

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.

До 85-річчя хімічного факультету

Том 23, випуск 1(65) 2018

Одеса
ОНУ
2018

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

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

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна колегія серії:

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

Закордонні члени редакційної колегії серії:

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

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації

Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 6 від 20 лютого 2018 р.

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

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2018

ЗМІСТ

О. Е. Марцино, І. Й. Сейфулліна, О. А. Чебаненко, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкіна, Е. В. Афанасенко СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНА ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ ТАРТРАТОГЕРМАНАТНОГО(IV) АНІОНУ І КАТІОНУ ТРИСЬПІРИДИНЗАЛІЗА(II)	6
В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрємін, Л. Ф. Кошкіна, Г. В. Нечипоренко, І. В. Стоянова, П. Г. Дога ВИВЧЕННЯ ДЕГРАДАЦІЇ НАНОСТРУКТУР У СОЛЬОВОМУ ПЛАВІ EuF ₂ – NaCl – KCl СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ.....	16
Я. С. Тищенко, С. М. Лакиза, В. П. Редько, О. В. Дуднік ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Al ₂ O ₃ –TiO ₂ –Nd ₂ O ₃ ПРИ 1400 °С.....	27
А. Ю. Чернявська, А. Б. Вишнікін, Л. О. Іваниця ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО З КАТІОННИМИ ПОЛІАКРИЛАМІДАМИ І ЗАСТОСУВАННЯ ЙОГО В АНАЛІЗІ.....	36
О. О. Лук'янова, Л. М. Огніченко, Т. О. Юрпалова, Н.А. Буренкова, С. П. Смульський, В. І. Павловський, С. А. Андронаті, В. Є. Кузьмін QSAR АНАЛІЗ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЕСТЕРІВ 7-БРОМ-3-ГІДРОКСИ-5-(2'-ХЛОРО)ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО-3Н-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ З ЦЕНТРАЛЬНИМИ БЕНЗДІАЗЕПІНОВИМИ РЕЦЕПТОРАМИ ЦНС.....	48
С. Б. Мешкова, П. Г. Дога, А. А. Кучер ВПЛИВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ АГРЕГАТНОГО СТАНУ β-ДИКЕТОНАТІВ ЛАНТАНІДІВ	58
Т. О. Денисенко, Ю. В. Мєх, А. Б. Вишнікін СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ З ВИКОРИСТАННЯМ 18-МОЛБДОДИФОСФАТУ У ІНТЕНСИВНО ЗАБАРВЛЕНИХ СОКАХ	70
О. А. Корнієнко, О. Р. Андрієвська, О. І. Биков, Ж. Д. Богатирьова ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ZrO ₂ –Yb ₂ O ₃ ПРИ 1100 °С	83
А. В. Єгорова, Г. В. Мальцев, Ю. В. Скрипинець, В. П. Антонович СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ІНДОМЕТАЦИНУ ТА ДАКЛАТАСВІРУ ДИГІДРОХЛОРИДУ З СИРОВАТКОВИМ АЛБУМІНОМ ЛЮДИНИ	96
Р. Є. Хома, О. М. Чеботарьов, Л. С. Будько, Л. Т. Осадчий БУФЕРНІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ ГЛІЦИНУ.....	109
М. С. Ізюмський, О. В. Штеменко РАДИКАЛЬНИЙ МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ Cu-Re ТА Pb-Re КОМПОЗИТІВ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ ШЛЯХОМ ТЕРМОРОЗКЛАДУ ТРАНС-ТЕТРАХЛОРОДИ-μ-ПРОПІОНАТУ ДИРЕНІЮ(III).....	123
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	133

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкина, Э. В. Афанасенко СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ТАРТРАТОГЕРМАНАТНОГО(IV) АНИОНА И КАТИОНА ТРИСБИПИРИДИНЖЕЛЕЗА(II)	6
В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремин, Л. Ф. Кошкина, А. В. Нечипоренко, И. В. Стоянова, П. Г. Дога ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НАНОСТРУКТУР В СОЛЕВОМ ПЛАВЕ $\text{EuF}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	16
Я. С. Тищенко, С. Н. Лакиза, В. П. Редько, Е. В. Дудник ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ ПРИ 1400 °С	27
А. Ю. Чернявская, А. Б. Вишникин, Л. А. Иваница ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО С КАТИОННЫМИ ПОЛИАКРИЛАМИДАМИ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В АНАЛИЗЕ	36
Е. А. Лукьянова, Л. Н. Огниченко, Т. А. Юрпалова, Н.А. Буренкова, С. П. Смутьский, В. И. Павловский, С. А. Андронати, В. Е. Кузьмин QSAR АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭФИРОВ 7-БРОМ-3-ГИДРОКСИ-5-(2'-ХЛОР)ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМИ БЕНЗДИАЗЕПИНОВЫМИ РЕЦЕПТОРАМИ ЦНС	48
С. Б. Мешкова, П. Г. Дога, А. А. Кучер ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ В-ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ	58
Т. А. Денисенко, Ю. В. Мех, А. Б. Вишникин СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 18-МОЛИБДОДИФОСФАТА В ИНТЕНСИВНО ОКРАШЕННЫХ СОКАХ	70
О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. И. Быков, Ж. Д. Богатырева ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ ПРИ 1100 °С	83
А. В. Егорова, Г. В. Мальцев, Ю. В. Скрипинец, В. П. Антонович СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНДОМЕТАЦИНА И ДАКЛАТАСВИРА ДИГИДРОХЛОРИДА С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА	96
Р. Е. Хома, А. Н. Чеботарев, Л. С. Бутько, Л. Т. Осадчий БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА	109
М. С. Изюмский, А. В. Штеменко РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ CU-RE И RB-RE КОМПОЗИТОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПУТЕМ ТЕРМОРАСПАДА ТРАНС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -ПРОПИОНАТА ДИРЕНИЯ(III)	123
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	133

CONTENT

E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, V. V. Dyakonenko, S. V. Shishkina, E. V. Afanasenko SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE TARTRATOGERMANATIC (IV) ANION- AND TRISBIPYRIDINEIRON CATION (II)- BASED COMPLEX	6
V. F. Zinchenko, O. G. Erymin, L. F. Koshkina, G. V. Nechyporenko, I. V. Stoianova, P. G. Doga RESEARCH OF DEGRADATIONS OF NANOSTRUCTURES IN THE SALINE MELT EuF ₂ – NaCl – KCl BY SPECTROSCOPIC METHODS	16
I. S. Tyshchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, E. V. Dudnik ISOTHERMAL SECTION OF THE Al ₂ O ₃ –TiO ₂ –Nd ₂ O ₃ PHASE DIAGRAM AT 1400 °C	27
A. Yu. Chernyavskaya, A. B. Vishnikin, L. A. Ivanitsa INVESTIGATION OF INTERACTION OF BROMPHENOL SYNTHES WITH CATIONIC POLYACRYLAMIDES AND APPLICATION OF IT IN THE ANALYSIS	36
E. A. Lukianova, L. N. Ognichenko, T. A. Yurpalova, N. A. Burenkova, S. P. Smulsky, V. I. Pavlovsky, S. A. Andronati, V. E. Kuz'min QSAR ANALYSIS OF COMPLEXATION OF ETHERS OF 7-BROM-3-HYDROXY-5-(2'- CHLORO) PHENYL-1,2-DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONES WITH CENTRAL BENZODIAZEPINE RECEPTORS CNS	48
S. B. Meshkova, P. G. Doga, A. A. Kucher INFLUENCE ON LUMINESCENT PROPERTIES OF THE AGGREGATE STATE OF LANTHANIDE B-DIKETONATES	58
T. A. Denisenko, Yu. V. Miekh, A. B. Vishnikin SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ASCORBIC ACID USING 18-MOLYBDODIPHOSPHATE IN INTENSELY COLORED JUICES	70
O. A. Kornienko, E. R. Andrievskaya, O. I. Bukov, J. D. Bogatyryova PHASE EQUILIBRIA IN THE ZrO ₂ –Yb ₂ O ₃ SYSTEM AT 1100 °C	83
A. V. Yegorova, G. V. Maltsev, Yu. V. Scrypynets, V. P. Antonovich SPECTROSCOPIC STUDY OF INTERACTION OF INDOMETHACIN AND DACLATASVIR DIGIDROCHLORIDE WITH HUMAN SERUM ALBUMIN	96
R. E. Khoma, A. N. Chebotaryov, L. S. Bud'ko, L. T. Osadchiy BUFFER SOLUTIONS BASED ON GLYCINE	109
M. S. Iziumskyi, A. V. Shtemenko RADICAL MECHANISM OF FORMATION OF Cu-Re AND Pb-Re COMPOSITES IN GASEOUS PHASE BY THERMAL DECOMPOSITION OF TRANS-TETRACHLORODI- μ-PROPIONATO DIRHENIUM(III)	123
INFORMATION FOR AUTHORS	133

УДК 541.49+546.814

**Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко¹, В. В. Дьяконенко²,
С. В. Шишкина^{2,3}, Э. В. Афанасенко¹**¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов»

Национальной академии наук, пр. Науки 60, 61001, Харьков, Украина

³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61072, Харьков, Украина

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ТАРТРАТОГЕРМАНАТНОГО(IV) АНИОНА И КАТИОНА ТРИСБИПИРИДИНЖЕЛЕЗА(II)

Впервые получен разнометалльно-разнолигандный комплекс $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})\}(\text{S}_2\text{O}_7)] \times 9\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (H_4Tart – винная кислота, bipy – 2,2'-бипиридин). Комплекс охарактеризован методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, изучена его термическая устойчивость. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что **I** (CCDC 1576554; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) представляет собой комплексное соединение катион-анионного типа, в котором роль анионов выполняют $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, а катионов – два комплекса железа $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

Ключевые слова: германий, винная кислота, сульфат железа(II), 2,2'-бипиридин, координационные соединения, кристаллическая структура.

Винная кислота $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ (H_4Tart) относится к тетраденным политопным лигандам, она широко применяется в пищевой промышленности, косметологии и медицине.

В результате систематического изучения комплексообразования германия(IV) с H_4Tart в различных растворителях авторами было установлено, что в полученных координационных соединениях реализуются различные типы анионов – димерные состава $\text{Ge} : \text{лиганд} = 2:2$ $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (с экзо-лигандами и щелочными металлами) [1, 2] и полимерные состава $2:2$ $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (с катионом аммония) [2], $[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) [3], и $2:3$ $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ (с d- и f-металлами) [4], основу которых составляет димерный фрагмент $\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2$ с октаэдрическим либо тригонально-бипирамидальным полиэдром. Некоторые из синтезированных комплексов проявили церebroпротекторную и антигипоксическую активность [5].

В последние годы появилась информация о синтезе и изучении в качестве биологически активных веществ разнолигандных комплексов палладия [6], рутения [7] и других переходных металлов [8, 9] с винной кислотой и 2,2'-бипиридином. В связи с этим была сформулирована цель настоящей работы – разработать методику и синтезировать комплекс $\text{Ge}(\text{IV})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ с винной кислотой и 2,2'-бипиридином, установить его состав, термическую устойчивость, определить молекулярную и кристаллическую структуру.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза координационного соединения использовали реактивы фирмы Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,999%), D-винную кислоту (H_4Tart , 99%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97\%$) и 2,2'-бипиридин (bipy , $\geq 98\%$, Fluka).

Синтез I. Навески GeO_2 (0.0523 г, 0.5 ммоль) и H_4Tart (0.113 г, 0.75 ммоль) растворяли при кипячении в 50 мл воды и упаривали при температуре 50 °С до объема 10 мл. Затем к охлажденному до комнатной температуры раствору прибавляли 10 мл 95%-го этанольного раствора, содержащего 0.139 г (0.5 ммоль) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и 0.234 г (1.5 ммоль) bipy . Через сутки из реакционной среды выпадал кристаллический осадок темно-красного цвета, содержащий пригодные для РСА монокристаллы. Выход 71%.

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода и азота определяли с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, германия и железа – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin–Elmer, серы – по Шенигеру [10]

Для $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{N}_{12}\text{O}_{35}\text{S}_2$ (**I**) вычислено (%): C 43.41; H 3.82; Fe 5.63; Ge 7.29; N 8.44; S 3.22; найдено (%): C 43.50; H 3.98; Fe 5.52; Ge 7.09; N 8.31; S 3.09.

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°С.

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

ИК-спектр **I** (ν , cm^{-1}): 3387 $\nu(\text{OH})$, 1679 $\nu(\text{COO}^-)$, 1599, 1567, 1490 $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, 1429 $\nu(\text{COO}^-)$, 1345 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1270 $\delta(\text{C}-\text{OH})$, 1090 $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1229, 1128, 936, 854 $\delta(\text{CH})$, 658 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы соединения $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{N}_{12}\text{O}_{35}\text{S}_2$ (**I**) ($M_r = 1990.44$ г/моль): триклинные, пространственная группа P1, $a = 13.3204(9)$ Å, $b = 13.4135(9)$ Å, $c = 13.5884(9)$ Å, $\alpha = 103.343(6)^\circ$, $\beta = 118.317(7)^\circ$, $\gamma = 90.275(6)^\circ$, $V = 2061.1(3)$ Å³, $Z = 1$, $T = 103(2)$ К, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.215$ мм⁻¹, $D_{\text{выч}} = 1.604$ г/см³, измерено 13924 отражений, 9221 независимых ($R_{\text{int}} = 0.052$, $R_{\text{sigma}} = 0.091$). Окончательные значения $R_1 = 0.098$ (для отражений с интенсивностью $I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.267$ (для всех отражений).

Рентгеноструктурные данные соединения **I** измерены на дифрактометре «Xcalibur-3» ($\text{MoK}\alpha$ излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены по F2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELXTL [11, 12]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели «наездника» с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экв}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным ($n=1.5$ для молекул воды и $n=1.2$ для остальных атомов водорода). Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 1576554; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных элементного анализа в комплексе **I** реализуется молярное соотношение Ge : тартрат : Fe : $\text{bipy} = 2:3:2:3$.

По данным РСА **I** представляет собой комплексное соединение катион-анионного типа, в котором роль анионов выполняют $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]_2$ и $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, а катионов – два комплекса железа $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

Комплексный анион. Атомы германия в комплексном биядерном анионе $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ (рис. 1) имеют разные типы координации.

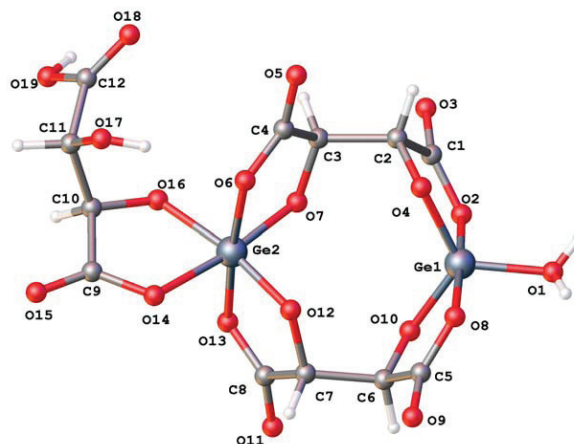


Рис. 1. Молекулярная структура аниона $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ в **I**

Координационный полиэдр атома Ge1 представляет собой искаженную квадратную пирамиду, в основании которой лежат атомы O2, O4, O8 и O10 двух молекул винной кислоты, а в вершине – атом O1 молекулы воды. Значения длин связей Ge1-O изменяются в пределах $1.756(9) \div 1.938(13)$ Å, а значения валентных углов O-Ge1-O изменяются в пределах $87.1(5) \div 119.1(5)^\circ$ (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые длины связи d (Å) в структуре **I**

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ge1-O1	1.765(12)	Fe1-N2	1.968(11)
Ge1-O2	1.849(12)	Fe1-N3	2.001(11)
Ge1-O4	1.807(10)	Fe1-N4	1.959(9)
Ge1-O8	1.938(13)	Fe1-N5	1.967(10)
Ge1-O10	1.756(9)	Fe1-N6	1.957(11)
Ge2-O6	1.948(8)	Fe2-N7	1.962(10)
Ge2-O7	1.834(9)	Fe2-N8	1.949(10)
Ge2-O12	1.807(9)	Fe2-N9	1.983(10)
Ge2-O13	1.906(8)	Fe2-N10	1.969(10)
Ge2-O14	1.972(7)	Fe2-N11	1.937(10)
Fe1-N1	1.965(9)	Fe2-N12	1.960(10)

Координационный полиэдр атома Ge2 – искаженный октаэдр, образованный шестью атомами кислорода трех молекул винной кислоты. При этом две молекулы винной кислоты с депротонированными обеими карбоксильными и гидроксильными группами являются мостиковыми между атомами Ge1 и Ge2, а третья молекула является терминальным лигандом, у которого только одна карбоксильная и одна гидроксильная группа, связанные с атомом Ge2, депротонированы. Длины связей Ge2-O в структуре **I** изменяются в пределах 1.807(9)÷1.972(7) Å, а валентные углы O-Ge2-O изменяются в пределах 86.1(3)÷99.3(4)°.

Второй анион S₂O₇²⁻ (рис. 2) образуется из сульфат-аниона в кислой среде в результате реакции:

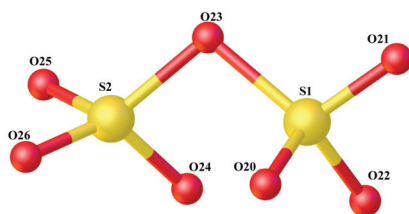


Рис. 2. Структура аниона S₂O₇²⁻ в **I**

В симметрически независимой части элементарной ячейки структуры **I** находятся два катиона [Fe(bipy)₃]²⁺ (А (Fe1) и Б (Fe2)), в которых атомы железа связаны с тремя молекулами бипиридина (рис. 3). Координационные полиэдры катионов железа в структуре **I** – октаэдры. В катионе А длины связей Fe1-N изменяются в пределах 1.959(9)÷2.001(11)Å, а валентные углы N-Fe1-N – в пределах 81.6(4)÷94.7(4)°. В катионе Б длины связей Fe2-N изменяются в пределах 1.949(10)÷1.983(10)Å, а валентные углы N-Fe2-N – в пределах 81.6(4)÷95.1(4)°.

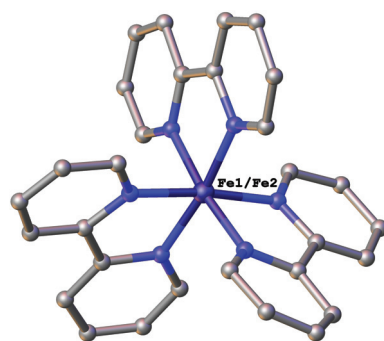


Рис. 3. Структура катиона [Fe(bipy)₃]²⁺ в соединении **I**

В кристалле **I** анионы связаны друг с другом за счет образования межмолекулярных водородных связей (табл. 2), образуя трехмерную сетку. В ячейках сетки находятся гидрофобные молекулы катиона (рис. 4).

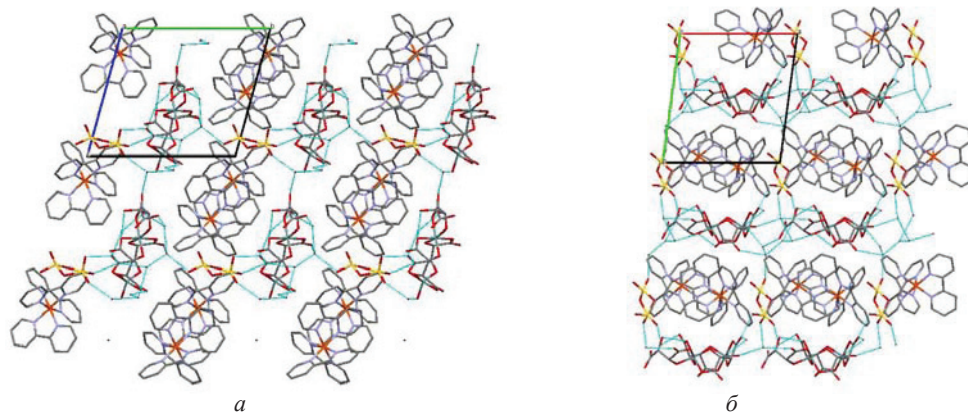


Рис. 4. Кристаллическая структура соединения **I**.
Виды вдоль кристаллографической оси *a* (а) и оси *c* (б)

Таблица 2

Геометрические характеристики водородных связей в структуре **I**

D-H...A	d(H-A)/Å	D-H-A°
O1-H1B...O8	2.37	100.4
O1-H1B...O35 ¹	2.13	136.7
O17-H17...O6	2.05	169.1
O19-H19A...O31 ²	2.02	121.0
O27-H27A...O25	2.12	121.9
O27-H27A...O26	2.59	124.4
O27-H27B...O28	1.57	163.6
O28-H28A...O32 ¹	2.29	121.2
O28-H28B...O29	1.92	161.8
O29-H29A...O35 ³	2.56	107.7
O30-H30A...O3	1.92	148.6
O30-H30B...O29	2.06	149.9
O31-H31A...O33 ¹	1.97	164.2
O31-H31B...O27 ⁴	1.96	141.0
O32-H32A...O30 ⁵	2.43	153.7
O32-H32B...O21	2.03	156.0
O34-H34A...O33	2.03	142.4
O35-H35B...O22 ⁶	2.08	121.3

¹+x,-1+y,+z; ²-1+x,+y,-1+z; ³-1+x,-1+y,+z; ⁴1+x,+y,1+z; ⁵+x,1+y,+z; ⁶1+x,+y,+z

При термораспаде **I** в интервале температур 80-150 °С (табл. 3) наблюдается эндоэффект и происходит элиминация в газовую фазу девяти молекул кристаллизационной воды, что согласуется с убылью массы на термогравиметрической кривой в расчете на одну молекулу комплекса. В результате второго эндоэффекта при 150-270 °С происходит удаление координированной молекулы воды и одной молекулы диоксида углерода, образовавшейся при декарбоксилировании свободной карбоксильной группы лиганда. При данной температуре этот процесс является характерным для гидроксикарбоксилатов германия [5]. В интервале 270-340 °С наблюдается экзоэффект с удалением двух молекул 2,2'-бипиридина.

Дальнейшее термическое разложение **I** сопровождается окислительной деструкцией комплекса. Согласно расчету массы остатка образца и литературным данным [5, 13], конечными продуктами термоллиза при 600 °С являются оксид железа(III) и диоксид германия.

Таблица 3

Результаты исследования термической устойчивости комплекса **I**

№	Δt (ДТА), °С	t_{\max}^* (ДТА), °С	Характер процесса	Убыль массы, %	
				найдено	вычислено
I	80-150	110(↓)	- 9 H ₂ O	8.13	8.14
	150-270	250(↓)	- (H ₂ O + CO ₂)	3.13	3.11
	270-340	280(↑)	- 2 bipy	15.50	15.67
	340-390	360(↑)	окислительная термодеструкция	17.00	17.00
	390-440	420(↑)		17.50	17.50
	440-600	550(↑)	формирование конечных продуктов термоллиза Fe ₂ O ₃ +2GeO ₂	20.74	20.84

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

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре **I** было проведено в соответствии с данными, полученными авторами для тартратогерманатов с внешнесферными лигандами и другими металлами [1-5], а также с литературными данными для карбоксилатных комплексов различных металлов [14].

Так, в спектре комплекса обнаружены полосы $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) = 1679 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-) = 1429 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о том, что карбоксильные группы винной кислоты депротонированы либо связаны прочными водородными связями, что коррелирует с результатами РСА. Наличие интенсивной широкой полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ при 3387 см^{-1} , деформационных колебаний $\delta(\text{C-OH}) = 1270 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типа = 1090 см^{-1} согласуется с присутствием в составе комплекса свободных и связанных гидроксильных групп, а также кристаллизационных молекул воды.

Образование комплекса железа с 2,2'-бипиридином подтверждается рядом полос в области валентных колебаний связи С-С ароматического кольца, а также плоскостных и неплюскостных деформационных колебаний связи С-Н [15].

Таким образом, можно отметить следующие особенности комплекса **I** по сравнению с ранее изученными тартратогерманатами [1-5]: в **I** присутствуют два типа

аниона – комплексный германийсодержащий $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ и простой дисульфатный $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$; комплексный анион содержит два мостиковых полностью депротонированных лиганда Tart^{4-} и один немостиковый дипротонированный $\text{H}_2\text{Tart}^{2-}$; два атома германия в димерном анионе имеют различный координационный полиэдр – искаженный октаэдр и квадратную пирамиду, формирование которой происходит за счет не типичной для $\text{Ge}(\text{IV})$ координации молекулы воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S.* Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantipyrylmethanium Bis(μ -Tartrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate $(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-L})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 53, N 11. – P. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
2. *Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V.* Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n \cdot n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2013. – Vol. 39, N 11. – P. 751-757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
3. *Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V.* Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di- μ -tartrato-di- μ -hydroxydigermanate(IV) pentahydrate $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 56, N 1. – P. 26-31. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>
4. *Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S.* Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 59, N 4. – P. 298-302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>
5. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э.* Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
6. *Ohno K., Sugaya T., Kato M., Matsumoto N. et al.* Lattice Water-Induced Helical Stacking of Tartrate-Bridged Dinuclear Palladium(II) Complexes: The Role of Hydrogen Bonding // *Cryst. Growth. Des.* – 2014. – Vol. 14 – P. 3675-3679. <http://dx.doi.org/10.1021/cg500143w>
7. *Bhat S.S., Kumbhar A.S., Kumbhar A.A., Khan A.* Efficient DNA Condensation Induced by Ruthenium(II) Complexes of a Bipyridine-Functionalized Molecular Clip Ligand // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 16383–16392. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201200407>
8. *Manna S.C., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R.* Self-Assembled 1D Water Cluster in a Supramolecular Architecture of Co^{II} (Tartrate) (Phenanthroline/Bipyridine): An Assessment of Magnetic Property // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 29. – P. 4592–4595. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700574>
9. *Kaizaki S., Kato-Igawa Y., Tsukuda T., Nakano M.* Synthesis and characterization of a series of bis(L-tartrate)-bridged dinuclear transition metal complexes with 2,2'-bipyridine // *J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol. 63, N 6 – P. 967-976. <http://dx.doi.org/10.1080/00958971003681990>
10. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1975. – 224 с.
11. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
12. *Sheldrick G.M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. *Зборицк А.М.* Конспект лекций по дисциплине «Теория металлургических процессов». – Донецк: ГБУЗ «ДонНТУ», 2008. – 101с.
14. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
15. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54с.

Стаття надійшла до редакції 25.12.2017

О. Е. Марцино¹, І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹, В. В. Дьяконенко²,
С. В. Шишкіна^{2,3}, Е. В. Афанасенко¹

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

²Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,
пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна

³Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61072,
Харків, Україна

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНА ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ ТАРТРАТОГЕРМАНАТНОГО(IV) АНІОНУ І КАТІОНУ ТРИСБІПРИДИНЗАЛІЗА(II)

Вперше одержано різнометально-різнолігандний комплекс $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})\}(\text{S}_2\text{O}_7)] \times 9\text{H}_2\text{O}$ (I) (H_4Tart – винна кислота, bipy – 2,2'-біпіридин). Комплекс охарактеризовано методами елементного аналізу та ІК-спектроскопії, вивчена його термічна стійкість.

При терморозкладі комплексу при 80-150 °С спостерігається ендоефект з елімінацією в газову фазу 9 молекул кристалізаційної води; в результаті другого ендоефекту при 150-270 °С відбувається видалення координованої молекули води і однієї молекули CO_2 , що утворився при декарбоксілюванні вільної COOH -групи ліганду. В ІЧ-спектрі комплексу виявлені смуги $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1679 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=1429 \text{ см}^{-1}$, які свідчать про те, що карбоксильні групи винної кислоти депротоновані або зв'язані міцними водневими зв'язками. Наявність інтенсивної широкої смуги валентних коливань $\nu(\text{OH})$ при 3387 см^{-1} , деформаційних коливань $\delta(\text{C-OH}) = 1270 \text{ см}^{-1}$, а також $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типу $= 1090 \text{ см}^{-1}$ вказують на присутність в складі комплексу вільних і зв'язаних гідроксильних груп, а також кристалізаційних молекул води.

В результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що I (CCDC 1576554) являє собою комплексну сполуку катіон-аніонного типу, в якому роль аніонів виконують $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ та $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, а катіонів – два комплекси феруму $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Атоми германію в комплексному біядерному аніоні мають різні типи координації. Координаційний поліедр атома Ge1 – викривлена квадратна піраміда, в основі якої лежать атоми O2, O4, O8 і O10 двох молекул винної кислоти, а в вершині – атом O1 молекули води. Координаційний поліедр атома Ge2 – викривлений октаедр, утворений шістьма атомами кисню трьох молекул винної кислоти. При цьому дві молекули винної кислоти з депротонованими обома карбоксильними і гідроксильними групами є містковими між атомами Ge1 і Ge2, а третя молекула є термінальним лігандом, у якого тільки одна карбоксильна і одна гідроксильна група депротоновані і зв'язані з атомом Ge2. В катіонах $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ координаційні поліедри феруму – октаедри.

Ключові слова: германій, винна кислота, ферум(II) сульфат, 2,2'-біпіридин, координаційні сполуки, кристалічна структура.

E. E. Martsinko¹, E. A. Chebanenko¹, I. I. Seifullina¹, V. V. Dyakonenko²,
S. V. Shishkina^{2,3}, E. V. Afanasenko¹

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

²SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauki Ave 60, Kharkiv, 61001, Ukraine

³V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv 61077, Ukraine

SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE TARTRATOGERMANATIC (IV) ANION- AND TRISBIPYRIDINEIRON CATION (II)-BASED COMPLEX

Different metal and different ligand complex $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})\}(\text{S}_2\text{O}_7)] \times 9\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (H_4Tart – tartaric acid, bipy – 2,2'-bipyridine) was obtained for the first time. The complex was characterized with the methods of elemental analysis and IR-spectroscopy, the thermal stability was also investigated. By the X-ray analysis it was identified that **I** (CCDC 1576554) is complex compound of cation-anionic type in which $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ and $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ are anions, and cations – two iron complexes $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Coordination polyhedron of Ge1 is distorted square pyramid, in the base of which there are O2, O4, O8 and O10 atoms of tartaric acid, and in the top is O1 atom of water molecule. Value of Ge1-O bond length vary within the limits 1.756(9)–1.938(13) Å, and values of the valence angles of O-Ge1-O vary in the limits 87.1(5)–119.1(5). Polyhedron of Ge2 atom is distorted octahedron, formed with six oxygen atoms of three tartaric acids. In this, two molecules of tartaric acid with deprotonated both carboxylic and hydroxyl groups are bridging ligands between Ge1 and Ge2, and third molecule is terminal ligand, which has only one carboxylic and hydroxyl group. The ones, bonded with Ge2 atom, are deprotonated. Bond length of Ge2-O in the structure **I** vary within the limits 1.807(9)–1.972(7) Å, and valence angles vary within the limits 86.1(3)–99.3(4)°. In the crystal **I** anions are bonded with each other through forming of intermolecular hydrogen bonds and generate a three-dimensional net. In the cells of this net hydrophobic cation molecules are located.

There are some characteristics of complex **I** comparatively to the previously studied tartratogermanates: in **I** two types of anions are presented – complex germanium-containing $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ and simple disulfate $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$; complex anion; contains two fully deprotonated bridging ligands Tart^{4-} and one non-bridging deprotonated $\text{H}_2\text{Tart}^{2-}$; two germanium atoms in dimeric anion have different coordination polyhedron – distorted octahedron and square pyramid, which is formed because of nontypical for Ge(IV) coordination of water molecules.

Keywords: germanium, tartaric acid, iron(II) sulfate, 2,2'-bipyridine, coordination compounds, crystalline structure.

REFERENCES

1. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. *Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantipyrylmethanium Bis(μ-Tartrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate (H₄Tart)* $[\text{Ge}_2(\mu\text{-L})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no 11, pp. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
2. Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V. *Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_n[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n \cdot n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$* . *Rus. J. Coord. Chem.*, 2013, vol. 39, no 11, pp. 751-757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
3. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di-μ-tartrato-di-μ-hydroxydigermanate(IV) pentahydrate $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4]$*

- [Ge₂(μ-Tart)₂(μ-OH)₂]-5H₂O*. Russ. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 1, pp. 26-31. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>
- Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S. *Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 4, pp. 298-302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>
 - Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
 - Ohno K., Sugaya T., Kato M., Matsumoto N. et al. *Lattice Water-Induced Helical Stacking of Tartrate-Bridged Dinuclear Palladium(II) Complexes: The Role of Hydrogen Bonding*. Cryst. Growth. Des., 2014, vol. 14, pp. 3675-3679. <http://dx.doi.org/10.1021/cg500143w>
 - Bhat S.S., Kumbhar A.S., Kumbhar A. A., Khan A. *Efficient DNA Condensation Induced by Ruthenium(II) Complexes of a Bipyridine-Functionalized Molecular Clip Ligand*. Chem. Eur. J., 2012, vol. 18, pp. 16383–16392. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201200407>
 - Manna S.C., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R. *Self-Assembled 1D Water Cluster in a Supramolecular Architecture of Co^{II} (Tartrate) (Phenanthroline/Bipyridine): An Assessment of Magnetic Property*. Eur. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 29, pp. 4592–4595. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700574>
 - Kaizaki S., Kato-Igawa Y., Tsukuda T., Nakano M. *Synthesis and characterization of a series of bis(L-tartrate)-bridged dinuclear transition metal complexes with 2,2'-bipyridine*. J. Coord. Chem., 2010, vol. 63, no 6, pp. 967-976. <http://dx.doi.org/10.1080/00958971003681990>
 - Klimova V.A. *Osnovnyie mikrometodyi analiza organicheskikh soedineniy*. Moskva, Himiya, 1975, 224 p. (in Russian)
 - Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Cryst. C., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
 - Sheldrick G.M. *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Cryst. A., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
 - Zborschik A.M. *Konspekt lektsiy po distsipline «Teoriya metallurgicheskikh protsessov»*. Donetsk, GVUZ «DonNTU», 2008, 101p. (in Russian)
 - Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85p. (in Russian)
 - Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnyih klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54p. (in Russian)

УДК544.6/621.039.542.4

**В. Ф. Зінченко, О. Г. Єршомін, Л. Ф. Кошкіна, Г. В. Нечипоренко,
І. В. Стоянова, П. Г. Дога**Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net**ВИВЧЕННЯ ДЕГРАДАЦІЇ НАНОСТРУКТУР У СОЛЬОВОМУ
ПЛАВІ EuF_2 – NaCl – KCl СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ
МЕТОДАМИ**

Методами люмінесцентної спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ спектроскопії пропускання досліджено процес зміни наноструктур синтезованого фториду Європію(II) у сольовому плаві NaCl – KCl з часом. Встановлено значне падіння інтенсивності $5d$ – $4f$ фотолюмінесценції. Водночас спостерігаються характерні зміни з часом у спектрі дифузного відбиття в УФ діапазоні з переходом від негативних значень функції Кубелки-Мунка до позитивних. Спостерігається значне зменшення прозорості плаву та послаблення осциляції на ІЧ спектрах пропускання. Висловлено припущення щодо механізму деградації наноструктур у плаві.

Ключові слова: сольовий плав, фторид Європію(II), люмінесценція, смуги поглинання, деградація наноструктур.

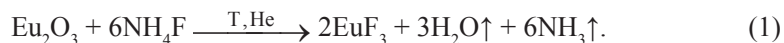
ВСТУП

Застиглі сольові плави, що містять йони лантанідів у ступенях окиснення (III) і (II), зокрема, Eu^{3+} , Eu^{2+} становлять інтерес як з теоретичної точки зору як зручні модельні системи, так і для можливих практичних застосувань завдяки їхній досить інтенсивній люмінесценції. Слід зазначити, що дослідження спектральних характеристик йонів лантанідів безпосередньо в розплавленій сольовій суміші є досить непростим завданням, удалим прикладом рішення якого є робота [1]. Значно більше число робіт присвячено спектроскопічному дослідженню (насамперед, люмінесценції) сольових плавів. Автори [2] показали можливість використання плаву KCl , допованного йонами Eu^{2+} , у якості УФ-С радіаційного дозиметра. Смугу люмінесценції при 420 нм віднесено до $4f^7$ – $4f^65d$ електронних переходів у йонах Eu^{2+} . На жаль, докладної методики одержання Eu^{2+} -вмісного плаву (точніше, монокристала) KCl вони не наводять. Цікаві результати, що стосуються впливу катіонного заміщення в системах на основі CaCl_2 , SrCl_2 і BaCl_2 , допованих йонами Eu^{2+} , на положення смуг й інтенсивність люмінесценції, представлені в [3]. Деякі сумніви виникають щодо адекватності методики приготування зразків на основі наведеного авторами її опису. Вивченню монокристалів KCl , спільно допованих йонами Eu^{2+} і Eu^{3+} , методом люмінесценції присвячено роботу [4]. Авторами вперше встановлений факт накладення спектральних ліній поглинання йонів Eu^{3+} на смугу люмінесценції Eu^{2+} у матриці KCl . Викликає сумнів щодо доцільності вирощування монокристалів у вакуумі через можливість випаровування хлоридів Eu і часткового відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} . Цікаве дослідження зміни концентрації наноструктур Сузуки Eu^{2+} у монокристалах KBr методами фотоакустики й фотолюмінесценції проведено авторами [5].

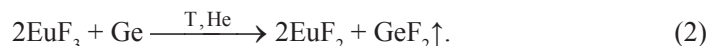
Сольові розтопи знаходять все ширше застосування як середовища для проведення синтезу, вирощування монокристалів та інших функціональних матеріалів [6-8]. Останнім часом деякі сольові системи, зокрема NaCl-KCl обрано для синтезу різноманітних наноструктур за участю розчинених в них сполук Eu(II) , таких, як EuF_2 , EuS , EuSe тощо [9-11]. Вони виявляють характерну люмінесценцію у синьо-блакитній області, яка своєю появою зобов'язана $5d\text{-}4f$ електронним переходам у йонах Eu^{2+} . Натомість практично не проявляється $4f\text{-}4f$ люмінесценція йонів Eu^{3+} у червоно-помаранчевій області, по-перше, через значно меншу розчинність EuF_3 , EuOF та інших сполук Eu(III) , а по-друге – через меншу ймовірність зазначених вище електронних переходів. Оскільки перелічені вище сполуки Європію(II) нездатні до люмінесценції у вихідному стані [12], висунуто припущення про формування наноструктур типу ядро-оболонка, причому, саме остання вважається відповідальною за люмінесценцію. Нами [13] раніше було встановлено, що утворені у сольовому плаві наноструктури є достатньо стійкими навіть при їх тривалому зберіганні без спеціального захисту від повітря (у поліетиленових мішечках) за умови, що плав не було подрібнено заздалегідь. У даній роботі поставлено задачу встановити характер впливу довкілля на деградацію наноструктур EuF_2 у сольовому плаві, попередньо дрібно розтертого до вигляду пудри, з плином часу.

ВИХІДНІ РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ СИНТЕЗУ Й ДОСЛІДЖЕННЯ

Як розчинник застосовано сольову систему еквімолярного складу NaCl-KCl , яку готували стопленням у реакторі з кварцового скла компонентів: NaCl кваліфікації *x.c.* та KCl тієї ж кваліфікації. Температура топлення у системі становила за даними термографії $\sim 670^\circ\text{C}$, що є близьким до значень, зазначених у [9, 10]. Розчинну речовину, EuF_2 готували у дві стадії. На першій синтезували EuF_3 шляхом високотемпературного фторування Eu_2O_3 марки 571 «Ево-Ж» з вмістом основного компонента 99.99 %. у графітовому тиглі за допомогою NH_4F за схемою:



На другій стадії одержаний фторид Європію(III) відновлювали за допомогою елементного германію:



Для цього тонко помелені у агатовій ступці порошки компонентів змішували, пресували у таблетки й прожарювали у середовищі гелію у ступінчастому режимі: спочатку протягом 1^1 год. при 800°C ; а потім – при 900°C . Потім напівпродукт подрібнювали й знову пресували, а таблетку повторно прожарювали при 900°C протягом тривалого часу. – аж до повного припинення виділення газоватих речовин (легкий GeF_2 утворює на холодних стінках реактору білий наліт, який з часом змінює своє забарвлення на жовте, потім – темно-коричневе аж до майже чорного). Зважування таблетки впродовж синтезу показало сумарне зменшення маси шихти на 15.2 %, у той час як теоретично розраховане за рівнянням (2) має становити 22.5 %, тобто є суттєво меншим. Можливо, це пов'язано з частковим перебігом інших реакцій у системі, наприклад:



При цьому у системі має залишитися елементний Германій, що не прореагував остаточно. Дійсно, таблетка продукту мала сірувато-жовтий колір, що свідчить про домішку Германію, а також певний вміст Eu(III), укоріненого у матрицю EuF₂. Проте й та, й друга домішки не мали суттєво впливати на поведінку матеріалу у сольовому плаві через нерозчинність першої й слабку розчинність другої.

Спектри люмінесценції записували на автоматизованому спектрометрі СДЛ-1 в діапазоні довжин хвиль 400-650 нм. Джерелом збудження люмінесценції слугувала ртутна лампа ДРШ-250, в якій за допомогою світлофільтра УФС-2 виділяли вузьку смугу ($\lambda_{\text{св}}=365$ нм) в УФ діапазоні спектра. В якості приймача вторинного випромінювання (люмінесценції) використано фотопомножувач ФЭУ-79, сигнал з якого надходив на самописець та паралельно, через інтерфейс – на комп'ютер. Таким чином, спектри одержували як у паперовому, так і електронному варіантах.

Додаткову інформацію мала надати електронна спектроскопія дифузного відбиття (ДВ). Виміри проводили в УФ, видимому й ближньому ІЧ діапазонах спектру – від 200 до 2500 нм на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin Elmer, США). Спектральні криві записували в координатах $F(R)=f(\lambda)$, де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, що описується рівнянням:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

де R – відносне відбиття зразка, k – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання, зі спеціальною приставкою у кюветах з товщиною шару досліджуваного порошкоподібного матеріалу товщиною 3 мм відносно зразка порівняння (MgO). Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів ДВ.

На рис. 1, а представлено спектр дифузного відбиття продукту синтезу. Шкода, але через певне перекриття смуг поглинання EuF₂ та Германію в УФ діапазоні їх важко розрізнити. Принаймні, це є свідченням на користь наявності залишкового Германію у зразку. Проте різкий спад інтенсивності смуги при переході до видимого й, далі, ближнього ІЧ діапазону спектру та відсутність на останньому s – подібної смуги у вигляді «хвилі», характерної для Германію, примушує сумніватися у великій кількості останнього. Натомість наявність характерних й достатньо виразних для Eu(III) смуг поглинання у діапазоні 1850-2350 нм дозволяє позитивно стверджувати про наявність залишкового EuF₃ або принаймні фази EuF_{2+x}, де $x < 1$.

Записували ІЧ спектри пропускання зразків вихідних компонентів, шихти й продуктів після прожарювання, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при 180°C CsI кваліфікації *ос.ч.* (виробництво Інституту монокристалів НАН України, м. Харків) у масовому співвідношенні зразок : матриця, рівному 1:20. Запис спектрів проводили на спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням Frontier (Perkin-Elmer, США) у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000-200 см⁻¹.

ІЧ спектри зразків системи (рис. 1, б) відображають процес взаємодії в системі EuF₃ – Ge від шихти (крива 1) до практично готового продукту (крива 3). У ІЧ спектрі шихти в області 200-500 см⁻¹ чітко видно смугу поглинання EuF₃; гарне роз-

ділення смуги свідчить про досить низьку симетрію кристалів сполуки (ромбічна сингонія). У той же час проявляється ще одна смуга, положення мінімуму якої ($\sim 877 \text{ см}^{-1}$) свідчить про наявність домішки GeO_2 у шихті; вочевидь, вона утворюється на поверхні часток Ge у процесі подрібнювання.

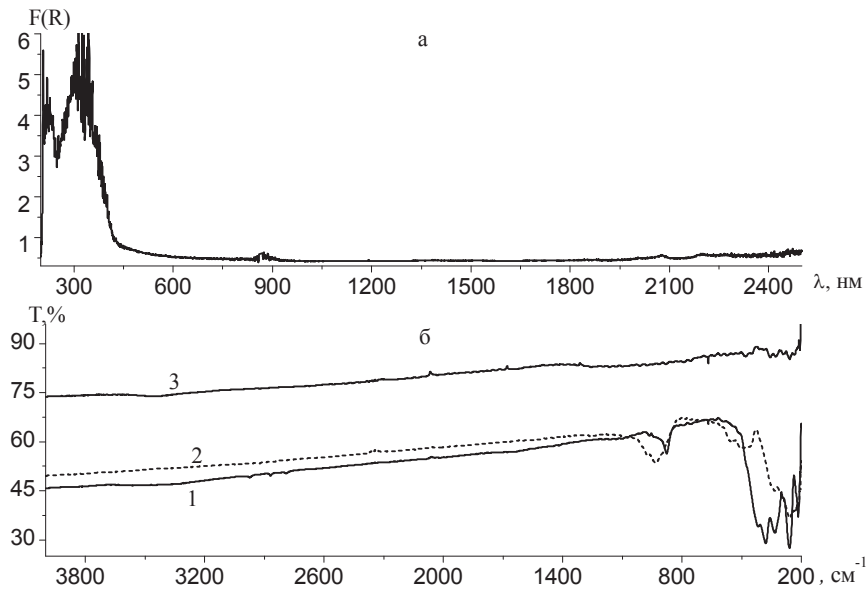


Рис. 1. Спектр дифузного відбиття продукту синтезу, EuF_2 (а); ІЧ спектри пропускання системи $\text{EuF}_3 - \text{Ge}$ (б): 1 – механічна суміш, 2 – продукт прожарювання при 900°C , 3 – продукт ступінчастого прожарювання при 800 та 900°C

У процесі термообробки зазначені смуги трансформуються (рис.1, б, крива 2): місце смуги EuF_3 займають дві смуги різної інтенсивності – менш інтенсивна в діапазоні $400\text{-}600 \text{ см}^{-1}$ і більш інтенсивна – при $250\text{-}350 \text{ см}^{-1}$. Остання, мабуть, відповідає нестехіометричному фториду EuF_{2+x} (кубічна сингонія), а перша – або оксофториду EuOF , або складному фториду Eu_2EuF_7 тетрагональної сингонії. Смуга в області $800\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ з мінімумом при $\sim 933 \text{ см}^{-1}$, можливо, відповідає фторогерманату Eu(II) можливого складу EuGeF_6 . Швидше за все, оксидні фази Германію летять при термообробці в результаті реакції:



І, нарешті, крива 3, швидше за все, відображає кінцевий продукт реакції, EuF_2 , однак, у дуже тонко дисперсному стані. На користь останнього говорять 3 факти: а) смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням зв'язків Eu-F , є маловиразними; б) рівень пропускання досить високий – $75\text{-}85\%$; в) проявляється характерна осциляція в діапазоні $200\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$.

Розчин фториду Європію у сольовому розтопі готували шляхом витримки його суміші з системою NaCl-KCl у масовому співвідношенні $1 : 10$ протягом 2^x год.

Після приготування й охолодження пробірки з кварцового скла розбивали й відокремлювали нижню частину із залишком зразка, що не розчинився, від середньої й верхньої частин. Саме останні й використовували в експерименті. Зразок плаву мав білий із сіруватим відтінком колір.

Перед початком проведення спектроскопічних досліджень зразок розтирали до тонкого порошку й зберігали у поліетиленовому мішечку із застіжкою, без спеціальних заходів зберігання.

Виміри спектрів люмінесценції та дифузного відбиття намагалися проводити з певною періодичністю (1 тиждень між вимірами). ІЧ спектри пропускання вимірювали двічі: одразу після приготування зразка, а потім – після його тривалого зберігання.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як випливає з даних, представлених на рис. 2, максимум люмінесценції припадає на 430 нм, тобто синьо-блакитну область, як це зазвичай спостерігається у сольових системах, у яких наявні йони K^+ , а також, зрозуміло, йони Eu^{2+} .

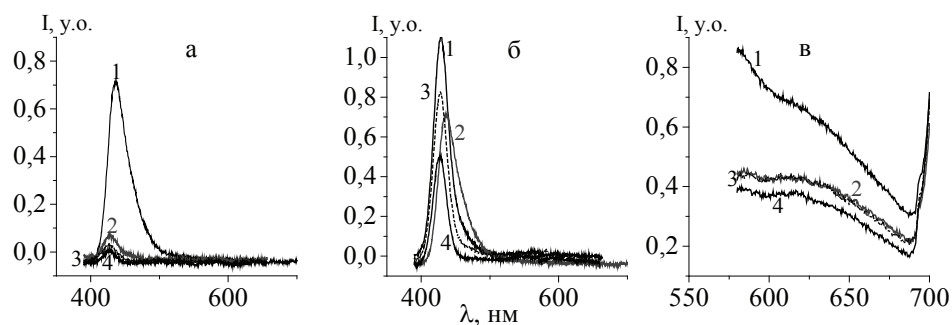


Рис. 2. Спектри люмінесценції плавів системи $EuF_2 - (NaCl-KCl)$: 1 – початковий зразок, 2-4 – зразок за 16, 24 та 31 днів, відповідно; шілини: а – 0,02-0,02, б – 0,05-0,05, в – 0,1-0,2

Фахівці трактують прояв люмінесценції у згаданій області як процес збудження й наступного висвічування при електронних переходах $5d \rightarrow 4f$. Шкода, що відсутня з об'єктивних причин друга за періодичністю з вимірів точка з вимірів люмінесценції.

Проте чітко видно, що інтенсивність люмінесценції зразка помітно знижується з часом: у більш ніж у 6 разів за 16 діб та у 1,5-2 рази за кожний наступний тиждень.

Водночас проводили й виміри спектрів дифузного відбиття зразків. Звертає на себе увагу спектр дифузного відбиття в УФ діапазоні для початкової точки (рис.3). На ньому чітко відслідковується наявність обернених піків – «проваль» у область негативних значень $F(R)$ у діапазоні від 210 до 390 нм з поступовим підйомом у позитивні значення у видимому й ближньому ІЧ діапазонах спектру. Це є, очевидно, відображенням накладання явищ поглинання й люмінесценції, що відбуваються саме в УФ діапазоні та поблизу нього.

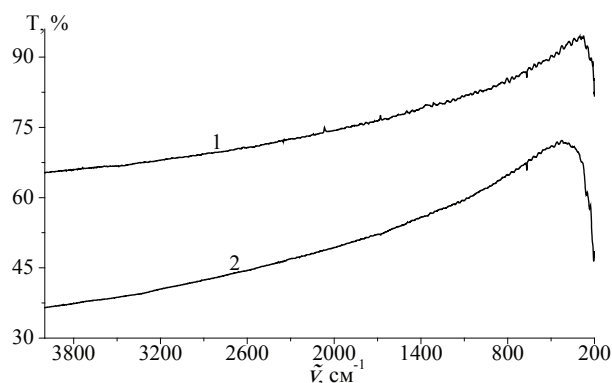


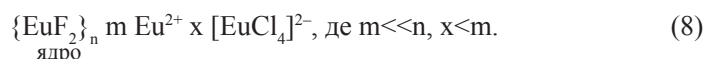
Рис. 4. ІЧ спектри пропускання плавів системи $\text{EuF}_2 - (\text{NaCl-KCl})$:
1 – початковий зразок, 2 – зразок за 120 днів.

У подальшому відбувається комплексоутворення за наступною схемою [9]:



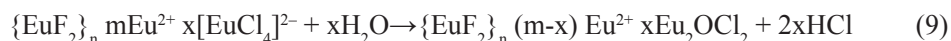
що призводить до зсуву рівноваги (7) у правий бік, а отже, зростання розчинності. Водночас, очевидно, відбувається порушення балансу між складовими розчинної речовини, тобто Eu й F.

При зворотному процесі кристалізації утворюються ультрамікродисперсні частинки EuF_2 , які є схильними до перекристалізації та злипання між собою. Стабілізуючу роль у цьому випадку, беззаперечно, відіграють сольватні оболонки, структуру яких можна відобразити наступним чином:

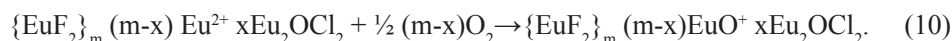


Завдяки цьому частинка набуває певного заряду (у даному випадку – позитивного, що перешкоджає (через взаємне відштовхування)) злипанню часток. Наступна повна кристалізація різко уповільнює процеси дифузії, а отже суттєво затримує ріст часток. Саме йони $[\text{EuCl}_4]^{2-}$ на поверхні часток найімовірніше, є центрами люмінесценції завдяки відповідній симетрії лігандного оточення Eu^{2+} . Через це положення й характер смуги люмінесценції слабко залежить від складу ядра наночастинки і сильно – від катіонного складу сольового розтопу [5].

При подрібненні сольового ступу внаслідок спільної дії води та кисню повітря має відбуватися руйнування структури оболонки наночастинки («деградація наносистеми»):



й, далі



Внаслідок цього люмінесценція типу $5d \rightarrow 4f$ має послаблюватися, натомість, $4f \rightarrow 4f$ люмінесценція суттєво не зростатиме через утворення слабо схильних до такого типу випромінювання часток EuO^+ . Оскільки інтенсивність $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції є прямо пропорційною сумарній площі поверхні оболонок наночасток, тобто $I \sim S$, то зменшення поверхні має призводити до зниження інтенсивності люмінесценції з часом (τ).

Оскільки реакція деградації є гетерогенною, її швидкість має бути пропорційною сумарній поверхні розділу, тобто:

$$V = -dS / d\tau = kS. \quad (11)$$

У інтегральному вигляді кінетичне рівняння може бути записаним наступним чином:

$$S = S_0 e^{-k\tau}. \quad (12)$$

З урахуванням взаємозв'язку між I та S залежність зміни інтенсивності люмінесценції з часом набуває вигляду:

$$I = I_0 e^{-k\alpha\tau} = I_0 e^{-k'\tau}. \quad (13)$$

Таким чином, залежність інтенсивності люмінесценції від часу має описуватися експоненційною залежністю, що якісно збігається з експериментальними даними.

ВИСНОВКИ

Встановлено факт деградації наноструктур типу «ядро-оболонка» у застиглих плавах сольової системи $\text{EuF}_2 - (\text{NaCl-KCl})$, що проявляється у зменшенні інтенсивності люмінесценції за рахунок електронних переходів $5d-4f$ в йонах Eu^{2+} з часом, ослабленні областей негативного поглинання в УФ діапазоні й зникненням ознак наноструктур, у т.ч. осциляції на ІЧ спектральних кривих. Висловлено припущення про вирішальну роль у цьому процесі руйнування стабілізуючих оболонок наноструктур через вплив навколишнього середовища.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Young-Hwan C., Tak-Jin Kim, Yong-Joon P., Hee-Jung I., Kyuseok S.* Electronic absorption spectra of Sm(II) and Yb(II) ions a LiCl-KCl eutectic melt an 450°C // J. Luminescence.-2010. – Vol. 130. – P. 280-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.003>
2. *Aguirre de Carcer J., D'Antoni H.L., Barboza-Flores M., Correcher V., Jaque F.* KCl : Eu^{2+} as a solar UV-C radiation dosimeter. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence analyses // J. Rare Earths. – 2002. – Vol. 27, N 4.- P. 579-583. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60292-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60292-6)
3. *Gahane D.H., Kokode N.S., Muthal P.L., Dhopte S.M., Moharil S.V.* Effect of cation mixing on luminescence of Eu^{2+} in SrCl_2 // J. Luminescence. – 2010. – Vol. 130. – P. 254-257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.08.017>
4. *Jun-Gill K., Min-Kook N. and YongKu S.* Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions // J. Physics: Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12, N 10. – P. L199-L203. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/10/101>
5. *Mejia-Uriarte E.V., Camarillo E., Hernandez A. J., Navarrete M., Villagran-Muniz M., Murrieta S.H.* Thermal dissolution of Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques // Optical materials. – 2005. – Vol. 27.- P. 1316-1319. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.030>
6. *Делимарский Ю.К., Барчук Л.П.* Прикладная химия ионных расплавов. К: Наукова думка, 1988. – 192 с.

