяжением между катионами флавилия и сульфогруппами катионита.

Константы десорбции в модели Еловича b , связанные со степенью покрытия поверхности адсорбента, с увеличением концентрации антоцианов аронии и бузины уменьшаются (табл. 3), а с увеличением массы катионита – увеличиваются (табл. 6). Это обусловлено тем, что количество сульфогрупп катионита, доступных для адсорбции, с одной стороны, сокращается из-за увеличения концентрации антоцианов, но с другой стороны, увеличивается при увеличении массы катионита.

Из результатов, приведенных в табл. 3-6 видно, для модели внутренней диффузии прямые линии зависимостей $A=f(t^{1/2})$ не проходят через начало координат. Следовательно, процесс адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 достаточно сложен и свидетельствует в пользу смешаннодиффузионного механизма кинетики адсорбции, когда процесс не может однозначно лимитироваться только внешней или только внутренней диффузией [11]. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, изложенными в работе [12].

ВЫВОДЫ

Анализ экспериментальных кинетических кривых адсорбции антоцианов из экстрактов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1, полученных при разных значениях концентраций антоцианов, температур, pH и масс катионита, показал, что по адекватности описания кинетических кривых, кинетические модели можно расположить в следующий ряд: модель псевдвторого порядка > модель Еловича > модель внутренней диффузии > модель псевдопервого порядка.

Адсорбционное взаимодействие антоцианов, находящихся в кислом растворе в виде катионов флавилия, с сульфогруппами катионита ФИБАН К-1 происходит за счет ионного обмена. На скорость адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 оказывают влияние химическая реакция, а также внешняя и внутренняя диффузия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delgado-Vargas F., Paredes-Lopez O.* Natural colorants for food and nutraceutical uses. – Boca Raton: CRC Press LLC, 2003. – 327 p.
2. *Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдрашилов Б. С., Музафаров Е. Н.* Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. – Пушино: Synchronbook, 2013. – 310 с.
3. *Clifford M.N.* Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden // *J. Sci. Food and Agric.* – 2000. – Vol. 80 – P. 1063-1072. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q)
4. *Гостищев Д. А., Дейнека, В. И., Сорокопудов В. Н., Волощенко Л. В., Ширина Л. С., Рыбицкий С. М.* Антоцианы плодов некоторых видов рода бузина // *Научн. ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация.* – 2011. – Т. 15, № 16 (111). – С.261-266.
5. *Чулков А.Н., Болдин А.Б., Дейнека В.И., Дейнека Л.А.* Сопоставление сорбционной эффективности сорбентов трех типов по отношению к антоцианам // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* – 2012. – Т. 12., №. 6. – С. 922-928.
6. *Das A.B., Goud V.V., Das C.* Adsorption/desorption, diffusion, and thermodynamic properties of anthocyanin from purple rice bran extract on various adsorbents // *Food Process Eng.* – 2018. – N10. – P. 102-113. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12834>
7. *Wang H., Fu Y., Han J., Zhao Y., Liu D.* Adsorption Behavior of AB-8 Resin for anthocyanins from Lycium ruthenicum Murray // *Chem. Ind. Forest Products.* – 2016. – Vol. 36 , N 4. – P.79-86. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0253-2417.2016.04.011>
8. *Khamanur A.T.M.Z., Sakinah M., Zularisam A.W.* Adsorption and kinetic studies of dyeing Clitoria ternatea L. natural dye onto bamboo yarn // *Int. J. Eng. Technol. Sci.* – 2017. – Vol. 7 , N 1. – P.56-72. <http://dx.doi.org/10.15282/ijets.7.2017.1.11.1073>
9. *Soldatkina L., Novotna V.* Removal of anthocyanins from aqueous berry extracts by adsorption on bentonite: Factorial design analysis // *Adsorp. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 35, N 9-10. – P.866-877. <https://doi.org/10.1177/0263617417722252>
10. *Zhao Z., Wu M., Jiang Q., Zhang Y., Chang X., Zhan K.* Adsorption and desorption studies of anthocyanins from black peanut skins on macroporous resins/ *Int. J. Food Eng.* 2015. – Vol.11, N6. – P. 841–849. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2015-0085>
11. *Kang Y.J., Jung S.W., Lee S.J.* An Optimal Extraction Solvent and Purification Adsorbent to Produce Anthocyanins from Black Rice (*Oryza sativa* cv. Heugjinjubyeo) // *Food Sci. Biotechnol.* 2014. – Vol. 23, N1. – P. 97-106. <https://doi.org/10.1007/s10068-014-0013-8>
12. *Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen Sh.-H., Zhan P.-Y* Adsorption and Desorption Properties of Macroporous Resins for Anthocyanins from the Calyx Extract of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). // *J. Agric. Food Chem.* – 2012. – Vol.60. – P.2368–2376. <https://dx.doi.org/10.1021/jf205311v> |
13. *Патент України на корисну модель UA 129709. МПК C09B 61/00. Спосіб отримання антоціанового барвника.* / Л. М. Солдаткіна, В.О. Новотна, А.П. Полікарпай. № u201804759, заявл. 02.05.18; опубл. 12.11.18, Бюл. № 21.
14. *Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E.* Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study // *J. AOAC Int.* – 2005. – Vol. 88, N 5. – P. 1269-1278.
15. *Солдатов В.С., Сергеев Г.И.* Волокнистые иониты – перспективные сорбенты для выделения ионов тяжелых металлов из водных растворов // *Ж. Всерос. хим. общества.* – 1990. – № 1. – С. 101-106.
16. *Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G.* Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. // *Separ. Purif. Methods.* – 2000. –Vol. 29, N 2. – P. 189–232.
17. *Jacobek L., Seruga M., Medvidovic-Kosanovic M., Novak I.* Anthocyanin contain and antioxidant activity of various red fruit juices // *Deutsch Lebensmittel-Rundschau.* – 2007. – Vol. 103, N 3 – P. 58-64.
18. *Chiou M.-Sh., Li Hs.-Y.* Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads / *J. Hazard. Materials.* – 2002. – Vol. B93. – P. 233–248.
19. *Khambhaty Y., Mody K., Basha Sh., Jha B.* Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger* // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 145. – P. 489–495 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.002>
20. *Gholizadeh A., Kermani M., Gholami M., Farzadkia M.* Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: Comparative study // *J. Environ. Health Sci. Eng.* – 2013. – Vol. 11. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-29>

21. Wu F.-Ch., Tseng R.-L., Juang R.-Sh. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 150. – P. 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
22. Shehata F.A., Attallah M.F., Borai E.H., Hilal M.A., Abo-Aly M.M. Sorption reaction mechanism of some hazardous radionuclides from mixed waste by impregnated crown ether onto polymeric resin // Appl. Radiation and Isotopes. – 2010. – Vol. 68 – P. 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.040>
23. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char // Sep. Purific. Technol. – 2000. Vol. 19. – P. 55–64. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00073-8)

Стаття надійшла до редакції 15.02.2019

Л. М. Солдаткіна¹, Т. В. Тютюнник¹, В. В. Менчук¹, О. П. Полікарпов²,
В. О. Новотная¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна;
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, лабораторія синтезу та дослідження властивостей іонообмінних волокон, вул. Сурганова, 13, 220072, Мінськ, Білорусь

ЗАКОНОМІРНОСТІ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ АНТОЦΙΑНІВ З ЕКСТРАКТІВ ЯГІД АРОНІЇ ТА БУЗИНИ КАТІОНІТОМ ФИБАН К-1

У роботі встановлено кінетичні закономірності адсорбції антоціанів з екстрактів ягід аронії та бузини на волокнистому сульфокислотному катіоніті ФИБАН К-1. Екстракти ягід аронії та бузини готували методом мацерації подрібнених ягід в 0,1 М водному розчині HCl. Досліджено вплив різних параметрів, таких як вихідна концентрація антоціанів (100–250 мг/л), температура (20–50 °C), pH екстрактів (2,0–3,5) і маса катіоніту (4,5–9,0 г/л) на кінетику адсорбції антоціанів. При збільшенні вихідної концентрації антоціанів від 100 до 250 мг/л рівноважна адсорбція антоціанів збільшується з екстрактів аронії ~ в 2,5 рази і з екстрактів бузини ~ в 2 рази. Час рівноважної адсорбції обох видів ягід зменшується від 135 до 75 хв з підвищенням температури від 20 до 50 °C. Максимальна величина рівноважної адсорбції антоціанів з екстрактів ягід аронії і бузини спостерігається при pH = 2,0. Рівноважна адсорбція антоціанів ягід аронії та бузини на катіоніті ФИБАН К-1 зменшується при збільшенні маси катіоніту. Експериментальні кінетичні криві проаналізовано за допомогою чотирьох кінетичних адсорбційних моделей. Адекватність кінетичних моделей оцінювали за допомогою лінійних коефіцієнтів кореляції (R^2) і стандартних похибок (SE). Встановлено, що кінетичні криві адсорбції краще описуються кінетичними моделями у такому порядку: модель псевдодругого порядку > модель Єловіча > модель внутрішньої дифузії > модель псевдопершого порядку. Кінетичні дані найкраще описуються моделями псевдодругого порядку і Єловіча, вказуючи на те, що процес адсорбції лімітується хімічною реакцією між антоціанами у формі катіонів флавілію з SO_3^- -функціональними групами катіоніту ФИБАН К-1. Аналіз кінетичних кривих за допомогою дифузійної моделі показав, що процес адсорбції антоціанів ягід аронії та бузини перебігає в режимі змішаної дифузії.

Ключові слова: адсорбція, кінетика, ФИБАН К-1, антоціани.

L. M. Soldatkina¹, T. V. Tiutiunnyk¹, V. V. Menchuk¹, A. P. Polikarpov²,
V. O. Novotna¹

¹Odessa I.I.Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Surganov str., 13, Minsk, 220072, Belarus

KINETIC REGULARITIES OF ADSORPTION OF ANTHOCYANINS FROM EXTRACTS OF CHOCKEBERRY AND ELDERBERRY ON CATIONIC EXCHANGER FIBAN K-1

This study describes kinetic regularities of anthocyanin adsorption from chokeberry and elderberry extracts on fibrous strong acid cationic exchanger FIBAN K-1 in a batch mode. Extracts of chokeberry and elderberry were prepared by maceration of crushed berries in 0.1 M HCl. The effect of various parameters like initial anthocyanin concentration (100-250 mg/L), temperature (20-50 °C), pH (2.0-3.5), and cationic exchanger mass (4.5-9.0 g/L) on kinetics of anthocyanin adsorption was investigated. Increasing of the initial anthocyanin concentration from 100 to 250 mg/L increases equilibrium anthocyanin adsorption ~ in 2.5 times from chokeberry extracts and ~ in 2 times from elderberry extracts. Equilibrium adsorption time of both types of the berries decreases from 135 to 75 min with increasing of temperature from 20 to 50 °C. Maximum values of equilibrium anthocyanin adsorption from chokeberry and elderberry extracts was observed at pH=2.0. Equilibrium adsorption of anthocyanins on cationic exchanger FIBAN K-1 decreases with increasing of its mass. Experimental kinetic curves of anthocyanin adsorption were modeled using four kinetic models. The adequacy of kinetic models was estimated using linear correlation coefficients (R^2) and standard errors (SE). It was established, that kinetics results are better simulated by the kinetic models in the order: pseudo-second order > Elovich > intra-particle diffuse > pseudo-first order. The experimental kinetic curves are fitted well to the pseudo-second order and Elovich models indicating that adsorption process is limited by chemical reaction between anthocyanins as flavilium cations with SO_3^- -functional groups of cationic exchanger. The simulation with the diffusion model has shown the adsorption process proceeds in the mixed diffusion regime.

Keywords: adsorption, kinetics, FIBAN K-1, anthocyanins.

REFERENCES

1. Delgado-Vargas F., Paredes-Lopez O. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003, 327 p.
2. Tarahovskij Ju.S., Kim Ju.A., Abdrasilov B.S., Muzafarov E.N. *Flavonoidy: biohimija, biofizika, medicina*. Pushhino: Sunchrobook, 2013, 310 p. (in Russian)
3. Clifford M.N. *Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden*. J. Sci. Food and Agric., 2000, vol. 80, pp. 1063-1072. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q)
4. Gostishhev D.A., Dejneka, V.I., Sorokopudov V.N., Voloshhenko L.V., Shirina L.S., Rybickij S.M. *Antociany plodov nekotoryh vidov roda buzina*. Nauchn. vedomosti BelGU. Serija: Medicina. Farmacija, 2011, vol. 15, no 16 (111), pp. 261-266. (in Russian)
5. Chulkov A.N., Boldin A.B., Dejneka V.I., Dejneka L.A. *Sopostavlenie sorbcionnoj jeffektivnosti sorbentov treh tipov po odnosheniju k antocianam*. Sorbc. i hromatograf. Processy, 2012, vol. 12, no. 6, pp. 922-928. (in Russian)
6. Das A.B., Goud V.V., Das C. *Adsorption/desorption, diffusion, and thermodynamic properties of anthocyanin from purple rice bran extract on various adsorbents*. Food Process Eng, 2018, no 10, pp. 102-113. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12834>
7. Wang H., Fu Y., Han. J., Zhao Y., Liu D. *Adsorption behavior of AB-8 resin for anthocyanins from Lycium ruthenicum Murray*. Chem. Ind. Forest Products, 2016, vol. 36, no 4, pp.79-86. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0253-2417.2016.04.011>

8. Khamanur A.T.M.Z., Sakinah M., Zularisam A.W. *Adsorption and kinetic studies of dyeing Clitoria ternatea L. natural dye onto bamboo yarn*. Int. J. Eng. Technol. Sci., 2017, vol. 7, no 1, pp. 56-72. <http://dx.doi.org/10.15282/ijets.7.2017.1.11.1073>
9. Soldatkina L., Novotna V. *Removal of anthocyanins from aqueous berry extracts by adsorption on bentonite: Factorial design analysis*. Adsorp. Sci. Technol., 2017, vol. 35, no 9-10, pp. 866-877. <https://doi.org/10.1177/0263617417722252>
10. Zhao Z., Wu M., Jiang Q., Zhang Y., Chang X., Zhan K. *Adsorption and desorption studies of anthocyanins from black peanut skins on macroporous resins*. Int. J. Food Eng., 2015, vol.11, no 6, pp. 841–849. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2015-0085>
11. Kang Y.J., Jung S.W., Lee S.J. *An optimal extraction solvent and purification adsorbent to produce anthocyanins from black rice (Oryza sativa cv. Heugjinjubyee)*. Food Sci. Biotechnol., 2014, vol. 23, no 1, pp. 97-106. doi 10.1007/s10068-014-0013-8
12. Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen Sh.-H., Zhan P.-Y. *Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of roselle (Hibiscus sabdariffa L.)*. J. Agric. Food Chem., 2012, vol.60, pp. 2368–2376. <https://dx.doi.org/10.1021/jf205311v>
13. Soldatkina L.M., Novotna V.O., Polikarpau A.P. *Sposib otrymannja antocianovogo barvnyka* [Method for production of the anthocyan dye] Patent UA, no. 129709, publ. 12.11.2018. (in Ukrainian)
14. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. *Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study* J. AOAC Int., 2005, vol. 88, no 5, pp.1269-1278.
15. Soldatov V.S., Sergeev G.I. *Voloknistye ionity – perspektivnye sorbenty dlja vydeleniya ionov tjazhelyh metallov iz vodnyh rastvorov*. Zh. Vseros. him. Obshestva, 1990, no 1, pp. 101-106. (in Belarus)
16. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review*. Separ. Purif. Methods, 2000, vol.29, no 2, pp. 189–232.
17. Jacobek L., Seruga M., Medvidovic-Kosanovic M., Novak I. *Anthocyanin contain and antioxidant activity of various red fruit juices*. Deutsch Lebensmittel-Rundschau, 2007, vol. 103, no 3, pp. 58-64.
18. Chiou M.-Sh., Li Hs.-Y. *Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads* J. Hazard. Materials, 2002, vol. B93, pp. 233–248.
19. Khambhaty Y., Mody K., Basha Sh., Jha B. *Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine Aspergillus niger*. Chem. Eng. J., 2009, vol. 145, pp. 489–495 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.002>
20. Gholizadeh A., Kermani M., Gholami M., Farzadkia M. *Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: Comparative study*. J. Environ. Health Sci. Eng., 2013, vol. 11, pp. 1–10. doi: 10.1186/2052-336X-11-29
21. Wua F.-Ch., Tsengb R.-L., Juangc R.-Sh. *Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems*. Chem. Eng. J., 2009, vol. 150, pp. 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
22. Shehata F.A., Attallah M.F., Borai E.H., Hilal M.A., Abo-Aly M.M. *Sorption reaction mechanism of some hazardous radionuclides from mixed waste by impregnated crown ether onto polymeric resin*. Appl. Radiation and Isotopes, 2010, vol. 68, pp. 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.040>
23. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. *Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char*. Sep. Purific. Technol., 2000, vol. 19, pp. 55–64. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00073-8)

УДК 547-32+661.744.14

І. І. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко

Одеський національний політехнічний університет, кафедра органічних і фармацевтичних технологій, пр. Шевченка, 1, м. Одеса, 65044, Україна, email: i.i.gaidarzhy@onu.ua

СИНТЕЗ ПЕНТАФТОРЕТОКСИБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ

Досліджено реакції фторування метилових естерів трифторацетоксибензойних кислот чотирифтористою сіркою в середовищі безводного фтористого водню. Синтезовано бензойні кислоти, що містять пентафторетоксигрупу в різних положеннях ароматичного ядра. Одержані кислоти можуть бути використані для синтезу фторовмісних місцевих анестетиків.

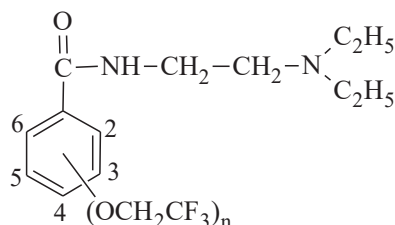
Ключові слова: пентафторетоксигрупа, чотирифториста сірка, фтористий водень, місцеві анестетики.

Одним з представників місцевих анестетиків класу бензамідів є новокаїнамід – препарат, що має місцевоанестезуючу та антиаритмічну активність, проте виявляє токсичність при тривалому застосуванні. В середині 50-х – початку 60-х років ХХ століття американськими вченими активно досліджувалися бензаміди і нафтаміди, що містять трифторетоксигрупу в різних положеннях ароматичного кільця [1].

У роботі [2] описаний синтез ряду аналогів новокаїнаміду, що містять від однієї до трьох трифторетоксигруп в різних положеннях бензольного кільця. Автори відзначають високу антиаритмічну активність одержаних сполук, особливо тих, що містять трифторетоксигрупу в положеннях 2 і 3 ароматичного ядра (таблиця 1) [2]. В роботі досліджується антиаритмічна активність одержаних сполук, однак дані про місцевоанестезуючу активність не наводяться.

Таблиця 1

Антиаритмічна активність N-2-(диетиламіно)етилбензамідів, що містять трифторетоксигрупи в різних положеннях бензенного кільця [1]



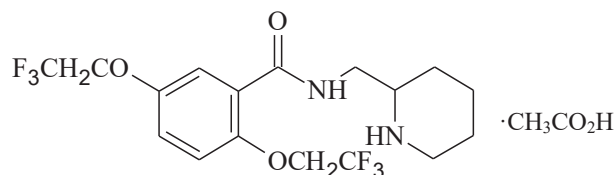
n	Позиція	ED ₅₀ , μ моль/кг
0	4-NH ₂ (новокаїнамід)	1030
1	2	186
1	3	137
1	4	>540
2	2, 3	>540
2	2, 4	>540
2	2, 5	62
2	2, 6	86
2	3, 4	>440
2	3, 5	>440
3	2, 4, 6	117
3	3, 4, 5	>400

З наведених у таблиці даних видно, що заміна аміногрупи на трифторетоксигрупу в молекулі новокаїнаміду приводить до значного збільшення антиаритмічної активності одержаних сполук.

Очевидно, фторовмісні сполуки мають кращу розчинність в ліпідах у порівнянні з їх нефторованими аналогами. Крім того, хімічний зв'язок С- F має значно більшу енергію, ніж зв'язок С- H , що підвищує стійкість препарату. Також введення атома фтору в молекулу органічної речовини викликає лише незначні зміни в розмірах і формі молекули одержаної сполуки. Вищевикладені факти є причиною того, що людський організм засвоює фторовмісні сполуки, не відрізняючи їх від нефторованих аналогів.

Найбільшою активністю володіють аналоги новокаїнаміда, що містять трифторетоксигрупу в орто- та мета-положеннях бензольного кільця.

Результатом проведених досліджень стало впровадження в клінічну практику ацетату флекаїніда, нового препарату, одного з найбільш ефективних місцевоанестезуючих і антиаритмічних засобів, що існують на сьогоднішній день.