7. Беляев И.Н., Лупейко Т.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б. Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов. В: Ионные расплавы и твердые электролиты. К.: Наукова думка, 1987. – № 2. – С. 1-2.
8. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы: Учеб.пособие.– М.: Изд-во МГУ, 1991. – 221 с.
9. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тимухін Є.В., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71-74.
10. Зінченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Єремін О.Г., Тимухін Є.В., Мешикова С.Б., Стоянов А.О., Дога П.Г., Дышлева Л.Ф. Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства // Нанотехника. – 2014. – №3. – С. 48-53.
11. Зінченко В.Ф., Павлінчук С.А., Мешикова С.Б., Топилова З.М. Синтез и люминесценция структур EuX (X – S, Se) в солевых системах // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 35-41.
12. Dorenbos P. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // J. Luminescence. – 2003. – Vol. 104. – P. 239-260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00078-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00078-4)
13. Зінченко В.Ф., Кошкіна Л.Ф., Павлінчук С.А., Нечипоренко А.В., Дога П.Г. Влияние процессов старения на люминесценцию застывших плавов сульфидов и селенидов Eu(II) в NaCl-KCl // Укр. хим. журнал. – 2016. – Т. 82, № 4. – С. 76-79.
14. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы. М.: Metallurgy, 1984. – 304 с.
15. Зінченко В.Ф., Тимухін Є.В., Павлінчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100-1104. <http://dx.doi.org/10.1134/S102319351210014X>
16. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник. М.: Metallurgy, 1991. – 288 с.

Стаття надійшла до редакції 11.12.2017

**В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремин, Л. Ф. Кошкина, А. В. Нечипоренко,
И. В. Стоянова, П. Г. Дога**

Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, 86 Люстдорфская дорога, г.Одесса, 65080, Украина, тел. (+3048) 7662398, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НАНОСТРУКТУР В СОЛЕВОМ ПЛАВЕ $\text{EuF}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Методами люминесцентной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и ИК спектроскопии пропускания исследован процесс изменения наноструктур синтезированного фторида европия(II) в солевом стопе NaCl-KCl. Установлено значительное падение интенсивности $5d-4f$ фотолюминесценции. Вместе с тем наблюдаются характерные изменения со временем в спектре диффузного отражения в УФ диапазоне с переходом от негативных значений функции Кубелки-Мунка до положительных. Наблюдается значительное уменьшение прозрачности плава и ослабления осцилляции на ИК спектрах пропускания. Высказано предположение о механизме деградации наноструктур в плаве.

Ключевые слова: солевой плав, фторид европия (II), люминесценция, полосы поглощения, деградация наноструктур.

V. F. Zinchenko, O. G. Erymin, L. F. Koshkina, G. V. Nechyporenko,

I. V. Stoianova, P. G. Doga

O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, tel. (+3048) 7662398, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

RESEARCH OF DEGRADATIONS OF NANOSTRUCTURES IN THE SALINE MELT $\text{EuF}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ BY SPECTROSCOPIC METHODS

Methods of luminescent spectroscopy, spectroscopy of diffuse reflectance and IR transmittance spectroscopy were used for investigation of process of change of nanostructures of Europium (II) fluoride in stiffened saline melt $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Europium (II) fluoride was synthesized by high-temperature solid-phase reaction of EuF_3 with elemental Germanium ground and pressed into a tablet. The process of synthesis is accompanied by volatilizing of GeF_4 at high-temperature annealing of the mixture. Prolonged calcinations result in a yellowish powder with a slight gray tint. IR spectrum and spectrum of diffuse reflectance notify on the nanostructured product.

Dissolution of EuF_2 in saline melt is regarded as exchange reaction with one of the components, NaCl and complexation with another one, namely KCl . At rapid crystallization of the molten saline solution multiple centers forming and the stabilization of nano-structures of «core-shell» type are occurred. It is established considerable (almost in 2 times for each week) intensity falling $5d-4f$ photoluminescence with a maximum at ~ 430 nanometers. At the same time characteristic changes in a spectra of diffuse reflectance in an UV range of a spectrum with transition from negative values of Kubelka-Munk function to positive ones, with absorption bands observed at 250, 330 and 410 nanometers. Insignificant by intensity peaks in a near IR spectrum at 1800-2300 nanometers testify to the small content of Eu^{3+} ions in the sample that practically does not change eventually. The mechanism of degradation of the nanostructures in stiffened melt and corresponding kinetic equation of the process are proposed. The degradation process is supposed to be caused by environment factors such as moisture and oxygen of an air and results in the destruction of the stabilizing shells of the nano-particles.

Keywords: saline melt, Europium (II) fluoride, a luminescence, absorption bands, degradation of nanostructures.

REFERENCES

1. Young-Hwan C., Tak-Jin Kim, Yong-Joon P., Hee-Jung I., Kyuseok S. *Electronic absorption spectra of Sm(II) and Yb(II) ions a LiCl-KCl eutectic melt at 450°C*. J. Luminescence, 2010, vol. 130, pp. 280-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.003>
2. Aguirre de Carcer J., D'Antoni H.L., Barboza-Flores M., Correcher V., Jaque F. *KCl : Eu^{2+} as a solar UV-C radiation dosimeter. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence analyses*. J. Rare Earths, 2002, vol. 27, no 4, pp. 579-583. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60292-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60292-6)
3. Gahane D.H., Kokode N.S., Muthal P.L., Dhopte S.M., Moharil S.V. *Effect of cation mixing on luminescence of Eu^{2+} in SrCl_2* . J. Luminescence, 2010, vol. 130, pp. 254-257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.08.017>
4. Jun-Gill K., Min-Kook N. and Youngku S. *Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions*. J. Physics: Condensed Matter. 2000, vol. 12, no 10, pp. L199-L203. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/10/L199>
5. Mejia-Uriarte E.V., Camarillo E., Hernandez A.J., Navarrete M., Villagran-Muniz M., Murrieta S.H. *Thermal dissolution of Eu^{2+} Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques*. Optical materials, 2005, vol. 27, pp. 1316-1319. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.030>
6. Delimarskiy Iu.K., Barchuk L.P. *Prikladnaia khimiia ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts] Kiev, Naukova dumka. 1988, 192 p. (in Russian).

7. Beliaiev I.N., Lupeyko T.G., Nalbandian V.I., Nalbandian V.B. *Solevyie rasplavy v khimii i tekhnologii slozhnykh oksidov. II. Solevyie rasplavy kak sredy dlia sinteza polikristallicheskiy slozhnykh oksidov* [Saline melts in chemistry and technology of complex oxides. II. Saline melts as media for synthesis of polycrystalline complex oxides] V: *Ionnyie rasplavy i tvordyye elektrolity* [In: Ionic melts and solid electrolites] Kiev, Naukova dumka, 1987, no 2, pp.1-2 (in Russian).
8. Viting L.M. *Vysokotemperaturnyye rastvory – rasplavy: Uchebnoie posobiie* [High-temperature solutions-melts: a manual] Moscow: Izd-vo MGU, 1991, 221p. (in Russian).
9. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Zhikhareva Ie.O., Kovalevska I.P. *Vzaiemodiia ta rozchynnist forydiv metaliv u solovomu roztopi* [Interaction and solubility of metals fluorides in saline melt NaCl-KCl] *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian chemical journal*, 2008, vol. 74, no 2, pp. 71-74 (in Ukrainian).
10. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Ieremin O.G., Timukhin Ie.V., Meshkova S.B., Stoianov A.O., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Nanostruktury ftoridov evropiia v solevykh sistemakh: sintez i spektralnyie svoistva* [Nanostrucures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties] *Nanotekhnika – Nano-techniques*, 2014, no 3, pp. 48-53 (in Russian).
11. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z.M. *Sintez i liuminesentsiia struktur EuX (X – S, Se) v solevykh sistemakh* [Synthesis and luminescence of structures of EuX (X – S, Se) in saline systems] *Rasplavy – Melts*, 2013, no 6, pp. 35-41 (in Russian).
12. Dorenbos P. *Energy of the first 4f-4f5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds*. *J. Luminescence*, 2003, vol. 104, pp. 239-260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00078-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00078-4)
13. Zinchenko V.F., Koshkina L.F., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Doga P.G. *Vliianiie protsessov stareniiia na liuminesentsiiu zastyvshikh plavov sulfidov i selenidov Eu(II) v NaCl-KCl* [Effect ov ageing processes on the luminescence of stiffened melts of Eu(II) sulfides and selenides in NaCl-KCl] *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian chemical journal*, 2016, vol. 82, no 4, pp.76-79 (in Russian).
14. Korshunov B.G., Safonov V.V. *Galogenidnyie sistemy* [Halide systems] Moscow, Metallurgiiia, 1984, 304 p. (in Russian).
15. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaia L.V. *Osnovnost-kislotnost i rastvorimost ftoridov i oksidov metallov v solevykh rasplavakh* [Basicity – acidity and solubility of metals fluorides and oxides in saline melts] *Elektrokhimiia – Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no 10, pp. 1100-1104 (in Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/S102319351210014X>
16. Korshunov B.G., Safonov V.V. *Galogenidy. Diagrammy plavkosti. Spravochnik* [Halides. Diagrams of melting. Directory] Moscow, Metallurgiiia, 1991, 288 p. (in Russian).

УДК 546-31:621:657:822

Я. С. Тищенко, С. М. Лакиза, В. П. Редько, О. В. Дуднік

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів, вул. Кржижанівського, 3, Київ-142, 03680, Україна, e-mail: tyshjana@ukr.net

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ПРИ 1400 °С

Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1400 °С. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук не знайдено. Ізотермічний переріз містить сім вузьких двофазних та вісім трифазних областей. Можливість триангуляції системи визначається фазою $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, яка знаходиться в рівновазі зі сполуками Al_2TiO_5 , NdAlO_3 та компонентами системи TiO_2 і Al_2O_3 . Утворення фаз $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та Nd_2TiO_5 у подвійній обмежувачій системі $\text{TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ спричиняє появу частково бінарних перерізів $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та $\text{NdAlO}_3\text{--Nd}_2\text{TiO}_5$.

Ключові слова: Керамічні матеріали, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, діаграма стану.

ВСТУП

В системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ існують подвійні сполуки з цікавими електрооптичними, фероелектричними, пієзоелектричними, фотокаталітичними властивостями [1-5]. Крім цього, в системі очікується існування нових трифазних та двофазних евтектик, які можна отримувати у вигляді високотемпературних конструкційних матеріалів методом спрямованої кристалізації. Для успішного одержання матеріалів у цій системі необхідно знати характер фазових рівноваг у системі, який відображає діаграма стану.

Метою цієї роботи є побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при температурі 1400 °С, що є частиною систематичних досліджень з побудови діаграм стану систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де Ln = (La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb та Y).

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Подвійні обмежувачі системи вивчені досить детально, і їх діаграми стану побудовано (рис. 1).

В системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (Т) існує сполука Al_2TiO_5 (АТ, тіаліт), яка не має помітної області гомогенності і зазнає фазового перетворення $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 1820 °С. Кристалічну структуру високотемпературної фази α не визначено з причини неможливості її загартування [6]. Низькотемпературна фаза β кристалізується в ромбічній структурі типу псевдобрукіту з параметрами ґратки $a = 9,46$, $b = 3,60$, $c = 9,65$ Å [7]. Сполука АТ стабільна вище 1200 °С; нижче цієї температури при тривалому відпалі вона розпадається на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АЛ) та рутил [7]. Автори [6] методом спрямованої кристалізації виявили в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ в області, багатій на Al_2O_3 , сполуку $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$), яка утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ і при пониженні температури розкладається на Al_2O_3 та

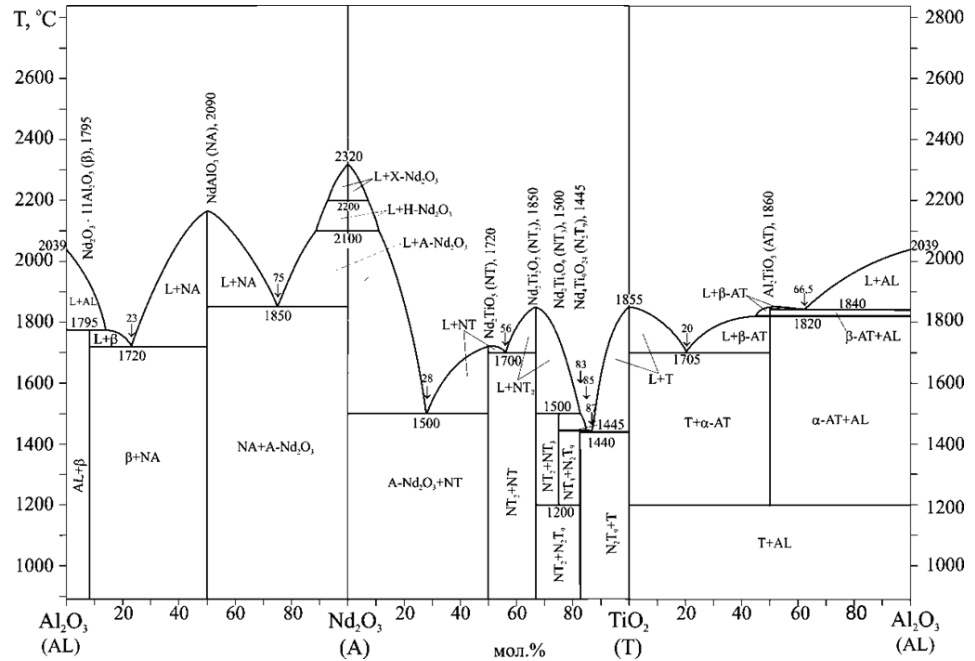


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$

АТ. Автори свідомі того, що отримані зразки є нерівноважними. Хоча подібна інформація міститься і в роботі [7], ми вважаємо цю фазу метастабільною і на прийнятій нами діаграмі стану системи $Al_2O_3-TiO_2$ не показуємо. Діаграма стану системи $Al_2O_3-TiO_2$ характеризується також двома евтектичними перетвореннями при 20 %¹ Al_2O_3 та 66,5 мол.% TiO_2 (1705 і 1840 °С, відповідно) та метатектичною точкою з координатами 45 мол.% Al_2O_3 та 1820 °С [6, 8], яка відповідає перетворенню $L+\alpha-AT \rightleftharpoons \beta-AT$.

Систему $TiO_2-Nd_2O_3$ вивчено в роботах [9-18]. В системі встановлено існування чотирьох сполук: Nd_2TiO_5 (NT), $Nd_2Ti_2O_7$ (NT₂), $Nd_2Ti_3O_9$ (NT₃) та $Nd_4Ti_9O_{24}$ (NT₄).

Сполука NT з орторомбічною структурою, $a_o = 10,725$, $b_o = 11,362$, $c_o = 3,842$ Å, просторова група $Pnam$ [9]. Плавиться конгруентно при 1720 °С [10].

Сполука NT₂ має моноклінну структуру типу пірохлору (просторова група $P2_1$ [3, 11], $a_o = 13,008$ Å, $b_o = 5,4648$ Å, $c_o = 7,679$ Å, $\beta = 98,56^\circ$ [4]). Плавиться конгруентно при 1850 °С [10].

Сполука NT₃ з орторомбічною структурою, $a_o = 35,289$, $b_o = 13,991$, $c_o = 14,479$ Å, просторова група $Pnam$ [12]. Плавиться інконгруентно при 1445 °С [10]. З причини близькості кристалічних структур фаз $Nd_2Ti_9O_{24}$ та $Nd_2Ti_4O_{11}$ (NT₄) останню вважають частиною області гомогенності фази $Nd_2Ti_9O_{24}$ [13, 14]. У фази NT₄ виявлено поліморфне перетворення при 1100 °С з α - в β -фазу [14].

Сполука NT₄ з моноклінною структурою типу пірохлору $a_o = 7,725$ Å, $b_o = 10,84$ Å, $c_o = 11,30$ Å, $\beta = 109,3^\circ$, просторова група $P2_1$. Утворюється за пери-

¹ Тут і надалі концентрації подано у % (мол.).

тектичною реакцією $L+NT_2 \rightleftharpoons NT_3$ при 1500 °C, і нижче 1200 °C розпадається на NT_2 та N_2T_9 [10].

Фазу $Nd_4Ti_3O_{12}$ (N_2T_3) в системі $TiO_2-Nd_2O_3$, на відміну від системи $TiO_2-La_2O_3$ [15], не виявлено [16].

Сполуку $NdTiO_3$ ромбічної структури з просторовою групою $Pbnm$, $a_o = 3,97$, $b_o = 4,17$, $c_o = 8,11$ Å [17] отримано при 1150 °C у відкачених кварцових ампулах або дуговою плавкою в атмосфері аргону [8]. У цій сполуці титан має валентність +3, і тому його фази лежать поза досліджуваною системою $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$.

В системі експериментально встановлено існування трьох евтектичних процесів: $L \rightleftharpoons N_2T_9+T$ при 1440 °C, 87 мол.% TiO_2 , $L \rightleftharpoons NT+NT_2$ при 1700 °C, 56 мол.% TiO_2 та $L \rightleftharpoons A-Nd_2O_3+NT$ при 1500 °C, 28 мол.% TiO_2 [10], а також двох перитектичних процесів: $L+NT_2 \rightleftharpoons NT_3$ при 1500 °C, 83 мол.% TiO_2 та $L+NT_3 \rightleftharpoons N_2T_9$, 1445 °C, 85 мол.% TiO_2 . Розчинність на основі сполук та вихідних компонентів у системі відсутня, крім фази N_2T_9 , у якій можлива вузька область гомогенності між складами NT_4 та N_2T_9 [13].

В системі $Al_2O_3-Nd_2O_3$ авторами [18-25] виявлено дві сполуки: $NdAlO_3$ (NA), яка плавиться конгруентно при 2090 °C, з перовскитоподібною структурою (ПГ $Pbnm$), та $Nd_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ (β -фаза), що плавиться інконгруентно при 1795 °C, з гексагональною структурою типу $\beta-Al_2O_3$ (ПГ $P6_3/mcm$). Автори [25] виявили третю сполуку $Nd_4Al_2O_9$ (ПГ $P2_1/c$), що плавиться інконгруентно при 1905 °C, але ми вважаємо, що вона є метастабільною. Помітної розчинності на основі компонентів і подвійних сполук не виявлено. Фазові перетворення $X \rightleftharpoons H \rightleftharpoons ANd_2O_3$ проявляються на ліквідусі у вигляді метатектичних точок з координатами 2200 °C, 93% Nd_2O_3 та 2100 °C, 88% Nd_2O_3 . В системі виявлено дві евтектики: $\beta+NA$ з координатами 1720 °C, 23% Nd_2O_3 та $NA+A$ з координатами 1850 °C, 75% Nd_2O_3 .

Подвійні системи, що обмежують потрійну $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$, наведено на рис. 1. Дані про фізико-хімічну взаємодію в системі $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ відсутні.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Робочу модель діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ створювали на основі діаграм стану подвійних обмежуючих систем (рис. 1).

З урахуванням робочої моделі, склади зразків для побудови ізотермічного перерізу вибирали таким чином, щоб вони знаходились на бінарних перерізах та всередині вторинних трикутників. Склади обраних зразків, позначених номерами від 1 до 25 наведено в таблиці.

Зразки для досліджень готували хімічним методом. Вихідними речовинами слугували $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ з вмістом основної речовини 98 % Донецького заводу хіміктивів, TiO_2 з вмістом основної речовини 99,95 % Донецького заводу хіміктивів та Nd_2O_3 з вмістом основної речовини 99,99 % Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту НАН України (м. Одеса).

Зважені на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до 0,0005 г необхідні кількості речовин розчиняли у воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти, осаджували аміачною водою, висушували, прожарювали у повітрі при 800 °C з метою видалення вологи та органічних речовин, і одержаний порошок пресували в таблетки діаметром і висотою 5 мм. Для побудови ізотермічних перерізів зразки відпалювали у повітрі в печі Nabertherm GmbH HLHT 08/17 (Німеччина) при 1400 °C впродовж 80 год.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконано на установці ДРОН-1.5 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) зі швидкістю сканування 1/4–4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 100 град. Інтенсивність ліній оцінювали візуально за десятибальною шкалою, або в процентах за відносною висотою піків на дифрактограмі. Фазовий аналіз зразків проводили з використанням карток X-Ray Powder Diffraction File.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз зразка 15, відпаленого при 1400 °С, показав, що за даними РФА (таблиця) він містить три фази: AT, T та N_2T_9 .

Таблиця

Фазовий склад зразків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, за даними рентгенофазового аналізу

Номер	Склад, % (мол.)			Фазовий склад
	Al_2O_3	TiO_2	Nd_2O_3	Температура відпалу, °
				1400
1	45	45	10	AT+NT ₂ +AL
2	37,5	37,5	25	β +NT ₂ +NA
3	33,25	33,25	33,5	β +NT ₂ +NA
4	30	30	40	β +NT ₂ +NA
5	25	25	50	NA+NT
6	20	20	60	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
7	15	15	70	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
8	75	20	5	AT+NT ₂ +AL
9	60	20	20	β +NT ₂ +NA
10	50	20	30	β +NT ₂ +NA
11	40	20	40	β +NT ₂ +NA
12	30	20	50	NA+NT
13	25	20	55	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
14	10	20	70	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
15	10	80	10	AT+T+N ₂ T ₉
16	15	70	15	AT+N ₂ T ₉ +NT ₃
17	20	60	20	AT+NT ₂
18	22	56	22	AT+NT ₂ +AL
19	25	50	25	AL+NT ₂
20	30	40	30	β +NT ₂ +NA
21	45	10	45	β +NT ₂ +NA
22	16	34	50	NA+NT
23	10	40	50	NA+NT
24	12	50	38	NA+NT ₂
25	10	68	22	AT+NT ₃

Зразок 16 за даними РФА містить три фази AT , N_2T_9 , NT_3 , що свідчить про розташування його складу усередині конодного трикутника $AT-N_2T_9-NT_3$. Зразок 25 містить дві фази: AT та NT_3 , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу $AT-NT_3$. Зразок 17 містить дві фази: AT та NT_2 . Зразки 1, 8 та 18 трифазні ($AL+AT+NT_2$, таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника $AL-AT-NT_2$. Наявність за даними РФА в сплаві 19 двох фаз AL та NT_2 (таблиця) свідчить про велику імовірність квазібінарності перерізу $AL-NT_2$. У зразках 2-4, 9-11, 20 та 21, крім фаз β та NT_2 , знайдено фазу NA , кількість якої була найбільша у зразках 21 та 11.

Це свідчить про знаходження складів цих зразків у конодному трикутнику $\beta-NT_2-NA$. Зразок 24 містить дві фази: NT_2 та NA , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу NT_2-NA . Зразки 5, 12, 22, 23 містять дві фази NA та NT , це свідчить про часткову квазібінарність перерізу $NA-NT$. Зразки 6, 7, 13 та 14 трифазні ($NA+NT+A-Nd_2O_3$, таблиця) і його склад відноситься до однойменного конодного трикутника.

Одержані результати дозволили побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2). Цей переріз містить п'ятнадцять областей, з яких сім вузьких двофазних $AT-N_2T_9$, $AT-NT_3$, $AT-NT_2$, $AL-NT_2$, $\beta-NT_2$, $NA-NT_2$, $NA-NT$, та вісім трифазних: $T-AT-N_2T_9$, $AT-N_2T_9-NT_3$, $AT-NT_3-NT_2$, $AL-AT-NT_2$, $AL-\beta-NT_2$, $\beta-NT_2-NA$, $NA-NT_2-NT$, $NA-NT-A-Nd_2O_3$. Нових фаз і помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі, як і прогнозувалось, не виявлено. Триангуляція системи визначається фазою NT_2 , яка знаходиться в рівновазі зі сполуками AT , NA та компонентами системи T та AL . В результаті появи фаз N_2T_9 , NT_3 , NT в подвійній обмежувчій системі $TiO_2-Nd_2O_3$ з'являються частково квазібінарні перерізи $AT-N_2T_9$, $AT-NT_3$ та $NA-NT$.

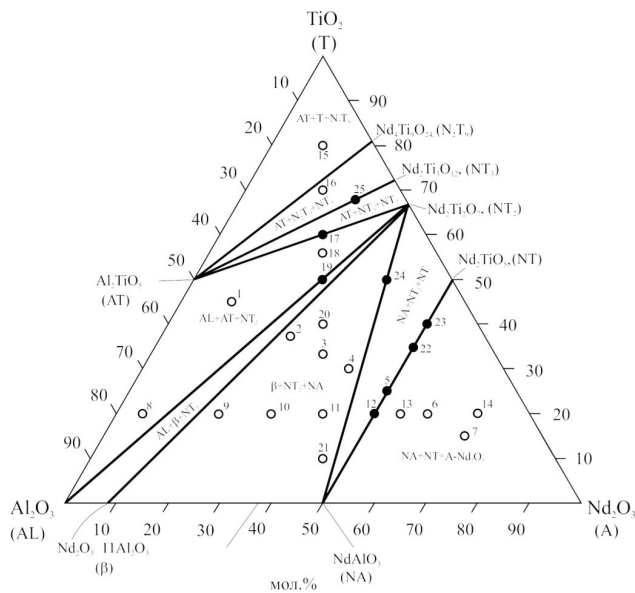


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ при $1400\text{ }^\circ\text{C}$: ● – двофазні зразки, ○ – трифазні зразки.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження встановлено характер фазових рівноваг в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, який відображено на ізотермічному перерізі діаграми стану системи при цій температурі. Взаємодія в системі визначається сполукою $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, яка перебуває в рівновазі з більшістю фаз системи і визначає можливість її триангуляції. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук в системі не знайдено. У трифазних областях слід очікувати наявності потрійних, а на бінарних перерізах – подвійних евтектичних точок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kimura M., Nanamatsu S., Kawamura T., Matsushita S. Ferroelectric, electrooptic and Piezoelectric Properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Single Crystal // Japan J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 13. – P. 1473-1474. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.13.1473>
2. Yamamoto J.K., Bhalla A.S. Piezoelectric properties of layered perovskite $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A=La and Nd) single-crystal fibers // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 70, N 8. – P. 4469-4471. <http://dx.doi.org/10.1063/1.349078>
3. Prasadarao A.V., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A.S. Grain orientation in sol-gel derived $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramic (Ln=La, Nd) // Mater. Letters. – 1991. – Vol. 12. – P. 306-310. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
4. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M.J. Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92, N 10. – P. 2270-2275. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
5. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeux R. Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 553. – P. 71-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
6. Berger M.-H., Sayir A. Directional solidification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{TiO}_5$ system // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28. – P. 2411-2419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
7. Тарасовский В.П., Лукин Е.С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // Огнеупорные материалы. – 1985. – № 6. – С. 24-31.
8. Торопов Н.Ф., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Изд. "Наука", Ленингр. отд., 1969. – 822с.
9. Hayun S., Navrotsky A. Formation enthalpies and heat capacities of rare earth titanates: RE_2TiO_5 (RE=La, Nd and Gd) // J. Sol. Stat. Chem. – 2012. – Vol. 187. – P. 70-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
10. Gong W., Zhang R. Phase relationship in the $\text{TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ pseudo-binary system // J. All. Comp. – 2013. – Vol. 548. – P. 216-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.112>
11. Petrova M.A., Grebenshchikov R.G. Specific features of the phase formation in the titanate systems $\text{Ln}_2\text{TiO}_5\text{--Ln}'_2\text{TiO}_5$ (Ln = La, Gd, Tb, Er; Ln' = Tb, Lu) // Glass Phys. Chem. – 2008. – Vol. 34, N 5. – P. 603-607. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118>
12. Kolar D., Gaberscek S., Volavsek B., Parker H.S., Roth R.S. Synthesis and Crystal Chemistry of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{BaNd}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and $\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ // J. Sol. Stat. Chem. – 1981. – Vol. 38. – P. 158-164. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90030-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90030-X)
13. Kolar D., Gaberscek S., Barbulescu A., Volavsek B. $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}4\text{TiO}_2$ phase in the system $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ // J. Less-Com. Metal. – 1978. – Vol. 60. – P. 137-141. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90099-114](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(78)90099-114)
Загороднюк А.В., Садковская Л.В., Шамрай Г.В., Ковалевская И.П., Магунов Р.Л., Тетерин Г.А. Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ // Ж. неорган. хим. – 1986. – Т. 31, № 9. – С. 2389-2393.
15. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. Phase stability and equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ system // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 20. – P. 1179-1185. [https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
16. Jonker G.H., Havinga E.E. The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate // Mat. Res. Bull. – 1982. – Vol. 17. – P. 345-350. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90083-6](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(82)90083-6)
17. Сыч А.М., Билык Д.И., Клеус В.Г., Новик Т.В. Метатитанаты лантана, празеодима и неодима // Ж. неорган. хим. – 1976. – Т. 21, № 12. – С. 3220-3225.
18. Bertaut F., Forrat F. Etudedescombinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline // C. R. Acad. Sci., Paris. – 1956. – Vol. 243. – P. 1219-1222.
19. Schneider S.J., Roth R.S., Waring J.L. Solid state reactions involving oxides of trivalent cations // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1961. – Vol. 65A, N 4. – P. 364-374. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.065A.037>

20. *Торопов Н.А., Киселева Т.П.* Бинарная система окись неодима-глинозем и некоторые данные о системе окись неодима-глинозем-кремнезем // Ж. неорган. хим. – 1961. – Т. 6, № 10. – С. 2353-2358.
21. *Година Н.А., Келлер Э.К.* Условия образования алюминатов лантана, празеодима и неодима // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1966. – № 1. – С. 24-31.
22. *Goldberg D.* Contribution a l'etude des systemes formes par l'alumine avec quelques oxydes de metaux trivalent et tetravalents, en particulier, l'oxyde de titane // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1968. – Vol. 5, N 3. – P. 181-194.
23. *Mizuno M., Yamada T., Noguchi T.* Phase diagram of the system $Al_2O_3-Nd_2O_3$ at high temperatures // J. Ceram. Soc. Jap. – 1977. – Vol. 85, N 2. – P. 90-95.
24. *Antic-Fidanchev F., Caro P., Hebd C.R.* Notes des membres et correspondants et notes presentees. Optical absorption spectrum // Séances Acad. Sci., Ser. C. – 1977. – Vol. 284, N 13. – P. 471-474.
25. *Couture J.P.* The $Al_2O_3-Nd_2O_3$ phase diagram // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68, N 3. – P. 105-107. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb09645.x>

Стаття надійшла до редакції 17.10.2017

Я. С. Тищенко, С. Н. Лакиза, В. П. Редько, Е. В. Дудник

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

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ ПРИ 1400 °C

Впервые построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ при 1400 °C. Новых фаз и заметных областей гомогенности на основе компонентов и двойных соединений не найдено. Изотермическое сечение содержит семь узких двухфазных и восемь трехфазных областей. Возможность триангуляции системы определяется фазой $Nd_2Ti_2O_7$, которая находится в равновесии с соединениями Al_2TiO_5 , $NdAlO_3$ и компонентами системы TiO_2 и Al_2O_3 . Образование фаз $Nd_4Ti_9O_{24}$, $Nd_2Ti_3O_{12}$ и Nd_2TiO_5 в двойной ограничивающей системе $TiO_2-Nd_2O_3$ вызывает появление частично квазибинарных сечений $Al_2TiO_5-Nd_4Ti_9O_{24}$, $Al_2TiO_5-Nd_2Ti_3O_{12}$ и $NdAlO_3-Nd_2TiO_5$.

Ключевые слова: Керамические материалы, фазовые равновесия, изотермическое сечение, диаграмма состояния.

I. S. Tyshchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, E. V. Dudnik

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU, Kiev, Department of Physical Chemistry and Refractory Oxide Technology, 3 Krzhizhanovskyy str., Kyiv, 03680, Ukraine, e-mail: tyshjana@ukr.net

ISOTHERMAL SECTION OF THE $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ PHASE DIAGRAM AT 1400 °C

Isothermal section of the $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ phase diagram at 1400 °C is constructed for the first time. It is the part of systematic investigations of $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ (Ln=lanthanides, Y) systems. The 1400°C was taken as the temperature, at which no liquid is expected in the system. Samples were prepared by a chemical method. Samples were annealed in air at 1400°C for 80 hours and cooled in the furnace. Phases in the samples were determined by XRD analysis. New phases and appreciable homogeneity regions based on components and binary compounds were not found. Isothermal section consists of seven narrow two-phase and eight three-phase regions. Triangulation of the system is determined by the phase

$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, which is in equilibrium with compounds Al_2TiO_5 , NdAlO_3 and system components TiO_2 and Al_2O_3 . Formation of phases $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Nd_2TiO_5 in binary boundary system TiO_2 - Nd_2O_3 causes the appearance of partially quasibinary sections Al_2TiO_5 - $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, Al_2TiO_5 - $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and NdAlO_3 - Nd_2TiO_5 . The obtained results make a significant contribution to the understanding of interactions between the components in the system studied. The system includes binary compounds with high electro-optical, ferroelectric, piezoelectric, photocatalytic properties, microwave dielectric ceramic. In addition, in the system we expect the existence of new three-phase and two-phase eutectics, which can be obtained in the form of high-temperature structural materials by the directional solidification. This fact opens up the possibility to find and establish the coordinates of new three-phase and two-phase eutectics for directional solidification and to obtain new high-temperature structural materials in the Al_2O_3 - TiO_2 - Nd_2O_3 system.

Keywords: Ceramic materials, phase equilibria, isothermal section, phase diagram.

REFERENCES

1. Kimura M., Nanamatsu S., Kawamura T., Matsushita S. *Ferroelectric, electrooptic and Piezoelectric Properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Single Crystal*. Japan J. Appl. Phys., 1974, vol. 13, pp. 1473-1474. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.13.1473>
2. Yamamoto J.K., Bhalla A.S. *Piezoelectric properties of layered perovskite $A_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($A=\text{La}$ and Nd) single-crystal fibers*. J. Appl. Phys., 1991, vol. 70, no 8, pp. 4469-4471. <http://dx.doi.org/10.1063/1.349078>
3. Prasadarao A.V., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A.S. *Grain orientation in sol-gel derived $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramic ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd)*. Mater. Letters., 1991, vol. 12, pp. 306-310. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
4. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M.J. *Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points*. J. Am. Ceram. Soc., 2009, vol. 92, no 10, pp. 2270-2275. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
5. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeux R. *Microstructure and nano scale piezoelectric/ferroelectric properties in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films., 2014, vol. 553, pp. 71-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
6. Berger M.-H., Sayir A. *Directional solidification of Al_2O_3 - Al_2TiO_5 system*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, vol. 28, pp. 2411-2419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
7. Tarasovskij V.P., Lukin E.S. *Titanat alyuminiya – metody polucheniya, mikrostruktura, svojstva*. Ogneupor. mater., 1985, no 6, pp. 24-31. (in Russian)
8. Toropov N.F., Barzakovskij V.P., Lapin V.V., Kurceva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnyh sistem*. Spravochnik. Vypusk pervyj. Dvojnyesistemy. L.: Izd. "Nauka", Leningr. otd., 1969. 822 p. (in Russian)
9. Hayun S., Navrotsky A. *Formation enthalpies and heat capacities of rare earth titanates: RE_2TiO_5 ($\text{RE}=\text{La}$, Nd and Gd)*. J. Sol. Stat. Chem., 2012, vol. 187, pp. 70-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
10. Gong W., Zhang R. *Phase relationship in the TiO_2 - Nd_2O_3 pseudo-binary system*. J. All. Comp., 2013, vol. 548, pp. 216-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.112>
11. Petrova M.A., Grebenshchikov R.G. *Specific features of the phase formation in the titanate systems Ln_2TiO_5 - $\text{Ln}'_2\text{TiO}_5$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Gd , Tb , Er ; $\text{Ln}'=\text{Tb}$, Lu)*. Glass Phys. Chem., 2008, vol. 34, no 5, pp. 603-607. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118>
12. Kolar D., Gaberscek S., Volavsek B., Parker H.S., Roth R.S. *Synthesis and Crystal Chemistry of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$* . J. Sol. Stat. Chem., 1981, vol. 38, pp. 158-164. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90030-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90030-X)
13. Kolar D., Gaberscek S., Barbulescu A., Volavsek B. *Nd_2O_3 4 TiO_2 phase in the system Nd_2O_3 - TiO_2* . J. Less-Com. Metal., 1978, vol. 60, pp. 137-141. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90099-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(78)90099-1)
14. Zagorodnyuk A.V., Sadkovskaya L.V., SHamraj G.V., Kovalevskaya I.P., Magunov R.L., Teterin G.A. *Sistema Nd_2O_3 - TiO_2* . Zh. neorgan. him., 1986, vol. 31, no 9, pp. 2389-2393. (in Russian)
15. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. *Phase stability and equilibria in the La_2O_3 - TiO_2 system*. J. Eur. Ceram. Soc., 2000, vol. 20, pp. 1179-1185. [https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
16. Jonker G.H., Havinga E.E. *The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate*. Mat. Res. Bull., 1982, vol. 17, pp. 345-350. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90083-6](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(82)90083-6)
17. Sych A.M., Bilyk D.I., Klenus V.G., Novik T.V. *Metatitanatylantana, praezodima i neodima*. Zh. neorgan. him., 1976, vol. 21, no 12, pp. 3220-3225. (in Russian)

18. Bertaut F., Forrat F. *Etudedescombinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline*. C. R. Acad. Sci., Paris., 1956, vol. 243, pp. 1219-1222.
19. Schneider S.J., Roth R.S., Waring J.L. *Solid state reactions involving oxides of trivalent cations*. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1961, vol. 65A, no 4, pp. 364-374. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.065A.037>
20. Toropov N.A., Kiseleva T.P. *Binarnaya sistema okis' neodima-glinozem i nekotoryedannye o sistemeokis' neodima-glinozem-kremnezem*. Zh. neorgan. him., 1961, vol. 6, no 10, pp. 2353-2358. (in Russian)
21. Godina N.A., Keller E.-H.K. *Usloviya obrazovaniya alyuminatov lantana, prazeodima i neodima*. Izv. AN SSSR. Ser. Him., 1966, no 1, pp. 24-31. (in Russian)
22. Goldberg D. *Contribution a l'etude des systemeformes par l'alumine avec quelquesoxydes de metaux trivalent et tetravalents, en particulier, l'oxyde de titane*. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1968, vol. 5, no 3, pp. 181-194.
23. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. *Phase diagram of the system $Al_2O_3-Nd_2O_3$ at high temperatures*. J. Ceram. Soc. Jap., vol. 85, no 2, pp. 90-95.
24. Antic-Fidanchev F., Caro P., Hebd C.R. *Notes des membres et correspondants et notes presentees. Optical absorbtion spectrum*. Séances Acad. Sci., Ser. C., 1977, vol. 284, no 13, pp. 471-474.
25. Couture J.P. *The $Al_2O_3-Nd_2O_3$ phase diagram*. J. Am. Ceram. Soc., vol. 68, no 3, pp. 105-107. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb09645.x>

УДК 543.6

А. Ю. Чернявская, А. Б. Вишникин, Л. А. ИваницаДнепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
просп. Гагарина, 72, г. Днепр, 49010**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМФЕНОЛОВОГО
СИНЕГО С КАТИОННЫМИ ПОЛИАКРИЛАМИДАМИ
И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В АНАЛИЗЕ**

Изучено влияние катионных флокулянтов марки FO на спектральные и протолитические характеристики бромфенолового синего. Показано, что в присутствии полимеров проявляется два типа эффектов: смещение кислотно-основного равновесия и агрегирование красителя. Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата. Присутствие неорганических солей частично разрушает ионный ассоциат. До определенной концентрации мешающее влияние можно устранить, используя метод фотометрического титрования. Разработаны спектрофотометрические методики определения КПАА FO методами градуировочного графика в интервале концентраций полимера 0,12 – 1,8 мг/л и фотометрического титрования. Методики апробированы на искусственных смесях и артезианской воде.

Ключевые слова: бромфеноловый синий, катионный флокулянт, ионный ассоциат, агрегация, фотометрическое титрование

Катионные полиакриламиды – сополимеры акриламида и хлорметилированного полимера – широко используются для обработки сточных и органических сточных вод, очистки воды, в качестве флокулянта, при нефтедобыче [1]. При этом необходим мониторинг содержания полимера как при контроле технологического процесса, так и с точки зрения охраны окружающей среды. Полимерные флокулянты могут мигрировать по водным экосистемам. Хотя некоторые полимеры способны биodeградировать, этот процесс обычно занимает много времени ввиду их большой молекулярной массы. Токсичными являются продукты распада катионных полиакриламидов. В то время как предельно допустимая концентрация для флокулянтов такого типа в воде составляет 0,4 – 2 мг/л. [2], содержание акриламида в питьевой воде не должно превышать 0,1 мг/л.

Методы определения полимерных флокулянтов (ПФ) немногочисленны. Среди них выделяются спектрофотометрические методы ввиду того, что они адекватны по чувствительности, просты в использовании, позволяют проводить экспрессный или автоматизированный анализ. Наиболее простым вариантом фотометрических методик является использование собственного поглощения ПФ. В [3] показано, что предел обнаружения 5 полимеров в деионизованной воде и природных водах составляет 0,55 мг/л при использовании длины волны 220 нм. Наиболее очевидным недостатком такого подхода является низкая селективность.

Одним из лучших и наиболее распространенных в настоящее время является метод, основанный на взаимодействии ПФ с трифенилметановыми красителями [4 – 6]. Такое взаимодействие приводит к сдвигу или перераспределению интенсивности полос красителя, что положено в основу определения ПФ. Природа изменений в спектрах красителей остается не до конца выясненной. Общепринятой

является гипотеза о том, что основной причиной является ионно-ассоциативное взаимодействие, которое приводит к смещению pK_a диссоциации определенных форм красителя в кислую область [6 – 8]. Образование ионных ассоциатов анионных красителей с веществами, содержащими аминный азот часто используется для разработки методик определения ряда активных ингредиентов фармацевтических препаратов [9 – 11].

В то же время, в некоторых случаях в спектрах появляются полосы, которые нельзя отнести к каким-либо протонированным формам красителя. Широко известно, что ионы красителей при повышении концентрации их растворов имеют тенденцию к образованию агрегатов – димеров, а иногда и более агрегированных частиц [12 – 13]. Агрегация красителей облегчается при их концентрировании в кристаллах галогенидов серебра [14], введением в растворы красителей солей в концентрациях, близких к их растворимости [15], при сближении ионов красителей в кристаллической решетке при образовании малорастворимых соединений [16]. Люминесцентные и электронные свойства агрегатов красителей нашли широкое применение в лазерной технике, в качестве преобразователей световой энергии, средств записи световой информации и т.п. [17].

Полиэлектролиты являются подходящими системами для реализации процессов «самосборки». При ассоциации с ними молекулы или ионы красителей, а также других типов веществ, таких как порфирины, вступают во взаимодействие между ароматическими системами. К главным типам взаимодействий, которые определяют геометрию образующихся агрегатов, относятся дисперсионные силы, образование водородных связей, π - π или катион – π взаимодействия, электростатические силы, действующие на небольшом расстоянии [18]. Эти взаимодействия играют ключевую роль в биологических системах, включающих ДНК и/или протеины. Агрегирование ионов красителей, основанное при взаимодействии с полиэлектролитами, было использовано для определения сульфатированных полисахаридов [19].

Нами предложена методика определения содержания катионных полиакриламидов в производственных растворах и природных водах [20]. Все же чувствительность этой методики (3 мг/л) недостаточна для определения КПАА на уровне ПДК. Целью данной работы являлось исследование взаимодействия бромфенолового синего с катионными полиакриламидами и разработка на этой основе простой, экспрессной и высокочувствительной методики определения содержания сополимеров акриламида и и хлорметилированного полимера в водах, содержащих умеренные количества сильных электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали органический краситель сульфоталеинового ряда бромфеноловый синий (БФС) фирмы «Chemapol» и катионный флокулянт – сополимер акриламида с метилхлоридом ADAM фирмы «SNF Floerger» (рис. 1, табл. 1).

Исходные растворы бромфенолового синего ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), полиэлектролитов (0,6 г/л), неорганических солей готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед экспериментом. Все реактивы, использованные в работе,

были марки не ниже «х.ч.». Необходимые значения pH в интервале от pH 3 до 5,5 устанавливали добавлением ацетатного буферного раствора. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD M-40 и СФ-46 в кювете с толщиной слоя 1 см.

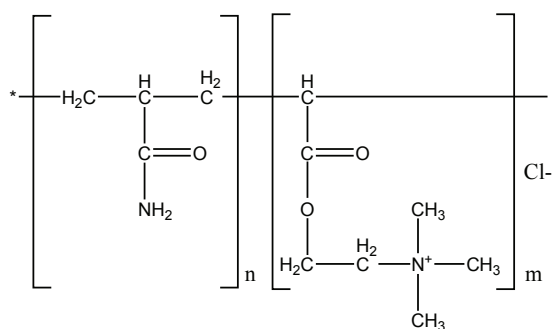


Рис. 1. Формула катионного флокулянта – сополимера акриламида с метилхлоридом

Таблица 1

Характеристики использованных в работе КПАА

Марка флокулянта	Плотность заряда, %
FO4400	30
FO4650	55
FO4700	70
FO4990SH	95
$M_r = 4 \cdot 10^6 \text{ г/моль}$	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие между одно- и двухзарядными анионными формами бромфенолового синего в растворе может быть представлено в следующем виде (рис. 2).

При $\text{pH} < 3$ доминирует однократно ионизированная форма красителя с $\lambda_{\text{max}} 437 \text{ нм}$ (БФС⁻), а при $\text{pH} > 4,6$ – двукратно ионизированная форма с $\lambda_{\text{max}} 592 \text{ нм}$ (БФС²⁻) (рис. 2). При добавлении к раствору БФС при pH в интервале примерно от 2,5 до 4,0 в спектре раствора растет интенсивность полосы двукратно ионизированной формы БФС, а однозарядной падает (рис. 3). Эти изменения интерпретируются в литературе как снижение показателей так называемых кажущихся констант ионизации красителей. Они аналогичны тем, что наблюдаются для тех же красителей в присутствии мицелл катионных ПАВ, катионных дендримеров и каликсаренов, наночастиц кремнезема, модифицированным катионными ПАВ [21]. Альтернативным объяснением является смещение кислотно-основного равновесия красителя, вызванное образованием ионного ассоциата (ИА) с двукратно ионизированной формой красителя.

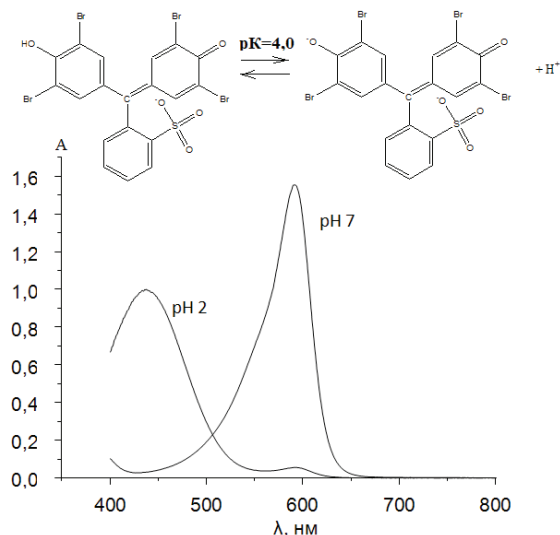


Рис. 2. Спектры поглощения однократно- (рН 2) и двукратно ионизированной (рН 7) формы БФС. $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см

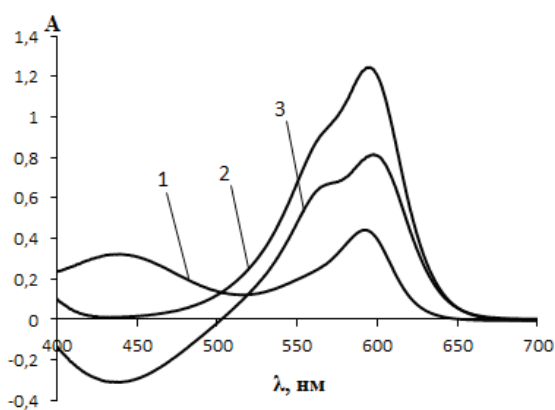


Рис. 3. Спектры поглощения БФС (1), БФС-FO4990SH (2), разностный спектр (3). $\text{pH} = 3,6$, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см.

В исследованной системе в определенных условиях образование ИА часто сопровождается появлением еще одной полосы, гипсохромно сдвинутой по отношению к полосе БФС²⁻. Она проявляется на спектрах как полоса с максимумом около 568 нм или в виде плеча. Второй максимум, по нашему мнению, обусловлен процессами агрегирования красителя. Агрегирование происходит за счет сближения молекул красителя в составе полимера, которое способствует дисперсионному π - π взаимодействию сопряженных ароматических систем БФС.

Согласно экситонной теории [22] молекула красителя рассматривается как точечный диполь. При образовании агрегатов возбужденное экситонное состояние красителя расщепляется на два уровня за счет взаимодействия диполей. Молекулы красителя могут ориентироваться параллельно друг другу (плоскость над плоскостью), образуя сэндвичеобразные структуры (H-агрегаты, обычно являющиеся димерами) или по типу «хвост к голове» (друг за другом), образуя J-агрегаты. Это приводит, соответственно, к гипсохромному или bathохромному сдвигам в спектрах. Если угол между хромофорами находится в промежуточном положении, то в спектре присутствуют обе полосы. Исходная интенсивность полосы красителя перераспределяется между двумя новыми полосами. В соответствии с этими взглядами можно предположить, что при образовании ионно-ассоциативной связи по крайней мере часть ионов красителя оказывается расположенной достаточно близко друг к другу, скорее всего в соседних положительно заряженных звеньях полимера. Тем самым электростатическое связывание анионов красителя полимером способствует их π - π дисперсионному взаимодействию. Взаимное пространственное расположение ионов красителя таково, что образуются H-агрегаты.

Подтверждение предложенного механизма взаимодействия БФС и исследованного полиэлектролита получено при исследовании спектров, полученных для серии полимеров, отличающихся плотностью заряда (рис. 4). Для полимеров с плотностью заряда 15 и 30 % полоса агрегированного красителя отсутствует в спектре, а при увеличении плотности заряда до 95% пропорционально увеличивается интенсивность полосы при 570 нм. При возрастании плотности заряда растет доля положительно заряженных звеньев полимера, которые статистически оказываются расположенными рядом друг с другом. В соответствии с этим растет вероятность того, что ионы красителя окажутся по соседству.

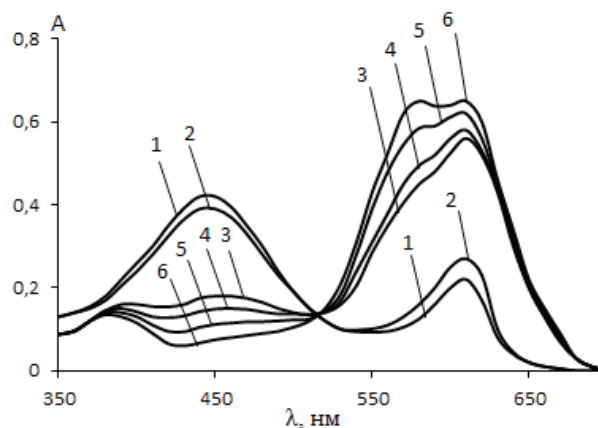


Рис. 4. Спектры поглощения ассоциата БФС-КПАА при различной плотности заряда полиэлектролита. Плотность заряда: 1 – 5%, 2 – 10%, 3 – 30%, 4 – 55%, 5 – 70%, 6 – 95%. $pH = 3,6$, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

Найдена область pH , в которой наблюдается отличие в светопоглощении красителя в отсутствие и в присутствии полимера (рис. 5). В области $pH < 2$ спектр ион-

ного ассоциата практически ничем не отличается от спектра красителя, что указывает на отсутствие взаимодействия. Наибольшее отклонение от аддитивности наблюдается в интервале рН примерно от 3 до 4, дальнейшее увеличение рН приводит к уменьшению ΔA . При $\text{pH} > 4,3$ спектры красителя и ассоциата идентичны. В дальнейшем рН 3,6 был выбран как оптимальный.

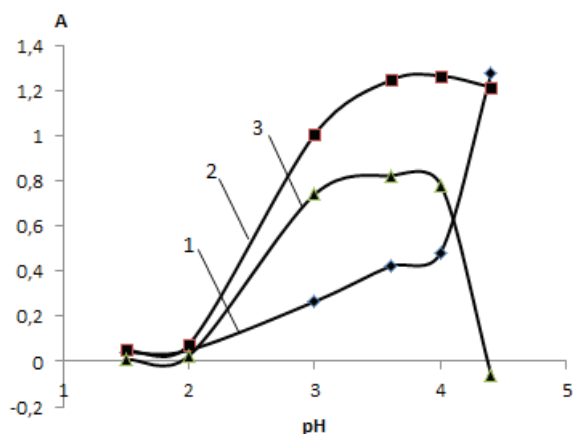


Рис. 5. Зависимость оптической плотности БФС (1), БФС-ФО (2) и ΔA от рН (3).
 $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

При увеличении концентрации полиэлектролита FO4990SH наблюдается (рис. 6) одновременное увеличение полосы поглощения двукратноионизированной и агрегированной полосы поглощения красителя (плечо при $\lambda = 570$ нм).

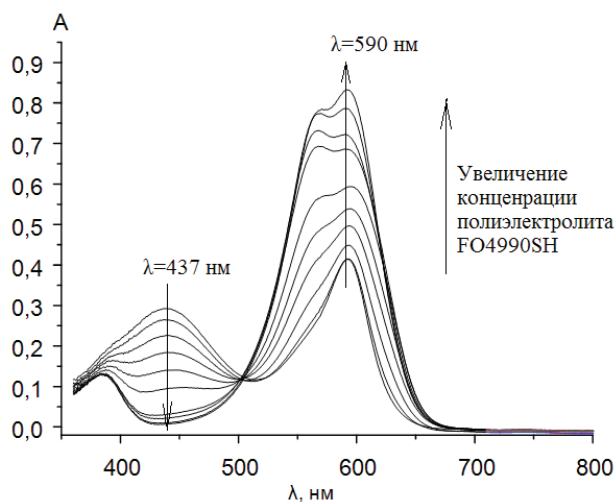


Рис. 6. Спектры поглощения ассоциата БФС-FO4990SH при различной концентрации полиэлектролита. $\text{pH} = 3,6$, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см

Зависимость от концентрации полиэлектролита линейна в интервале концентраций 0,12 – 2 мг/л и может быть использована для построения градуировочного графика для определения содержания КПАА. Характеристики градуировочного графика представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики градуировочного графика

Уравнение градуировочного графика	Интервал линейности, мг/л	R ²	Предел определения, мг/л
$A = (0,171 \pm 0,012)C + 0,0004 \pm 0,009$	0,12 – 1,8	0,9929	0,088

Одной из наиболее серьезных причин, сдерживающих более широкое применение ионных ассоциатов красителей с полиэлектролитами в анализе, является конкурирующие равновесия с другими ионами, которые могут присутствовать в растворе. Устойчивость ионных ассоциатов с анионными полиэлектролитами и анионами простых солей в таких системах оказывается близкой. Поэтому введение избытка посторонних ионов способно привести к частичному или полному разрушению ионного ассоциата. Оценено влияние концентрации типичных анионов, присутствующих в природных водах (рис. 7). Фосфат-ионы не мешают во все исследованном интервале концентраций вплоть до 0,1 г/л. Хлорид или карбонат-ионы не влияют на светопоглощение до 0,03 г/л. Наиболее сильно сказывается введение в раствор нитрат-ионов. Еще сильнее сказывается присутствие посторонних анионов на интенсивности полосы агрегированного красителя. Агрегаты БФС с КПАА разрушаются даже при небольших концентрациях карбоната, сульфата или нитрат-ионов (рис. 7б).