Однак в літературі не описані аналоги новокаїнаміда, які містять в ароматичному кільці групу $-OCF_2CF_3$, яка має більшу ліпофільність у порівнянні з групою $-OCH_2CF_3$. Введення пентафторетоксигрупи в бензольне кільце новокаїнаміда може сприятливо позначитися на анестезуючих властивостях останнього.

Тому цікаво було розробити методи одержання бензойних кислот, що містять групу $-OCF_2CF_3$ в ароматичному кільці. Такі кислоти можуть бути використані для синтезу фторовмісних аналогів новокаїнаміда.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мас-спектри реєструвалися на пристрої МХ-1321. Метод іонізації – електронний удар. Температура джерела іонів $220^{\circ}C$. Енергія іонізації електронів 70 еВ. Для аналізу методом ГРХ використаний хроматограф ЛХМ-60. Сталева колонка (1000x3мм) з 5% фазою SE-30 і (3000x3мм) з 15% фазою ПЕГ-20000. Твердий носій Chromosorb WC AW-DMCS). Детектор – катарометр. Газ носій – гелій.

Метилловий естер *пара*-гідроксибензойної кислоти (1а).

В колбу, обладнану магнітною мішалкою і зворотним холодильником, завантажують 34,5 г (0,17 моль) *пара*-гідроксибензойної кислоти, 100 мл метилового спирту та 10 мл концентрованої сірчаної кислоти. Кип'ятять 4 години при температурі $90^{\circ}C$. Реакційну суміш упарюють насухо та охолоджують. Отриманий твердий продукт промивають водою від сірчаної кислоти, відфільтровують на лінійці Бюхнера і сушать в сушильній шафі при $50^{\circ}C$. Одержують 34,6 г (91 %) продукту (1а) Т.пл.= $122-125^{\circ}C$ (літ. $125-127^{\circ}C$ [3]).

Метилові естери мета- та орто-гідроксибензойних кислот (1b, 1c).

Синтез здійснюють аналогічно (1a), однак після упарювання суміш розчиняють у метилтретбутиловому етері (МТБЕ), промивають водою, розчином соди (5%) і знову водою, етерний шар сушать Na_2SO_4 , етер відганяють. Метилові естери (1b, 1c) переганяють у вакуумі.

Метиловий естер м-гідроксибензойної кислоти (1b). Вихід 26,56 г (70%). Т.кип.=145–156 °С (6 мм рт.ст.), Т.пл.= 63–66 °С. Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 152 (27); 121 (100).

Метиловий естер о-гідроксибензойної кислоти (1c). Вихід 25,42 г (67%), Т.кип.=85–90 °С (11 мм рт.ст.). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 152 (27); 121 (100).

Метилові естери трифторацетоксибензойних кислот (2a – 2c).

В автоклав з нержавіючої сталі місткістю 80 мл, обладнаний магнітною мішалкою, завантажують 10 г (0,06 моль) метилового естеру гідроксибензойної кислоти і 31,5 г (21 мл, 0,15 моль) трифтороцтового ангідриду. Автоклав нагрівають при перемішуванні протягом 5 годин при температурі 150 °С. Автоклав охолоджують, надлишок трифтороцтового ангідриду і трифтороцтову кислоту відганяють, кубовий залишок переганяють у вакуумі.

Метиловий естер пара-трифторацетоксибензойної кислоти (2a). Вихід 12,1 г (74%), Т.кип.=85–90 °С (2 мм рт.ст.), Т.пл.=54–56 °С. Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 248 (28); 217 (100); 189 (12); 120 (18).

Метиловий естер мета-трифторацетоксибензойної кислоти (2b). Вихід 15,01 г (92 %), Т.кип.=85–86 °С (5 мм рт.ст.). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 248 (28); 217 (100); 189 (9); 95 (13).

Метиловий естер орто-трифторацетоксибензойної кислоти (2c). Вихід 14,33 г (88%), Т.кип.=83–85 °С (3 мм рт.ст.). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 248 (28); 217 (100); 189 (9); 95 (13).

Пентафторетоксибензойні кислоти (6a, 6b).

В автоклав з нержавіючої сталі місткістю 70 мл завантажують 16 г (0,06 моль) метилового естеру трифторацетоксибензойної кислоти та 15 мл (0,75 моль) безводного HF. Автоклав закривають, охолоджують рідким азотом, вакуумують і завантажують 18 г (0,16 моль) SF_4 . Автоклав витримують при кімнатній температурі протягом 94 годин.

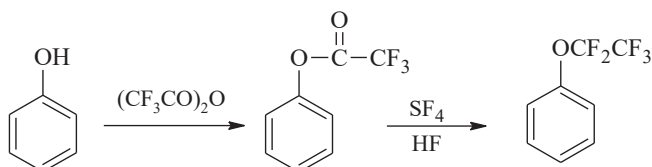
Газоподібні продукти реакції випускають через водний розчин NaOH (30%), вміст автоклава виливають на лід. Реакційну суміш екстрагують МТБЕ, етерний шар тричі промивають водою, сушать Na_2SO_4 , етер відганяють. Реакційну масу переганяють в вакуумі. Після перегонки продукт кип'ятять з 20% розчином гідроксиду натрію, пентафторетоксибензотрифториди (3a, 3b) відганяють з водяною парою, лужний розчин, що залишився, підкислюють соляною кислотою до сильнокислої реакції, кристали пентафторетоксибензойних кислот (6a, 6b), що випали, відфільтровують та перекристалізують з гексану.

Пара-пентафторетоксибензойна кислота (6a). Вихід 11,52 г (75%), Т.пл.= 173–176 °С (розкл.). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 256 (78); 239 (100); 121 (9); 95 (38).

Мета-пентафторетоксибензойна кислота (6b). Вихід 8 г (52%), Т.пл.= 120 °С (розкл.). Мас-спектр (ЕУ) – m/z (I, %): 256 (100); 239 (84); 121 (9); 95 (38).

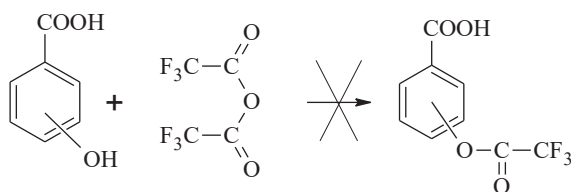
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В літературі [4] описані способи одержання арилперфторетилових естерів шляхом трифторацетилювання фенолів трифтороцтовим ангідридом з подальшим фторуванням арилтрифторацетатів чотирифтористою сіркою в середовищі безводного фтористого водню:

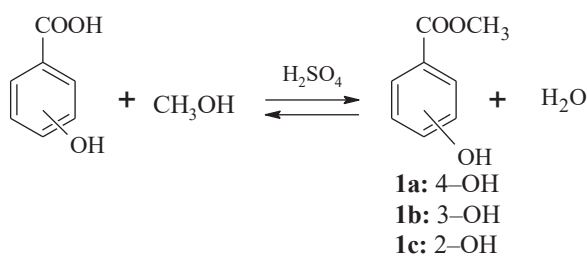


Нами розроблено метод синтезу бензойних кислот, що містять групу $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ в різних положеннях бензольного кільця, з відповідних гідроксибензойних кислот.

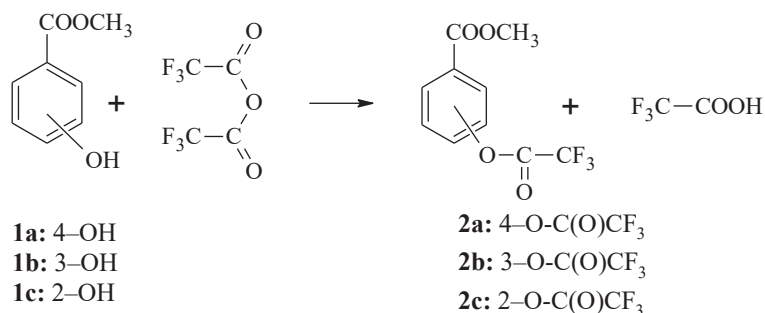
Спроба прямого трифторацетилювання гідроксибензойних кислот призвела до осмолення реакційної суміші.



Тому для захисту карбоксильної групи ми проводили естерифікацію гідроксибензойних кислот метиловим спиртом з утворенням відповідних метилових естерів.

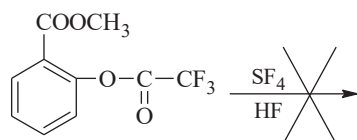


Одержані метилові естери *орто*-, *мета*- та *пара*-гідроксибензойних кислот піддавалися трифторацетилюванню в автоклаві при температурі 150 °С протягом 5 годин з утворенням відповідних метилових естерів трифторацетоксибензойних кислот з кількісними виходами:

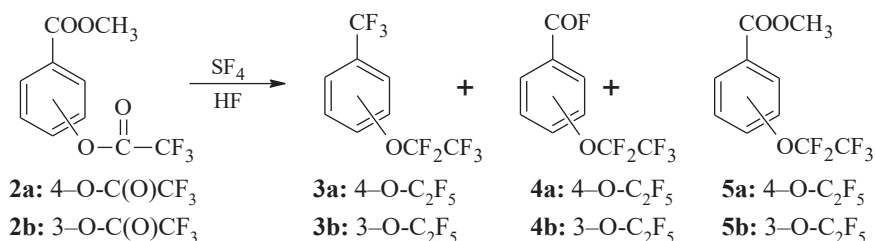


Далі метилові естери трифторацетоксибензойних кислот піддавали фторуванню чотирифтористою сіркою в середовищі безводного фтористого водню.

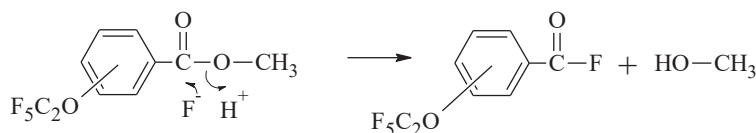
Фторування метилового естеру о-трифторацетоксибензойної кислоти не привело до позитивного результату: реакційна суміш осмолялася, навіть якщо реакція проводилася за кімнатної температури:



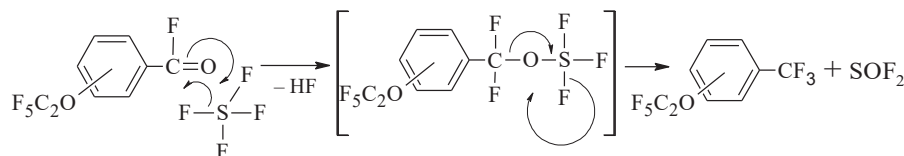
У той же час, у випадку фторування чотирифтористою сіркою в середовищі фтористого водню відповідних *мета*- і *пара*-ізомерів осмолення не відбувалося, а утворювалася суміш пентафторетоксибензотрифторидів, а також фторангідридів та естерів пентафторетоксибензойних кислот:



Очевидно, навіть за кімнатної температури протікає не тільки фторування трифторацетоксигрупи до групи -OC₂F₅, але і розщеплення естерної групи -COOCH₃ під дією фтористого водню до відповідного фторангідриду і метилового спирту:



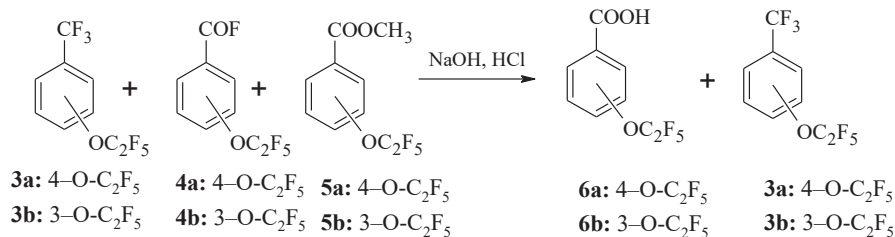
Утворений фторангідрид далі фторується чотирифтористою сіркою до пентафторетоксибензотрифториду:



Склад одержаної суміші пентафторетоксibenзотрифторидів, а також фторангідридів та естерів пентафторетоксibenзойних кислот підтверджено даними мас-спектрометрії.

Змінюючи температуру і час протікання реакції, можна домогтися зменшення виходу бензотрифторидів, що дозволяє одержувати в основному суміш фторангідридів і естерів відповідних кислот.

Одержану суміш обробляли розчином гідроксиду натрію при кімнатній температурі, після чого пентафторетоксibenзотрифториди (3а, 3б) відганяли з парою, реакційну суміш підкислювали, фільтрували і отримували відповідні *мета*- або *пара*-пентафторетоксibenзойні кислоти (6а, 6б) з хорошими виходами:



Одержання пентафторетоксibenзойних кислот підтверджено методом мас-спектрометрії.

ВИСНОВКИ

Вперше розроблено методи синтезу бензойних кислот, що містять групу –OC₂F₅, з метилових естерів трифторацетоксibenзойних кислот. Одержані перфторетоксibenзойні кислоти плануються використовувати для синтезу фторовмісних аналогів новокаїнаміду.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Banitt E.H., Coyne W.E., Schmid J.R., Mendel A. Antiarrhythmics. N-(Aminoalkylene)trifluoroethoxybenzamides and N-(aminoalkylene) trifluoroethoxynaphthamides // J. Med. Chem. – 1975. – Vol. 18, N 11. – P. 1130-1134. <http://dx.doi.org/10.1021/jm00245a017>
2. Banitt E.H., Bronn W.R., Coyne W.E., Schmid J.R. Antiarrhythmics. 2. Synthesis and antiarrhythmic activity of N-(piperidylalkyl)trifluoroethoxybenzamides // J. Med. Chem. – 1977. – Vol. 20, N 6. – P. 821-828. <http://dx.doi.org/10.1021/jm00216a016>
3. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/47889?lang=en®ion=UA>
4. Белоус В.М., Алексеева Л.А., Ягупольский Л.М. Фторирование ариловых эфиров трифторуксусной кислоты четырехфтористой серой в растворе фтористого водорода // ЖОрХ. – 1975. – Т. 11, № 8. – С. 1672-1676.

Стаття надійшла до редакції 24.01.2019

И. И. Гайдаржи, Л. А. Мотняк, Б. В. Куншенко

Одесский национальный политехнический университет, кафедра органических и фармацевтических технологий, пр. Шевченко, 1, г. Одесса, 65044, Украина, email: i.i.gaidarzhy@opu.ua

СИНТЕЗ ПЕНТАФТОРЭТОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Исследованы реакции фторирования метиловых эфиров трифторацетоксибензойных кислот четырехфтористой серой в среде безводного фтористого водорода. Синтезированы бензойные кислоты, содержащие пентафторэтоксигруппу в различных положениях ароматического кольца. Полученные кислоты могут быть использованы для синтеза фторсодержащих местных анестетиков.

Ключевые слова: пентафторэтоксигруппа, четырехфтористая сера, фтористый водород, местные анестетики.

I. I. Gaidarzhy, L. A. Motnyak, B. V. Kunshenko

Odessa National Polytechnic University, Department of Organic and Pharmaceutical Technologies, Shevchenko av., 1, Odessa, 65044, Ukraine, email: i.i.gaidarzhy@opu.ua

SYNTHESIS OF PENTAFLUOROETHOXYBENZOIC ACIDS

One of the benzamide derivatives is procainamide, a drug with local anesthetic and antiarrhythmic activity. At the same time, procainamide analogues bearing trifluoroethoxy group in positions 2 and 3 of the aromatic nucleus possess a higher antiarrhythmic activity compared to procainamide.

However, no procainamide analogues bearing the $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ group at the aromatic ring have been reported. The introduction of pentafluoroethoxy group into the aromatic ring of procainamide may have a favorable effect on the anesthetic properties of the compounds obtained. Therefore, it was interesting to develop methods for the preparation of benzoic acids containing the $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ group in the aromatic ring, that could be used to synthesize the fluorine-containing analogues of procainamide.

We have developed a method for the synthesis of benzoic acids containing the group $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ in different positions of the benzene ring, from the corresponding methyl hydroxybenzoates. Methyl *ortho*-, *meta*-, and *para*-hydroxybenzoates were heated with trifluoroacetic anhydride in an autoclave at 150 °C for 5 hours giving the corresponding methyl trifluoroacetoxibenzoates. Treatment of methyl *ortho*-trifluoroacetoxibenzoates with sulfur tetrafluoride in the hydrogen fluoride medium led to complete tarring of reaction mixture even at room temperature. At the same time, after fluorination of methyl *meta*- and *para*-trifluoroacetoxibenzoates with sulfur tetrafluoride in the hydrogen fluoride medium, a mixture of pentafluoroethoxybenzotrifluorides, pentafluoroethoxybenzoyl fluorides and methyl pentafluoroethoxybenzoates was formed. The resulting mixture was treated with sodium hydroxide solution at room temperature, then the pentafluoroethoxybenzotrifluorides were steam distilled off. The remaining reaction mixture was acidified, filtered, and corresponding *meta*- or *para*-pentafluoroethoxybenzoic acids were obtained with good yields.

Keywords: pentafluoroethoxy group, sulfur tetrafluoride, hydrogen fluoride, local anesthetics.

REFERENCES

1. Banitt E.H., Coyne W.E., Schmid J.R., Mendel A. *Antiarrhythmics. N-(Aminoalkylene) trifluoroethoxybenzamides and N-(aminoalkylene) trifluoroethoxynaphthamides*. J. Med. Chem., 1975, vol. 18, no 11, pp. 1130-1134. <http://dx.doi.org/10.1021/jm00245a017>
2. Banitt E.H., Bronn W.R. Coyne W.E., Schmid J.R. *Antiarrhythmics. 2. Synthesis and antiarrhythmic activity of N-(piperidylalkyl) trifluoroethoxybenzamides*. J. Med. Chem., 1977, vol. 20, no 6, pp. 821-828. <http://dx.doi.org/10.1021/jm00216a016>
3. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/47889?lang=en®ion=UA>
4. Belous V.M., Alekseeva L.A., Yagupol'skij L.M. *Ftorirovanie arilovyh efirov trifloruksusnoj kisloty chetyrehftoristoj seroj v rastvore ftoristogo vodoroda*. Zh. Org. Him., 1975, vol. 11, no 8, pp. 1672-1676. (in Russian)

УДК 544.77.051.62

О. О. Стрельцова, А. О. Мазурик

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, e-mail:
mazuryk_alina@ukr.net

АДСОРБЦІЯ СУМІШЕЙ ТВІНІВ З ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРІЮ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ РОЗЧИН – ПОВІТРЯ

Досліджено адсорбцію сумішей неіоногенних (Твін-40, Твін-60) та аніонної (додецилсульфат натрію) поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз водний розчин – повітря. Встановлено синергетичний ефект зниження поверхневого натягу в області достатньо розбавлених бінарних розчинів Твінів з додецилсульфатом натрію в діапазоні мольних співвідношень компонентів суміші – n (Твін-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 і n (Твін-60) – n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7. Розраховано величини граничної адсорбції, значення площі, яка припадає на молекулу або агрегат поверхнево-активних речовин в адсорбційному шарі, а також величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції сумішей Твінів з додецилсульфатом натрію. Відповідно до моделі Розена розраховано склад змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря, а також параметри міжмолекулярної взаємодії в адсорбційних шарах.

Ключові слова: адсорбція, суміші поверхнево-активних речовин, Твіни, додецилсульфат натрію

Важливою особливістю змішаних систем поверхнево-активних речовин (ПАР) є посилення або послаблення їх колоїдно-хімічних властивостей порівняно із властивостями індивідуальних компонентів, власне синергізм або антагонізм спільної дії [1]. Аналіз даних, представлених в літературі [2 – 4] свідчить, що при адсорбції різних типів ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря спостерігаються обидва ефекти. Відхилення від ідеальної поведінки в сумішах ПАР пов'язане з наявністю специфічних взаємодій між молекулами ПАР, в залежності від їх складу та будови молекул. Дослідження адсорбції сумішей ПАР, з'ясування механізму процесу та природи взаємодії між її компонентами досить актуальне, так як дозволяє спрямовано керувати численними процесами, в яких необхідне зниження вільної поверхневої енергії [5, 6]. Зокрема, прогнозування і ефективність флотаційного вилучення ПАР та їх поверхневе розділення визначається складом суміші і здатністю її компонентів адсорбуватися на межі поділу фаз розчин – повітря.

Метою роботи є проведення кількісного аналізу міжчастинкової взаємодії додецилсульфату натрію з Твіном-40 і Твіном-60 на межі поділу фаз розчин – повітря та визначення адсорбційних параметрів (поверхнева активність, гранична адсорбція, площа, що припадає на ПАР в поверхневому шарі, вільна енергія Гіббса адсорбції) бінарних сумішей ПАР в залежності від їх мольного співвідношення у змішаному розчині та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твіну.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості об'єктів дослідження використовували неіоногенні ПАР (НПАР) – Твіни: Твін-40 (оксиетильований монопальмітат сорбітану) і Твін-60 (оксиетильо-

ваний моностеарат сорбітану) та аніонну ПАР (АПАР) – додецилсульфат натрію (ДДСН) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.

Розчини бінарних сумішей Твінів з ДДСН отримували змішуванням індивідуальних розчинів ПАР, які готували з препаратів фірми «Acros Organic» марки «ч.д.а.» без додаткової очистки на дистильованій воді, та їх подальшим розведенням. Загальну концентрацію розчинів сумішей ПАР змінювали від $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Для кожного вимірювання поверхневого натягу бінарні розчини ПАР готували таким чином, щоб загальне мольне співвідношення компонентів (мольну частку (n) Твінів в розчині варіювали від 0,3 до 1,0) залишалось постійним. Адсорбційна рівновага в досліджуваних системах встановлювалась протягом 2 годин. Поверхневий натяг бінарних водних розчинів ПАР визначали по методу Вільгельмі [7] з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² в присутності фонового електроліту NaCl ($C = 10^{-3}$ моль/дм³) при $T = 293 \pm 1$ К.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Експериментально отримані ізотерми поверхневого натягу індивідуальних Твінів, ДДСН та їх сумішей, які мають вигляд, характерний для міцелоутворюючих ПАР, представлені на рис. 1, 2. При адсорбції бінарних сумішей Твін – ДДСН в діапазоні мольних співвідношень компонентів – n (Твін-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 і Твін-60 – ДДСН – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7, спостерігається синергетичне зниження поверхневого натягу в області достатньо розбавлених розчинів, що свідчить як про утворення агрегатів ПАР різної природи в об'ємі розчину [8], так і про формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин – повітря, завдяки надлишковому притягання (іонів) ДДСН і молекул Твінів. У випадку суміші Твін-40 – ДДСН з більшим вмістом АПАР (n = 0,7), кількості НПАР, очевидно, недостатньо для утворення поверхнево-активних агрегатів, здатних до адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря порівняно з адсорбцією Твіну-40 із індивідуального розчину. Тому тут синергетичний ефект суміші по відношенню до зниження поверхневого натягу відсутній (рис. 1).

Механізм взаємодії між компонентами бінарної суміші ПАР складний, і, найбільш вірогідно, по-перше, полягає в асоціації Твінами протиіонів ДДСН. В літературі [9, 10] існують міркування щодо зв'язування різних катіонів оксиетильними ланцюгами деяких НПАР, завдяки їх значній довжині, незамкненій лінійній структурі та великій гнучкості. Припускаючи таку можливість, в даному випадку взаємодія між компонентами суміші, на наш погляд, представляється наступним чином: молекули Твінів за допомогою оксиетильних ланцюгів, огортають катіони натрію, які утворюються при дисоціації ДДСН у водному розчині, та перетворюються в «асоційовані катіонні ПАР», здатні до електростатичної взаємодії з АПАР. Отже, утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря відбувається за рахунок електростатичної взаємодії, утворення водневих зв'язків, гідрофобної взаємодії між неполярними фрагментами молекул ПАР, і не виключена можливість утворення «комплексоподібних сполук» – іони ДДСН та оксиетильні ланцюги Твінів [10 – 12].

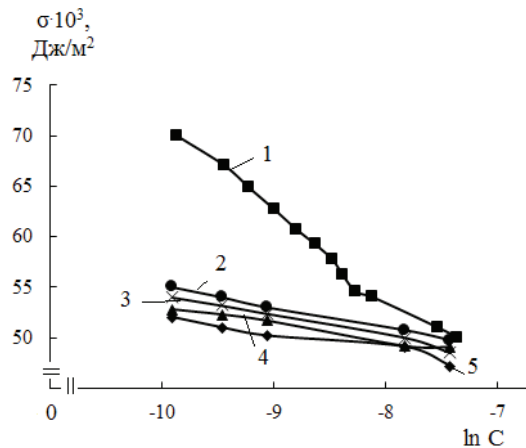


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ДДСН (1), Твіну-40 (3) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (2); 0,5 (4); 0,7 (5)

З метою проведення кількісного аналізу взаємодії Твінів з ДДСН та з'ясування суті змін, що відбуваються в адсорбційних шарах на межі поділу фаз бінарний водний розчин ПАР – повітря при різному мольному співвідношенні компонентів суміші на ізотермах поверхневого натягу розширили найбільш інформативну область концентрації розчинів ПАР (рис. 1, 2). Це дозволило розрахувати поверхневу активність індивідуальних ПАР та їх бінарних сумішей, а, також побудувати ізотерми адсорбції (рис. 3). Як видно із даних, представлених в табл. 1, значення адсорбційних параметрів немонотонним чином залежать від співвідношення (n) компонентів у системі Твін – ДДСН.

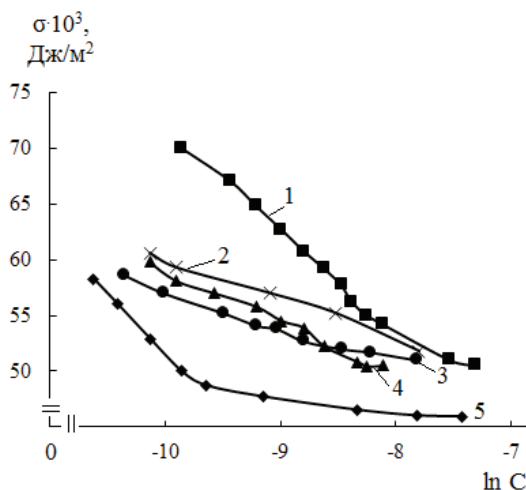


Рис. 2. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ДДСН (1), Твіну-60 (2) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (4); 0,7 (5)

Розрахована по методу Ребиндера [13] поверхнева активність індивідуальних ДДСН; Твіну-40 і Твіну-60 складає: 0,095; 2,93 і 0,8 Дж·м/моль відповідно, з чого виходить, що із всіх досліджуваних ПАР найбільш поверхнево-активним є Твін-40. Це може бути пов'язано з більшою адсорбцією Твіну-40, порівняно із Твіном-60: при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу зростає роль агрегації молекул в об'ємі розчину, і, як наслідок, поверхнева активність зменшується, а поверхневий натяг, відповідно, збільшується. Найвище значення поверхневої активності припадає на бінарні суміші ПАР з великим вмістом НПАР ($n(\text{Твіну})=0,7$), зі зменшенням мольної долі Твінів від 0,7 до 0,3 поверхнева активність утворених змішаних асоціатів ПАР поступово зменшується (табл. 1).

Адсорбцію Твінів із індивідуальних та бінарних водних розчинів з ДДСН різного складу розраховували за рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1)$$

де Γ – рівноважна адсорбція ПАР; C_p – рівноважна концентрація ПАР в об'ємі розчину.

Введення великої кількості НПАР ($n(\text{Твіну}) = 0,7$) в розчини ДДСН (область концентрації розчинів – $(0,2-1,0) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) призводить до збільшення адсорбції останнього приблизно в 1,8 разів, а присутність АПАР в розчинах НПАР при співвідношенні компонентів АПАР : НПАР – 0,3 : 0,7, в свою чергу, також позитивно впливає на адсорбцію НПАР – величина їх адсорбції зростає в 1,3 рази. Спостережуване явище пояснюється утворенням гідрофобних асоціатів в значному інтервалі співвідношень компонентів, здатних до більшої адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря, ніж індивідуальні компоненти сумішей ПАР.

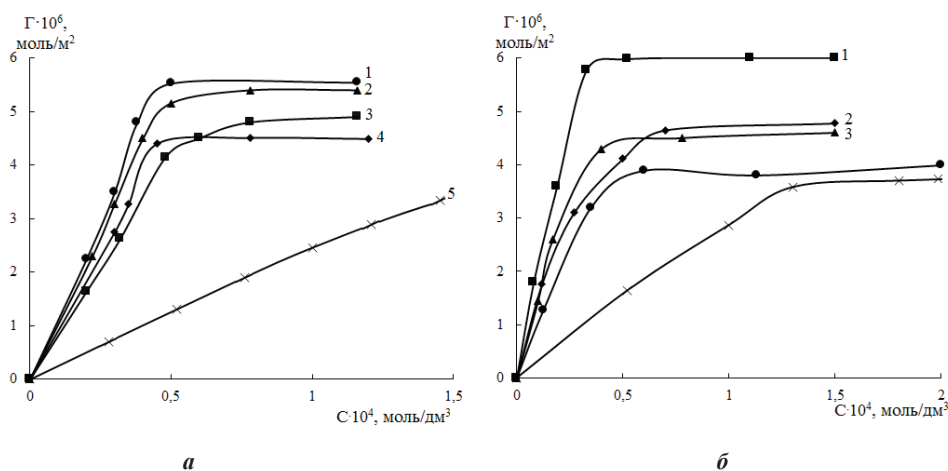


Рис. 3. Ізотерми адсорбції: *а*) Твіну-40 (4) і ДДСН (5) із індивідуальних водних розчинів та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (2); 0,7 (1); *б*) Твіну-60 (4) і ДДСН (5) із індивідуальних водних розчинів та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (2); 0,7 (1)

Величини граничної адсорбції (Γ_{∞}) сумішей Твіні – ДДСН при концентрації розчинів $(0-0,5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, для розрахунку яких було використано рівняння Ленгмюра в лінійному вигляді:

$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_L} + \frac{C_p}{\Gamma_{\infty}}, \quad (2)$$

де K_L – константа адсорбційної рівноваги Ленгмюра, зростають у 1,2-1,9 разів порівняно з відповідними величинами для індивідуальних ПАР (табл. 1). Виключення становить суміш Твін-60 – ДДСН, де збільшення значення граничної адсорбції суміші порівняно із відповідним значенням для адсорбції АПАР із індивідуального розчину, спостерігається лише при мольній частці Твіну-60 у бінарному розчині, рівній 0,7.

За отриманими значеннями граничної адсорбції досліджуваних ПАР розраховали площу, яка припадає на молекулу або змішаний агрегат ПАР ($S_{\min}$) в насиченому адсорбційному шарі на межі поділу фаз розчин – повітря за формулою:

$$S_{\min} = \frac{1}{(\Gamma_{\infty} N_A)}, \quad (3)$$

де N_A – число Авогадро.

Таблиця 1

Основні параметри адсорбції сумішей Твінів з ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря

п (Твіну)	g, Дж·м/моль	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	$S_{\min}^0$, А ²	$\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль
Твін-40 – ДДСН				
0	0,095	5,8	28,4	28,1
0,3	2,89	8,2	20,3	30,9
0,5	3,65	10,9	15,3	31,2
0,7	3,84	7,2	22,9	31,4
1,0	2,93	6,2	26,8	30,3
Твін-60 – ДДСН				
0	0,095	5,8	28,4	28,1
0,3	0,87	5,3	31,6	30,9
0,5	0,93	5,5	29,9	31,4
0,7	1,25	7,3	22,8	32,1
1,0	0,81	4,4	37,5	30,1

На підставі отриманих значень $S_{\min}$ припущено схематичну будову адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твіні – ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря (рис. 4). Найменше значення $S_{\min}$ у випадку суміші Твін-40 – ДДСН відповідає еквімолярному співвідношенню компонентів, а для суміші Твін-60 – ДДСН при співвідношенні n (НПАР) : n (АПАР) – 0,7 : 0,3. При адсорбції суміші Твіну-60 з ДДСН зі збільшенням концентрації НПАР величина $S_{\min}$ зменшується, а при адсорбції суміші Твін-40 – ДДСН прямої залежності величини $S_{\min}$ від мольного співвідношення ПАР у розчині не спостерігається. Даний факт можна пояснити немонотонним співвідношенням величин граничної адсорбції (Γ_{∞}) досліджуваних сумішей ПАР з їх мольним вмістом у розчині (табл. 1). В разі адсорбції суміші Твін-40 – ДДСН значення $S_{\min}$ менші порівняно із відповідними значеннями для сумішей Твін-60 – ДДСН при мольній частці Твіну в розчині – $n \geq 0,5$, тобто тут відбувається ущільнення адсорбційного шару. Можна припустити, що змішані асоціати ПАР орієнтуються в поверхневому шарі з різним кутом нахилу вуглеводневих радикалів до поверхні поділу фаз розчин – повітря, що й обумовлює різницю в значеннях площі, яка припадає на асоціат ПАР в насиченому адсорбційному шарі (рис. 4).

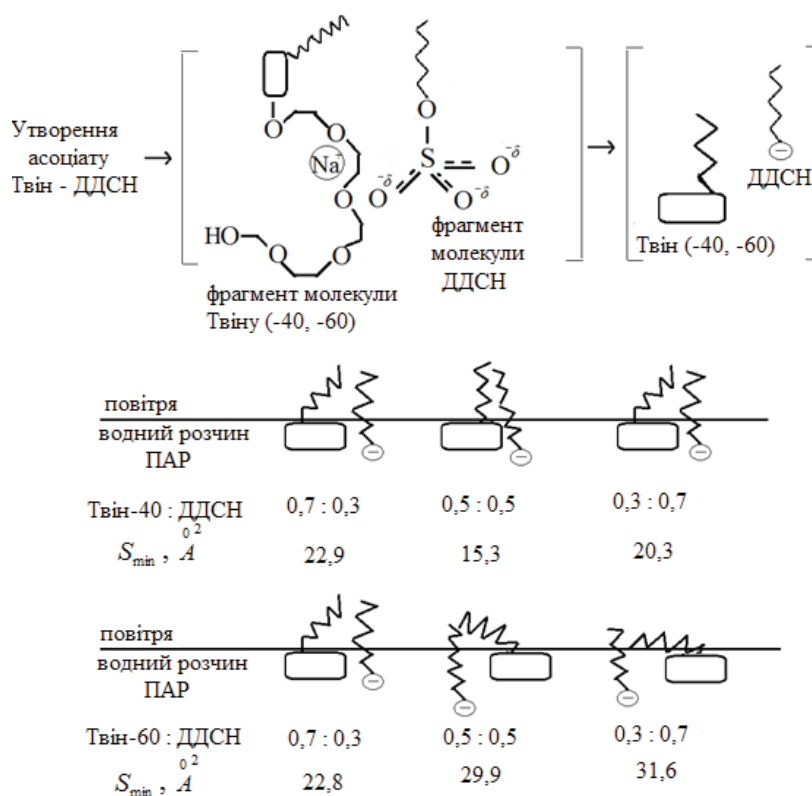


Рис. 4. Схема будови змішаних адсорбційних шарів в системах Твіні – ДДСН на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря

За ізотермами поверхневого натягу розраховували вільну енергію адсорбції Гіббса ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) згідно з рівнянням, запропонованим Розеном [14]:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln a - RT \ln P, \quad (4)$$

де $P = \Delta \sigma$ – поверхневий тиск адсорбційного шару ПАР; a – активність молекул ПАР при фіксованому значенні P .

При низькій концентрації ПАР в розчині, коли $a = C$ рівняння (4) набуває вигляду:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln \left(\frac{C}{P} \right). \quad (5)$$

Стандартними умовами в даному випадку в системі розчин ПАР – повітря являються наступні: $C = 1$ моль/дм³, $P = 1$ мДж/м².

Зіставлення розрахованих значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) бінарних сумішей ПАР з індивідуальними ПАР при адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря показало, що адсорбція сумішей є термодинамічно більш вигідним процесом у порівнянні з процесом їх адсорбції з індивідуальних водних розчинів. Величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції бінарних сумішей ПАР мало залежать від складу розчину і близькі до значень стандартної вільної енергії Гіббса індивідуальних Твінів. Причинами можуть бути геометричні утруднення, пов'язані зі стеричним відштовхуванням утворених асоціатів. Це погоджується з відомим уявленням, що рухомою силою адсорбції Твінів здебільшого є руйнування структури молекул води в контакті з гідрофобними радикалами при перенесенні останніх на міжфазну поверхню. Максимальне значення величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ спостерігається для сумішей ПАР з n (Твіну) = 0,7.

При досягненні вибраного значення поверхневого натягу (54 мДж/м²) в широкому діапазоні мольних співвідношень Твінів з ДДСН, експериментальні значення загальної концентрації бінарних розчинів нижче відповідних значень, розрахованих для ідеальної системи за ізотермами індивідуальних ПАР, за рівнянням Ланге [15]:

$$\frac{1}{C_{\text{сум}}^{\sigma}} = \frac{n}{C_1^{\sigma}} + \frac{(1-n)}{C_2^{\sigma}}, \quad (6)$$

де C_1^{σ} , C_2^{σ} , $C_{\text{сум}}^{\sigma}$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН та їх бінарних сумішей відповідно при вибраному значенні поверхневого натягу.

Це однозначно підтверджує утворення змішаних адсорбційних шарів на досліджуваній межі поділу фаз. Найбільше відхилення від ідеальної поведінки для системи Твін-40 – ДДСН спостерігається при мольній частці Твіну в розчині, рівній 0,5, а для системи Твін-60 – ДДСН при n (Твіну) = 0,7 (рис. 5). Помітні відмінності між розрахунковими та експериментальними значеннями $C_{\text{сум}}^{\sigma}$ для системи Твін-60 – ДДСН (рис. 5, б) порівняно із системою Твін-40 – ДДСН (рис. 5, а), на нашу думку, пов'язані з меншою поверхневою активністю Твіну-60 і, відповідно,

вищою концентрацією розчину, необхідною для досягнення вибраного значення поверхневого натягу, на основі якої визначали теоретичні значення величин $C_{\text{сум}}^{\sigma}$ для ідеальної системи, а також більш вираженою неадитивністю поведінки суміші Твіну-60 з ДДСН.

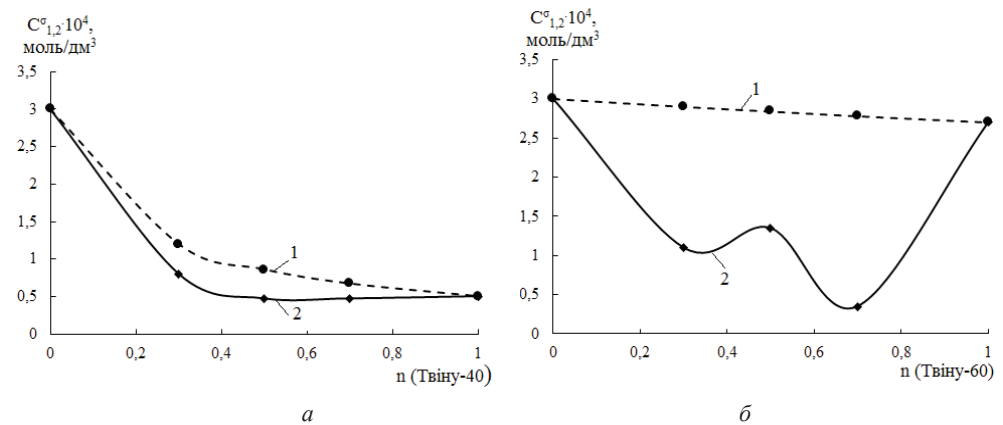


Рис. 5. Залежність загальної концентрації ($C_{\text{сум}}^{\sigma}$) бінарної суміші Твін – ДДСН, необхідної для досягнення поверхневого натягу 54 мДж/м², при різній мольній частці (n) Твіну в розчині: 1 – розраховані значення згідно з рівнянням Ланге; 2 – експериментальні значення (а – суміш Твін-40 – ДДСН; б – суміш Твін-60 – ДДСН)

Для підтвердження зроблених припущень в рамках теорії регулярних розчинів на основі псевдофазної моделі, було використано підхід Розена [14], який поширив уявлення Рубіна [16] про процес змішаного міцелоутворення на процес адсорбції сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, і проведено аналіз адсорбційних параметрів бінарних сумішей Твін-40 – ДДСН і Твін-60 – ДДСН.

Величиною, яка характеризує взаємодію Твінів і ДДСН в адсорбційному шарі, відповідно до уявлень Розена, служить параметр взаємодії (β^{σ}), який разом із складом (χ^{σ}) змішаного адсорбційного шару розраховували за наступними рівняннями [14]:

$$\frac{(\chi^{\sigma})^2 \ln(nC_{\text{сум}}^{\sigma} / \chi^{\sigma} C_1^{\sigma})}{(1 - \chi^{\sigma})^2 \ln[(1 - n)C_{\text{сум}}^{\sigma} / (1 - \chi^{\sigma}) C_2^{\sigma}]} = 1, \quad (7)$$

$$\beta^{\sigma} = \frac{\ln(nC_{\text{сум}}^{\sigma} / \chi^{\sigma} C_1^{\sigma})}{(1 - \chi^{\sigma})^2}, \quad (8)$$

де χ^{σ} – мольна частка Твіну в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря; C_1^{σ} , C_2^{σ} , $C_{\text{сум}}^{\sigma}$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН та їх бінарних сумішей відповідно, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу при фіксованій мольній частці (n) Твіну в розчині.