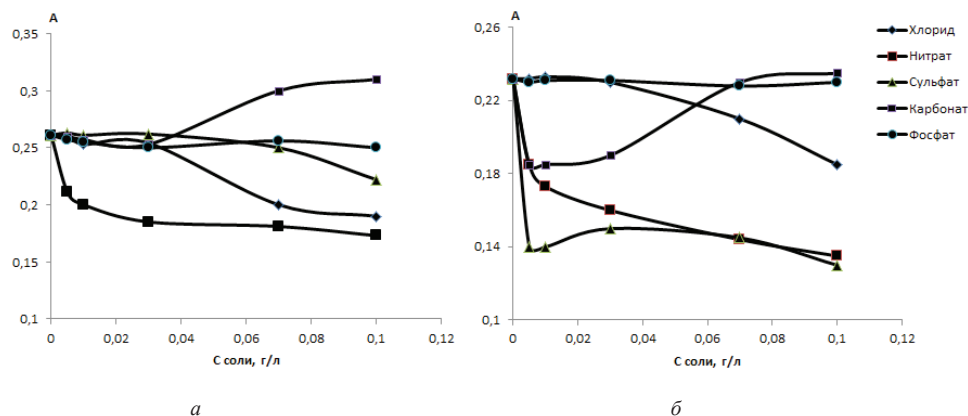


Рис. 7. Зависимость оптической плотности ассоциата БФС-FO4990 в присутствии органических солей. $\lambda = 590$ нм (а), 4370 нм (б), pH = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см.

Присутствие солей в концентрациях выше критических приводит к уменьшению светопоглощения, появлению отрицательной систематической погрешности. Применение метода фотометрического титрования позволяет в определенной мере компенсировать мешающее влияние неорганических ионов (рис. 8). Как видно из рисунка, в присутствии KCl форма кривой фотометрического титрования вблизи конечной точки титрования размывается, но ее положение практически не меняет-

ся, что позволяет проводить определение ПФ в присутствии не очень больших концентраций неорганических солей.

На основании полученных данных разработаны спектрофотометрические методики определения катионного флокулянта FO4990SH с использованием методов градуировочного графика и фотометрического титрования.

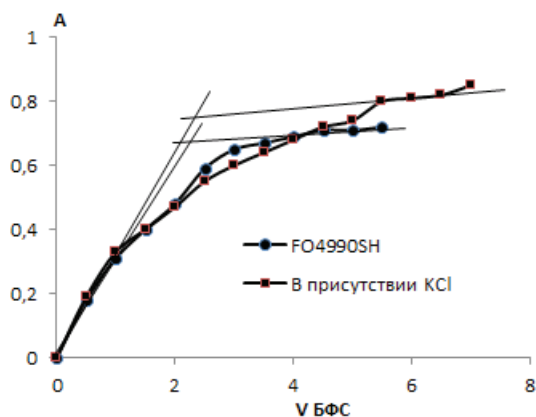


Рис. 8. Кривые титрования полимера FO4990SH в отсутствии и присутствии 65 мг/л KCl.
 $\lambda = 590$ нм, pH = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 5$ см.

Спектрофотометрическая методика определения содержания катионного флокулянта FO4990SH методом градуировочного графика. В колбу на 25 мл отбирают 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л БФС, 1 мл ацетатного буферного раствора с pH 3,6, 10 мл анализируемой воды, доводят дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 590$ нм в кювете с $l = 1$ см. Содержание КПАА FO рассчитывают по уравнению градуировочного графика или определяют графически.

Спектрофотометрическая методика определения содержания катионного флокулянта FO4990SH методом фотометрического титрования. Для титрования в кювету на 5 см помещают 10 мл исследуемой воды, 1 мл ацетатного буферного раствора с pH 3,6, доводят общий объем до 15 мл дистиллированной водой и титруют $5 \cdot 10^{-5}$ М раствором БФС.

Результаты определения катионного флокулянта FO4990 в различных образцах представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения катионного флокулянта FO4990SH в различных образцах

Образец	Метод	Найдено, $X \pm \Delta X$, (Sr)
1 мг/л КПАА FO (95%)	Спектрофотометрический	1,05±0,07 (0,03)
1 мг/л КПАА FO (95%) + 10 мг/л NaCl + 5 мг/л Na ₂ SO ₄	Спектрофотометрический	0,95±0,08 (0,04)
1,2 мг КПАА FO (95%) + 50 мг/л NaCl + 25 мг/л Na ₂ SO ₄	Фотометрическое титрование	1,27±0,10 (0,03)
Вода из артезианской скважины, г. Днепр, ул. Ровная	Фотометрическое титрование	0,82±0,10 (0,05)

ВЫВОДЫ

Изучено влияние катионных флокулянтов марки ФО на спектральные и протолитические характеристики бромфенолового синего. Показано, что в присутствии полимеров проявляется два типа эффектов: смещение кислотно-основного равновесия, вызванное образованием ионного ассоциата полимер-краситель и агрегирование красителя. Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата. В присутствии неорганических солей ионный ассоциат частично разрушается. Показано, что до определенной концентрации солей мешающее влияние можно компенсировать, используя метод фотометрического титрования. Разработаны спектрофотометрические методики определения содержания КПАА ФО в производственных растворах или природных водах с малым уровнем минерализации методами градуировочного графика и фотометрического титрования. Методики апробированы на искусственных смесях и артезианской воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X. Review of characterization methods for water-soluble polymers used in oil/heavy oil industrial applications // *Environ. Rev.* – 2016. – Vol. 24. – pp. 460-470. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0094>
2. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 24.10.1996. – М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996. – 111 с.
3. Gibbons M.K., Ormeci B. Quantification of polymer concentration in water using UV-Vis spectroscopy // *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua.* – 2013 – Vol. 62. – pp. 205-213. <https://doi.org/10.2166/aqua.2013.032>
4. Антонова Т.В. Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах. // *Зав. лаб.* – 2004. – Т. 70, № 1. – С. 3-9.
5. Антонова Т.В. Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Использование трифенилметановых красителей для спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов в водных растворах // *Журн. аналит. химии.* – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 278-283.
6. Антонова Т.В. Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Спектрофотометрическое определение полимерных флокулянтов в водах разного типа. // *Журн. аналит. химии.* – 2008, Т. 63, №3. – pp. 247-252.
7. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 251 с.
8. Kharchenko A.Yu., Moskaeva O.G., Klochaniuk O.R., Marfunin M.O., Mchedlov-Petrossyan N.O. Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A.* – 2017. – Vol. 527. P. 132-144. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.030>
9. Derayea S.M.S. An application of eosin Y for the selective spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mebeverine hydrochloride // *Anal. Meth.* – 2014. – Vol. 6 – P. 2270-2275. <https://doi.org/10.1039/C3AY41371C>
10. Walsh M.I., Rizik M.S., Eid M.I., Fathy M.E. Spectrophotometric determination of four macrolide antibiotics in pharmaceutical formulations and biological fluids via binary complex formation with eosin and spectrophotometry // *J. AOAC Int.* – 2007. – Vol. 90 – P. 1-11.
11. Liu S., Zhang Z., Liu Q., Luo H., Zheng W. Spectrophotometric determination of vitamin B1 in a pharmaceutical formulation using triphenylmethane acid dyes // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2002. – Vol. 30. – P. 685-694. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00356-4](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00356-4)
12. Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и ее спектроскопическое проявление // *Успехи химии.* – 1979. – Т. 48. – № 11. – с. 2007–2033.
13. Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов // *Успехи химии.* – 1992. – Т. 61, № 6. – С. 1114–1141.
14. Шатицко Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 75, № 5. – С. 484–510.
15. Struganova I.A., Hazell M., Gaitor J., McNally-Carr D., Zivanovic S. Influence of inorganic salts and bases on the J-band in the absorption spectra of water solutions of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodide // *J. Phys. Chem. A* – 2003. – Vol. 107. – P. 2650-2656. <https://doi.org/10.1021/jp0223004>
16. Vishnikin A. Organized systems on the basis of heteropoly anions and their analytical application // *Proceedings. Week of. Doctoral Studies.* – Nový Smokovec, Slovakia. – 2012. – P. 48-55.

17. Ищенко А.А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей // Киев: Наукова Думка. – 1994. – 232 с.
18. Moreno-Villosada I., Fuenzalida J.P., Tripailaf G., Araya-Hermosilla R., Pizarro G., Marambio O.G., Nishide H. Comparative study of the self-aggregation of Rhodamine 6G in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), poly(N-phenylmaleimide-co-acrylic acid), poly(styrene-alt-maleic acid), and poly(sodium acrylate) // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114 – P. 11983-11992. <https://doi.org/10.1021/jp104340k>
19. Soedjak H.S. Colorimetric determination of carrageenans and other anionic hydrocolloids with Methylene Blue // Anal. Chem. – 1994. – Vol. 66. – P. 4514-4518. <https://doi.org/10.1021/ac00096a018>
20. Чмиленко Т.С., Чернявская А.Ю., Чеброва Е.А., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение концентрации плотности заряда катионного полиэлектролита // Химия и технология воды. – 2015 – vol. 37. – №4. – pp. 300-307
21. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O., Bryleva E.Yu., Biletskaya S.V., Schrinner M., Kutuzova L.V., Ballauf M. The binding ability and solvation properties of cationic spherical polyelectrolyte brushes as studied using acid-base and solvatochromic indicators. // Functional Materials. – 2010. – Vol.17. – №4. – pp.470-476.
22. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. The exciton model in molecular spectroscopy // Pure Appl. Chem. – 1965. – Vol. 11. – P. 371–392.

Стаття надійшла до редакції 20.01.2018

А. Ю. Чернявська, А. Б. Вишнікін, Л. О. Іваниця
Дніпровський національний університет ім. О. Гончара,
просп. Гагаріна, 72, м Дніпро, 49010

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО З КАТІОННИМИ ПОЛІАКРИЛАМИДАМИ І ЗАСТОСУВАННЯ ЙОГО В АНАЛІЗІ

Досліджено взаємодію бромфенолового синього (БФС) з катіонними поліакриламидами (сополімери акриламід у та метилхлориду, КПАА) та розроблено на цій основі просту, експресну та високочутливу методику визначення вмісту КПАА у водах, що містять невеликі кількості сильних електролітів. Показано, що зміни у спектрах поглинання є подібними до тих, що спостерігаються для тих самих барвників у присутності мицел катіонних поверхнево-активних речовин. Характер змін у спектрах поглинання визначається двома типами ефектів: зсув кислотно-основної рівноваги, викликаний утворенням іонного асоціату (ІА) полімер-барвник та агрегація іонів барвника у складі ІА. За рахунок агрегації в спектрі ІА з'являється додаткова смуга при 570 нм, яка знаходиться зліва від основної смуги поглинання двозарядної форми БФС ($\lambda_{\text{max}} = 592$ нм). Для КПАА з густиною заряду до 10% ця смуга відсутня, при подальшому збільшенні густини заряду інтенсивність смуги, яка відповідає агрегованому барвнику зростає. Встановлені оптимальні умови утворення ІА. Максимальна різниця світлопоглинання йонного асоціату та барвника спостерігається в інтервалі рН від 3 до 4. Наявність солей у концентраціях вище критичних призводить до зменшення поглинання світла, появи негативної систематичної похибки у результатах визначення. Застосування методу фотометричного титрування дає можливість певною мірою компенсувати заважаючий вплив неорганічних іонів. У присутності неорганічних солей форма кривої фотометричного титрування поблизу кінцевої точки титрування розмивається, але її положення залишається практично незмінним, що дає змогу визначати флокулянт у присутності невеликих концентрацій неорганічних солей. Розроблено спектрофотометричні методики визначення вмісту КПАА у виробничих розчинах або природних водах з низьким рівнем мінералізації методами градуального графіка та фотометричного титрування. Лінійна залежність світлопоглинання від концентрації полімеру спостерігалася у межах концентрацій від 0,12 до 1,8 мкг/л. Межа визначення КПАА ФО становила 0,09 мкг/л. Методики апробовано для аналізу штучних сумішей та артезіанської води.

Ключові слова: бромфеноловий синій, катіонний флокулянт, іонний асоціат, агрегація, фотометричне титрування

A. Yu. Chernyavskaya, A. B. Vishnikin, L. A. Ivanitsa
Dnieper National University. O. Gonchar,
Gagarina Av., 72, Dnieper, 49010

INVESTIGATION OF INTERACTION OF BROMPHENOL SYNTSES WITH CATIONIC POLYACRYLAMIDES AND APPLICATION OF IT IN THE ANALYSIS

Summary

The aim of this work was to study the interaction of bromophenol blue with cationic polyacrylamides and the development on this basis of a simple, rapid and highly sensitive technique for determining the content of copolymers of acrylamide and the chloromethylated polymer in waters containing moderate amounts of strong electrolytes. The changes in the spectra are similar to those observed for the same dyes in the presence of cationic surfactant micelles. It is shown that two types of effects appear in the presence of polymers: the shift of the acid-base equilibrium caused by the formation of the ionic associate polymer-dye and the aggregation of the dye. Optimal conditions for the formation of the ion associate are established. The presence of salts in concentrations above the critical leads to a decrease in light absorption, the appearance of a negative systematic error. The application of the photometric titration method makes it possible to compensate to a certain extent the interfering effect of inorganic ions. In the presence of inorganic salts, the shape of the photometric titration curve near the end point of the titration is washed out, but its position remains practically unchanged, which makes it possible to determine the polymer flocculant in the presence of not very large concentrations of inorganic salts. Spectrophotometric methods for determining the content of CPAA FO in production solutions or natural waters with a low level of mineralization by methods of a calibration curve and photometric titration have been developed. Method of a calibration curve allow allows to determine polymer in the range of concentrations 0,12 – 1,8 µg/L. The limit of determination of CPAA FO is 0.088 µg/L. The methods are tested on artificial mixtures and artesian water.

Key words: bromophenol blue, cationic flocculant, ion associate, aggregation, photometric titration

REFERENCES

1. Wang X. *Review of characterization methods for water-soluble polymers used in oil/heavy oil industrial applications*. Environ. Rev., 2016, vol. 24, pp. 460-470. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0094>
2. SanPiN 2.1.4.559-96. *Pit'yevaya voda. Gigiyenicheskiye trebovaniya k kachestvu vody tseentralizovannykh sistem pit'yevogo vodosnabzheniya. Kontrol' kachestva*. Vved. 24.10.1996. M.: Informatsionno-izdatel'skiy tsentr Goskomsanepidnadzora Rossii, 1996. 111 p. (in Russian)
3. Gibbons M.K., Ormeci B. *Quantification of polymer concentration in water using UV-Vis spectroscopy*. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2013, vol. 62, pp. 205-213. <https://doi.org/10.2166/aqua.2013.032>
4. Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M. *Opticheskiye metody opredeleniya kationnykh flokulyantov i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v vodakh*. Zav. lab., 2004, vol. 70, №1, pp. 3-9. (in Russian)
5. Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M. *Ispol'zovaniye trifenilmetanovykh krasiteley dlya spektrofotometricheskogo opredeleniya polimernykh flokulyantov v vodnykh rastvorakh*. Journal of Analytical Chemistry, 2005, vol. 6, no 3, pp. 278-283. (in Russian)
6. Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M. *Spectrophotometric determination of polymeric flocculants in waters of different types*. Journal of Analytical Chemistry, 2008, vol.63, № 3, pp. 223-227
7. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva*. M.: Nauka, 1991, 251 p. (in Russian)
8. Kharchenko A.Yu., Moskaeva O.G., Klochaniuk O.R., Marfunin M.O., Mchedlov-Petrosyan N.O. *Eject of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions*. Colloids and Surfaces A., 2017, vol. 527, pp. 132-144. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.030>

9. Derayea S.M.S. *An application of eosin Y for the selective spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mebeverine hydrochloride*. Anal. Meth., 2014, vol. 6, pp. 2270-2275. <https://doi.org/10.1039/C3AY41371C>
10. Walash M.I., Rizik M.S., Eid M.I., Fathy M.E. *Spectrophotometric determination of four macrolide antibiotics in pharmaceutical formulations and biological fluids via binary complex formation with eosin and spectrophotometry*. J. AOAC Int., 2007, vol. 90, pp. 1-11.
11. Liu S., Zhang Z., Liu Q., Luo H., Zheng W. *Spectrophotometric determination of vitamin B1 in a pharmaceutical formulation using triphenylmethane acid dyes*. J. Pharm. Biomed. Anal., 2002, vol. 30, pp. 685-694. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00356-4](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00356-4)
12. Yuzhakov V.I. *Association of Dye Molecules and Its Spectroscopic Manifestation*. Russ. Chem. Rev., 1979, vol. 48, no 11, pp. 1076-1091 <https://doi.org/10.1070/RC1979v048n11ABEH002430>
13. Yuzhakov V.I. *Aggregation of dye molecules and its influence on the spectral luminescent properties of solutions*. Russ. Chem. Rev., 1992, vol. 61, no 6, pp. 613-628. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n06ABEH000988>
14. Shapiro B.I. *Molecular assemblies of polymethine dyes*. Russ. Chem. Rev., 2006, vol. 75, no 5, pp. 433-456. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001208>
15. Struganova I.A., Hazell M., Gaitor J., McNally-Carr D., Zivanovic S. *Influence of inorganic salts and bases on the J-band in the absorption spectra of water solutions of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodide*. J. Phys. Chem. A, 2003, vol. 107, pp. 2650-2656. <https://doi.org/10.1021/jp0223004>
16. Vishnikin A. *Organized systems on the basis of heteropoly anions and their analytical application*. Proceedings. Week of Doctoral Studies. Nový Smokovec, Slovakia, 2012, pp. 48-55.
17. Ishchenko A.A. *Struktura i spektral'no-lyuminestsentnyye svoystva polimetinovykh krasiteley*. Kiyev: Naukova Dumka, 1994, 232 p. (in Russian)
18. Moreno-Villosada I., Fuenzalida J.P., Tripailaf G., Araya-Hermosilla R., Pizarro G., Marambio O.G., Nishide H. *Comparative study of the self-aggregation of Rhodamine 6G in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), poly(N-phenylmaleimide-co-acrylic acid), poly(styrene-alt-maleic acid), and poly(sodium acrylate)*. J. Phys. Chem. B., 2010, vol. 114, pp. 11983-11992. <https://doi.org/10.1021/jp104340k>
19. Soedjak H.S. *Colorimetric determination of carrageenans and other anionic hydrocolloids with Methylene Blue*. Anal. Chem., 1994, vol. 66, pp. 4514-4518. <https://doi.org/10.1021/ac00096a018>
20. Chmilenko T.S., Chernyavskaya A.Yu., Chebrova E.A., Chmilenko F.A. *Spektrofotometricheskoye opredeleniye kontsentratsii i plotnosti zaryada kationnogo polielektrolita*. Khimiya i tekhnologiya vody, 2015, vol. 37, no 4, pp. 300-307. (in Russian)
21. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Bryleva E.Yu., Biletskaya S.V., Schrinner M., Kutuzova L.V., Ballauf M. *The binding ability and solvation properties of cationic spherical polyelectrolyte brushes as studied using acid-base and solvatochromic indicators*. Functional Materials, 2010, vol. 17, no 4, pp. 470-476.
22. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. *The exciton model in molecular spectroscopy* // Pure Appl. Chem., 1965, vol. 11, pp. 371-392.

УДК 547.892+544-971.62+615.31+544.165+544.122

Е. А. Лукьянова¹, Л. Н. Огниченко², Т. А. Юрпалова², Н. А. Буренкова²,
С. П. Смутьский², В. И. Павловский², С. А. Андронати^{1,2}, В. Е. Кузьмин^{1,2}

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, email: lykich98odessa@gmail.com

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

QSAR АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭФИРОВ 7-БРОМ-3-ГИДРОКСИ-5-(2'-ХЛОР)ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО- 3H-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМИ БЕНЗДИАЗЕПИНОВЫМИ РЕЦЕПТОРАМИ ЦНС

Проведен QSAR анализ влияния структуры производных 3-замещенных 1,4-бенздиазепинов на термодинамические характеристики их комплексообразования с центральными бенздиазепиновыми рецепторами (ЦБДР) ЦНС. Разработан для малых выборок новый подход к построению статистических моделей и оценки их прогнозирующей способности. Используя структурные дескрипторы, рассчитанные с помощью программы Dragon, и дескрипторы, рассчитанные в рамках метода, основанного на симплексном представлении молекулярной структуры, построены адекватные 2D-PLS QSAR модели. Сделано предположение, что определенное влияние на термодинамические характеристики взаимодействия лигандов с ЦБДР оказывает количество водородных атомов у углеродного атома, находящегося рядом с карбонильной группой, что может быть связано с эффектом гиперконъюгации. На основе анализа зависимостей Экснера было выдвинуто предположение о различии механизмов взаимодействия метил-замещенного соединения с ЦБДР от других исследуемых соединений.

Ключевые слова: QSAR анализ, бенздиазепиновые рецепторы, термодинамика комплексообразования, симплексное представление молекулярной структуры.

Среди соединений ряда 3-замещенных 1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепинов известны высокоэффективные анксиолитики, гипноседативные средства, анальгетики и другие перспективные биологически активные вещества, взаимодействующие с центральными бенздиазепиновыми рецепторами (ЦБДР). Эффективность комплексообразования 1,4-бенздиазепинов с соответствующими рецепторами имеет большое значение, поэтому важным является анализ влияния природы заместителей на термодинамический профиль комплексообразования 3-замещенных 1,4-бенздиазепинов с ЦБДР.

Ранее в работе [1] были изучены термодинамические параметры комплексообразования 3-ацилокси-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов с ЦБДР крыс (соединения 1-6) (рис. 1).

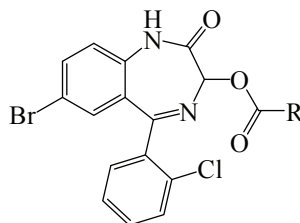


Рис. 1. Исследуемые соединения:

1, R = CH₃; 2, R = C₂H₅; 3, R = *n*-C₃H₇;

4, R = *n*-C₄H₉; 5, R = *i*-C₃H₇;

6, R = *t*-C₄H₉

Цель данной работы – анализ влияния структуры исследуемых соединений (1-6) на термодинамические характеристики (ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0) и константы (K_i) их комплексообразования с ЦБДР. Ключевой проблемой QSAR анализа в данной работе явилось количество исследуемых соединений. Данная выборка содержит слишком мало соединений (6 молекул), поэтому для решения поставленной задачи неприменимы стандартные процедуры QSAR анализа. В связи с этим важной методической задачей работы была разработка специального подхода, позволяющего построить адекватные QSAR модели, обладающие прогнозирующей способностью для «сверхмалой» обучающей выборки исследуемых соединений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе для QSAR анализа была использована исходная информация, приведенная в работе [1] (табл. 1).

Для исследуемых соединений был проведен расчет структурных дескрипторов при использовании подхода SiRMS [2, 3], основанного на симплексном представлении молекулярной структуры, а также были рассчитаны дескрипторы с использованием программы Dragon [4].

Таблица 1

Термодинамические параметры и константы комплексообразования исследуемых соединений с ЦБДР [1]

Свойство	Т, К	Радикал в исследуемом соединении					
		CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
ΔG^0 , кДж/моль	298	-46,8	-47,3	-50,7	-48,5	-49,0	-47,8
ΔH^0 , кДж/моль	298	32,3	-6,9	-5,6	-14,4	-6,5	-21,0
ΔS^0 , Дж/(моль×К)	298	267	136	151	114	143	90
K_i , нМ	273	16,50	4,10	0,89	1,70	1,90	1,91
	283	11,80	4,40	1,10	2,20	2,20	3,19
	293	6,05	4,70	1,20	3,00	2,40	3,91
	298	6,21	5,10	1,30	3,20	2,59	4,19
	303	4,56	5,40	1,31	3,60	2,70	5,00
	308	3,13	5,50	1,36	3,60	2,70	5,83

Симплексный подход заключается в выделении и подсчёте количества связанных фрагментов (содержащих 2 – 4 атома) молекулы. Дифференциация атомов в этих фрагментах проводится не только с учетом их меток, но и с помощью их группировки с точки зрения величин различных атомных свойств. Для такой дифференциации атомов в симплексе могут быть использованы различные физико-химические характеристики, в частности: частичный заряд на атоме [5], липофильность [6], атомная рефракция [7], параметры ван-дер-ваальсовых взаимо-

действий [8], способность выступать донором/ акцептором водорода потенциальной Н-связи и т.п. Для атомных характеристик, имеющих действительные значения (заряд, липофильность и т.п.) на предварительной стадии проводится разделение диапазона всех возможных значений на определенное количество дискретных групп. Количество групп (G) является настроечным параметром и может варьироваться (как правило, G=3-7). Метка атома определяется с точки зрения его принадлежности к той или иной группе. Детали расчета симплексных дескрипторов подробно описаны в работах [1, 3]. Учитывая, что исследуемые соединения структурно однородны и количество различающихся фрагментов весьма ограничено, необходимым является использование интегральных дескрипторов, характеризующих молекулу как целостный объект. Для этого в набор структурных параметров были включены 2D-дескрипторы из программы Dragon [4]. Большая часть из них являются интегральными структурными характеристиками молекулы, но, к сожалению, трудно интерпретируемыми, так как они рассчитываются на основе сложных функций и матриц свойств, описывающих молекулу. Помимо этого, использовались некоторые тривиальные интегральные характеристики молекулы, в частности – молекулярная масса, молекулярная рефракция, липофильность, выравненная электроотрицательность [9].

Следует отметить, что в данной работе расчет дескрипторов проводился на 2D уровне представления молекулярной структуры, когда принимается во внимание только топология молекулы, т.е. вся информация извлекается из ее структурной формулы. 2D-QSAR модели наиболее популярны в исследованиях структура – свойства.

Так как исследуемый набор соединений слишком мал, была разработана специальная процедура формирования обучающих и тестовых выборок (рис. 2).

Пусть исходная выборка содержит n молекул ($n=6$ в данной работе). Допустим, что первая молекула попадает в тестовую выборку, тогда остальные молекулы поочередно дублируются, т.е. в обучении количество молекул остается равным n . Таким образом, для первой молекулы будет сформировано $(n-1)$ выборок, состоящих из обучающей выборки и тестовой (данная молекула входит только в тест). Такая же процедура используется далее для всех остальных молекул. В результате получим всего $n \cdot (n-1)$ выборок. Таким образом, в конечном итоге используется консенсусная QSAR модель, когда целевое свойство исследуемой молекулы прогнозируется ансамблем отдельных моделей, при построении которых эта молекула не учитывается. Как будет показано ниже из статистических параметров итоговых QSAR моделей, такая процедура позволяет избежать «эффекта переобучения» и получить адекватные модели, способные прогнозировать свойства новых молекул входящих в их «область применимости» (applicability of domain).