У вибраній вузькій області поверхневого натягу (50 – 55 мДж/м² для суміші Твін-40 – ДДСН; 51 – 58 мДж/м² для суміші Твін-60 – ДДСН) при всіх мольних співвідношеннях компонентів в бінарному розчині ПАР, крім суміші Твін-40 – ДДСН із n (НПАР) = 0,3, де виконуються додаткові умови синергізму:

- 1) $\beta^\sigma < 0$;
- 2) $|\ln C_1^0/C_2^0| < |\beta^\sigma|$;

можна оцінити вплив складу бінарної суміші ПАР та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі НПАР на склад змішаних адсорбційних шарів (табл. 2).

Розрахунки за рівнянням (7) підтвердили, що при будь-якому співвідношенні компонентів суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря утворюються змішані адсорбційні шари, які дещо збагачені більш поверхнево-активними Твінами (табл. 2). Виняток становить система Твін-60 – ДДСН при значеннях поверхневого натягу 55 і 56 мДж/м², де склад змішаних адсорбційних шарів близький до еквімолярного з незначною перевагою АПАР при невеликій мольній частці НПАР у розчині (n (Твіну) = 0,3). Ці розбіжності можуть бути пов'язані з дещо меншою поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів Твін-60 – ДДСН, порівняно з асоціатами Твін-40 – ДДСН (табл. 1) при мольній частці Твіну в розчині, рівній 0,3.

Таблиця 2

Значення мольної частки ПАР (χ^σ) і параметру міжмолекулярної взаємодії (β^σ) компонентів суміші в змішаних адсорбційних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря

Суміш Твін-40 – ДДСН				Суміш Твін-60 – ДДСН		
n (Твіну)	χ^σ (Твіну)	χ^σ (ДДСН)	$-\beta^\sigma$	χ^σ (Твіну)	χ^σ (ДДСН)	$-\beta^\sigma$
$\sigma = 50$ мДж/м ²				$\sigma = 55$ мДж/м ²		
0,3	–	–	–	0,45	0,55	4,53
0,5	0,59	0,41	1,70	0,53	0,47	3,09
0,7	0,58	0,42	7,34	0,54	0,46	9,27
$\sigma = 52$ мДж/м ²				$\sigma = 56$ мДж/м ²		
0,3	–	–	–	0,47	0,53	5,27
0,5	0,59	0,41	4,28	0,54	0,46	3,57
0,7	0,60	0,40	8,37	0,56	0,44	8,43
$\sigma = 54$ мДж/м ²				$\sigma = 58$ мДж/м ²		
0,3	–	–	–	0,54	0,46	5,48
0,5	0,65	0,35	4,52	0,64	0,36	3,44
0,7	0,60	0,40	11,99	0,65	0,35	5,88

Для всіх досліджуваних сумішей значення $\beta^\sigma < 0$, що вказує на існування надлишкового притягання між компонентами в змішаних адсорбційних шарах порівняно із притяганням частинок одного типу у випадку адсорбції індивідуальних ПАР (табл. 2). Найбільше цей ефект виражений при високому вмісті НПАР ($n(\text{Твіну}) = 0,7$) в розчині (тут спостерігаються максимальні значення (за абсолютною величиною) параметру міжмолекулярної взаємодії). У випадку фіксованої мольної частки НПАР (0,5 і 0,7) в розчині значення β^σ за абсолютною величиною зі збільшенням поверхневого натягу від 50 до 54 мДж/м² для системи Твін-40 – ДДСН збільшуються, для системи Твін-60 – ДДСН при $n(\text{Твіну}) = 0,3$ зі збільшенням поверхневого натягу з 55 до 58 мДж/м² і з 55 до 56 мДж/м² при $n(\text{Твіну}) = 0,5$ також збільшуються, а при $n(\text{Твіну}) = 0,7$ – зменшуються. Така різниця в поведінці сумішей НПАР – АПАР, незважаючи на подібну будову молекул Твінів, може бути обумовлена стеричними труднощами в процесі взаємодії ДДСН з Твіном-60 і внаслідок зміни щільності упакування змішаного адсорбційного шару ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря в разі накопичення НПАР в об'ємі розчину ($n(\text{Твіну}) = 0,7$).

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримані дані показали, що суміші НПАР – АПАР в доволі широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів ($n(\text{Твін-40}) : n(\text{ДДСН}) = 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5$ і $n(\text{Твін-60}) : n(\text{ДДСН}) = 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7$) виявляють негативні відхилення від відповідних гіпотетичних ідеальних систем, іншими словами, при утворенні змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря спостерігається синергетичний ефект. Даний ефект проявляється в зниженні поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР, зменшенні експериментальних значень загальної концентрації, необхідної для досягнення певного значення поверхневого натягу порівняно з відповідними розрахованими значеннями для ідеальної системи, в збільшенні величин адсорбції досліджуваних бінарних сумішей АПАР – НПАР (~ в 1,5 рази) та значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря ($\Delta G_{\text{адс}}^0 \approx 30\text{--}32$ кДж/моль). Поведінка досліджуваних сумішей ПАР проаналізована в рамках підходу Розена, згідно з яким розраховано склад змішаного адсорбційного шару та параметр міжмолекулярної взаємодії між ПАР різного типу. Встановлена наявність інтенсивної взаємодії між Твінами і ДДСН (при $n(\text{НПАР}) \geq 0,5$), про що свідчать негативні значення параметру міжмолекулярної взаємодії компонентів суміші (величина β^σ складає приблизно від -2 до -12) в змішаному адсорбційному шарі, який, переважно, децю збагачений більш поверхнево-активними НПАР ($\chi^\sigma(\text{Твіну}) = 0,53\text{--}0,65$). На підставі отриманих експериментальних та розрахованих даних запропоновано ймовірний механізм взаємодії ДДСН з Твінами та схему будови змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Abe M., Scamehorn J. Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. Vol. 124). – New York: Marcel Dekker, 2005. – 831 p.
2. Трифонова М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 1/2. – С. 28–32.
3. Szymczyk K., Jańczuk B. The adsorption at solution-air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants // Colloids Surf. A. – 2007. – Vol. 293, N 1-3. – P. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.006>
4. Стрельцова Е.А., Воловач О.В. Анализ адсорбции бромида гексадецилпиридиния и алкилсульфата натрия на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ – воздух // Вестник ОНУ. Химия. 2009. – Т.14, № 11-12. – С. 114–120.
5. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. – М.: ООО «Фирма Кламель», 2002. – 768 с.
6. Прохорова Г.В. Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ с алкилполиглюкозидами // Автореф. ас. ... ас т. хим. наук. – Белгород, 2012. 16 с.
7. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
8. Стрельцова Е.А., Мунтян О.Г., Воловач О.В. Мицеллообразование в ас тв растворах бинарных смесей ПАВ // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 4. – С. 91-94.
9. Плетнев М.Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в ас тв растворах смесей ПАВ // Успехи коллоид. химии. – Л.: Химия, 1991. – С. 60-82.
10. Плетнев М.Ю. О природе взаимодействия в ас тв неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн. – 1987. – Т.49, № 1. – С. 184-187.
11. Bhattacharya M. Study of mixed micelles of Sodium dodecyl sulphate and nonionic surfactants polysorbates tween series: Their interaction and thermodynamic parameter using cyclic voltammetry // Int. J. Chem. Stud. – 2015. – Vol. 3, N 3. – P. 22-25.
12. Ćirin D.M., Poša M.M., Krstonošić V.S. Interactions between Sodium Cholate or Sodium Deoxycholate and Nonionic Surfactant (Tween 20 or Tween 60) in Aqueous Solution // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. – Vol. 51, N 9. – P. 3670-3676. <https://doi.org/10.1021/ie202373z>
13. Григоров О.Н., Карнова И.Ф., Козьмина З.П. Руководство к практ. работам по коллоидной химии. – М., Л.: Химия, 1964. – 330 с.
14. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. – N. Y.: John Wiley, 2004. – 455 p.
15. Lange H., Schwuger M.J. Eigenschaften von Tensiden mit je einer hydrophoben Gruppe im Anion und im Kation in wabrigen Losungen // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. – 1971. – Bd.243, N 2. – P. 120-128. <https://doi.org/10.1007/bf01521133>
16. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87, N 11. – P. 1984-1990. <https://doi.org/10.1021/j100234a030>

Стаття надійшла до редакції 07.02.2019

Е. А. Стрельцова, А. А. Мазурик

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

АДСОРБЦИЯ СМЕСЕЙ ТВИНОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ РАСТВОР – ВОЗДУХ

Изучено адсорбцию смесей неионогенных (Твин-40, Твин-60) и анионного (додецилсульфат натрия) поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз водный раствор – воздух. Установлен синергетический эффект снижения поверхностного натяжения в области достаточно разбавленных бинарных растворов Твинов с додецилсульфатом натрия в диапазоне мольных соотношений компонентов смеси – n (Твин-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 и n (Твин-60) – n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 :

0,7. Рассчитаны величины граничной адсорбции, значения площади, приходящейся на молекулу или агрегат поверхностно-активных веществ в адсорбционном слое, а также величины стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции смесей Твинов с додецилсульфатом натрия. В соответствии с моделью Розена рассчитаны состав смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор – воздух, а также параметры межмолекулярного взаимодействия в адсорбционных слоях.

Ключевые слова: адсорбция, смеси поверхностно-активных веществ, Твины, додецилсульфат натрия

E. A. Streltsova, A. A. Mazuryk

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

ADSORPTION OF MIXTURES OF TWEENS WITH SODIUM DODECYL SULFATE AT THE INTERFACE OF SOLUTION – AIR

The process of adsorption of Tween (Tween-40 and Tween-60) with sodium dodecyl sulfate at the interface of a binary solution of surfactants – air in a wide range of molar ratios of the components of the mixture (n (Tween-40) : n (sodium dodecyl sulfate) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 and n (Tween-60) – n (sodium dodecyl sulfate) – 0,7: 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7). In the adsorption of binary mixtures of Tweens – sodium dodecyl sulfate in the indicated range of their molar ratios, there is a synergistic decrease in the surface tension in the region of sufficiently dilute solutions. Calculated by the isotherms of adsorption a surface activity of binary mixtures Tween – sodium dodecyl sulfate with a decrease the mole fraction of Tweens from 0,7 to 0,3 monotonically decreases. The values of adsorption of the studied binary systems of surfactants in relation to individual Tweens and sodium dodecyl sulfate are higher in the case of small content in the solution anionic surfactant. Based on the values of the standard free energy of Gibbs adsorption, we can conclude that the adsorption of binary mixtures of surfactants is a thermodynamically more advantageous process than adsorption of individual surfactants at the interface of solution – air. At any ratio of components of mixtures of surfactants at the interface of solution – air, mixed adsorption layers are formed, which are somewhat enriched with more surface-active nonionic surfactant. The value of the parameters of the interaction between the Tweens and the sodium dodecyl sulfate is negative, indicating a strong attraction between the molecules and the ions of surfactant of different nature, and depend on the molar ratio of the components of the mixture and the length of the hydrocarbon radical in the molecule of Tweens.

Keywords: adsorption, mixtures of surfactant, Tweens, sodium dodecyl sulfate

REFERENCES

1. M. Abe, J. Scaimehorn *Mixed surfactant systems*. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. V. 124). New York: Marcel Dekker, 2005, 831 p.
2. Trifonova M.Ju., Bondarenko S.V., Tarasevich Ju.I. *Issledovanie binarnykh smesey poverhnostno-aktivnykh veshchestv razlichnoy prirody*. [Investigation of binary mixtures of surfactants of various nature] Ukr. him. Zhurn., 2009, vol. 75, no 1/2, pp. 28–32. (in Russian)
3. Szymczyk K., Jańczuk B. *The adsorption at solution-air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants*. Colloids Surf. A., 2007, vol. 293, no 1-3, pp. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.006>

4. Strel'cova E.A., Voljuvach O.V. *Analiz adsorbicii bromida geksadecilpiridiniya i alkilsul'fata natrija na granice razdela faz binarnyj rastvor PAV – vozduh*. [Analysis of adsorption of hexadecylpyridinium bromide and sodium alkylsulfate in the interface of binary surfactant solution – air] Visn. Odes. nac. univ. Him., 2009, vol. 14, no 11-12, pp. 114–120. (in Russian)
5. Pletnev M.Ju. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva i kompozicii*. Spravochnik. [Surfactants and compositions. Directory.] Moskow, OOO «Firma Klavel'», 2002, 768 p. (in Russian)
6. Prohorova G.V. *Kolloidno-himicheskie svojstva smesej anionnyh PAV s alkilpoligl'ukozidami*. Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. [Colloid-chemical properties of mixtures of anionic surfactants with alkyl polyglucosides]. Belgorod, 2012, 16 p. (in Russian)
7. Abramzon A.A., Zajchenko L.P., Fajngol'd S.I. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva. Sintez, analiz, svojstva, primenenie*. [Surfactants. Synthesis, analysis, properties, application.]. Leningrad, Himija, 1988, 200 p. (in Russian)
8. Strel'cova E.A., Muntjan O.G., Voljuvach O.V. *Micelloobrazovanie v vodnyh rastvorah binarnyh smesej PAV*. [Micelle formation in aqueous solutions of binary surfactant mixtures] Ukr. him. zhurn., 2002, vol. 68, no 4, pp. 91-94. (in Russian)
9. Pletnev M.Ju. *Micelloobrazovanie i specificheskie vzaimodejstviya v vodnyh rastvorah smesej PAV*. [Micelle formation and specific interactions in aqueous solutions of surfactant mixtures] Uspehi kolloidnoj himii. Leningrad, Himija, 1991, pp. 60-82.
10. Pletnev M.Ju. *O prirode vzaimodejstviya v rastvore neionogennyh i anionnyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv*. [About nature of the interaction in a solution of nonionic and anionic surfactants] Kolloid. zhurn., 1987, vol. 49, no 1, pp. 184-187. (in Russian)
11. Bhattacharya M. *Study of mixed micelles of Sodium dodecyl sulphate and nonionic surfactants polysorbates tween series: Their interaction and thermodynamic parameter using cyclic voltammetry*. Int. J.Chem. Stud., 2015, vol. 3, no 3, pp. 22–25.
12. Ćirin D.M., Poša M.M., Krstonošić V.S. *Interactions between Sodium Cholate or Sodium Deoxycholate and Nonionic Surfactant (Tween 20 or Tween 60) in Aqueous Solution*. Ind. Eng. Chem. Res., 2012. vol. 51, no 9, pp. 3670–3676. <https://doi.org/10.1021/ie202373z>
13. Grigorov O.N., Karnova I.F., Koz'mina Z.P. *Rukovodstvo k prakt.rabotam po kolloidnoj himii*. [A guide to practical work on colloid chemistry]. Moscow, Leningrad, Himija, 1964, 330 p. (in Russian)
14. Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. N. Y., John Wiley, 2004, 455 p.
15. Lange H., Schwuger M.J. *Eigenschaften von Tensiden mit je einer hydrophoben Gruppe im Anion und im Kation in wabrigen Losungen*. Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 1971, Bd. 243, no 2, pp. 120-128. <https://doi.org/10.1007/bf01521133>
16. Holland P.M., Rubingh D.N. *Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model*. J. Phys. Chem., 1983, vol. 87, no 11, pp. 1984–1990. <https://doi.org/10.1021/j100234a030>.

УДК 542.8:546.3

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Биотехнологический научно-учебный центр,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,
e-mail: odzhambek@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ ОТВАЛОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

Проведено исследование процесса биовыщелачивания германия из твердого техногенного субстрата в потенциостатическом режиме. Установлено, что максимальное выщелачивание наблюдается при постоянном потенциале системы 0,65 В и концентрации ионов Fe^{2+} в питательной среде 8,96 г/л. Скорость биовыщелачивания германия практически не зависит от типа отвала и составляет $(8 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ мг/л·ч. Механизм биовыщелачивания Ge отличается для красного и черного образцов отвала.

Ключевые слова: биовыщелачивание германия, отвал, потенциостатический режим.

Экологически опасные породные отвалы, образующиеся в результате обогащения отечественного угля, промышленно значимые, поскольку являются носителями редких и цветных металлов, в частности германия [1]. Породный отвал представляет собой достаточно выкристаллизованную твердую слоистую глинистую породу аргиллита алевролитистого (с преобладанием в ней монтмориллонита), каолинита, кварцевого минерала типа песчаника, пирита. Особенность породных отвалов как минерального сырья – присутствие ценных компонентов в виде микропримесей. Германий относится к металлам попутного извлечения, объем которых зависит от производства основной продукции. Тенденция увеличения спроса на германий обоснована сферами его применения (оптика тепловизорных камер, детекторы инфракрасного излучения и т.д.), что требует привлечения для его производства новых сырьевых источников, какими являются указанные выше отвалы [2]. Извлечение ценных компонентов из них традиционными химическими методами усложняется многокомпонентностью, наличием большого количества макропримесей и балластных веществ, которые требуют затрат дорогих, часто агрессивных, экологически опасных реагентов. В последнее время получение ценных металлов осуществляется наряду с химическими также и методами бактериального выщелачивания, которые являются экологически безопасными и ресурсосберегающими [3-8]. Использование биогидрометаллургических технологий основывается на применении высокоактивных специализированных групп микроорганизмов. Установлено наличие в исследуемых техногенных отходах сравнительно богатого специфического аборигенного сообщества, способного выщелачивать металлы из исследуемых отходов, разрушая достаточно устойчивые кристаллические структуры. Из твердой фазы в выщелачивающий

раствор практически количественно извлекаются германий, галлий, кадмий и никель, в меньшей степени – медь, марганец, цинк и свинец [9].

Целью данной работы являлось изучение биовыщелачивания германия из отвала техногенного происхождения электрохимическим методом при постоянном значении потенциала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных использовали образцы отвалов углеобогащения с длительным (красный) и коротким (черный) сроком хранения в природных условиях, в которых возможно присутствие аборигенных бактерий. Источником энергии для активизации выщелачивающей активности различных групп бактерий, обитающих в аборигенном консорциуме техногенных отходов, могут служить ионы двухвалентного железа в виде FeSO_4 . Электрохимическое исследование процесса биовыщелачивания в минеральном растворе проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в двухкамерной трехэлектродной электрохимической ячейке [10] с двумя типами мембран на основе полиэтилена и пористого полипропилена. Испытания проводили при соотношении твердой и жидкой фазы 1:10, температуре 30°C, на воздухе. Состав питательной среды (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; KCl – 0,1; K_2HPO_4 – 0,5; MgSO_4 – 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01; FeSO_4 – 44,5; 0,001н H_2SO_4 ; $\text{pH} \leq 1,6 \div 1,7$.

Методика испытаний включала проведение разряда в потенциостатическом режиме при потенциале 0,65 В на протяжении 3 суток. Запись разрядных кривых осуществляли с помощью X-Y-recorder ПДА 1 в координатах 500 с/см и 0,1 ÷ 2,0 мА/см в зависимости от величины тока. Электрод сравнения – Ag/AgCl . В качестве рабочего и вспомогательного электрода использовали пористые электроды на основе ацетиленовой сажи, изготовленные прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором и последующей термической обработкой. Масса активного слоя получена на основе гидрофильной сажи, а запорного – на основе гидрофобной.

При использовании непроницаемой мембраны на основе полиэтилена достигается возможность определения электрохимических характеристик отдельно для процесса окисления или восстановления, которые протекают в объеме электролита камеры рабочего электрода при потенциостатических испытаниях. Мембрана из пористого полипропилена дает возможность поддерживать постоянную концентрацию ионов Fe^{2+} питательной среды, и система находится в состоянии равновесия.

Химический анализ растворов на содержание металлов осуществляли с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе С-115.ПК [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования в потенциостатическом режиме (табл. 1), которые проводили в течение суток с использованием красного образца отвала и питательной среды, содержащей Fe в разной степени окисления и концентрации,

показали, что максимальное биовыщелачивание Ge наблюдается при потенциале 0,65 В для питательной среды, содержащей ионы Fe^{2+} . При этом, чем выше концентрация ионов Fe^{2+} , тем выше скорость биовыщелачивания. Очевидно, при данном потенциале в процессе окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в момент перехода образуется активная форма иона Fe^{2+} , которая способствует увеличению выщелачивающей активности аборигенных бактерий [12], разрушающих кристаллическую структуру отвала с переходом в раствор соединений Ge.

Таблица 1

Зависимость скорости биовыщелачивания Ge от состава питательной среды и режима испытаний

$\text{C}_{\text{Fe}^{n+}}$, г/л	E, В	$\tau_{\text{раз.}}$, ч	$(dC/d\tau)_{\text{Ge}} \cdot 10^2$, мг/л·ч
2,99 Fe^{3+}	0,65	6,2	1,29
8,96 Fe^{2+}	0,25	6,04	0,99
3,02 Fe^{2+}	0,25	6,13	1,86
3,02 Fe^{2+}	0,65	5,82	2,19
8,96 Fe^{2+}	0,65	5,61	6,54

На основании полученных предварительных данных электрохимические исследования процесса биовыщелачивания для образцов отвала проводили в потенциостатическом режиме при $E=0,65$ В в питательной среде, содержащей 8,96 г/л Fe^{2+} .

Результаты электрохимических исследований в потенциостатическом режиме процесса биовыщелачивания для разных образцов отвала приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследований процесса биовыщелачивания Ge при $E=0,65$ В

Характеристики	Красный образец, непроницаемая мембрана				Черный образец, непроницаемая мембрана				Черный образец, проницаемая мембрана			
	I сутки	II сутки	III сутки	Σ	I сутки	II сутки	III сутки	Σ	I сутки	II сутки	III сутки	Σ
$I_{\text{сред.}}$, мА	4,82	2,42	1,2	2,8	3,44	0,5	0,33	1,44	5,19	4,69	4,1	4,64
$\tau_{\text{раз.}}$, ч	5,46	5,72	5,58	16,76	5,65	5,82	5,28	16,75	4,38	5,31	5,0	14,69
ΔC_{Ge} , мг/л	0,36	0,66	0,35	1,37	0,48	0,17	0,8	1,45	0,43	0,41	0,59	1,43
$(dC/d\tau) \cdot 10^2$, мг/л·ч	6,54	11,6	6,29	8,17	8,5	2,9	15,2	8,7	9,7	7,8	11,8	9,7
Q, мА·ч	-	-	-	46,9	-	-	-	24,1	-	-	-	68,2
$(dC/dQ) \cdot 10^2$, мг/л·мА·ч	-	-	-	2,9	-	-	-	6,0	-	-	-	2,1

Анализ полученных результатов показал, что в процессе биовыщелачивания при использовании непроницаемой мембраны среднее значение тока уменьшается в 4 раза для красного образца отвала и в 10 раз для черного. Уменьшение

среднего значения тока связано с тем, что при разделении камеры рабочего и вспомогательного электродов с помощью непроницаемой мембраны концентрация ионов Fe^{2+} питательной среды снижается до 0 в результате перехода $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Концентрация Ge на II сутки проходит через максимум для красного образца отвала и через минимум – для черного.

Замена непроницаемой мембраны на пористую полипропиленовую позволило проводить биовыщелачивание Ge из черного образца отвала без системы электролитических ключей. При этом на рабочем и вспомогательном электродах протекают две противоположные реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. В результате среднее значение тока незначительно изменяется по сравнению с начальным, а количество Ge в растворе для I-III суток приблизительно одинаковое.

Для полиэтиленовой мембраны скорость биовыщелачивания практически не зависит от типа отвала и составляет $(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ мг/л·ч. А при использовании полипропиленовой мембраны скорость биовыщелачивания выше $(9,7 \cdot 10^{-2}$ мг/л·ч), так как в процессе разряда поддерживается практически постоянная концентрация ионов Fe^{2+} , участвующих в переходе $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при потенциале 0,65 В происходит, очевидно, разрушение кристаллической структуры отвала аборигенными бактериями в момент перехода $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, что способствует биовыщелачиванию ионов Ge. Четкой корреляции между количеством прошедшего электричества и концентрацией Ge не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пашков Г.Л. Зола природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 11. – С. 67-72.
2. Усова Т.Ю., Линдер Т.П. Конъюнктура мирового рынка редких металлов // Рідкісні метали України – погляд у майбутнє. – Киев, 2001. – С. 102-103.
3. Briely J.A. Expanding role microbiology in metallurgical processes // Mining Eng. – 2000. – Vol. 52, N 11. – P. 49-53.
4. Толстов Е.А., Латышев В.Е., Лильбок Л.А. Возможности применения биотехнологии при выщелачивании бедных и упорных руд // Горный журнал. – 2003. – № 8. – С. 63 – 65.
5. Abhakumari and Natarajan K.A.. Electrobioreaching of chalcopyrite // XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. - New Delhi, India, 2012. – N 3. - P. 773-783.
6. Hansford G.S., Vargas T. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. // J. Hydrometall. – 2001. – Vol. 59. – P. 135-145.
7. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В. Электрохимическое исследование процессов химического и бактериального выщелачивания металлов // Сб. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. "Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы." - Одесса, 2012. – С. 247-252.
8. Джамбек О.И., Джамбек А.А., Блайда И.А., Васильева Т.В. Потенциометрическое исследование процесса биовыщелачивания // Материалы II Междунар. конф. "Прикладная физико-неорганическая химия". – Севастополь, 2013. – С. 293-294.
9. Блайда И.А. Извлечение ценных металлов при переработке промышленных отходов биотехнологическими методами (Обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 39-45.
10. Пат. 104788 UA, МПК Н 01 М 4/00. Спосіб виготовлення двокамерної триелектродної електрохімічної комірки / Джамбек О.А., Джамбек О.І., Блайда І.А., Іваниця В.О., Васильєва Т.В.; Бюл. № 4. Заявл. 05.05.2015. Опубл. 25.02.2016.
11. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
12. Nemat M., Harrison S.T.L., Hansford G.S., Webb C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on kinetic aspects // Biochem. Eng. J. 1. – 1998. – P. 171-190.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2019

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Біотехнологічний науково-навчальний центр,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: odzhambek@gmail.com

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БІОВИЛУГОВУВАННЯ ГЕРМАНІЮ З ВІДВАЛІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ

Метою даної роботи було вивчення добування германію з відвалу техногенного походження електрохімічним методом при постійному значенні потенціалу. Проведено електрохімічне дослідження процесу біовилуговування германію з твердого техногенного субстрату з аборигенними бактеріями в потенціостатичному режимі.

Об'єкт дослідження - відвали техногенного походження з тривалим (червоний) та коротким (чорний) терміном збереження в природних умовах, в яких можлива присутність аборигенних бактерій. Джерелом енергії для активізації вилуговуючої активності різних груп бактерій, що мешкають в аборигенному консорціумі техногенних відходів, можуть бути іони двовалентного заліза у вигляді FeSO_4 . Електрохімічні дослідження проведено на потенціостаті ПИ 50.1. в двокамерній триелектродній комірці з двома типами мембран (поліетилен та пористий поліпропілен). Проведено біовилуговування при потенціалі розряду 0,65 В в мінеральному розчині при температурі 30 °С протягом 3 діб. Встановлено, що максимальне вилуговування спостерігається при постійному потенціалі системи 0,65 В і концентрації іонів Fe^{2+} в поживному середовищі 8,96 г/л.

Для поліетиленової мембрани швидкість біовилуговування германію практично не залежить від типу відвалу та складає $(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ мг/л · год. Механізм вилуговування Ge відрізняється для червоного і чорного зразків відвалу. Концентрація Ge на II добу проходить через максимум для червоного та через мінімум для чорного зразка відвалу. При використанні поліпропіленової мембрани швидкість біовилуговування вище $(9,7 \cdot 10^{-2}$ мг/л · год). В процесі розряду підтримується практично постійна концентрація іонів Fe^{2+} , необхідних для двох протилежних процесів $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Кількість Ge в розчині для I-III діб приблизно однакова.

Отримані дані свідчать про те, що при потенціалі 0,65 В відбувається, очевидно, руйнування кристалічної структури відвалу в момент переходу $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Це сприяє біовилуговуванню іонів Ge.

Ключові слова: біовилуговування германію, відвал, потенціостатичний режим.

**A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva,
L. I. Slyusarenko**
Odessa National University, Biotechnological Scientific-educational Centre,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine, e-mail: odzhambek@gmail.com

THE ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF PROCESS OF BIOLEACHING OF GERMANIUM FROM COALCONCENTRATING DUMPS

Study of extraction of germanium from dump of technogenic origin by electrochemical method at constant of potential was the purpose of the research. The research of process of bioleaching of germanium from firm anthropogenic substrate with native bacteria was carried in a potentiostatic mode.

Objects of the research were the dumps of technogenic origin with long (red) and short (black) term of natural storage in which the presence of native bacteria is possible. The source of energy for activating the leaching activity of various groups of bacteria that inhabit the aboriginal consortium of industrial wastes can be ferrous ions in the form of FeSO_4 .

The electrochemical studies were carried out on the potentiostat ПИИ 50.1. in a two-chamber three-electrode cell with two types of membranes (polyethylene and porous polypropylene). The bioleaching in potentiostatic mode at potential of 0,65 V in mineral solution at a temperature 30°C during 3 days was carried.

It is determined, that maximal leaching is observed at a constant potential of system 0,65 V and concentration of ion Fe^{2+} in nutritious environment 8,96 g/l.

The speed of bioleaching of germanium for polythene membrane does not depend from the type of dump and amount $(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ mg/l·h. The mechanism of bioleaching of germanium differs for red and black types of dump. Concentration of germanium for the second day passes through a maximum for red and minimum for black dump.

When using the polypropylene membrane the speed of bioleaching of germanium is higher $(9,7 \cdot 10^{-2}$ mg/l·h). During the discharge it is maintained practically constant concentration of ions Fe^{2+} necessary for two opposite processes $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Quantity of germanium in a solution for I-III day is approximately identical.

The obtained data indicates that, at the potential of 0,65 V, the destruction of the crystal structure of the dumps, apparently, occurs at the moment of transition $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. It promotes the bioleaching of ions of germanium.

Key words: bioleaching of germanium, dump, potentiostatic mode.

REFERENCES

1. Pashkov G.L. *Natural coal ash - an unconventional raw materials source of rare elements*. Soros Educ. J., 2001, vol. 7, no 11, pp. 67-72 (in Russian).
2. Usova T.Ju., Linder T.P. *Konjunktura mirovogo rynka redkih metallov*. [Conjuncture of the world market of rare metals] Ridkisini metali Ukraїni – pogljad u majbutne. Kiev, 2001, pp. 102-103 (in Russian).
3. Briely J.A. *Expanding role microbiology in metallurgical processes*. Mining Eng., 2000, vol. 52, no 11, pp. 49 – 53.
4. Tolstov E.A., Latyshev V.E., Lil'bok L.A. Possibilities of using biotechnology in leaching of poor and resistant ores. Mountain J., 2003, no 8, pp. 63-65 (in Russian).
5. Abhakumari and Natarajan K.A. *Electrobioleaching of chalcopyrite*. XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. New Delhi, India, 2012, p. 717.
6. Hansford G.S., Vargas T. *Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes*. J. Hydro-metall., 2001, vol. 59, pp. 135-145.
7. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. *Electrochemical research of processes of chemical and bacterial leaching of metals*. Sbornik dokladov 2 Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Sovremennye resursoberegajushhie tehnologii". Odessa, 2012, pp. 247-252 (in Russian).
8. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. *Potentiometrycal research of bioleaching process*. Materialy 2 Mezhdunarodnoj konferencii "Prikladnaja fiziko-neorganicheskaja himija". Sevastopol, 2013, pp. 293-294. (in Russian)
9. Blajda I.A. *Izvlechenie cennyh metallov pri pererabotke promyshlennyh othodov biotehnologicheskimi metodami* [Extraction of precious metals in the processing of industrial waste by biotechnological methods]. Jenergotehnologii i resursoberezhenie. 2010, no 6, pp. 39-45. (in Russian)
10. Dzhambek O.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Ivancija V.O., Vasil'eva T.V. *Spatial linkage of a two-chamber triplektroodnoe elektrokhimichnoi komirki* [A method of manufacturing a two-chamber three-electrode electrochemical cell] Patent UA, no 104788, 2016. (in Ukrainian)
11. Havezov I., Calev D. *Atomno-absorbcionnyj analiz* [Atomic absorption analysis]. Leningrad, Chemistry, 1983, 144 p. (in Russian)
12. Nemati M., Harrison S.T.L., Hansford G.S., Webb C. *Biological oxidation of ferrous sulphate by Thiobacillus ferrooxidans: a review on kinetic aspects*. J. Biochem. Eng., 1998, vol. 1, pp. 171-190.

УДК 541.18

А. Ф. Тымчук, Е. А. Квасюк

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
Tymchuk@onu.edu.ua

ВКЛАД СОРБЦИИ В ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ФЛОКУЛЯЦИИ СУСПЕНЗИЙ КОМПОЗИЦИЯМИ ПАВ-ПРИРОДНЫЙ ПОЛИМЕР

Изучена флокуляция глинистых суспензий композициями, содержащими поверхностно-активное вещество (ПАВ) и природный флокулянт. Показано, что существенная роль в процессе флокуляции принадлежит сорбции ПАВ, которая определяется природой флокулянта. Сорбция в исследуемых системах носит физический характер. Установлено, что композиции природных флокулянтов (хитозана и альгината натрия) с катионным ПАВ действуют эффективнее, чем индивидуальные флокулянты. Полученные данные позволяют утверждать, что исследуемые композиции могут найти применение для осветления суспензий, благодаря ряду преимуществ: эффективности действия, низким расходам реагентов, экологической безопасности.

Ключевые слова: флокулянты, суспензии, хитозан, альгинат натрия.

Экономическая целесообразность и простота исполнения таких распространенных методов, как флокуляция и коагуляция, способствуют их постоянному развитию [1-6]. На сегодняшний день накоплен огромный опыт по использованию синтетических флокулянтов. Однако, несмотря на невысокую стоимость и доступность часто используемых полиакриламидных флокулянтов, они могут стать источником экологической опасности из-за токсичности мономеров акриламида, о чем свидетельствует ряд исследований [7-8]. Применение многих синтетических полимеров ограничивается в пищевой, фармацевтической промышленности и биотехнологии из-за их токсичности и устойчивости к биодеструкции. Именно поэтому биополимеры стали объектом пристального внимания специалистов, занимающихся вопросами разработки новых экологически безопасных флокулянтов и композиций на их основе.

Проведенные ранее исследования [10] показали эффективность действия природных флокулянтов – производных целлюлозы – по сравнению с синтетическими при осаждении суспензий каолина, бентонита и донных глинистых отложений. Механизм их действия несколько отличается от синтетических, поскольку состояние рассматриваемых биополимеров в значительной степени зависит от pH раствора. Нивелировать этот фактор можно с помощью добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) или противоположно заряженных полиэлектролитов, т.е. используя флокулирующие композиции.

Авторы [11] показали, что достаточной эффективностью обладают флокулирующие композиции на основе биополимеров, в состав которых входят неорганические коагулянты или синтетические флокулянты. Однако в процессе коагуляции солями железа или алюминия образуются мелкие, легко разрушающиеся при тем-

пературах ниже (10-15)⁰С хлопья, большое количество осадка. Добавки полиэлектролитов в таких композициях играют роль агломераторов. Образующиеся в присутствии флокулянтов крупные и объемные флокулы лучше осаждаются, при этом позволяя значительно снизить концентрацию неорганических солей. К сожалению, механизм действия композиций высокомолекулярных флокулянтов изучен недостаточно полно, что затрудняет их целенаправленный подбор в каждом конкретном процессе. Существенную роль в реализации механизмов флокуляции играет процесс сорбции. Ее вклад определяется рядом факторов: природой, молекулярной массой, концентрацией, плотностью заряда флокулянта, а также свойствами и особенностями самих дисперсий.

Цель работы – изучение роли сорбции в процессе флокуляции глинистых суспензий композициями высокомолекулярных флокулянтов природного происхождения и поверхностно-активных веществ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав донных глинистых отложений (ДГО) составил [9] (мас. %): органическая часть -10; кремнезем в виде мелкодисперсного песка – 10; связанная вода – 20; монтмориллонит и каолинит в соотношении 3:1 – 60. Использовали ПАВ катионного типа – триметилотдадециламмоний хлорид (ТМОДАХ) класса четвертичных аммониевых солей, растворим в воде, органических растворителях – бензоле, циклогексане [12].

В качестве природных флокулянтов служили хитозан (ХТЗ) и альгинат натрия (АН). Хитозан (табл. 1) – товарный продукт HGD Tech.Co.LTD, простейшее производное хитина – 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, который получают в результате деацетилирования хитина. Молекула хитозана содержит свободные аминогруппы, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд катионного флокулянта [13].

Таблица 1
Характеристика хитозана (Серия:GS110520)

Показатель	Значение
Описание	Порошок белого цвета
Содержание основного вещества	90,95 %
Вязкость	125 мПа·с
Влажность	9,07 %
Сульфатная зола	0,81 %
Размер частиц	7,5 · 10 ⁻⁶ м
Прозрачность	0,34 г/мл

Альгинат натрия получают из водорослей *Laminaria*, *Cystosira Barbara* обработкой Na_2CO_3 (щелочной обработкой). В водорослях содержится 13-40% альгинатов Са и Mg. Получаемая активная часть – натриевая соль альгиновой (водорослевой) кислоты. Это спиралеобразная цепь из звеньев β -D-маннуровой кислоты [14], соединенных β -1,4-связями. Альгинаты натрия – типичные анионные полиэлектролиты с высокой коллоидно – химической активностью. Растворяется в воде медленно (лучше при нагревании в присутствии спирта, глицерина или сахара), образуются высоковязкие растворы. При $\text{pH} < 5$ и $\text{pH} > 9$ происходит деполимеризация.

Для определения радиуса частиц (r) применяли седиментационный анализ [15]:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}, \quad (1)$$

Величину K рассчитывали по уравнению:

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (2)$$

где H – высота оседания частиц; t – время оседания частиц; η – вязкость дисперсионной среды; ρ и ρ_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; g – ускорение свободного падения.

Для количественной оценки процесса флокуляции рассчитывали степень осветления суспензий:

$$D = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где V и V_0 – скорости осаждения дисперсной фазы в воде с флокулянтom и без него соответственно.

Сорбцию проводили в статических условиях, температуру опытов изменяли в пределах 298-318 К. Концентрацию ПАВ до и после сорбции определяли согласно стандартной методике [16], поверхностное натяжение исследуемых растворов измеряли методом Вильгельми [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В дистиллированной воде наиболее вероятный радиус частиц дисперсий глинистых минералов составил не более 10 мкм (рис. 1). В табл. 2 представлены результаты седиментации исследуемых суспензий.

Суспензии ДГО оседали в течение часа и более. Наиболее эффективными были дозы флокулянтов от 0,5 до 3 мг. Увеличение концентрации хитозана приводит к повышению устойчивости дисперсий, но при концентрации более 50 мг/л снова наблюдается потеря седиментационной устойчивости. Альгинат натрия составляет исключение, поскольку способен стабилизировать систему, начиная с небольших концентраций 5 мг/л и выше.

Таблица 2

Кинетика седиментации ДГО

Флокулянт хитозан									
С, мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	50	100
Время осветл., t, сек	800	60	90	90	240	300	380	10	10
Флокулянт альгинат натрия									
С, мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	50	100
Время осветл., t, сек	800	85	80	160	200	350	420	600	900

Добавки флокулянтов в сочетании с ПАВ (1-5 мг/л) не только существенно сокращают время осветления исследуемых суспензий, но и расширяют диапазон эффективных значений pH. Потеря устойчивости суспензий может происходить вследствие адсорбции ПАВ как на твердых частицах, что незначительно увеличивает флокулирующий эффект, так и предварительно на поверхности флокулянтов. В результате ассоциации увеличивается наиболее вероятный радиус частиц в 2-2,5 раза (рис. 1).

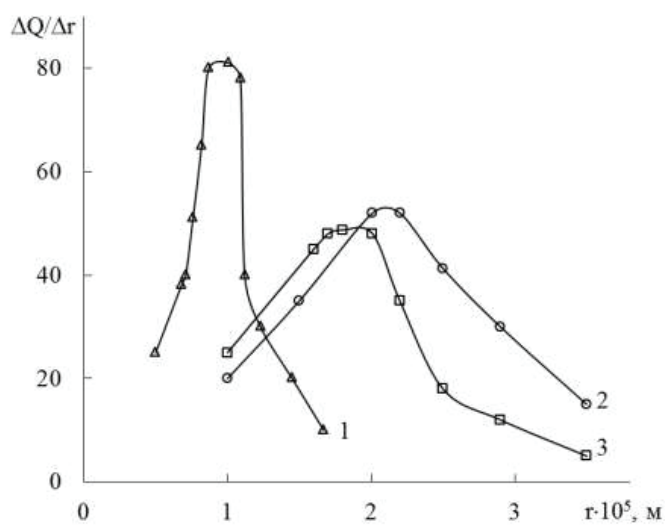


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц донных глинистых отложений в воде (1); в системах ХТЗ-ПАВ (2); АН-ПАВ (3).

На рис. 2 представлены изотермы поверхностного натяжения, которые подтверждают наличие ассоциации ПАВ-полиэлектролит в растворах.