Для установления связи структура-свойство использовали популярный метод частичных наименьших квадратов (PLS) [10], хорошо зарекомендовавший себя в ситуациях, когда число дескрипторов значительно превышает количество молекул в обучающей выборке. При построении PLS-соотношений предварительно были отсеяны взаимно-коррелирующие и постоянные параметры и использован генетический алгоритм [11] для формирования начальных наборов дескрипторов.

Для подтверждения «неслучайности» итоговых QSAR моделей была использована процедура «рандомизации» (*Y-Scrambling*) [9] – создание модели методом случайного подбора коэффициентов. Статистические характеристики случайных моделей, полученных при использовании процедуры *Y-Scrambling*, должны быть ниже по показателям, чем у конечных моделей.

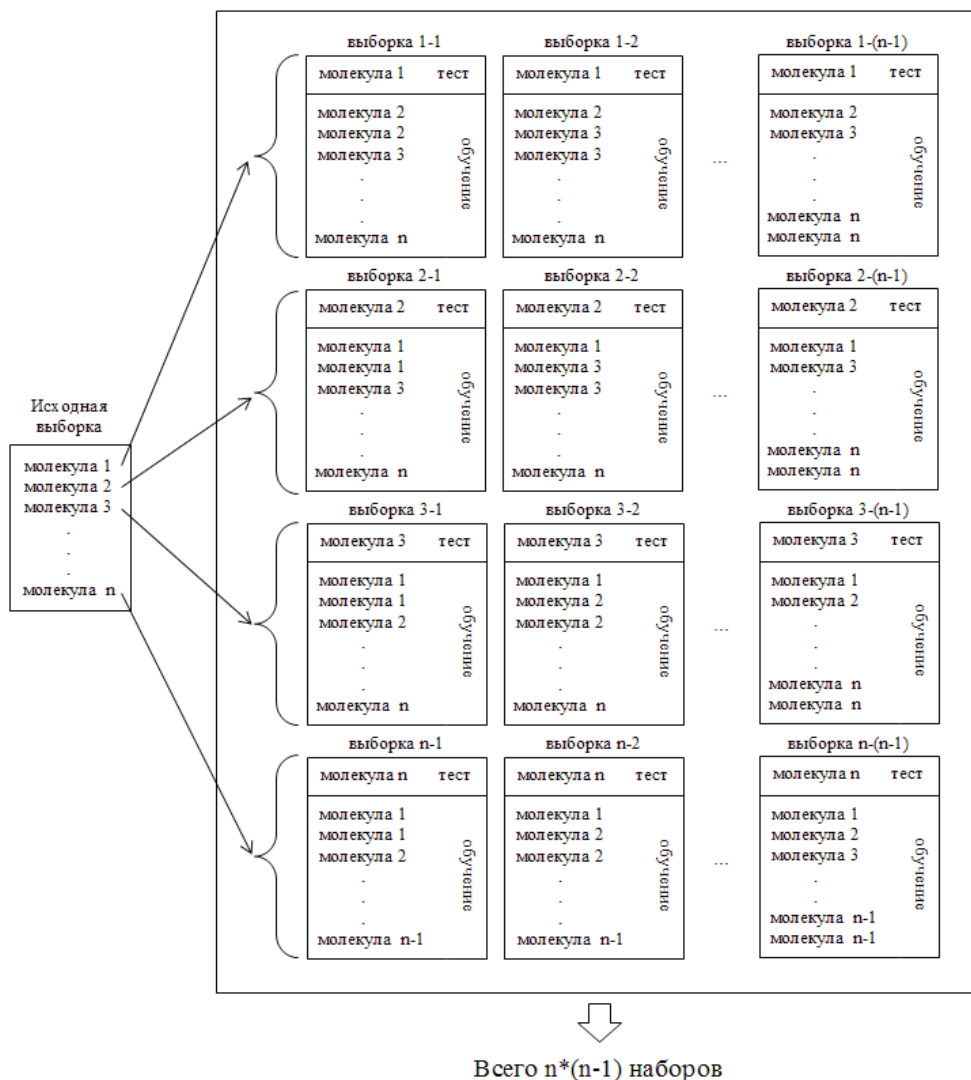


Рис. 2. Схема формирования обучающих и тестовых выборок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждой исследуемой термодинамической характеристики комплексообразования исследуемых соединений с ЦБДР, по процедуре описанной выше, было сформировано 30 соответствующих выборок, для которых были проведены построение и валидация соответствующих PLS моделей. Каждая модель включала только одну латентную переменную. Исходное количество дескрипторов (симплексных + интегральных) составило 2052.

По каждому свойству удалось построить вполне адекватные консенсусные QSAR-модели с хорошей прогнозирующей способностью: коэффициент детерми-

нации для обучающей выборки $R^2 > 0,95$, коэффициент детерминации для тестовой выборки $R^2_{\text{test}} > 0,78$ (рис. 3).

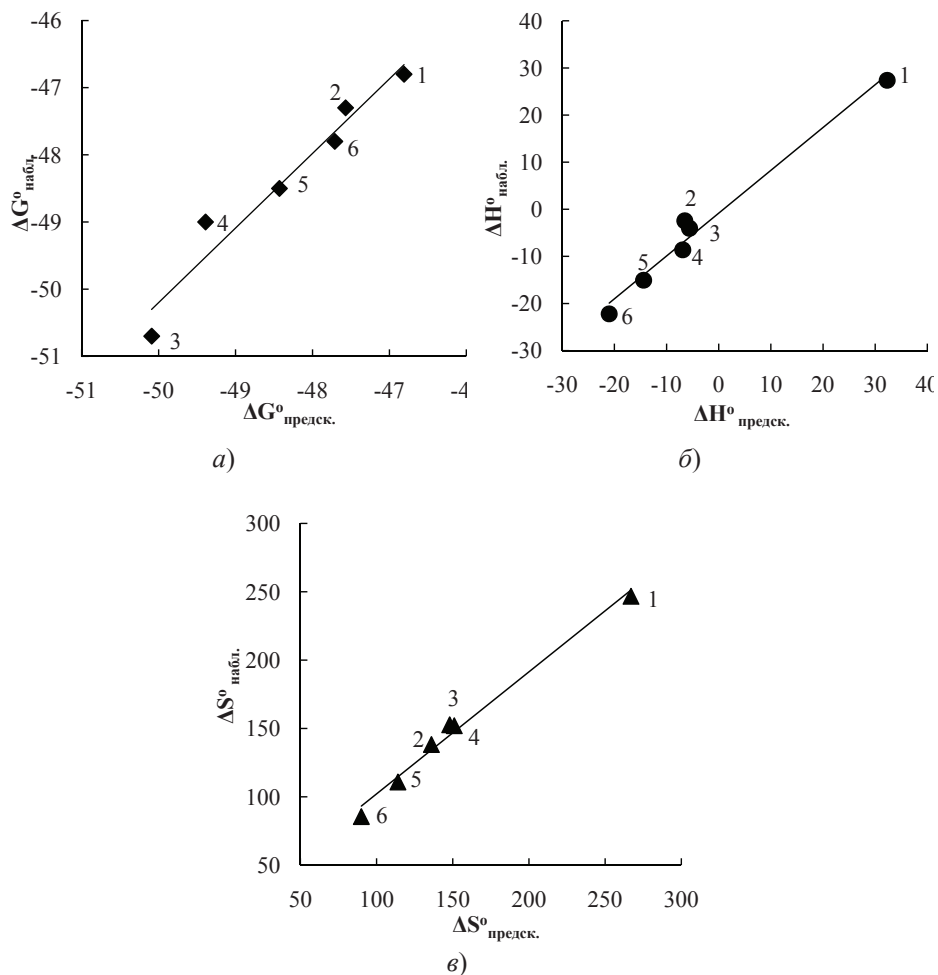


Рис. 3. Зависимость «наблюдаемые – предсказанные значения»
 а) ΔG° ($R^2 = 0,95$; $R^2_{\text{test}} = 0,78$), б) ΔH° ($R^2 = 0,98$; $R^2_{\text{test}} = 0,91$), в) ΔS° ($R^2 = 0,97$; $R^2_{\text{test}} = 0,84$).

В результате проведения процедуры *Y-Scrambling* были получены следующие показатели: для $\Delta G^\circ R^2(\text{scr}) = 0,80 \pm 0,04$, для $\Delta H^\circ R^2(\text{scr}) = 0,72 \pm 0,05$, для $\Delta S^\circ R^2(\text{scr}) = 0,77 \pm 0,05$. Статистические показатели, полученные с помощью *Y-Scrambling* значительно ниже по сравнению с R^2 конечных моделей, что указывает на неслучайность установленной связи между структурой исследуемых соединений и их термодинамическими характеристиками.

Для исследований тенденций изменения термодинамических параметров взаимодействия с ЦБДР при структурных вариациях были смоделированы три новых родственных производных 3-замещенных 1,4-бенздиазепинов: 7, R = H; 8,

$R = s\text{-C}_4\text{H}_9$ и $9, R = i\text{-C}_4\text{H}_9$ (основной скелет этих соединений представлен на рис. 1). На основании консенсусных QSAR моделей были спрогнозированы значения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса комплексообразования с ЦБДР для соединений 7, 8 и 9. При этом принималось во внимание соответствие новых молекул «области применимости» моделей.

Полученные результаты были использованы для интерпретации зависимостей термодинамических характеристик комплексообразования с ЦБДР от природы заместителей в положении 3 для 1,4-бенздиазепинов. В связи с малыми изменениями величины энергии Гиббса данных процессов интерпретирование связи «структура-энергия Гиббса» не проводилось. Из рис. 4 видно, что наблюдается некоторое повышение значений изменения энтальпии и энтропии комплексообразования исследуемых соединений с ЦБДР при переходе заместителя R от водорода к метилу, затем резкое падение при переходе от метила к этилу, а далее незначительные колебания значений термодинамических параметров для других заместителей. Можно заметить, что небольшое влияние на термодинамические характеристики оказывает количество водородных атомов у углеродного атома, находящегося рядом с карбонильной группой. Предположительно, это может быть связано с эффектом гиперконъюгации.

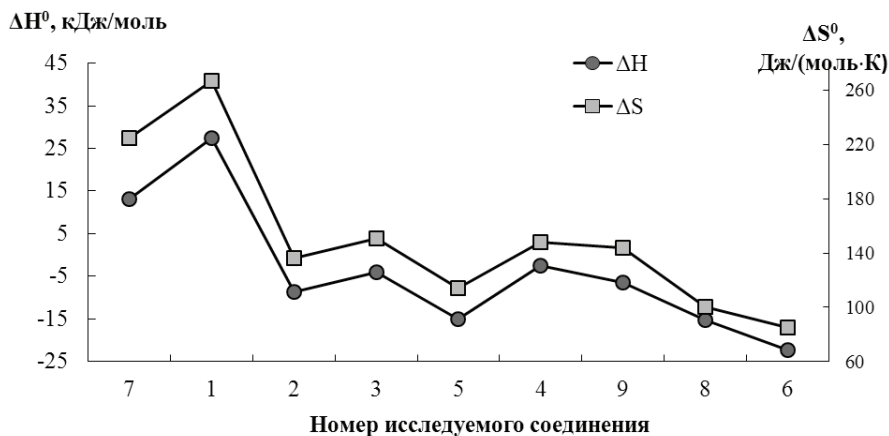


Рис. 4. Зависимость величин ΔH^0 и ΔS^0 от длины и разветвлённости углеводородного радикала

Ранее [1] на основании зависимости ΔH^0 от ΔS^0 было показано, что наблюдается энтальпийно – энтропийный компенсационный эффект для взаимодействия 1,4-бенздиазепинов с ЦБДР. В настоящей работе было проанализировано этот эффект для расширенной выборки (соединения 1-9), кроме того использовали подход Экснера [12] для более надежной оценки изоравновесной зависимости. Как известно [13], если строение соединения мало влияет на $\ln K_1$, линейная зависимость между ΔH^0 и ΔS^0 может быть следствием случайных ошибок эксперимента. Эквивалентная зависимость Экснера $\ln K_1(T_1)$ от $\ln K_1(T_2)$ лишена этого недостатка. В связи с этим, на основе спрогнозированных значений изменений энтальпии и энтропии комплексообразования исследуемых соединений с ЦБДР для смоделированных молекул 7, 8 и 9 были также рассчитаны константы комплексообразования

при температурах 308 К и 283 К. Используя эти величины, а также соответствующие данные из табл. 1 был построен график Экснера (рис. 5), на котором наблюдается явная линейная зависимость для всех исследуемых соединений, кроме 3-метил замещённого 1,4-бенздиазепина. Это свидетельствует [12] о том, что в последнем случае, вероятно, наблюдается другой механизм связывания с ЦБДР.

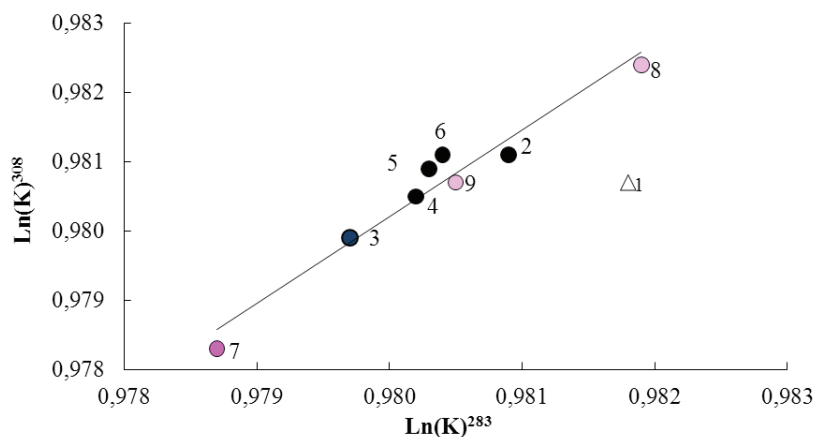


Рис. 5. Зависимость между константами комплексообразования исследуемых соединений с ЦБДР, рассчитанных при температурах 283 К и 308 К. ($R^2 = 0,96$, $y = 1,259x - 0,254$).

В заключение была проведена интерпретация QSAR моделей с точки зрения различных структурных факторов на основе анализа вкладов различных дескрипторов. Во всех случаях наиболее значительным оказался вклад интегральных Dragon дескрипторов (80-90%), детальная интерпретация которых затруднена. Тем не менее, анализ дескрипторов показал, что для величины ΔG^0 комплексообразования исследуемых соединений с ЦБДР наиболее влияющим является индекс (Psychotic-80) [4] структурного подобия исследуемых соединений антипсихотическим препаратам, что представляется вполне естественным. На величины ΔH^0 и ΔS^0 наиболее сильное влияние оказывает топологический индекс (EEig05), который определяется собственными значениями матриц смежности соответствующих молекулярных графов. По существу, этот индекс является характеристикой формы топологической модели молекулы и естественно, что такой параметр может характеризовать эффективность взаимодействия «рецептор – лиганд». Из фрагментных симплексных дескрипторов наибольшее влияние проявили четырехатомные фрагменты, как например: $=C-CH_2-$ и $=C-CH-C-$. Отсюда можно предположить, что определенное влияние на термодинамический профиль комплексообразования исследуемых соединений с ЦБДР оказывает эффект гиперконъюгации (см. рис.4).

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработанная специальная процедура формирования ансамблей QSAR моделей позволила построить адекватные модели связи структуры молекул с термодинамическими параметрами их взаимодействия с ЦБДР для «сверх-

малой» выборки (6 соединений). Проведен прогноз термодинамических параметров комплексообразования с ЦБДР родственных соединений с R = H, изо-C₄H₉; втор-C₄H₉ с использованием симплексных дескрипторов и дескрипторов Dragon. Увеличение длины и разветвленности соответствующего алкильного заместителя от этила к изомерным бутилам не значительно влияет на взаимодействие лигандов с ЦБДР.

Из анализа зависимости Экснера было показано, что механизм взаимодействия метил-замещенного соединения с ЦБДР отличается от механизма взаимодействия с ЦБДР других исследуемых 1,4-бенздиазепинов. Высказано предположение, что определенное влияние на термодинамические характеристики взаимодействия лигандов с ЦБДР оказывает количество водородных атомов у углеродного атома алкила, находящегося рядом с карбонильной группой, что возможно связано с эффектом гиперконъюгации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андронати С.А., Смутьский С.П., Павловский В.И., Бойко И. А., Юрпалова Т.А., Полищук П.Г. Вклады специфических и неспецифических взаимодействий в комплексообразование эфиров 7-бром-3-гидрокси-5-(о-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов с центральными бенздиазепиновыми рецепторами // Теор. и эксперим. химия. – 2012. – Т. 48, N 5, С. 297-302.
2. Kuz'min V., Artemenko A., Muratov E. Hierarchical QSAR Technology on the Base of Simplex Representation of Molecular Structure // J. Comp-Aid Mol Des. – 2008. – Vol. 22, N 6-7. – P. 403-421.
3. Kuz'min V.E., Muratov E.N., Artemenko A.G., Gorb L.G., Qasim M., Leszczynski J. The effect of nitroaromatics' composition on their toxicity in vivo: Novel, efficient non-additive 1D QSAR analysis // Chemosphere. – 2008. – Vol. 72, N 9. – P. 1373-1380. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.045>
4. Dragon Professional version 5.5 -2007 (URL : <http://www.taletе.mi.it>)
5. Jolly W.L., Perry W.B. Estimation of atomic charges by an electronegativity equalization procedure calibration with core binding energies. // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95, N 17. – P. 5442-5450. <https://doi.org/10.1021/ja00798a002>
6. Wang R., Fu Y., Lai L. A new atom-additive method for calculating partition coefficients // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1997. – Vol. 37. – P. 615-621. <https://doi.org/10.1021/ja00798a002>
7. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия. – 1983. – 352 с.
8. Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard III W.A., Skiff W.M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114, N 25. – P. 10024-10035. <https://doi.org/10.1021/ja00051a040>
9. Kuz'min V.E., Artemenko A.G., Muratov E.N., Polischuk P.G., Ognichenko L.N., Liahovsky A.V., Hromov A.I., Varlamova E.V. Virtual Screening and Molecular Design Based on Hierarchical QSAR Technology. From Springer-Verlag New York Inc. Recent Advances in QSAR Studies Methods and Applications. Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, Vol. 8. Part I, Chapter 5. Puzyn, Tomasz; Leszczynski, Jerzy; Cronin, Mark T.D. (Eds.), – 2010. – 423 p.
10. Rännar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S. A PLS Kernel Algorithm for Data Sets with Many Variables and Fewer objects. Part 1: Theory and Algorithm // J. Chemometrics. – 1994. – Vol. 8, N 2. – P. 111-125. <https://doi.org/10.1002/cem.1180080204>
11. Rogers D., Hopfinger A.J. Application of Genetic Function Approximation to Quantitative Structure-Activity Relationships and Quantitative Structure-Property Relationships // J. Chem. Inf. Comp. Sci. – 1994. – Vol. 34, N 4. – P. 854-866. <https://doi.org/10.1021/ci00020a020>
12. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: Мир. – 1972. – 511 с.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2017

О. О. Лук'янова¹, Л. М. Огніченко², Т. О. Юрпалова², Н. А. Буренкова²,
С. П. Смульський², В. І. Павловський², С. А. Андронаті^{1,2}, В. Є. Кузьмін^{1,2}

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна, email: lykich98odessa@gmail.com

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

QSAR АНАЛІЗ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЕСТЕРІВ 7-БРОМ-3-ГІДРОКСИ-5-(2'-ХЛОРО)ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО- 3Н-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ З ЦЕНТРАЛЬНИМИ БЕНЗДІАЗЕПІНОВИМИ РЕЦЕПТОРАМИ ЦНС

Проведено QSAR аналіз впливу структури похідних 3-заміщених 1,4-бенздіазепінів на термодинамічні характеристики (ΔH^0 , ΔS^0 і ΔG^0) їх комплексоутворення з центральними бенздіазепіновими рецепторами (ЦБДР) ЦНС. Основною проблемою аналізу виявилась незначна кількість досліджуваних сполук, у зв'язку з чим було розроблено новий підхід для малих вибірок щодо побудови статистичних моделей та оцінки їхньої прогнозувальної здатності. Використовуючи спеціальну процедуру для формування навчальних та тестових вибірок, структурні дескриптори, розраховані за допомогою програми Dragon, і дескриптори, розраховані в рамках методу, що базується на симплексному представленні молекулярної структури, було побудовано адекватні 2D-PLS моделі «структура - термодинамічні параметри» для «надзвичайно малого» набору досліджуваних речовин (6 сполук). Отримані моделі мають задовільні статистичні характеристики: $R^2 > 0.95$ для навчальної вибірки, $R^2_{\text{test}} > 0.78$ для тестової вибірки.

З метою більш детального аналізу впливу замісника на термодинамічні характеристики похідних 3-заміщених 1,4-бенздіазепінів було спрогнозовано значення ΔH^0 , ΔS^0 і ΔG^0 комплексоутворення з ЦБДР для сполук з $R = H$, $i-C_4H_9$, $s-C_4H_9$. Встановлено, що збільшення довжини і розгалуженості відповідного алкільного заступника від етилу до ізомерних бутилів не суттєво впливає на взаємодію лігандів з ЦБДР. Зроблено припущення, що певний вплив на термодинамічні характеристики взаємодії лігандів з ЦБДР має кількість атомів Гідрогену, які зв'язані з атомом Карбону алкілу, що знаходиться поряд з карбонільною групою, що може бути пов'язано з ефектом гіперкон'югації. Метод Екснера дозволив виявити, що механізм взаємодії метил-заміщеної сполуки з ЦБДР відрізняється від механізму взаємодії з ЦБДР інших досліджуваних сполук.

Ключові слова: QSAR аналіз, бенздіазепінові рецептори, термодинаміка комплексоутворення, симплексне представлення молекулярної структури.

Е. А. Lukianova¹, L. N. Ognichenko², T. A. Yurpalova², N. A. Burenkova²,
S. P. Smulsky², V. I. Pavlovsky², S. A. Andronati^{1,2}, V. E. Kuzmin^{1,2}

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine,
email: lykich98odessa@gmail.com

²O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine
Lustdorfska Doroga, 86, Odesa 65080, Ukraine

QSAR ANALYSIS OF COMPLEXATION OF ETHERS OF 7-BROM- 3-HYDROXY-5- (2'-CHLORO) PHENYL-1,2-DIHYDRO-3H-1,4- BENZODIAZEPIN-2-ONES WITH CENTRAL BENZODIAZEPINE RECEPTORS CNS

QSAR analysis of the structural influence of 3-substituted 1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepine derivatives on the thermodynamic characteristics (ΔH^0 , ΔS^0 and ΔG^0) of their complexation with

central benzodiazepine receptors (CBDR) CNS was carried out. The amount of investigated compounds was the main problem of QSAR analysis in this study. For small sets a new approach was developed for constructing statistical models and estimating their predictive ability. The developed special procedure for the generation of ensembles of QSAR models made it possible to construct adequate «structure – thermodynamic parameters» models for an «extremely small» set (6 compounds). 2D-PLS QSAR models were developed using the structural descriptors calculated by Dragon program and the descriptors calculated by the method based on the simplex representation of the molecular structure. The consensus models with quite good statistical characteristics ($R^2 > 0.95$ for work set, $R^2_{\text{test}} > 0.78$ for test set) were obtained for thermodynamic characteristics complexation of investigated compounds. The prognosis of the thermodynamic parameters of binding of the related compounds with R = H, iso-C₄H₉, sec-C₄H₉ to the CBDR was carried out using the simplex descriptors and Dragon descriptors. The increase in the corresponding alkyl substituent from ethyl to isomeric butyl does not significantly affect the interaction of ligands with the CBDR. It is assumed that the amount of Hydrogen atoms bounding to the Carbon atom adjacent to the carbonyl group has a certain influence on the thermodynamic characteristics of ligands interaction with CBDR; this may be due to the hyperconjugation effect. Exner's method has revealed that the mechanism of interaction of the methyl-substituted compound with the CBDR differs from the mechanism of interaction with the CBDR of other investigated compounds.

Key words: QSAR analysis, benzodiazepine receptors, complexation thermodynamics, simplex representation of molecular structure.

REFERENCES

1. Andronati S.A., Smulskiy S.P., Pavlovskiy V.I., Boyko I. A., Yurpalova T.A., Polishchuk P.G. *Vklady spetsificheskikh i nespetsificheskikh vzaimodeystviy v kompleksobrazovanie efirov 7-brom-3-gidroksi-5-(o-khlor)fenil-1,2-digidro-3N-1,4-benzodiazepin-2-onov s tsentralnymi benzodiazepinovymi retseptorami*. Teor. i eksperim. khimiya., 2012, vol. 48, no 5, pp. 297-302. (in Russian)
2. Kuz'min V., Artemenko A., Muratov E. *Hierarchical QSAR Technology on the Base of Simplex Representation of Molecular Structure*. J. Comp-Aid Mol Des., 2008, vol. 22, no 6-7, pp. 403-421.
3. Kuz'min V.E., Muratov E.N., Artemenko A.G., Gorb L.G., Qasim M., Leszczynski J. *The effect of nitroaromatics' composition on their toxicity in vivo: Novel, efficient non-additive 1D QSAR analysis*. Chemosphere., 2008, vol. 72, no 9, pp. 1373-1380. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.045>
4. Dragon Professional version 5.5 – 2007. (URL : <http://www.taletе.mi.it>)
5. Jolly W.L., Perry, W.B. *Estimation of atomic charges by an electronegativity equalization procedure calibration with core binding energies*. J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, pp. 5442-5450. <https://doi.org/10.1021/ja00798a002>
6. Wang R., Fu Y, Lai L. *A new atom-additive method for calculating partition coefficients*. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1997, vol. 37, pp. 615-621. <https://doi.org/10.1021/ja00798a002>
7. Ioffe B.V. *Refraktometricheskie metody khimii*. Lenincrad, Khimiya, 1983, 352 p. (in Russian)
8. Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard III W.A., Skiff W.M. *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. J. Am. Chem. Soc., 1992, vol. 114, no 25, pp. 10024-10035. <https://doi.org/10.1021/ja00051a040>
9. Kuz'min V.E., Artemenko A.G., Muratov E.N., Polishchuk P.G., Ognichenko L.N., Liahovsky A.V., Hromov A.I., Varlamova E.V. *Virtual Screening and Molecular Design Based on Hierarchical QSAR Technology*. Springer-Verlag, New York Inc. Recent Advances in QSAR Studies Methods and Applications. Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, vol. 8. Part I, Chapter 5. Puzyn, Tomasz, Leszczynski, Jerzy; Cronin, Mark T.D. (Eds.), 2010, 423 p.
10. Rännar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S. *A PLS Kernel Algorithm for Data Sets with Many Variables and Fewer objects. Part I: Theory and Algorithm*. J. Chemometrics., 1994, vol. 8, pp. 111-125. <https://doi.org/10.1002/cem.1180080204>
11. Rogers D., Hopfinger A.J. *Application of Genetic Function Approximation to Quantitative Structure-Activity Relationships and Quantitative Structure-Property Relationships*. J. Chem. Inf. Comp. Sci., 1994. – Vol. 34, N 4. – P. 854-866. <https://doi.org/10.1021/ci00020a020>
12. Gammet L. *Osnovy fizicheskoy organicheskoy khimii*. Moscow, Mir, 1972, pp. 511. (in Russian).