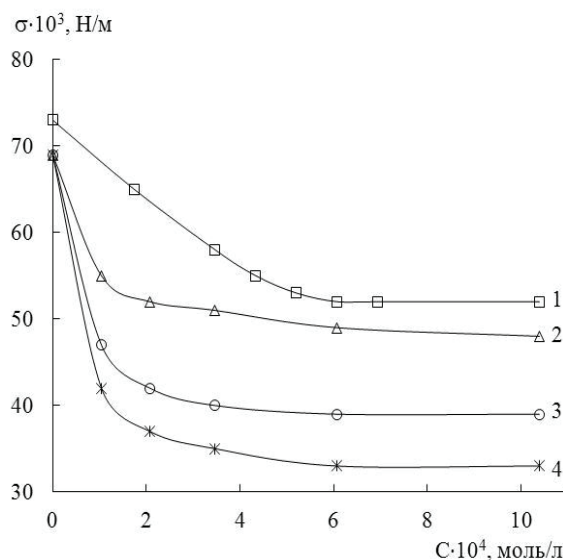


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов ТМОДАХ (1); систем ТМОДАХ-АН, выдержанных в течение 1 сут. (2); 5 сут. (3); 7 сут. (4).

Хитозан и альгинат натрия проявляют поверхностно-активные свойства, как и ТМОДАХ, который снижает поверхностное натяжение до 55 мН/м. Хитозан снижает поверхностное натяжение уксуснокислых растворов до 48 мН/м. Образующиеся ассоциаты ПАВ-ХТЗ и ПАВ-АН проявляют высокую поверхностную активность, особенно в значительном временном интервале (от 1 до 7 суток), поверхностное натяжение снижается до 30 мН/м. Это связано не только с процессом ассоциации, но и с изменением конформации макромолекул во времени. Образование ПАВ-полимерных комплексов, которые проявляют высокую поверхностную активность по сравнению с образующими их компонентами, было показано и ранее [17], причем природа происходящего явления может быть различной. Это может происходить за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными звеньями АН и поверхностно-активными катионами. Образование ПАВ-полимерных комплексов хитозана происходит исключительно за счет водородных связей и гидрофобного взаимодействия молекул ПАВ с углеводородными фрагментами хитозана.

С целью выяснения роли сорбции во флокуляционном процессе были проведены исследования по сорбции ТМОДАХ хитозаном и альгинатом натрия в зависимости от концентрации и температуры. Изотермы сорбции представлены на рис. 3. Сорбция носит полимолекулярный характер.

Для интерпретации результатов были использованы сорбционные модели Фрейндлиха, Ленгмюра и Хилла-Де Бура [18]. Расчет констант процесса сорбции осуществляли графически, используя соответствующие уравнения:

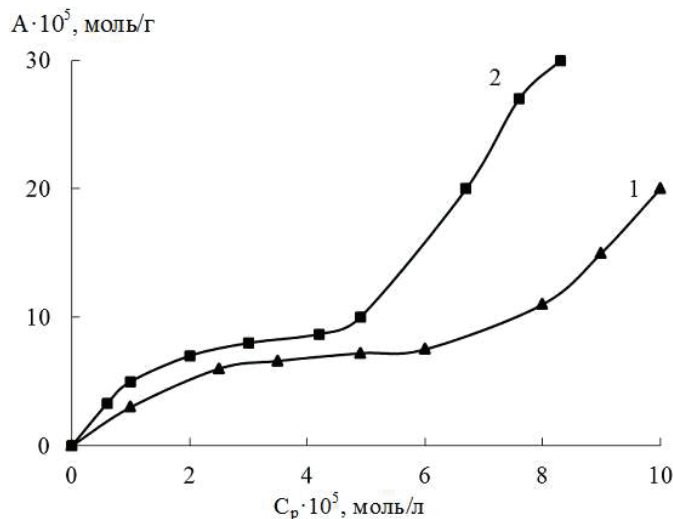


Рис. 3. Изотермы сорбции ТМОДАХ с помощью АН (1), ХТЗ (2) при 298 К.

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C, \quad (4)$$

где A – величина сорбции, C – равновесная концентрация, K_F и n – константы.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_\infty}, \quad (5)$$

где A – величина сорбции, C – равновесная концентрация, A_∞ – предельная сорбция, K_L – константа сорбционного равновесия.

$$\frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} + \ln \frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} - \ln C_i = \ln K_1 \left(\frac{\omega_i}{\omega_{H_2O} \cdot 55,5} \right) + K_2 \Theta_i, \quad (6)$$

где $\Theta_i = \frac{A}{A_\infty}$ – степень заполнения поверхности сорбента; A – величина сорбции; A_∞ – величина предельной сорбции в монослое; C_i – равновесная концентрация органического компонента; K_1 – константа, отражающая взаимодействие молекул сорбата и сорбента; K_2 – константа, отражающая межмолекулярное притяжение в сорбционном слое; ω_i и ω_{H_2O} – соответственно площади, занимаемые на поверхности сорбента молекулой органического компонента и молекулой воды; 55,5 – количество моль воды в 1 кг воды.

Представленные модели удовлетворительно описывают сорбцию в исследуемых системах, о чем свидетельствуют зависимости в прямолинейных координатах.

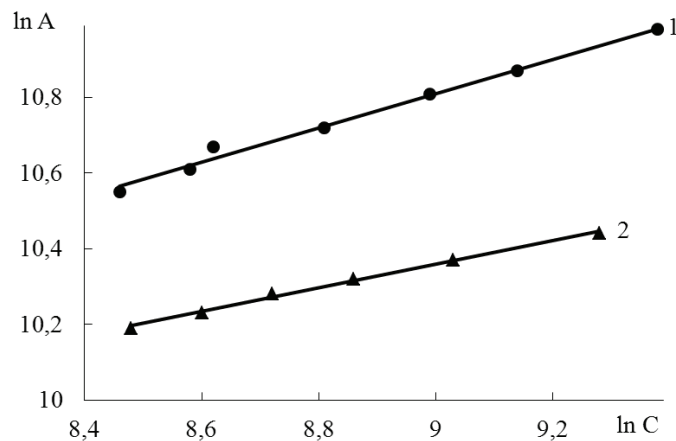


Рис. 4. Зависимости в прямолинейных координатах уравнения Фрейндлиха для сорбции ТМОДАХ-ХТЗ (1), АН (2).

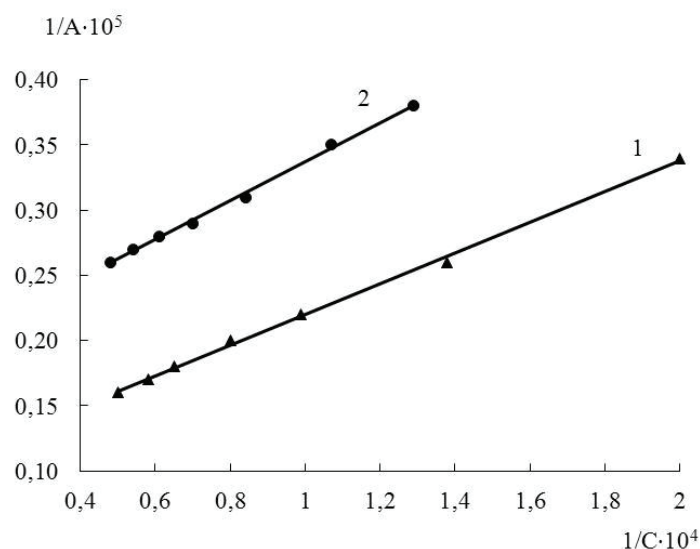


Рис. 5. Зависимости в прямолинейных координатах уравнения Ленгмюра для сорбции ТМОДАХ-ХТЗ (1), АН (2).

Уравнение Фрейндлиха достаточно хорошо описывает сорбцию ПАВ в интервале концентраций, не превышающих $(3,0-4,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Уравнение Ленгмюра справедливо в более широком интервале концентраций, описывает сорбцию на однородной поверхности без учета взаимодействия сорбированных молекул друг с другом. Уравнение Хилла – Де Бура, учитывает ассоциацию сорбированных молекул ПАВ в поверхностном слое, выполнимо при степенях заполнения сорбента $\Theta = 0,4-0,8$.

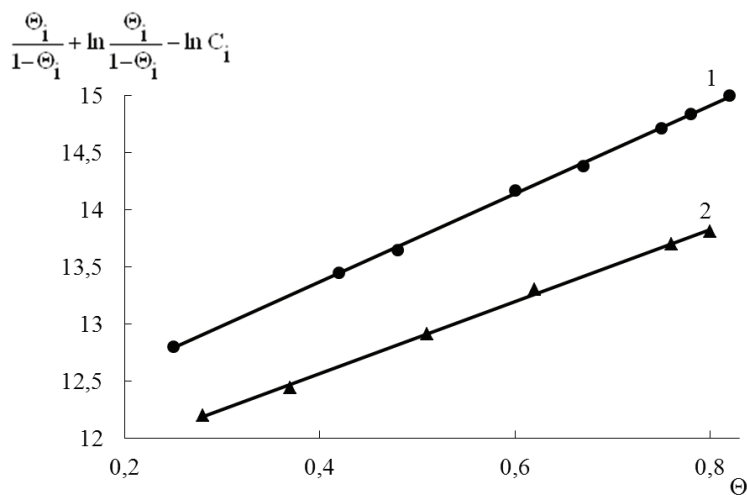


Рис. 6. Зависимости в прямолинейных координатах уравнения Хилла-Де Бура для сорбции ТМОДАХ-ХТЗ (1), АН (2).

Расчеты параметров сорбции, согласно приведенным моделям, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Параметры сорбции ТМОДАХ хитозаном и альгинатом натрия

Т, К	Модель Фрейндлиха		Модель Ленгмюра		Модель Хилла-Де Бура	
	1/n	$K_F \cdot 10^4$, л/г	$K_L \cdot 10^{-4}$, л/моль	$A_{\infty} \cdot 10^4$, моль/г	$K_1 \cdot 10^{-4}$, л/моль	K_2
Хитозан						
298	0,38	1,12	5,67	2,13	3,80	2,88
310	0,32	0,91	5,02	2,10	3,74	2,45
318	0,25	0,83	4,87	1,92	3,65	2,11
Альгинат натрия						
298	0,25	7,60	2,00	2,01	2,25	4,70
310	0,21	6,10	1,80	0,82	2,16	2,81
318	0,17	4,50	1,40	0,50	2,05	2,50

Сравнительный анализ систем ТМОДАХ-ХТЗ и ТМОДАХ-АН показывает, что хитозан действует эффективнее, несмотря на наличие положительно заряженных групп в цепи. В исследуемых системах наблюдается когезия средней силы, причем в меньшей степени это проявляется в системе ТМОДАХ-ХТЗ. Происходит кооперативное связывание молекул ПАВ макромолекулами хитозана.

По температурным зависимостям сорбции были рассчитаны термодинамические параметры процесса (табл. 4). Сорбция протекает эффективно, носит физический характер, значения тепловых эффектов сорбции ΔH^0 отрицательны, находятся в пределах (20,0-22,0) кДж/моль. С учетом ранее полученных результатов [10], можно утверждать, что образование ПАВ-полимерных комплексов вносит существенный вклад во флокуляционный процесс.

Таблица 4

**Термодинамические параметры процесса
сорбции в системах ТМОДАХ-ХТЗ и ТМОДАХ-АН**

Т, К	- ΔG^0 , кДж/моль		- ΔH^0 , кДж/моль		ΔS^0 , Дж/моль·К	
	ТМОДАХ-ХТЗ	ТМОДАХ-АН	ТМОДАХ-ХТЗ	ТМОДАХ-АН	ТМОДАХ-ХТЗ	ТМОДАХ-АН
298	25,38	25,72	21,67	20,00	150	150
310	23,68	23,23			150	140
318	22,03	22,97			180	160

Проведенные исследования показали, что степень осветления глинистых суспензий (D) существенно повышается при использовании композиций ПАВ-природный полимер. Степень осветления суспензий повысилась до 98% и 96% путем использования композиций ПАВ-ХТЗ и ПАВ-АН соответственно. В то время, как добавки только флокулянтов действуют менее эффективно (степень осветления 70-80%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейцлер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. – М.: Стройиздат, 1984. – 189 с.
2. Dao V.H., Cameron N.R., Saito K. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications // Pol. Chem. – 2016. – Vol. 7, N 1. – P.11-25. <https://doi.org/10.1039/c5py01572c>
3. Jiang J.Q. The role of coagulation in water treatment // Curr. Opin. Chem. Eng. – 2015. – Vol. 8. – P. 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. Lee C.S., Robinson J., Chong M.F. A review on application of flocculants in wastewater treatment // Process Saf. Environ. Prot. – 2014. – Vol. 92, N 6. – P. 489-508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
5. Lee K.E., Morad N., Teng T.T., Poh B.T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review // Chem. Eng. J. – 2012. – Vol. 203. – P. 370-386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
6. Renault F., Sancey B., Badot P-M, Crini G. Chitosan for coagulation/flocculation process-an eco-friendly approach // Eur. Polym. J. – 2009. – Vol. 45, N5. – P. 1337-1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
7. Bolto B., Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment // Water Res. – 2007. – Vol. 41, N 11. – P. 2301-2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
8. Ажгихин И.С. Технология лекарств. – М.: Медицина, 1980. – 440 с.
9. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. Колоїдно-хімічні та лікувальні властивості нанорозмірних систем глинистих мінералів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 1069–1074.
10. Тымчук А.Ф., Грубняк А.Е. Влияние природных и синтетических флокулянтов на седиментационную устойчивость суспензий // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 2. – С. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).102215](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).102215)

11. Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Перфильев А.В., Юдаков А.А., Авраменко В.А. Применение хитозана и его производных в питьевом водоснабжении и переработке сточных вод различного состава // РЫБ-ПРОМ- 2010. – № 2. – С. 58 – 63.
12. Абрамов А.А., Леонов Ф.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. – М.: Недра, 1982. – 312с.
13. Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозан. – М.: Наука, 2002. – 360 с.
14. Хотимченко Ю.С., Савченко О.В., Зиганишина О.А. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов – полисахаридов бурых водорослей // Биология моря. – 2001. – Т. 27, №3. – С. 151-162.
15. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожеевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии: Учеб. Пособие для хим-технол. спец. вузов // под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высш. Шк., 1983. – 216 с.
16. Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П., Щукин Е.Д. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
17. Шилова С.В. Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Ассоциация хитозана с ДДСН в водных растворах // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №11. – С. 11-17.
18. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. – М.: Наука, 1972. – 155 с.

Стаття надійшла до редакції 30.01.2019

А. Ф. Тимчук, К. О. Квасюк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
Tymchuk@onu.edu.ua

ВНЕСОК СОРБЦІЇ В ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ ФЛОКУЛЯЦІЇ СУСПЕНЗІЙ КОМПОЗИЦІЯМИ ПАР-ПРИРОДНИЙ ПОЛІМЕР

Методи коагуляції/флокуляції досить поширені завдяки економічній привабливості та простоті виконання. Перевагою цих методів є їх універсальність. Флокуляцію частіше використовують з метою первинної очистці води або обезводнення осадів. В літературі багато відомостей стосовно успішного використання синтетичних полімерних флокулянтів. Але не завжди вони можуть застосовуватись, оскільки деякі мономерні токсичні та стійкі до біологічного руйнування. Тому в останній час з'явилося чимало досліджень, що присвячені використанню природних полімерів в якості флокулянтів. Вже існує опит використання композицій природних флокулянтів з неорганічними коагулянтами та синтетичними полімерами.

Проведені нами раніше дослідження показали достатньо високу ефективність використання природних полімерів в якості флокулянтів суспензій каоліну та донних осадів. Ступінь освітлення суспензій досягала 80 %. Однак на ефективність процесу значно впливала зміна кислотності розчину. З технологічної точки зору це знижує ефективність очистці води. Уникнути цієї проблеми можна завдяки використанню композицій природних полімерів з іншими неорганічними та органічними речовинами.

Вивчено флокуляцію глинистих суспензій композиціями, що містять поверхнево-активну речовину (ПАР) та природний флокулянт. Досліджено сорбцію катіонної ПАР високомолекулярними сполуками зі зміною температури. З'ясовано, що сорбція протікає ефективно, має фізичний характер. Показано значний внесок сорбції в процес флокуляції суспензій з використанням флокулюючих композицій ПАР-природний полімер (хитозан, альгінат натрію). Сорбція визначається природою флокулянту, його концентрацією та зарядом. Ефективність флокуляції підвищується завдяки використанню композицій ПАР-природний полімер.

Ключові слова: Флокулянти, суспензії, хитозан, альгінат натрію.

A. F. Tymchuk, K. A. Kvasuk

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of physical and colloidal chemistry,
Dvoryanskaya Str. 2, Odessa, 65026, Ukraine
Tymchuk@onu.edu.ua

ROLE OF SORPTION IN EFFECTIVE OF SUSPENSIONS FLOCCULATION BY COMPOSITIONS SURFACTANTS AND NATURAL POLYMERS

Natural flocculants as chitosan and sodium alginate has physic-chemical properties: biodegradability, reaction and complexing ability, compatibility with living tissues without toxicity. Researches had shown that chitosan and sodium alginate can be used for flocculation of suspensions, sorption from aqueous solutions of heavy metals.

Sorption has a specific role in the flocculation process. Sorption determined by the nature, molecular weight, concentration, charge density of the flocculants, as well as the properties of dispersions. It is necessary to understand the mechanism of processes in these systems in order to select an effective flocculants. The mechanism of action of natural flocculants is different from synthetic. The state of biopolymers depends on the pH of the solution. A positive effect on flocculation exerted by the addition of inorganic substances, surfactants or oppositely charged polyelectrolytes. The aim of our researches was to study the flocculation ability of compositions natural flocculants and surfactants.

It was studied sedimentation stability of suspensions ground sediments containing macromolecular substances (flocculants) and cationic surfactants.

It was shown that the sedimentation stability defines as flocculants characteristics such as molecular weight, concentration, nature of flocculants, polyelectrolyte's charge density and nature of the suspensions. It was found that compositions of natural flocculants chitosan and sodium alginate with surfactants are effective. The findings suggest that the studied compositions of natural flocculants have significant potential for use, thanks to a number of advantages: the efficiency of their actions, low reagent consumption, environmental safety.

Key words: flocculants, suspensions, chitosan, sodium alginate.

REFERENCES

1. Veytser U.I., Mints D.M. *Vysokomolekulyarnie flokulianty v protsessah ochistki vody*. Moscow, Stroyizdat, 1984, 189 p. (in Russian)
2. Dao V.H., Cameron N.R., Saito K. *Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications*. Pol. Chem., 2016, vol. 7, no 1, pp. 11-25. <https://doi.org/10.1039/c5py01572c>
3. Jiang J.Q., Robinson J., Chong M.F. *The role of coagulation in water treatment*. Curr. Opin. Chem. Eng., 2015, vol. 8, pp. 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. Lee C.S *A review on application of flocculants in wastewater treatment*. Process Saf. Environ. Prot., 2014, vol. 92, pp. 489-508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
5. Lee K.E., Morad N., Teng T.T., Poh B.T. *Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review*. Chem. Eng. J., 2012, Vol. 203, pp. 370-386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
6. Renault F., Sancey B., Badot P-M, Crini G. *Chitosan for coagulation/flocculation process-an eco-friendly approach*. Eur. Polym. J., 2009, vol. 45, no 5, pp. 1337-1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
7. Bolto B., Gregory J. *Organic polyelectrolytes in water treatment*. Water Res., 2007, vol. 41, no 11, pp. 2301-2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
8. Ajgihin I.S. *Tehnologiya lekarstv*. M: Medicina, 1980, 440 s. (in Russian).
9. Pahovchishin S.V., Prokopenko V.A., Grischenko V.F. *Koloïdno _himichni ta likuvalni vlastivosti nanorozmirnih sistem glinistih mineraliv*. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii, 2004, vol. 2, no 3, pp. 1069–1074 (in Ukraine).

10. Tymchuk A.F., Grubnyak A.E. *Influence of natural and synthetic flocculants on the sedimentation stability of suspensions*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2017, vol. 22, no 2, pp. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).102215](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).102215) (in Russian).
11. Bratskaya S.Y., Chervonetsky D.V., Perfilyev A.V., Yudakov A.A., Avramenko V.A. *Primenenie hitozana i ego proizvodnyh v pit'evom vodosnabzhenii i pererabotke stochnyh vod razlichnogo sostava*. RIBPROM, 2010, no 2, pp. 58 – 63. (in Russian).
12. Abramov A.A., Leonov F.B., Sorokin M.M. *Himiya flotacionnih system*. Moscow, Nedra, 1982, 312 p. (in Russian).
13. Skryabin K.G., Vikhoreva G.A., Varlamov V.P. *Hitin i hitozan*. Moscow, Science, 2002, 360 p. (in Russian).
14. Hotimchenko Yu.S., Savchenko O.V., Ziganshina O.A. *Fiziko-himicheskie svoistva, fiziologicheskaya aktivnost i primeneniye alginatov – polisaharidov burih vodoroslei*. Biologiya moray, 2001, T.27, no 3, pp. 151-162. (in Russian).
15. Baranova V.I., Bibik E.E., Kozhevnikova N.M. *Praktikum po kolloidnoj himii: Ucheb. Posobie dlja him-tehnol. spec. vuzov*. Pod red. I.S. Lavrova. Moscow, Higher. sc, 1983, 216 p. (in Russian).
16. Abramzon A.A., Bobrova L.E., Zaichenko L.P., Schukin E.D. *Poverhnostnie yavleniya i poverhnostno-aktivnie veschestva*. L, Himiya, 1984, 392 p. (in Russian).
17. Shilova S.V., Tretyakova A.Ya., Barabanov V.P. *Associaciya hitozana s DDSN v vodnih rastvorah*. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2010, no 11, pp. 11-17. (in Russian).
18. Koganovskii A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A. *Fizicheskaya adsorbciya iz mnogokomponentnih faz*. Moscow, Nauka, 1972, 155 p. (in Russian).