УДК 535.375 546.66

С. Б. Мешкова, П. Г. Дога, А. А. Кучер

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Украина, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86. E-mail: s_meshkova@ukr.net

ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

На примере комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными ацетилацетона с разной длиной цепи и строением фторированного заместителя (R_F) исследовано влияние агрегатного состояния β -дикетонатов лантанидов в ряду: раствор комплекса – сорбат его на полиметилметакрилате (ПММА) – комплекс в пленке ПММА. Установлена разная степень влияния удлинения R_F на люминесценцию β -дикетонатов Eu^{3+} и Tb^{3+} в растворе и в твердом состоянии. При этом люминесценция комплексов в сорбатах и пленках на 1-3 порядка превышает значение ее для растворов.

Ключевые слова: β -дикетонаты лантанидов, агрегатное состояние, люминесценция.

Интерес к изучению комплексных соединений лантанидов (Ln) возрастает по мере расширения применения их в различных областях науки и техники – в качестве сдвигающих реагентов в ЯМР-спектроскопии, люминесцентных меток, фоточувствительных и фототрансформирующих материалов, пр. [1-4]. Для получения металлоорганических соединений наибольший интерес представляют Ln, которые характеризуются узкими (~ 10 нм) полосами люминесценции, что обеспечивает «чистоту цвета» излучения. Изучена люминесценция двойных и разнолигандных комплексов Ln^{3+} с ароматическими карбоновыми кислотами, β -дикетонами, а также ацилпиразолонами и триазолами, содержащими в структуре β -дикетонный фрагмент, обеспечивающий в большинстве случаев образование трис-хелата с донированием центральному иону энергии возбуждения от трех молекул лиганда.

Однако снижению люминесценции способствуют как внутримолекулярные безызлучательные потери энергии возбуждения, обусловленные «ОН-осцилляторами» – главным образом H_2O [5, 6], так и межмолекулярные, связанные с диффузией [5, 7]. Сравнение тушащего люминесценцию Ln^{3+} действия обоих факторов на примере пиразолкарбоксилатов Tb^{3+} [8] показало, что при исключении влияния H_2O люминесценция комплексов Tb^{3+} возрастает до 3 раз, а при устранении диффузии путем сорбции на полиметилметакрилатную матрицу – до 50 раз. Авторы [9] отмечают практически полное устранение диффузии соединений Ln^{3+} при сорбции их на твердую матрицу или при внесении в полимерную пленку.

Цель работы – исследование изменения в ряду раствор – сорбат – полимерная пленка интенсивности люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными ацетилацетона, содержащими нефторированные и фторированные заместители (R_F) с разной длиной цепи R_F , в том числе содержащими гетероатом кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы β -дикетоны (βd): α -тиенильные, фенильные и алкильные производные ацетилацетона (АА) с разной длиной цепи и строением фторированного заместителя. Производные АА, содержащие в R_F три и более углеродных ато-

мов, были синтезированы по методике [10]. Содержание основного вещества не ниже 99%. Идентификация их проведена методами ИК-, ПМР-спектроскопии, газожидкостной хроматографии. Остальные использованные β -дикетоны и другие реагенты имели квалификацию х.ч. или ч.д.а.

Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ М ацетоновые растворы β -дикетонов и полиметилметакрилата (ПММА) готовили по точным навескам препаратов. Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы Eu^{3+} и Tb^{3+} получены растворением навесок их оксидов в HCl с дальнейшим упариванием ее избытка и растворением сухого остатка в воде или ацетоне. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных в соответствующем растворителе.

Сорбаты комплексов на ПММА получали путем прибавления к водному раствору комплекса (5-10 мл) 0.5 мл ацетонового раствора ПММА (5 мг/мл) и перемешивания в течение 10-15 с. При этом ПММА выделяется в виде тонких нитей, формирующихся в клубок. Его отделяли, помещали в кювету для твердых образцов и регистрировали люминесценцию. Для получения пленок в исходный раствор ПММА (10 мг/мл) вводили ацетоновый раствор комплекса $\text{Ln}(\beta\text{d})_3$, перемешивали, выливали в кювету площадью 400 mm^2 и медленно высушивали.

Для создания необходимого значения pH применяли ацетатно-аммиачные буферные растворы, кислотность среды контролировали с использованием рН-метра-милливольтметра рН-150МА.

Спектры возбуждения и люминесценции, а также время жизни люминесценции (τ) комплексов регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1 (ЛОМО, Россия) с ртутно-кварцевой лампой ДРШ-250 и спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 «Horiba Jobin Yvon» (Франция) с ксеноновой лампой 450 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21-23°C). Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} регистрировали в области 560-650 нм с $\lambda_{\text{макс.}} = 580$ нм, 590 нм и 612 нм (переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, соответственно); Tb^{3+} – в участке спектра 470-640 нм с $\lambda_{\text{макс.}} = 488$ нм, 543 нм, 582 нм и 620 нм (переходы ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ и ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, соответственно).

Регистрацию люминесценции растворов комплексов проводили в кварцевой кювете ($l = 10$ мм), а сорбатов комплексов на полимере и в полимерных пленках – в кювете для твердых образцов с углублением, $d = 8$ мм. Значения энергии триплетных уровней β -дикетонов рассчитывали из спектров фосфоресценции их комплексов с гадолинием при 77К [11].

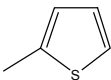
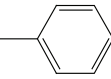
Для получения кривых затухания люминесценции комплексов Ln^{3+} использовали возбуждение образца импульсами света длительностью до 3 мкс, с временным разрешением 1 нс и 3 повторами. Значения времен жизни возбужденного состояния иона Ln^{3+} вычисляли с использованием программы OriginPro 8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перечень использованных β -дикетонов и найденные значения энергии их триплетных уровней (E_{T_1}) приведены в табл. 1. При сопоставлении E_{T_1} видно, что наиболее низкими значениями их характеризуются тиенильные производные АА (№ 1-4) и нефторированные фенильные производные АА (№ 5, 6). Введение фторированных заместителей приводит к увеличению E_{T_1} фенильных производных АА до 21690 cm^{-1} (№ 11, 12). Наибольшими значениями E_{T_1} характеризуются

Таблица 1

Использованные β -дикетоны и их характеристика
 $R_1-CO-CH_2-CO-R_2$, ($C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\beta d} = 5 \cdot 10^{-4}$ М; $T = 77$ К)

№ п/п	β -Дикетоны			$\lambda_{\text{возб.}}$, нм	$\lambda_{\text{фосф.}}$, нм	E_{T_1} , см ⁻¹
	$-R_1$	$-R_2$	Сокращ. обознач.			
1	$-CF_3$	 $(-C_4H_3S)$	ТТА	364	491	20365
2	$-C_3F_7$		ТГФА	364	493	20285
3	$-C_6F_{13}$		ТТДФА	365	492	20285
4	$-CF_2-O-CF_3$		ТОПФА	365	492	20325
5	$-CH_3$	 $(-C_6H_5)$	БА	360	494	20245
6	$-C_6H_5$		ДБМ	390	483	20705
7	$-CF_3$		БТФА	350	462	20645
8	$-C_3F_7$		БГФГД	336	462	20645
9	$-C_6F_{13}$		БТДНД	336	462	20645
10	$-C_8F_{17}$		БГДФД	327	466	21460
11	$-CF_2-O-CF_3$		БОПФА	352	461	21690
12	$-CF_2-CF_2-O-CF_3$		БОГФА	352	461	21690
13	$-CH_3$	$-CH_3$	АА	312	404	24750
14	$-CF_3$		ТФАА	321	463	21600
15	$-CF_3$		ГФАА	327	451	22175
16	$-CF_3$	$-O-C_2H_5$	ТФОЭАА	280	433	23095
17	$-C(CH_3)_3$	$-C(CH_3)_3$	ДПМ	311	400	25000
18	$-CF_3$		ПТФА	320	470	21275
19	$-CF_2-O-CF_3$		ПОПФА	320	472	21185
20	$-CF_2-CF_2-O-CF_3$		ПОГФА	318	469	21320

производные АА с двумя алкильными нефторированными заместителями: № 13 – 24750 см⁻¹ и № 17 – 25000 см⁻¹.

Поскольку наблюдаемая интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм.}}$) комплексных соединений Ln³⁺ обусловлена переносом энергии к центральному иону от лиганда в возбужденном состоянии, важно, чтобы E_{T_1} лиганда была выше энергии излучающего уровня лантанида. В случае Eu³⁺ – это ⁵D₀ (17360 см⁻¹) и Tb³⁺ – ⁵D₄ (20500 см⁻¹). Сопоставляя эти значения с E_{T_1} β-дикетонатов, видно, что перенос энергии Lig → Ln³⁺ в комплексах с тиенильными производными АА возможен только к иону Eu³⁺, а к ионам и Eu³⁺, и Tb³⁺ – в комплексах с фенильными и алкильными производными АА.

На рис. 1-3 приведены спектры возбуждения и люминесценции комплексов Eu³⁺ с β-дикетонатами, содержащими разной длины фторалкильные заместители, в разных агрегатных состояниях: растворах, сорбатах на ПММА и в пленках ПММА. При сравнении их видно, что с удлинением R_F: CF₃ – C₃F₇ – C₆F₁₃ – C₈F₁₇ интенсивность как возбуждения, так и люминесценции комплексов Eu³⁺ в растворах возрастает (рис. 1).

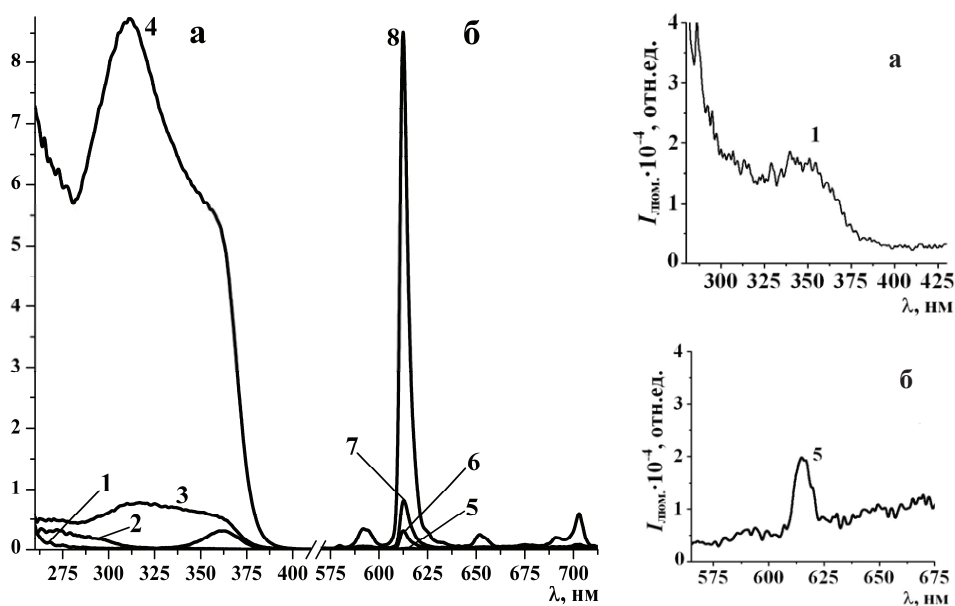


Рис. 1. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613$ нм) – а и люминесценции – б растворов комплексов Eu³⁺ с БТФА (R_F = –CF₃; $\lambda_{\text{возб.}} = 350$ нм) – 1, 5; БГФГД (R_F = –C₃F₇; $\lambda_{\text{возб.}} = 362$ нм) – 2, 6; БТДНД (R_F = –C₆F₁₃; $\lambda_{\text{возб.}} = 316$ нм) – 3, 7 и БГДФД (R_F = –C₈F₁₇; $\lambda_{\text{возб.}} = 311$ нм) – 4, 8. (C_{Eu} = 1·10⁻⁶ М; C_{рд}: БТФА, БГФГД, БТДНД – 1·10⁻⁴ М; БГДФД – 2·10⁻⁵ М).

Следует учесть, что измеряемая интенсивность люминесценции является результирующей ряда факторов, связанных как с характером лигандов, составом образующегося комплекса в растворе, возможностью сохранения его при сорбции и введении в пленку. При этом полимер может выступать в роли акцептора энергии возбуждения, если E_{T_1} его будет ниже E_{T_1} β-дикетона. В случае ПММА

($E_{T_1} = 25650 \text{ см}^{-1}$) этого не наблюдается и можно говорить о связи наблюдаемой $I_{\text{люм.}}$ со свойствами β -дикетонов, их E_{T_1} , наличием фотоантенн (тиенил-, фенил-) или их отсутствием (алкильные производные АА), длиной цепи и строением R_F [12].

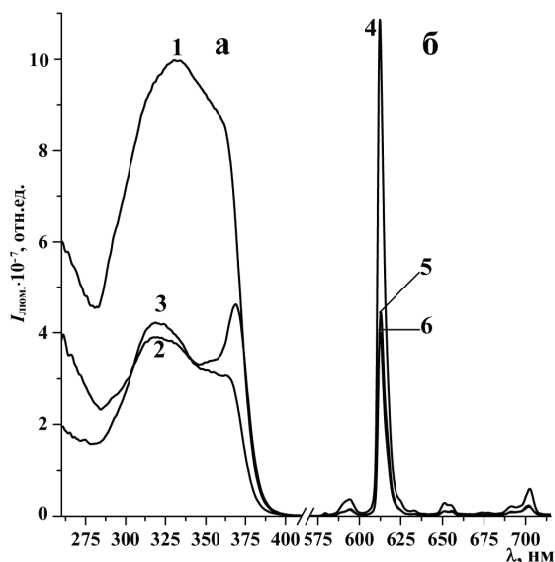


Рис. 2. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613 \text{ нм}$) – а и люминесценции – б сорбатов на ПММА комплексов Eu^{3+} с БТФА ($R_F = -\text{CF}_3$; $\lambda_{\text{возб.}} = 333 \text{ нм}$) – 1, 4; БГФГД ($R_F = -\text{C}_3\text{F}_7$; $\lambda_{\text{возб.}} = 369 \text{ нм}$) – 2, 5; БТДНД ($R_F = -\text{C}_6\text{F}_{13}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 320 \text{ нм}$) – 3, 6. ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $C_{\text{ПММА}} = 5 \text{ мг/мл}$; $V_{\text{ПММА}} = 0.5 \text{ мл}$).

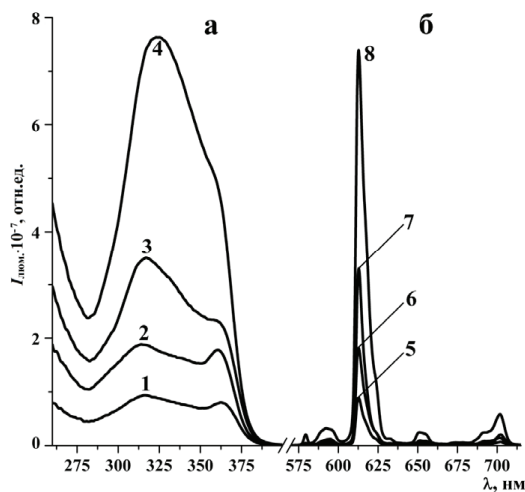


Рис. 3. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613 \text{ нм}$) – а и люминесценции – б комплексов Eu^{3+} с БТФА ($R_F = -\text{CF}_3$; $\lambda_{\text{возб.}} = 314 \text{ нм}$) – 1, 5; БГФГД ($R_F = -\text{C}_3\text{F}_7$; $\lambda_{\text{возб.}} = 316 \text{ нм}$) – 2, 6; БТДНД ($R_F = -\text{C}_6\text{F}_{13}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 317 \text{ нм}$) – 3, 7 и БГДФД ($R_F = -\text{C}_8\text{F}_{17}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 323 \text{ нм}$) – 4, 8 в пленках ПММА. ($n_{\text{Eu}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}$; $n_{\text{Pd}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$).

В табл. 2 приведены значения интенсивности люминесценции комплексов Eu^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными ацетилаcetона, содержащими разные заместители, включая фторированные с разной длиной цепи, в том числе содержащие гетероатом кислорода. При сопоставлении полученных данных видно, что в растворах интенсивность люминесценции Eu^{3+} возрастает в комплексах от нефторированных β -дикетонных к фторированным (сравнить № 5 и 7, № 13 и 14), а в последнем случае – по мере удлинения R_F – фторированного заместителя (сравнить № 1-3, № 7-10 и № 17-19). Однако при переходе к сорбатам этих комплексов на ПММА и пленкам, включающих их, наблюдается снижение их люминесценции с удлинением R_F относительно водных растворов ($I_{1,2}/I_0$), что может быть обусловлено стерическими препятствиями для координации иона Ln^{3+} с ПММА, создаваемыми фторалкильным заместителем, и в тем большей степени, чем он длиннее [13, 14]. В связи с этим в твердом виде интенсивность люминесценции комплексов Eu^{3+} со фторированными β -дикетонами тем выше, чем короче R_F . Однако со всеми исследованными β -дикетонами $I_{\text{люм.}}$ комплексов Eu^{3+} возрастает при переходе от растворов к твердому состоянию на 1-3 порядка величины. Аналогичные изменения интенсивности люминесценции в ряду: раствор комплекса – сорбат на ПММА – комплекс в ПММА наблюдаются и в случае комплексов Tb^{3+} с фенильными и алкильными производными АА (табл. 3).

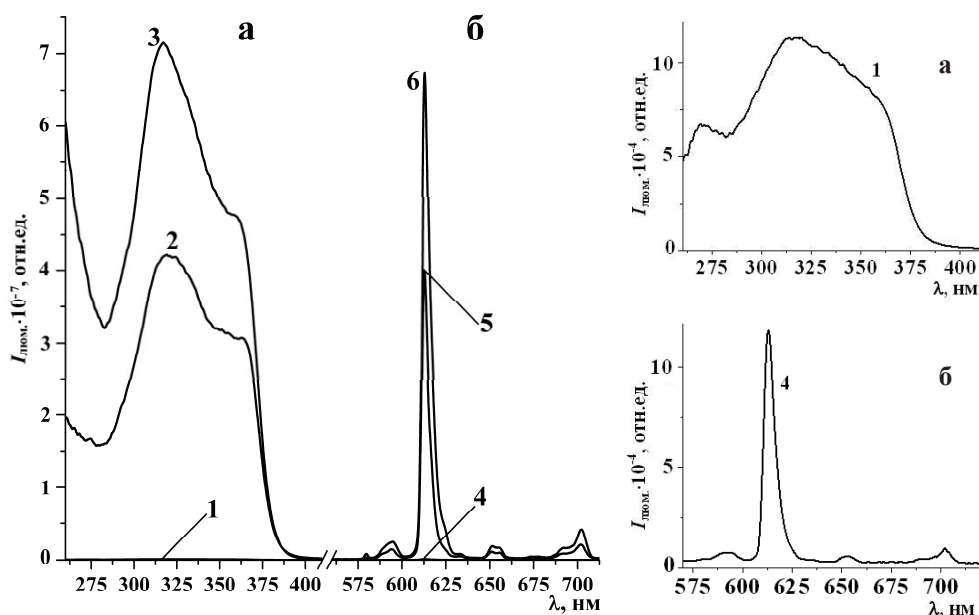


Рис. 4. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613 \text{ нм}$) – а и люминесценции – б комплексов Eu^{3+} с БГДФД ($R_F = -\text{C}_8\text{F}_{17}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 313 \text{ нм}$) в растворе – 1, 4, сорбате на ПММА – 2, 5 и в пленке ПММА – 3, 6. ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $C_{\text{БГДФД}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$).

Таблица 2

Интенсивность люминесценции β -дикетонатов Eu^{3+} в растворах, сорбатах на ПММА и в пленках ПММА.
($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C_{\text{fd}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda_{\text{возб.}}$ = 613 нм).

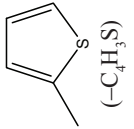
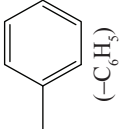
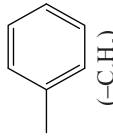
№ п/п	$\text{R}_1\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}_2$		pH _{об.} компл.	$\lambda_{\text{возб.}}$, нм			$I_{\text{люм.}}$, отн. ед. / $I_{1,2}/I_0$		
	$-\text{R}_1$	$-\text{R}_2$		Раствор	Сорбат	Пленка	Раствор (I_p)	Сорбат (I_s)	Пленка (I_f)
I Тренильные производные АА									
1	$-\text{CF}_3$	 ($-\text{C}_4\text{H}_5\text{S}$)	7.0	365	340	340	1	7283 / 7283	1280 / 1280
2	$-\text{C}_3\text{F}_7$		7.5	370	343	340	9	880 / 98	1257 / 140
3	$-\text{C}_6\text{F}_{13}$		7.5	380	343	338	17	1026 / 60	900 / 53
4	$-\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.5	365	340	354	1	5692 / 5692	841 / 841
II Фенильные производные АА									
5	$-\text{CH}_3$	 ($-\text{C}_6\text{H}_5$)	9.5	360	360	361	1	80 / 80	101 / 101
6	$-\text{C}_6\text{H}_5$		9.0	368	389	325	10	550 / 55	294 / 29
7	$-\text{CF}_3$		7.0	350	333	314	12	44485 / 3707	13257 / 1105
8	$-\text{C}_3\text{F}_7$		7.5	362	325	316	20	12251 / 613	6509 / 325
9	$-\text{C}_6\text{F}_{13}$		7.5	316	330	317	52	10703 / 206	20216 / 389
10	$-\text{C}_8\text{F}_{17}$		9.5	311	313	323	472	28047 / 59	57392 / 122
11	$-\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.5	350	318	335	7	27102 / 3872	1284 / 183
12	$-\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.0	345	318	338	18	26732 / 1485	485 / 27
III Алкильные производные АА									
13	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	8.5	280	342	315	1	2740 / 2740	2540 / 2540
14	$-\text{CF}_3$		6.5	311	297	296	5	2624 / 525	40905 / 8181
15	$-\text{CF}_3$		4.5	320	330	305	6	235 / 39	780340 / 130057
16	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	8.5	300	345	300	1	1177 / 1177	9205 / 9205
17	$-\text{CF}_3$		9.0	320	281	293	386	2464615 / 6385	240175 / 622
18	$-\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.5	280	281	290	3044	182938 / 60	497970 / 164
19	$-\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_3$	8.0	289	289	293	35302	2917085 / 83	526760 / 15	

Таблица 3

Интенсивность люминесценции β-дикетонатов Tb³⁺ в растворах, сорбатах на ПММА и в пленках ПММА.
(C_{Tb} = 1·10⁻⁵ М; C_{βд} = 1·10⁻⁴ М; λ_{возб.} = 543 нм).

№ п/п	R ₁ -CO-CH ₂ -CO-R ₂		pH _{обр.} компл.	λ _{возб.} , нм			I _{люм.} , отн. ед. / I _{1,2} I ₀		
	-R ₁	-R ₂		Раствор	Сорбат	Пленка	Раствор (I _φ)	Сорбат (I _γ)	Пленка (I _δ)
I Фенильные производные АА									
									
1	-CH ₃		9.5	357	359	362	462	323943 / 701	123612 / 268
2	-C ₆ H ₅		9.0	380	391	333	100	25464 / 255	156220 / 1562
3	-CF ₃		7.0	357	340	357	3257	5237590 / 1608	2254947 / 692
4	-C ₃ F ₇		7.5	360	340	358	1243	1337979 / 1076	123712 / 100
5	-C ₆ F ₁₃		7.5	343	335	360	6123	1414416 / 231	126910 / 21
6	-C ₈ F ₁₇		9.5	300	350	364	3087	363196 / 118	61740 / 20
7	-CF ₂ -O-CF ₃		6.5	355	340	362	1509	2910867 / 1929	169684 / 112
8	-CF ₂ -CF ₂ -O-CF ₃		6.0	350	340	362	1800	3299528 / 1833	153000 / 85
II Алкильные производные АА									
9	-CH ₃	-CH ₃	8.5	294	296	294	147	381 / 3	4150 / 28
10	-CF ₃		6.5	308	295	292	6	135 / 23	47600 / 7933
11	-CF ₃	-CF ₃	4.5	320	363	305	3	3 / 1	14290 / 4763
12	-C(CH ₃) ₃		8.5	300	315	303	15	263 / 18	3920 / 261
13	-CF ₃		9.0	319	292	293	62	54888 / 885	42885 / 692
14	-CF ₂ -O-CF ₃	-C(CH ₃) ₃	6.5	290	295	294	43	25908 / 603	27680 / 644
15	-CF ₂ -CF ₂ -O-CF ₃		8.0	291	296	295	984	51209 / 52	47820 / 49

Измеренные значения времени жизни люминесценции (τ) комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} со фторированными β -дикетонами для сорбатов и пленок различаются незначительно, но в обоих случаях в 1.5–2.6 раза превосходят соответствующие величины их для растворов. Это видно из значений τ для комплексов Eu^{3+} с фенильными производными АА (табл. 4).

Таблица 4

Время жизни люминесценции комплексов Eu^{3+} с фенильными производными ацетилацетона в растворе, сорбате и в пленке ПММА.

($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{дд}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\omega_{\text{ЕЮН}} = 10\%$; $V_{\text{р-ра}} = 5$ мл; $\lambda_{\text{люм.}} = 613$ нм).

№ п/п	β -Дикетон R_F	τ , мкс / $\tau_{1,2} / \tau_0$, раз		
		Раствор (τ_0)	Сорбат на ПММА (τ_1)	Пленка ПММА (τ_2)
1	$-\text{CH}_3$	129	310/2.4	520/4.0
2	$-\text{CF}_3$	287	598/2.1	551/1.9
3	$-\text{C}_3\text{F}_7$	273	588/2.2	503/1.8
4	$-\text{C}_6\text{F}_{13}$	462	604/1.3	545/1.2
5	$-\text{C}_8\text{F}_{17}$	527	607/1.2	581/1.1

Примечание: $\lambda_{\text{возб.}}$, нм - в табл. 2.

Помимо интенсивности и длительности люминесценции важной характеристикой комплексных соединений Ln^{3+} с β -дикетонами является их устойчивость к коротковолновому излучению. Из приведенных на рис. 5 графиков изменения $I_{\text{люм.}}$ комплексов Eu^{3+} с тиенильными производными АА видно, что наиболее устойчивым к УФ-излучению является комплекс $\text{Eu}(\text{ТТА})_3$ ($R_F = -\text{CF}_3$), люминесценция которого неизменна в течение 25 мин непрерывного облучения. При этом $I_{\text{люм.}}$ комплекса Eu^{3+} с $\beta\text{д}$ ($R_F = -\text{C}_6\text{F}_{13}$) снижается в 1.5 раза, а с $\beta\text{д}$ ($R_F = -\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$) – в 2.4 раза.

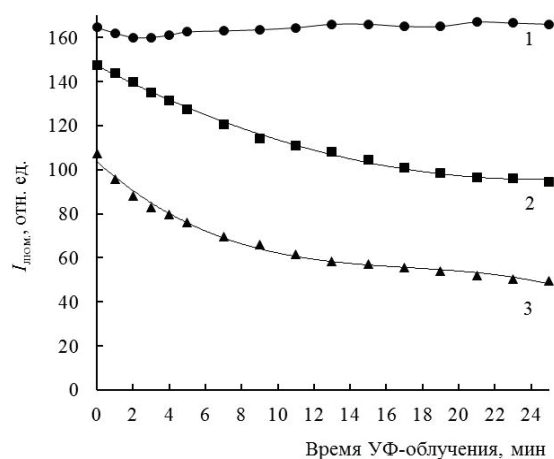


Рис. 5. Изменение интенсивности люминесценции комплексов Eu^{3+} с тиенильными производными АА, содержащими R_F : $-\text{CF}_3$ – 1; $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ – 2 и $-\text{CF}_2\text{OCF}_3$ – 3, при непрерывном облучении пленок ПММА с ними ртутной лампой ДРШ-250 (с/ф – УФС-2; $\lambda_{\text{изл.}} = 313$ и 365 нм).