УДК 541.13:547.436.3

Р. Е. Хома^{1,2}, А. Н. Чеботарев¹, Л. Т. Осадчий², С. В. Водзинский^{1,2},
С. В. Топоров¹

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082
e-mail: rek@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА N-н-ПРОПИЛ, N-н-БУТИЛ И N-н-ГЕПТИЛ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

На основании данных рН-метрии установлены температурные зависимости констант ионизации N-н-пропил, N-н-бутил и N-н-гептил производных аминометансульфокислоты в водных растворах (в изоэлектрической точке при ионной силе $4,94 \cdot 10^{-4}$ М) в области 293 – 313 К. Определены значения ΔG , ΔH и ΔS диссоциации и методом QSAR оценена липофильность указанных кислот. Выявлены корреляции между результатами обработки экспериментов и данными квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: аминометансульфокислоты, буферные растворы, термодинамика ионизации, липофильность.

Константы кислотно-основной диссоциации являются важными параметрами, указывающими на степень ионизации молекул в растворах при различных значениях рН. Кислотно-основные свойства органических соединений влияют на их хроматографическую подвижность [1], токсичность [2] и фармацевтические свойства [3].

Аминоалкансульфокислоты находят применение как компоненты буферных растворов Гуда [4-6] в биологических и биохимических исследованиях и активно изучаются как потенциальные лекарственные препараты с противоопухолевым, противовирусным, антимикотическим, цитостатическим, бактерицидным эффектом [6-8]. Аминометансульфокислота (AMSA) и ее N-алкилированные производные (в виде натриевых солей) являются практически нетоксичными соединениями [9]. Ранее нами установлены значения pK_a , температурные зависимости термодинамических функций диссоциации аминометансульфокислот (AMSA и ее N-метил (MeAMSA), N-2-гидроксиэтил (HEAMSA), N-трет-бутил (*t*-BuAMSA) и N-бензил (BzAMSA) производных) в диапазоне температур 293 – 313 К, а также границы рН буферного действия и буферную емкость их водных растворов при 293 К [5, 10-12].

В данной работе представлены результаты рН-метрического исследования кислотно-основных свойств N-н-пропил (*n*-PrAMSA), N-н-бутил (*n*-BuAMSA) и N-н-гептил (*n*-HpAMSA) производных AMSA в водных растворах в интервале 293 – 313 К с целью установления факторов, влияющих на их ионизацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA и *n*-HpAMSA, синтезированные по методике, аналогичной [13, 14]. pH-метрическое титрование 0,001 М водных растворов упомянутых выше аминотетансульфокислот (YAMSA) 0,01 М водным раствором NaOH (рис. 1-3) в интервале 293-313 К ($\Delta T = 5$ К) проводили аналогично [5]. Значения липофильности ($\lg P_{ow}$) рассчитаны методом QSAR с использованием программы HyperChem 8.01 [15].

На основании данных pH-метрии (рис. 1-3), с использованием математической модели, учитывающей закон действующих масс (1), (2), материальный баланс по YAMSA (3) и условие электронейтральности (4), рассчитан ион-молекулярный состав водных растворов YAMSA, подобно [5, 10, 11].



$$Q_{YAMSA} = [Y^+ N H_2 CH_2 SO_2 O^-] + [YNHCH_2 SO_2 O^-] \quad (3)$$

$$[YNHCH_2 SO_2 O^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+] \quad (4)$$

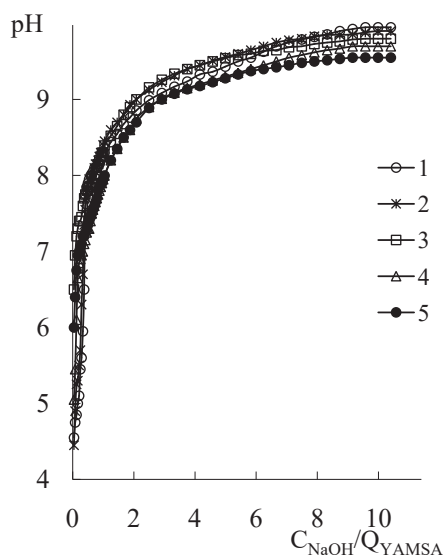


Рис. 1. pH-метрические кривые титрования водного раствора *n*-PrAMSA водным раствором NaOH.

$V_{YAMSA}^0 = 20$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0,001$ М;
 $C_{NaOH}^0 = 0,01$ М. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

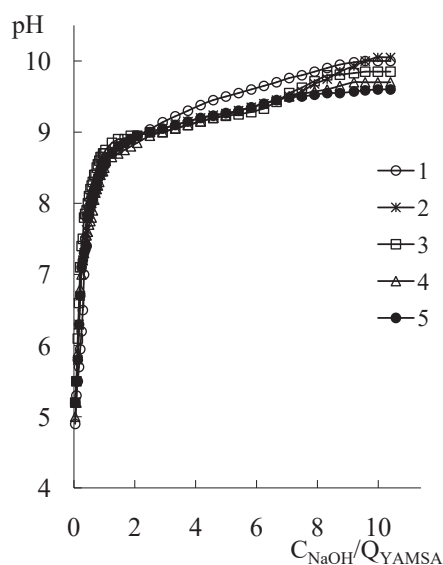


Рис. 2. pH-метрические кривые титрования водного раствора *n*-BuAMSA водным раствором NaOH.

$V_{YAMSA}^0 = 20$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0,001$ М;
 $C_{NaOH}^0 = 0,01$ М. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Согласно полученным данным (рис. 4), YAMSA в водных растворах существуют при $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{YAMSA}} < 0,5$ преимущественно в виде цвиттер-ионов (кривая 2), подобно [11]. Содержание анионов $\text{YNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ (кривая 1) прямо пропорционально отношению $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{YAMSA}}$ в соответствии с уравнением (5), параметры которого приведены в табл. 1.

$$N_1 = A_i + B_i \cdot C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \quad (5)$$

Анализируя данные, приведенные в табл. 1, следует отметить, что свободный член (A_i) в уравнении 5 почти во всех случаях (кроме *n*-PrAMSA при 293 и 298 К) равен нулю, подобно [11, 16].

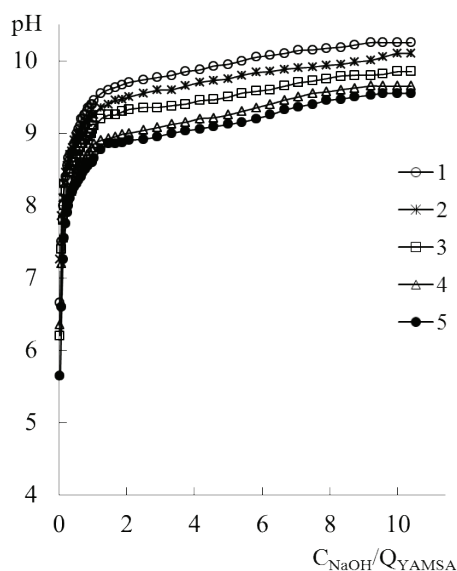


Рис. 3. pH-метрические кривые титрования водного раствора *n*-ПрАМСА водным раствором NaOH.

$V_{\text{YAMSA}}^0 = 20$ мл;
 $C_{\text{YAMSA}}^0 = 0,001$ М; $C_{\text{NaOH}}^0 = 0,01$ М. Т, К:
 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

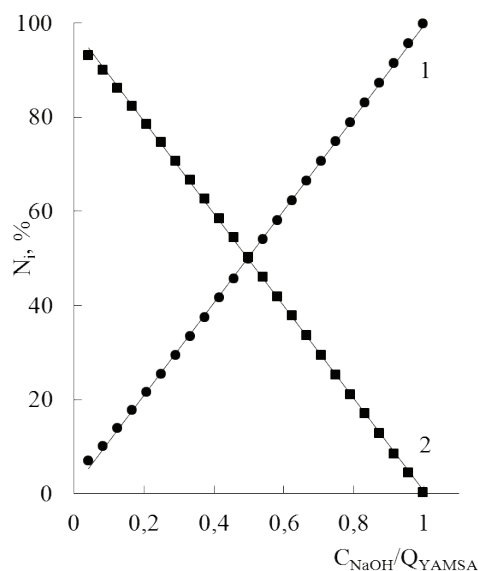


Рис. 4. Зависимость соотношения различных форм компонентов в системе *n*-ПрАМСА – NaOH – H₂O от $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{YAMSA}}$ при 293 К. N_i – мольная доля:

$$N_1 = \frac{[n - \text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{YAMSA}}};$$

$$N_2 = \frac{[n - \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{Y-AMSA}}}.$$

Используя полученные данные, были рассчитаны константы ионизации (уравнение 6) исследуемых аминосульфокислот.

$$K_{Y\text{AMSA}} = \frac{[\text{YNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Y}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}, \quad (6)$$

$$\text{p}K_{Y\text{AMSA}} = -\lg K_{Y\text{AMSA}}. \quad (7)$$

Таблица 1

Значения параметров в уравнении (5)
(r^2 – коэффициент корреляции; n – количество точек)

T, K	A_i	B_i	r^2	n
$n\text{-C}_3\text{H}_7\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$				
293	1,28	98,13	0,9998	21
298	1,01	98,48	0,9996	21
303	0	99,92	0,9997	21
308	0	99,98	0,9995	21
313	0	99,97	0,9994	21
$n\text{-C}_4\text{H}_9\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$				
293	0	99,85	0,9993	21
298	0	99,88	0,9997	21
303	0	99,79	0,9996	21
308	0	99,91	0,9992	21
313	0	99,81	0,9997	21
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$				
293	0	97,98	0,9991	21
298	0	98,93	0,9994	21
303	0	99,37	0,9996	21
308	0	99,66	0,9997	21
313	0	99,75	0,9998	21

В связи с тем, что зависимости $pK_{YAMSA} = f(C_{NaOH}/Q_{YAMSA})$ имеют разный характер, подобно [5, 11], для сравнения силы исследованных YAMSA были выбраны значения их pK_{YAMSA} в изоэлектрической точке при $\frac{[YNHCH_2SO_2O^-]}{[YNH_2CH_2SO_2O^-]} = 1$ (табл. 2).

Следует отметить, что при этих условиях ионная сила (μ , М) во всех исследуемых системах (рис. 1–3) равна $4,94 \cdot 10^{-3}$ М.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, необходимо отметить следующее. В случае аминов, для которых эмпирическая функция, объединяющая их основность и липофильность ($pK_a + \lg P_{ow}$), меньше 11,08, при повышении pK_a сила соответствующих кислот (pK_{YAMSA}) понижается. Указанная зависимость описывается уравнением (8).

$$pK_{YAMSA} = 2,369 + 0,731 \cdot pK_a; r^2 = 0,942; n = 7 \quad (8)$$

Значения величин липофильности алкиламинов ($\lg P_{ow,Am}$; кроме наиболее липофильного гептиламина), определенные экспериментально [20], и соответствующих им аминосульфокислот, рассчитанные методом QSAR ($\lg P_{ow,YAMSA}$), связаны между собой линейной зависимостью:

$$\lg P_{ow,YAMSA} = 0,2942 + 0,8591 \cdot \lg P_{ow,Am}; r^2 = 0,9573; n = 6 \quad (9)$$

Зона эффективного буферного действия раствора ($pH_{буф}$) лежит в области pH, при котором $\frac{1}{10} \leq \frac{[YNHCH_2SO_2O^-]}{[YNH_2CH_2SO_2O^-]} \leq \frac{10}{1}$ [17] (табл. 2).

На основании оценки границ pH буферного действия аминосульфокислот выявлено, что с помощью изученных в данной работе *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA и *n*-HrAMSA можно поддерживать кислотность среды в области физиологических значений pH ($6,8 \div 7,8$) при 298 К.

Зависимости $pK_{YAMSA} = f(T)$ (рис. 5) описываются уравнением (10), коэффициенты которого приведены в табл. 3. Согласно [21, 22], значение термодинамических функций для процесса кислотно-основного диссоциации аминометансульфокислот (1) могут быть получены решением уравнений (11) – (13).

$$pK_{YAMSA} = \frac{A_i}{T} - B_i + C_i \cdot T, \quad (10)$$

$$\Delta G = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - B_i \cdot T + C_i \cdot T^2) \quad (11)$$

$$\Delta H = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - C_i \cdot T^2) \quad (12)$$

Таблица 2

Физико-химические свойства азотсодержащих оснований и соответствующих им аминотансульфокислот при 298 К

Основание	pK_a	$\lg P_{ow,Am}$ [20]	$pK_a + \lg P_{ow}$	YAMSA	pK_{YAMSA}	$\lg P_{ow, YAMSA}$	$pH_{буф}$	Л-ра
NH_3	9,24 [18]			AMSA	9,75	-0,67	5,95 ÷ 11,75	[10]
CH_3NH_2	10,63 [18]	-0,57	10,06	MeAMSA	9,67	-0,27	7,05 ÷ 11,70	[5]
$HOCH_2CH_2NH_2$	9,44 [19]	-1,31	8,13	HEAMSA	9,36	-0,71	7,83 ÷ 9,91	[5]
$n-C_3H_7NH_2$	10,60 [18]	0,49	11,09	<i>n</i> -PrAMSA	7,90	0,55	4,90 ÷ 8,30	
$n-C_4H_9NH_2$	10,77 [18]	0,86	11,63	<i>n</i> -BuAMSA	7,95	0,94	5,50 ÷ 8,55	
$(CH_3)_3CNH_2$	10,68 [18]	0,40	11,08	<i>t</i> -BuAMSA	9,96	0,57	9,06 ÷ 10,29	[5]
$(HOCH_2)_3CNH_2$	8,07 [19]	-2,31	5,76	TRIS-HMSA	8,16		6,94 ÷ 8,85	[5]
$n-C_7H_{15}NH_2$	10,67 [18]	2,57	13,24	<i>n</i> -HpAMSA	8,86	1,34	6,60 ÷ 8,60	
$C_6H_5CH_2NH_2$	9,33 [18]	1,09	10,42	BzAMSA	8,76	1,51	7,66 ÷ 9,25	[5]
$C_6H_5NH_2$	4,63 [18]	0,90	5,53	PhAMPhAM-SA	5,51		4,52 ÷ 10,19	[5]

$$\Delta S = \ln(10) \cdot R \cdot (B_i - 2 \cdot C_i \cdot T) \quad (13)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, Дж/моль; ΔH – изменение энтальпии, Дж/моль; ΔS – изменение энтропии, Дж/моль·К; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

Анализируя данные табл. 3, следует отметить, что для изученных кислот константы уравнения (10) связаны между собой зависимостями (14) и (15).

$$B_i = (156,91 \pm 12,51) - (2,2233 \pm 0,0041) \cdot 10^{-2} \cdot A_i; r^2 = 0,998 \quad (14)$$

$$C_i = (-20,629 \pm 1,427) + (3,3247 \pm 0,0047) \cdot 10^{-3} \cdot A_i; r^2 = 0,998 \quad (15)$$

При этом параметры уравнения (10) изменяются симбатно с электроноакцепторной способностью (χ_i) заместителей при атоме N [12]:

$$A_i = (-2,7984 \pm 0,2604) \cdot 10^{-6} + (1,5095 \pm 0,1474) \cdot 10^{-6} \cdot \chi_i; r^2 = 0,972 \quad (16)$$

Уравнение (16) справедливо только в случае YAMSA, синтезированных из аминов, для которых эмпирическая функция ($pK_a + \lg P_{ow}$) $\leq 11,08$.

Путем обработки вышеприведенных данных получены значения термодинамических функций диссоциации изученных аminosульфокислот в области температур 293 – 313 К (рис. 6-8). Согласно расчетным данным (рис. 6) функциональные зависимости $\Delta G = f(T)$ проходят через экстремумы (подобно другим N-алкилированным производным AMSA [12]). Решение уравнения (17) позволяет рассчитать температуру ($T_{\text{экстр.}}$, К), при которой константа диссоциации кислоты принимает экстремальное значение, а ΔH – нулевое (табл. 3).

$$T_{\text{экстр.}} = \sqrt{\frac{A_i}{C_i}} \quad (17)$$

Для изученных аminosульфокислот (в отличие от наиболее липофильной *n*-HrAMSA) рассчитанные значения $T_{\text{экстр.}}$ (табл. 3) находятся в пределах нормального диапазона температур жидкого состояния воды, что характерно для большинства слабых кислот [12, 22].

Таблица 3

Значения параметров уравнения (10), $T_{\text{экстр.}}$ и $pK_{\text{экстр.}}$

YAMSA	$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$C_i \pm \Delta C_i$	r^2	$T_{\text{экстр.}}, \text{ К}$	Л-ра	χ_i [23]
AMSA	57708 $\pm$ 4100	358,8 $\pm$ 27,0	0,58541 $\pm$ 0,04471	0,999	314,0	[12]	1,890
MeAMSA	-82380 $\pm$ 22002	-568,4 $\pm$ 145,3	-0,94685 $\pm$ 0,23992	0,984	295,0	[12]	1,810
HEAMSA	-92177 $\pm$ 19622	-637,6 $\pm$ 129,6	-1,0704 $\pm$ 0,2139	0,993	293,5	[12]	1,787
<i>n</i> -PrAMSA	11708 $\pm$ 4983	67,2 $\pm$ 32,9	0,1198 $\pm$ 0,0543	0,968	312,7		1,708
<i>n</i> -BuAMSA	21667 $\pm$ 3327	133,9 $\pm$ 21,9	0,2316 $\pm$ 0,0363	0,977	305,9		1,750
<i>t</i> -BuAMSA	-325980 $\pm$ 1325	-2195,9 $\pm$ 8,8	-3,6633 $\pm$ 0,0144	0,999	298,3	[12]	1,658
<i>n</i> -HrAMSA	-11577 $\pm$ 1973	-95,3 $\pm$ 13,2	-0,1597 $\pm$ 0,2155	0,969	269,2		1,749
BzAMSA	-235500 $\pm$ 980	-1606,5 $\pm$ 6,5	-2,7093 $\pm$ 0,0110	0,999	294,8	[12]	1,675

С возрастанием температуры значения ΔH и ΔS диссоциации *n*-PrAMSA и *n*-BuAMSA понижаются, как и в случае AMSA [12], а *n*-HrAMSA – наоборот, повышаются, подобно MeAMSA, HEAMSA, *t*-BuAMSA и BzAMSA [12]. Причем для *n*-PrAMSA и *n*-BuAMSA при $T < T_{\text{экстр.}}$ реакция (1) является эндотермической, а при $T > T_{\text{экстр.}}$ – экзотермической. Кроме того, коэффициенты уравнения (10) для AMSA [12], *n*-PrAMSA и *n*-BuAMSA имеют положительные значения, а для других кислот – отрицательные (табл. 3). Величина угла наклона $\Delta S(T)$ – зависимости соответственно уравнению (13) является прямо пропорциональной коэффициенту C_i .

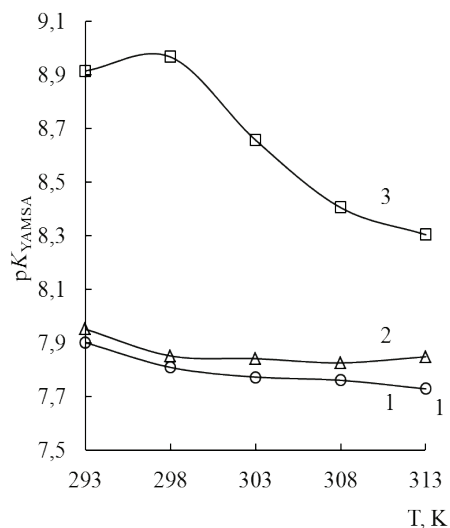


Рис. 5. Температурные зависимости pK_{Y-AMSA} аминотансульфокислот в изoeлектрической точке при $\mu = 4,94 \cdot 10^{-4}$ М. YAMSA: *n*-PrAMSA – 1, *n*-BuAMSA – 2; *n*-HpAMSA – 3.

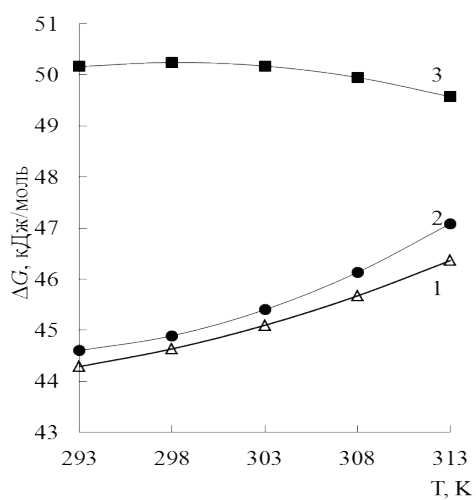


Рис. 6. Температурные зависимости энергии Гиббса диссоциации Y-AMSA в изoeлектрической точке при $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$ М. YAMSA: *n*-PrAMSA – 1, *n*-BuAMSA – 2; *n*-HpAMSA – 3.

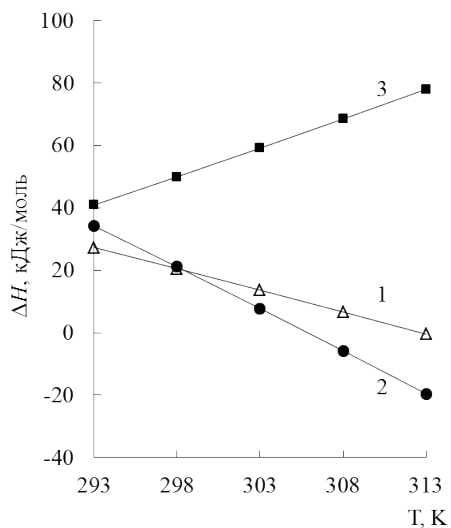


Рис. 7. Температурные зависимости энтальпии диссоциации Y-AMSA в изoeлектрической точке при $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$ М. YAMSA: *n*-PrAMSA – 1, *n*-BuAMSA – 2; *n*-HpAMSA – 3.

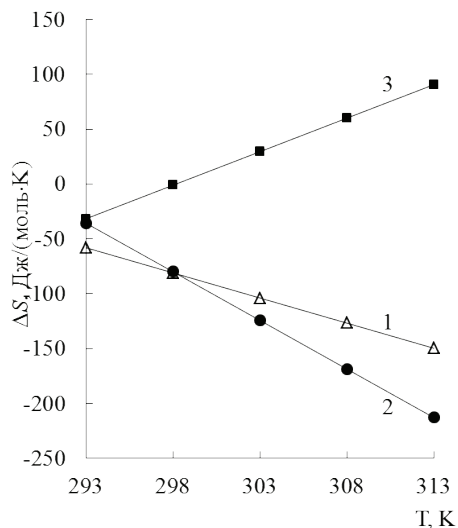


Рис. 8. Температурные зависимости энтропии диссоциации Y-AMSA в изoeлектрической точке при $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$ М. YAMSA: *n*-PrAMSA – 1, *n*-BuAMSA – 2; *n*-HpAMSA – 3.

В данной работе использованы результаты эксперимента, в котором для создания ионной силы дополнительно фоновые электролиты не вводились, подобно [5, 10–12, 16]; для расчетов значения pK_a на нулевую ионную силу не экстраполировались, (в отличие от [22, 24–26]) использовались значения pK_a в изоэлектрической точке при постоянной μ . Очевидно, в связи с этим абсолютные значения энтальпии и энтропии (рис. 7, 8) в десятки раз больше абсолютных значений энтальпий и энтропии для других аминокансульфокислот, приведенных в [21, 24–26].

Как и для многих физико-химических процессов [12, 16, 19, 27], в случае диссоциации изученных в данной работе аминокансульфокислот наблюдается энтальпийно-энтропическая компенсация, которая выражается уравнением (18), параметры которого приведены в табл. 4.

$$\Delta H = \alpha_i + T_{izo} \cdot \Delta S \quad (18)$$

Таблица 4

Значения параметров уравнения (17)

YAMSA	$\alpha_i \pm \Delta\alpha_i$, кДж/моль	$T_{izo} \pm \Delta T_{izo}$, К	r^2	Л-ра
AMSA	$51,85 \pm 0,30$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	[12]
MeAMSA	$56,44 \pm 0,47$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	[12]
HEAMSA	$53,37 \pm 0,61$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	[12]
<i>n</i> -PrAMSA	$45,00 \pm 1,24$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	
<i>n</i> -BuAMSA	$45,18 \pm 1,83$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	
<i>t</i> -BuAMSA	$61,97 \pm 0,19$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	[12]
<i>n</i> -HpAMSA	$50,33 \pm 1,83$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	
BzAMSA	$51,05 \pm 1,70$	$303,0 \pm 1,7$	0,999	[12]

Согласно полученным данным (табл. 4) «изотермодинамическая температура» (T_{izo}) для изученных нами аминокансульфокислот равна 303 К с высоким коэффициентом корреляции ($r^2 = 0,999$). Свободный член (α_i) в уравнении (18) колеблется в пределах $45,0 \div 62,0$ кДж/моль.

Таким образом, определены температурные зависимости констант ионизации *N*-*n*-пропил, *N*-*n*-бутил и *N*-*n*-гептил производных AMSA, границы pH буферного действия их водных растворов, а также рассчитаны значения их липофильности. Переход от *n*-BuAMSA к *n*-HpAMSA приводит к изменению знака температурных зависимостей ΔH и ΔS диссоциации в изоэлектрической точке на противоположный. Полученные в данной работе результаты в последующем могут быть использованы для прогнозирования физико-химических свойств и фармакологической активности исследованных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolan J.W. Back to Basics: The Role of pH in Retention and Selectivity // LCGC Europe. – 2017. – Vol. 35, N 1. – P. 30–33.
2. Альберт А. Избирательная токсичность. Физико-химические основы терапии. Т. 2. – М.: Медицина, 1989. – 432 с.
3. Manallack D.T. The pK_a Distribution of Drugs: Application to Drug Discovery // Perspect Medicin Chem. – 2007. – Vol. 1. – P. 25–38. <https://doi.org/10.1177/1177391X0700100003>
4. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N 39. – P. 30989 – 31003. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra15453c>
5. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Дубовский Р.М. Аминотансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. Т. 20, № 3. – С. 66-75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)
6. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. // Tetrahedron. 2018. – Vol. 74, N 13. – P. 1355-1421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
7. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva E.S., Andreev S.V. Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity. // Pharm. Chem. J. – 1991. – Vol. 25, N 4. – P. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
8. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. Reaction of β -iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of $(\pm)$ -(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids. // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – Vol. 80, N 4. – P. 761-764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
9. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Годован В.В., Антоненко П.Б., Трокай И.И., Гельмбольдт В.О. Синтез, структуры, физико-химические характеристики и биологическая активность аминотансульфокислот. Матеріали VIII Національного з'їзду фармацевтів «Фармація XXI століття: тенденції та перспективи». Харків, 13-16 вересня 2016. – Т. 1. – С. 54-55.
10. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотансульфокислота – вода. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
11. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотансульфокислоты. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
12. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293 – 313 К. // Журн. физич. химии. – 2017. – Т. 91, № 1. – С. 79-82. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>
13. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксизетил)аминотансульфокислоты // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 834-836. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213050149>
14. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)аминотансульфокислоты // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 1650-1652. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215100102>
15. URL: <http://hypercube.com> (дата обращения 06.12.2018)
16. Хома Р.С., Чеботарев А.Н., Будько Л.С., Осадчий Л.Т. Буферні розчини на основі гліцину. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1. – С. 109-122. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551)
17. Urbansky E.T., Schock M.R. Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity. // J. Chem. Educ. – 2000. – Vol. 77, N 12. – P. 1640-1644. <http://dx.doi.org/10.1021/ed077p1640>
18. Christensen J.J., Izatt R.M., Wrathall D.P., Hansen L.D. Thermodynamics of proton ionization in dilute aqueous solution. Part XI. pK , ΔH° , and ΔS° values for proton ionization from protonated amines at 25°. // J. Chem. Soc. – 1969. – Vol A0, N 0. – P. 1212–1223. <http://dx.doi.org/10.1039/j19690001212>
19. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. Термодинамика диссоциации этаноламонийных катионов в водных растворах. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 6-19. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707)
20. Sangster J. Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – Vol. 18, N 3. – P. 1111–1229. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555833>
21. Roy R.N., Robinson R.A., Bates R.G. Thermodynamics of the two dissociation steps of N-tris(hydroxymethyl) methylglycine (Tricine) in water from 5 to 50°. // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95, N 25. – P. 8231-8235. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00806a004>
22. Hunter K.A. Acid-base Chemistry of Aquatic Systems. Dunedin, 1998. – P. 51-52.
23. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. М.: Наука, 1988. – 108 с.

24. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – Vol. 31, N 2. – P. 231-370. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1416902>
25. Roy R.N., Roy L.N., Hundley K.E., Wehmeyer T.R., Tebbe L.S. Thermodynamics of the Second Dissociation Constants (pK_2) of Piperazine-N,N'-bis-2-hydroxypropanesulfonic Acid (POPSO Sesquisodium Salt) and Associated Thermodynamic Functions from (278.15 to 328.15) K. // J. Biophys. Chem. – 2014. – Vol. 5, N 4. – P. 143-151. <http://dx.doi.org/10.4236/jbpc.2014.54016>
26. Khali M.M., Mahmoud R.K., Babiker S.E. Thermodynamic Study of the Second-Stage Dissociation of 2-Aminoethanesulfonic Acid (Taurine) in Water at Different Ionic Strength and in Dioxane-Water Media. // J. Chem. Sci. Techn. – 2014. – Vol. 3, N 2. – P. 49-57. <http://dx.doi.org/10.1002/adich.200490119>
27. Ryde U. A fundamental view of enthalpy-entropy compensation // Med. Chem. Comm. – 2014. – Vol. 5, N 9. – P. 1324-1336. <https://doi.org/10.1039/C4MD00057A>

Стаття надійшла до редакції 25.12.2018

Р. Є. Хома^{1,2}, О. М. Чеботарьов¹, Л. Т. Осадчий²,
С. В. Водзінський^{1,2}, С. В. Топоров¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

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

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ N-*n*-ПРОПІЛ, N-*n*-БУТИЛ ТА N-*n*-ГЕПТИЛ ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ

Здійснено рН-метричне дослідження кислотно-основних властивостей N-*n*-пропіл (*n*-PrAMSA), N-*n*-бутил (*n*-BuAMSA) та N-*n*-гептил (*n*-HpAMSA) похідних амінометансульфокислоти (YAMSA) у водних розчинах в області 293 – 313 К. Розраховано іон-молекулярний склад систем $YNH_2CH_2SO_3^- - YNHCH_2SO_3^- - H_2O$, концентраційні константи дисоціації за другим ступенем *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA і *n*-HpAMSA (в ізоелектричній точці при іонній силі $4,94 \cdot 10^{-4}$ М) та визначені температурні залежності ΔG , ΔH та ΔS в інтервали температур 293 – 313 К. Показано, що зазначені YAMSA у водних розчинах існують при співвідношенні $C_{NaOH}/Q_{YAMSA} < 0,5$ переважно у вигляді цвितтер-іонів; вміст аніонів $YNHCH_2SO_3^-$ прямо пропорційний співвідношенню C_{NaOH}/Q_{YAMSA} . Методом QSAR оцінена ліпофільність зазначених кислот. Виявлено кореляції між результатами експериментів і даних квантово-хімічних розрахунків. У випадку амінів, для котрих емпірична функція, що поєднує їхні основність та ліпофільність ($pK_a + \lg P_{ow}$) $\leq 11,08$, з підвищенням їхнього pK_a сила відповідних їм кислот (pK_{YAMSA}) знижується. Визначено межі рН буферної дії їхніх водних розчинів при 298 К; показано, що за допомогою *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA і *n*-HpAMSA можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН ($6,8 \div 7,8$).

Показано, що посилення електроакцепторних властивостей N-замісника призводить до зниження впливу температури на значення термодинамічних функцій дисоціації амінометансульфокислот, синтезованих з амінів, для котрих $pK_a + \lg P_{ow} \leq 11,08$.

Із зростанням температури значення ΔH і ΔS дисоціації *n*-PrAMSA та *n*-BuAMSA знижуються, а *n*-HpAMSA – навпаки, підвищуються, причому для *n*-PrAMSA та *n*-BuAMSA при $T < T_{екстр.}$ реакція є ендотермічною, а при $T > T_{екстр.}$ – екзотермічною. Для процесу дисоціації досліджених кислот відзначена ентальпійно-ентропійна компенсація з «ізотермодинамічною температурою» 303 К.

Ключові слова: амінометансульфокислоти, буферні розчини, термодинаміка іонізації, ліпофільність.

R. E. Khoma^{1,2}, A. N. Chebotaryov¹, L. T. Osadchiy²,

S. V. Vodzinskiy^{1,2}, S. V. Toporov¹

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,

Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

rek@onu.edu.ua

ACID-BASE PROPERTIES OF AMINOMETHANESULPHONIC ACID N-*n*-PROPYL, N-*n*-BUTYL AND N-*n*-HEPTYL DERIVATIVES

Acid-base properties of aminomethanesulfonic acid N-*n*-propyl (*n*-PrAMSA), N-*n*-butyl (*n*-BuAMSA) and N-*n*-heptyl (*n*-HpAMSA) derivatives (YAMSA) in aqueous solutions at 293 – 313 K were investigated by pH measurements. The ion-molecular composition of the

$\text{YNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^- - \text{YNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^- - \text{H}_2\text{O}$ systems, dissociation concentration constants of the second dissociation step for *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA and *n*-HpAMSA (at the isoelectric point where the ionic strength is $4,94 \cdot 10^{-4}$ M) were calculated and temperature dependences of the ΔG , ΔH , and ΔS were determined at 293–313 K. It was shown the indicated YAMSA in aqueous solutions to exist at a ratio $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{YAMSA}} < 0,5$, mainly in the zwitter ions form; the content of anions $\text{YNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ was directly proportional to the ratio $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{YAMSA}}$.

The indicated acids lipophilicity was evaluated by the QSAR method. The correlations between experimental results and quantum-chemical calculations data were revealed. In the case of amines, for which the empirical function combining their basicity and lipophilicity ($\text{p}K_a + \lg P_{\text{ow}}$) was less than 11,08, with the increase in their $\text{p}K_a$, the strength of the corresponding acids ($\text{p}K_{\text{YAMSA}}$) decreased. The buffer action pH limits of their aqueous solutions at 298 K were determined; it was shown that using *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA and *n*-HpAMSA can maintain the acidity of the medium in the range of physiological pH values ($6,8 \div 7,8$).

It is shown the enhancement of the electron-acceptor properties of the N-substituent to lead to a decrease of the temperature influence on the dissociation thermodynamic functions values of aminomethanesulfonic acids synthesized from amines, for which $\text{p}K_a + \lg P_{\text{ow}} \leq 11,08$.

With increasing of temperature, the ΔH and ΔS values of *n*-PrAMSA and *n*-BuAMSA dissociation decreased, and *n*-HpAMSA – on the contrary, increased, and for *n*-PrAMSA and *n*-BuAMSA at $T < T_{\text{extr}}$ the reaction was endothermic, and at $T > T_{\text{extr}}$ – exothermic. For the dissociation process of investigated acids, enthalpy-entropic compensation was noted with the «isothermodynamic temperature» 303 K.

Keywords: aminomethanesulphonic acids, buffer solutions, ionization thermodynamic, lipophilicity.

REFERENCES

1. Dolan J.W. *Back to Basics: The Role of pH in Retention and Selectivity*. LCGC Europe, 2017, vol. 35, no 1, pp. 30–33.
2. Al'bert A. *Izbitatel'naja toksichnost'*. *Fiziko-himicheskie osnovy terapii*. vol. 2, Medicine, Moscow, 1989, 432 p. (in Russian)
3. Manallack D.T. *The $\text{p}K_a$ Distribution of Drugs: Application to Drug Discovery*. *Perspect Medicin Chem.*, 2007, vol. 1, pp. 25–38. <https://doi.org/10.1177/1177391X0700100003>
4. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, no 39, pp. 30989 – 31003. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra15453c>
5. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovsriy R.M. *Aminomethanesulphonic Acids And Its N-Derivatives are Components of N. Goods Buffers*. *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2015, vol. 20, no 3, pp. 66-75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)

6. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zhersh S. *Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds*. Tetrahedron., 2018, vol. 74, no 13, pp. 1355-1421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
7. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. *Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity*. Pharm. Chem. J., 1991, vol. 25, no 4, pp. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
8. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. *Reaction of β -iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of $(\pm)$ -(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids*. Russ. J. Gen. Chem., 2010, vol. 80, no 4, pp. 761-764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
9. Khoma R.E., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Godovan V.V., Antonenkko P.B., Trokay I.I., Gel'mol'dt V.O. *Synthesis, structures, physico-chemical characteristics and biological activity of aminomethanesulfonic acids*. Materials of the VIII National Congress of Pharmacists «Pharmacy of the 21st Century: Trends and Prospects». Kharkiv, 13-16 September 2016. – vol. 1, pp. 54-55. (in Russian)
10. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acid – Water System*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
11. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acids N-Derivatives*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
12. Khoma R.E. *Thermodynamics of the dissociation of aminomethanesulfonic acid and its N-substituent derivatives at 293-313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76-79. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
13. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(Hydroxyethyl)aminomethanesulfonic acid*. Russ. J. Gen. Chem., 2013, vol. 83, no 5, pp. 969-971. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213050149>
14. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N. *Synthesis, Crystal Structure, and Spectral Characteristics of N-(Tert-butyl)aminomethanesulfonic Acid*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 10, pp. 2282-2284. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215100102>
15. URL: <http://hypercube.com> (date of the application 06.12.2018)
16. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Bud'ko L.S., Osadchiy L.T. *Buffer solutions based on glycine*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 1, pp. 109-122. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551) (in Ukrainian)
17. Urbansky E.T., Schock M.R. *Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity*. J. Chem. Educ., 2000, vol. 77, no 12, pp. 1640-1644. <http://dx.doi.org/10.1021/ed077p1640>
18. Christensen J.J., Izatt R.M., Wrathall D.P., Hansen L.D. *Thermodynamics of proton ionization in dilute aqueous solution. Part XI. pK , ΔH° , and ΔS° values for proton ionization from protonated amines at 25°*. J. Chem. Soc., 1969, vol. A0, no 0, pp. 1212-1223. <http://dx.doi.org/10.1039/j19690001212>
19. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Mayans'kaya A.O. *Thermodynamics of ethanolammonium cationes dissociation in aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 6-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707) (in Russian)
20. Sangster J. *Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1989, vol. 18, no 3, pp. 1111-1229. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555833>
21. Roy R.N., Robinson R.A., Bates R.G. *Thermodynamics of the two dissociation steps of N-tris(hydroxymethyl)methylglycine (Tricine) in water from 5 to 50°*. J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, no 25, pp. 8231-8235. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00806a004>
22. Hunter K.A. *Acid-base Chemistry of Aquatic Systems*. Dunedin, 1998, pp. 51-52.
23. Vereshchagin A.N. *Inductive Effect. Constants of Substituents for Correlation Analysis*. Nauka, Moscow, 1988, 108 p. (in Russian)
24. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. *Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 2002, vol. 31, no 2, pp. 231-370. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1416902>
25. Roy R.N., Roy L.N., Hundley K.E., Wehmeyer T.R., Tebbe L.S. *Thermodynamics of the Second Dissociation Constants (pK_2) of Piperazine-N,N'-bis-2-hydroxypropanesulfonic Acid (POPSO Sesquisodium Salt) and Associated Thermodynamic Functions from (278.15 to 328.15) K*. J. Biophys. Chem., 2014, vol. 5, no 4, pp. 143-151. <http://dx.doi.org/10.4236/jbpc.2014.54016>
26. Khali M.M., Mahmoud R.K., Babiker S.E. *Thermodynamic Study of the Second-Stage Dissociation of 2-Aminoethanesulfonic Acid (Taurine) in Water at Different Ionic Strength and in Dioxane-Water Media*. J. Chem. Sci. Techn., 2014, vol. 3, no 2, pp. 49-57. <http://dx.doi.org/10.1002/adic.200490119>
27. Ryde U. *A fundamental view of enthalpy-entropy compensation*. Med. Chem. Comm., 2014, vol. 5, no 9, pp. 1324-1336. <https://doi.org/10.1039/C4MD00057A>

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

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

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кетль 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. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

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

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

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

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

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

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

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

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



a



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка* производственных сточных вод / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *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., Скорыход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

Збірки

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

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508080077>

Опис матеріалів конференцій:

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

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

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

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Fil-ter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

6.1 **Анотація** (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, 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 28.03.2019 р. Формат 70×108/16.

Ум. друк. арк. 9,63. Тираж 100 прим. Зам. № 1887.

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