Таким образом, на примере комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными АА показано влияние на интенсивность и время жизни люминесценции β -дикетонатов Ln^{3+} как длины и строения фторированного заместителя лиганда, так и агрегатного состояния комплекса – в растворах или твердом виде (сорбат, пленка), что обуславливает различие люминесцентных характеристик на порядки единиц. Такой подход может быть использован не только в случае β -дикетонов, но и других комплексных соединений Ln^{3+} с целью расширения возможности их применения при решении научных и научно-технических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына и Л.И. Мартыненко. – М.: Наука, 1985. – 271 с.
2. *Binnemans K.* Rare-earth beta-diketonates. (Ch. 225). In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths. (Eds.: *Gschneidner K.A. Jr., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K.*). – 2005. – Vol. 35. – P. 107-272. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
3. *Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G.* Rare earths: jewels for functional materials of the future // *New J. Chem.* – 2011. – Vol. 35. – P. 1165-1176. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>
4. *Leonard J.P., Gunnlaugsson T.* Luminescent Eu(III) and Tb(III) complexes: developing lanthanide luminescent-based devices // *J. Fluoresc.* – 2005. – Vol. 15, N 4. – P. 585-595. <https://doi.org/10.1007/s10895-005-2831-9>
5. *Полужтков Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанондов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 254 с.
6. *Yanagida S., Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Yu., Nakashima N., Yamanaka T.* Strategies for enhancing photoluminescence of Nd^{3+} in liquid media // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 171. – P. 461-480. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)90069-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)90069-8)
7. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
8. *Meshkova S.B., Kiriyak A.V., Topilova Z.M., Gorodnyuk V.P.* Enhancement of the luminescence of complexes of Tb^{3+} with pyrazole derivatives by elimination of intra- and intermolecular energy losses // *Opt. and Spectr.* – 2006. – Vol. 100, N 6. – P. 836-839. <https://doi.org/10.1134/S0030400X06060051>
9. *Gomes L.F., de Oliveira K.T., Neri C.R., de S. Filho P.C., Dal Bianco M.J., Ramos A.P., Zaniquelli M.E.D., Serra O.A.* Luminescent Langmuir–Blodgett film of a new amphiphilic Eu^{3+} β -diketonate // *J. Lumin.* – 2008. – Vol. 128, N 8. – P. 1339-1347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.002>
10. *Bol'shoi D.B., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinskii M.O., Shapiro Yu.E.* Infrared luminescence of ytterbium ions in complexes with β -diketone fluorides // *Opt. and Spectr.* – 1997. – Vol. 83, N 4. – P. 627-630.
11. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. – М.: Мир, 1972. – 448 с.
12. *Meshkova S.B., Kuz'min V.E., Shapiro Yu.E., Topilova Z.M., Yudanov I.V., Bol'shoi D.V., Antonovich V.P.* Relationship between the analytical properties of lanthanide (III) β -diketonates and the nature of ligands // *J. Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 55, N 2. – P. 102-108. <https://doi.org/10.1007/BF02757732>
13. *Топилова З.М., Русакова Н.В., Мешкова С.Б., Лозинский М.О., Кудрявцева Л.С., Кононенко Л.И.* Высококчувствительное люминесцентное определение неодима, самария и европия с β -дикетонами, содержащими во фторированном радикале кислород // *Журн. аналит. химии.* – 1991. – Т. 46, № 5. – С. 863-869.
14. *Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O., Kudryavtseva L.S., Shapiro Yu.E.* Application of modified polymers for high sensitive sorption-luminescent determination of europium (III) // *Acta Chimica Hungarica – Models in Chemistry.* – 1992. – Vol. 129, N 3-4. – P. 325-332.

Стаття надійшла до редакції 23.01.2018

С. Б. Мешкова, П. Г. Дога, А. А. Кучер

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Україна, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86. E-mail: s_meshkova@ukr.net

ВПЛИВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ АГРЕГАТНОГО СТАНУ β -ДИКЕТОНАТІВ ЛАНТАНІДІВ

В роботі досліджені комплекси Eu^{3+} і Tb^{3+} з тієнільними, фенільними і алкільними похідними ацетилацетону з різною довжиною ланцюга і будовою фторованого заступника (R_F). Згідно з триплетними рівнями β -дикетонів, в комплексах перенос енергії від них до іона Eu^{3+} можливий з усіма використовуваними реагентами, а до іона Tb^{3+} – тільки в комплексах з фенільними і алкільними похідними ацетилацетону. Знайдено, що в розчинах інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} зростає при переході від нефторованих β -дикетонів до фторованих, а також з подовженням R_F : $\text{CF}_3\text{-C}_3\text{F}_7\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_8\text{F}_{17}$. Однак при переході до сорбатів цих комплексів на ПММА і їх плівкам, з подовженням R_F , спостерігається зниження їх інтенсивності люмінесценції, що може бути обумовлено стеричними перешкодами для координації іона Ln^{3+} з ПММА, створюваними довгим фторалкільним заступником. У зв'язку з цим, в твердому стані інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} з фторованими β -дикетонами тим вище, чим коротше R_F . Однак, з усіма дослідженими β -дикетонами інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} зростає при переході від розчинів до твердого стану на 1-3 порядки величини. Виміряні значення часу життя люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} з фторованими β -дикетонами для сорбатів і плівок також в 1.5-2.6 рази перевершують відповідні величини їх для розчинів. Крім цього, досліджувані комплексні сполуки показали досить високу фотостійкість до короткохвильового випромінювання при безперервному опроміненні. Таким чином, на прикладі β -дикетонатів Eu^{3+} і Tb^{3+} показано вплив на інтенсивність і час життя люмінесценції як будови ліганду, так і агрегатного стану комплексу (розчин або твердий стан), що обумовлює відмінність люмінесцентних характеристик на порядки одиниць і може бути використано для розширення можливості їх практичного застосування при вирішенні наукових і науково-технічних проблем.

Ключові слова: β -дикетонати лантанідів, агрегатний стан, люмінесценція.

S. B. Meshkova, P. G. Doga, A. A. Kucher

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 65080, Odessa, Lustdorskaya Doroga, 86. E-mail: s_meshkova@ukr.net

INFLUENCE ON LUMINESCENT PROPERTIES OF THE AGGREGATE STATE OF LANTHANIDE β -DIKETONATES

The complexes Eu^{3+} and Tb^{3+} with thienyl, phenyl and alkyl derivatives of acetylacetone with different chain length and the structure of the fluorinated substituent (R_F) were studied. In accordance with the triplet levels of β -diketones, in the complexes the energy transfer from them to the Eu^{3+} ion is possible with all the reagents used, and to the Tb^{3+} ion only in complexes with the phenyl and alkyl derivatives of acetylacetone. The intensity of the luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes is found to increase in solutions in the transition from non-fluorinated β -diketones to fluorinated ones and also with the extension of R_F : $\text{CF}_3\text{-C}_3\text{F}_7\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_8\text{F}_{17}$. However, in the transition to the sorbates of these complexes on PMMA and their films, with R_F elongation, their luminescence intensity is decreased, which may be due to steric hindrances for coordination of the Ln^{3+} ion with PMMA produced by the long fluoroalkyl substituent. In connection with this, in a solid form, the luminescence

intensity of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with fluorinated β -diketonates is the higher, the shorter the R_{f} . However, with all the β -diketonates studied, the luminescence intensity of the Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes increases by 1-3 orders of magnitude when passing from solution to solid state. The measured lifetimes of the luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with fluorinated β -diketonates for sorbates and films are 1.5-2.6 times higher than the corresponding values for solutions. In addition, the investigated complex compounds showed a sufficiently high photostability to short-wave radiation under continuous irradiation, which can be used to expand the possibility of their practical application in solving scientific and scientific-technical problems.

Key words: lanthanide β -diketonates, aggregate state, luminescence.

REFERENCES

1. *Problemy himii i primeneniya β -diketonatov metallov*. Pod red. V.I. Spicyna i L.I. Martynenko. Moscow. Nauka, 1985, 271 p. (in Russian)
2. Binnemans K. *Rare-earth beta-diketonates*. (Ch. 225). In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Eds.: Gschneidner K.A. Jr., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K. 2005, vol. 35, pp. 107-272. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
3. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. *Rare earths: jewels for functional materials of the future*. New J. Chem. 2011, vol. 35, pp. 1165-1176. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>
4. Leonard J.P., Gunnlaugsson T. *Luminescent Eu(III) and Tb(III) complexes: developing lanthanide luminescent-based devices*. J. Fluoresc., 2005, vol. 15, no 4, pp. 585-595. <https://doi.org/10.1007/s10895-005-2831-9>
5. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efrjushina N.P., Bel'tjukova S.V. *Spektrofotometricheskie i luminescentnyye metody opredeleniya lantanoidov*. Kiev: Nauk. dumka, 1989, 254 p. (in Russian)
6. Yanagida S., Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Yu., Nakashima N., Yamanaka T. *Strategies for enhancing photoluminescence of Nd^{3+} in liquid media*. Coord. Chem. Rev., 1998, vol. 171, pp. 461-480. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)90069-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)90069-8)
7. Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.B., Shahverdov T.A. *Bezyzluchatel'nyy perenos jenergii jelektronnogo vzbuzhdeniya*. Leningrad, Nauka, 1977, 311 p. (in Russian)
8. Meshkova S.B., Kiriyak A.V., Topilova Z.M., Gorodnyuk V.P. *Enhancement of the luminescence of complexes of Tb^{3+} with pyrazole derivatives by elimination of intra- and intermolecular energy losses*. Opt. Spectr., 2006, vol. 100, no 6, pp. 836-839. DOI: 10.1134/S0030400X06060051
9. Gomes L.F., de Oliveira K.T., Neri C.R., de S. Filho P.C., Dal Bianco M.J., Ramos A.P., Zaniquelli M.E.D., Serra O.A. *Luminescent Langmuir-Blodgett film of a new amphiphilic Eu^{3+} β -diketonate*. J. Lumin., 2008, vol. 128, no 8, pp. 1339-1347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.002>
10. Bol'shoi D.B., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinskii M.O., Shapiro Yu.E. *Infrared luminescence of ytterbium ions in complexes with β -diketone fluorides*. Opt. Spectr., 1997, vol. 83, no 4, pp. 627-630.
11. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния*. Moscow, Mir, 1972, 448 p. (in Russian)
12. Meshkova S.B., Kuz'min V.E., Shapiro Yu.E., Topilova Z.M., Yudanov I.V., Bol'shoi D.V., Antonovich V.P. *Relationship between the analytical properties of lanthanide (III) β -diketonates and the nature of ligands*. J. Anal. Chem., 2000, vol. 55, no 2, pp. 102-108. <https://doi.org/10.1007/BF02757732>
13. Topilova Z.M., Rusakova N.V., Meshkova S.B., Lozinskij M.O., Kudrjavceva L.S., Kononenko L.I. *Vysokochuvstvitel'noe luminescentnoe opredelenie neodima, samariya i evropiya s β -diketonami, sodержashhimi vo ftorirovannom radikale kislorod*. Zhurn. analit. himii., 1991, vol. 46, no 5, pp. 863-869. (in Russian)
14. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O., Kudryavtseva L.S., Shapiro Yu.E. *Application of modified polymers for high sensitive sorption-luminescent determination of europium (III)*. Acta Chimica Hungarica – Models in Chemistry, 1992, vol. 129, no 3-4, pp. 325-332.

УДК 543.422.3

Т. О. Денисенко, Ю. В. Мєх, А. Б. ВишнікінДніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
пр. Гагаріна 72; м. Дніпро, 49010, Україна, denisenko_tatyana@i.ua**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ
КИСЛОТИ З ВИКОРИСТАННЯМ 18-МОЛІБДОДИФОСФАТУ
У ІНТЕНСИВНО ЗАБАРВЛЕНИХ СОКАХ**

Запропонована проста, селективна, високочутлива методика з 18-молібдодифосфатом для спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти у соках, які мають власне інтенсивне забарвлення. Використання 18-молібдодифосфату, на відміну від реактиву Фоліна-Чокальтеу і CUPRAC методу, дозволяє набагато простіше позбутися заважаючого впливу інтенсивно забарвлених антоціанів, великих концентрацій сульфідів, поліфенолів, відновлюючих сахарів, протеїнів і амінокислот. Показано, що присутність оксикислот призводить до часткового розкладання гетерополікомплексу і збільшує час реакції відновлення 18-молібдодифосфату, проте не впливає на стійкість утворених гетерополісиней. Для зменшення негативного впливу оксикислот рекомендується проводити розведення аналізованих розчинів та збільшувати концентрації реагенту. Градувальний графік визначення аскорбінової кислоти у присутності оксикислот з 18-молібдодифосфатом, побудований при довжині хвилі 910 нм і часу реакції 30 хв, є лінійним в інтервалі концентрацій від 10 мкмоль/л до 0,1 ммоль/л. Методика була апробована для свіжовиготовлених соків кизилу, калини, червоної смородини, буряку та комерційних соків чорної смородини та гранату. Вміст аскорбінової кислоти у цих об'єктах аналізу, визначений з 18-молібдодифосфатом, добре узгоджується з літературними даними, а для комерційного соку гранату також з результатами вольтамперометричної методики.

Ключові слова: аналіз соків, аскорбінова кислота, 18-молібдодифосфат, спектрофотометрія.

Аскорбінова кислота (АК) або вітамін С – один з найбільш розповсюджених вітамінів природного походження. АК характеризується значним антиоксидантним ефектом, тому є незамінною для росту тканин тіла та їх оновлення. Вона відіграє важливу роль в біосинтезі колагену, сприяє абсорбції заліза, активації імунного захисту, бере участь в загоєнні ран, допомагає підтримувати здоровими капіляри, кістки і зуби. Мінімальна добова потреба в АК для дорослих складає 60 мг/добу. Надмірна кількість АК може призвести до виразки шлунку, а продукт метаболізму АК – оксалатна кислота може викликати проблеми з нирками.

АК широко використовується у харчовій промисловості, як цінна харчова добавка (Е-300). Додавання АК дозволяє збільшити харчову цінність та подовжити термін зберігання готової продукції. АК усуває потемніння при заморожуванні, консервуванні і розфасовці фруктів, овочів та продуктів їх переробки. Використання АК у процесі виготовлення м'ясних продуктів дозволяє зменшити вміст шкідливих нітритів і нітратів втретє. У виноробстві АК застосовують для видалення неприємних запахів, пов'язаних з присутністю дисульфідів, а також для часткового заміщення сульфур(IV) оксиду [1–3].

Під дією ферментів, атмосферного кисню, іонів важких металів, надмірного тепла або світла АК легко окислюється, тому її вміст у продуктах харчування зміню-

ється. Здійснення контролю за вмістом АК у їжі, соках, винах та інших напоях під час виробництва і зберігання слугує критерієм їх якості.

Для визначення АК у продуктах харчування використовують метод капілярного електрофорезу [4], титриметричні [5–8], флюорометричні [5–6], електрохімічні [5–11], спектрофотометричні [5, 12–13], ферментативні [5], хроматографічні [6], хемілюмінесцентні [5–6], кінетичні [5–6] методи.

Для кількісного визначення аскорбінової кислоти широко застосовують метод візуального титрування з натрій 2,6-дихлорфенол-індофенолятом (реактивом Тільманса) [14], який використовується в фармакопеї і характеризується високою селективністю та експресністю, а отримані результати є добре відтворюваними. Селективність цієї методики значно погіршується при визначенні АК у рослинних зразках, які мають власне інтенсивне забарвлення. Такі об'єкти аналізу містять у значній кількості природні або синтетичні барвники, а також поліфеноли, які здатні окислюватися реактивом Тільманса. Крім того, забарвлення розчинів заважає візуальному сприйняттю точки еквівалентності.

Подолати вище зазначені недоліки можна з використанням вольтамперометричних методик, які не потребують додаткових реагентів і дозволяють швидко, просто і селективно визначати вміст АК без попередньої пробопідготовки навіть в складних багатокомпонентних системах [9–10]. Проте отримані результати не завжди мають задовільну точність, а методики є недостатньо чутливими, оскільки механізм та швидкість електроокиснення АК залежать від багатьох факторів: природи електроду і модифікаторів, попередньої обробки електродів, типу поверхні, рН, фонового електроліту, тощо. Покращити точність отриманих результатів можна з використанням медіаторів (електрокаталізаторів) та/або модифікованих електродів. Втім це призводить до значного ускладнення методики і збільшення її вартості.

Для визначення АК широкоживаними є спектрофотометричні (СФ) методики з детектуванням в УФ області спектра [15–16], з використанням реактиву Фоліна-Чокальтеу (ФЧ) [17–20] та комплексних сполук феруму(III) з фенатроліном (FRAP метод) [21–22] і купруму(II) з неокупроїном (CUPRAC метод) [23–24]. СФ методики з детектуванням в УФ області спектра відрізняються простотою аналізу, не потребують використання реагентів. Головним недоліком цього підходу є низька селективність відносно багатьох речовин.

Визначення АК з реактивом ФЧ та FRAP і CUPRAC методами, ґрунтується на високій відновлювальній здатності АК. Ці методики характеризуються високою експресністю, чутливістю та простотою виконання, але вони мають низьку селективність, адже визначенню заважають фенольні сполуки, амінокислоти, відновлюючі сахари, сульфат-іони та антоціани.

Саме тому СФ визначення АК у рослинних об'єктах, які мають власне інтенсивне забарвлення, стає можливим тільки за умови проведення складної та довготривалої пробопідготовки. Використання CUPRAC методу для визначення АК у винах передбачає знешкодження заважаючого впливу бісульфіту шляхом пропускання розчину, який аналізують, через аніоніт. Забарвлені антоціани екстрагують хлороформом. Далі суму поліфенолів і АК визначають за їх реакцією з біс-неокупроїном-міді(II) (Cu(II)-Nc) при рН 7,0. У результаті взаємодії утворюється інтенсивно забарвлений хелатний комплекс Cu(I)-Nc, який має максимум світлопоглинання при довжині хвилі 450 нм. Для врахування внеску АК в сумарний аналітичний сигнал через аналізований розчин при рН 8,0 на протязі 1,5 годин пропус-

кають кисень. Це призводить до повного розкладання АК. Далі до розчину додають Cu(II)-Nc і визначають вміст поліфенолів. Вміст АК визначають за різницею світлопоглинання двох дослідів [24].

Реактив ФЧ – молібдовольфрамівий гетерополікомплекс (ГПК) структури Доусона, який широко використовується для визначення інтегральних показників, таких як сума фенольних сполук, антиоксидантна активність та харчова корисність в їжі, соках, винах та інших напоях [25]. При рН 11,4 реактив ФЧ здатен вступати у реакцію з речовинами, які виявляють відновні властивості. У результаті реакції відновлення ГПК утворюються інтенсивно забарвлені сполуки – гетерополісіні (ГПС) з максимумом поглинання при 760 нм. У літературі наведені поодинокі публікації щодо використання цього реагенту для індивідуального визначення АК. Можливо, це пов'язано з недостатньо високою селективністю такого визначення. Відома процедура визначення АК у присутності поліфенолів, яка за алгоритмом є аналогічною до вищеописаного CUPRAC методу [18]. Інший спосіб передбачає попереднє зв'язування фенольних сполук у хелатний комплекс з La(III) , який екстрагують з аналізованого розчину етилацетатом, потім проводять визначення АК при рН 3,0 [20]. Головним недоліком цього способу є низька відтворюваність отриманих результатів.

Нещодавно для визначення вмісту АК, поліфенолів, амінокислот, катехоламінів, епінефрину, тіаміну та деяких інших відновників у рослинних об'єктах та лікарських препаратах запропонували інший ГПК структури Доусона – 18-молібдодифосфат (18-МФК) [26–30]. СФ методики з 18-МФК характеризуються простою виконання, є високоселективними та експресними.

Мета даної роботи полягала у розробці та апробації СФ методики з використанням 18-МФК у якості аналітичного реагенту для визначення АК в складних багатокомпонентних системах, наприклад соках та винах, що мають власне інтенсивне забарвлення і містять великі концентрації сульфідів, поліфенолів та оксикислот.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Обладнання використане у даній роботі. Визначення рН проводили на рН-метрі марки рН-150 МИ зі скляним індикаторним електродом марки ЕС-10601 і хлоридсрібним електродом порівняння марки ЕСР-10101. Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра СФ-26 (ЛОМО, Росія). Для отримання циклічних вольтамперограм використали програматор Пр-8, сполучений з потенціостатом ПІ-50-1. Вольтамперограми реєстрували за допомогою USB-осциллографа на персональному комп'ютері.

Приготування розчину реагенту та стандартного розчину АК. Водний розчин 18-МФК з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням 390 мг солі $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл дистильованої води. Вихідний розчин АК з концентрацією 10^{-2} моль/л отримували розчиненням 0,044 г твердої речовини в 25 мл 96% етилового спирту або в дистильованій перекип'яченій воді. Отриманий розчин АК використовували протягом однієї доби. Методика приготування ацетатного буферного розчину описана в [31].

Об'єкти аналізу використані у даній роботі. Пробопідготовка свіжовиготовлених соків. В якості об'єктів використали комерційний сік чорної смородини торгової марки «Sandoga» та гранату торгової марки «Своя лінія», заморожені ягоди кизилу, калини, червоної смородини та свіжі плоди буряку. З плодів буряку та

ягід, які попередньо розморожували, виготовляли сік, який фільтрували на воронці Бюхнера та центрифугували протягом 5 хв при 4000 обертів/хв на лабораторній центрифугі. Готові розчини зберігали не більше доби. Комерційні соки використовували без попередньої пробопідготовки.

Методика вольтамперометричного визначення АК. Вольтамперометричне визначення АК проводили на платиновому робочому електроді відносно хлоридсрібного електроду порівняння. У якості фоновому електроліту використали 0,1 моль/л розчину калій хлориду. Циклічні вольтамперограми реєстрували при зміні потенціалу від $-0,1$ В до $+1,0$ В для стандартних розчинів АК, приготованих на дистильованій воді, в інтервалі концентрацій 0,3–15 ммоль/л. Пік, який відповідає реакції електрохімічного окиснення АК, спостерігали при потенціалі $+0,4$ В. При цьому значенні потенціалу побудували градувальний графік залежності густини струму від концентрації АК. При визначенні АК в соку гранату у колбу на 25 мл вносили 0,1875 г сухого КСІ та доводили соком до позначки. Далі реєстрували циклічні вольтамперограми та визначали вміст АК за градувальним графіком.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження поведінки окисненої та відновленої форм 18-МФК у присутності антоціанів, сульфат-іонів, поліфенолів, відновлюючих сахарів, амінокислот і протеїнів

Відомо [32], що до складу багокомпонентних систем, наприклад червоних вин, входять аскорбінова кислота (50–100 мг/л), фенольні сполуки (200–4000 мг галлової кислоти/л) у тому числі антоціани (~500 мг/л), сульфур(IV) оксид (~200 мг/л), відновлюючі сахариди (~2800 мг/л), амінокислоти (~400 мг/л), протеїни (~100 мг/л).

З'ясувалося, що при використанні 18-МФК у якості аналітичного реагенту можна дуже просто позбутися заважаючого впливу інтенсивно забарвлених антоціанів, великих концентрацій сульфатів, поліфенолів і відновлюючих сахаридів на визначення АК.

АК взаємодіє з 18-МФК у широкому діапазоні рН від 2 до 12 (рис. 1, крива 1). При рН < 3 швидкість реакції відновлення 18-МФК АК зменшується. З іншого боку за таких умов ГПК більш схильні піддаватися кислотному гідролізу, в результаті якого 18-МФК необоротно розкладається з утворенням молібдатів, а тому для проведення визначення АК необхідно використовувати великий надлишок реагенту. За умови рН > 6 18-МФК здатен вступати в реакцію з більшістю фенольних сполук (рис. 1, крива 3), у тому числі і з антоціанами (рис. 1, крива 2), які у значних кількостях містяться в рослинних об'єктах, отже визначення АК стає неможливим.

Крім того, у слабкокислом середовищі швидкість реакції взаємодії 18-МФК з сульфат-іонами дуже низька, а тому навіть великі їх концентрації не заважають визначенню АК. Щодо заважаючого впливу відновлюючих сахаридів, протеїнів і амінокислот, то за умови рН 3–5 вони не реагують з 18-МФК.

Ще однією перевагою використання ГПК у якості аналітичного реагенту для визначення АК у соках з власним інтенсивним забарвленням є те, що більша частина спектру поглинання ГПС знаходиться у видимій та інфрачервоній області (рис. 2, крива 1 та 2). Відомо [33], що при рН 3–5 максимум у спектрах поглинання антоціанів знаходиться біля 500 нм (рис. 2, крива 3). При використанні CUPRAC методу (рис. 2, крива 4) спектр поглинання розташовується від 350 до 550 нм, тому повністю перекривається зі спектром антоціанів. На відміну від методики з реак-

тивом ФЧ визначення АК з 18-МФК проводять при 910 нм, замість 760 нм, тому вірогідність перекриття спектрів поглинання антоціанів і ГПС є набагато меншою.

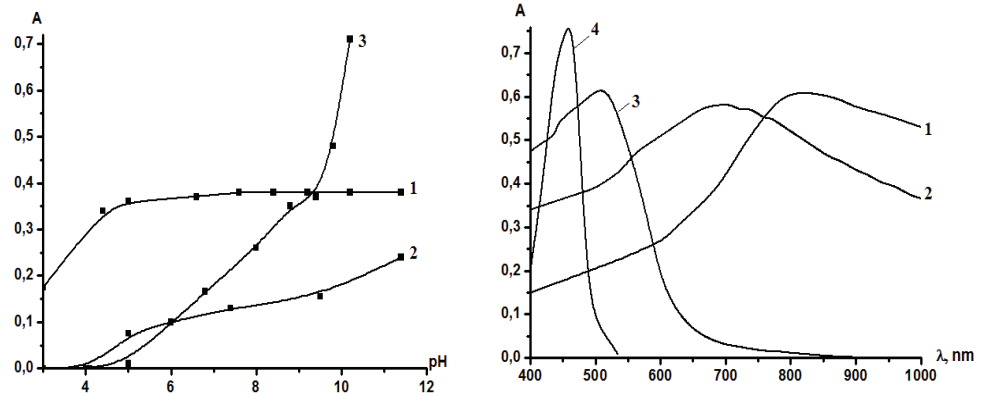


Рис. 1. Залежність оптичної густини ГПС, утвореної у результаті реакції 18-МФК з аскорбіновою кислотою (1); цианідін-3-глікозидом (2); галотаніном (3) від рН розчину. $C_{18\text{-МФК}} = 0,2$ ммоль/л, $C_{\text{АК}} = 0,04$ ммоль/л, $C_{\text{галотаніна}} = 4$ мкмоль/л, $C_{\text{цианідіна}} = 0,16$ ммоль/л, $\lambda = 820$ нм, $l = 1$ см, час реакції 15 хв

Рис. 2. Спектри поглинання ГПС, утвореної у результаті реакції АК з 18-МФК (1) і реактивом ФЧ (2); рослинного зразку, який містить антоціани (3) та комплексної сполуки АК з Cu(II)-Nc (1). На рис. цифрами позначено: (1) – $C_{18\text{-МФК}} = 0,2$ ммоль/л, $C_{\text{АК}} = 0,06$ ммоль/л, рН = 4,2, час реакції 15 хв; (2) – $C_{\text{ФЧ}} \approx 0,2$ ммоль/л, $C_{\text{АК}} = 0,06$ ммоль/л, рН 11,4, час реакції 15 хв; (3) – сік червоної смородини, рН = 4,2 (ацетатний буферний розчин); (4) – $C_{\text{CuCl}_2} = 1$ ммоль/л, $C_{\text{Nc}} = 0,75$ ммоль/л, $C_{\text{АК}} = 0,046$ ммоль/л, рН 7,0, час реакції 30 хв

Дослідження поведінки окисненої та відновленої форм 18-МФК у присутності оксикислот

Найважче виявилось врахувати вплив оксикислот, оскільки вони здатні утворювати стійкі комплексні сполуки з іонами молібдену(VI), що може призвести до часткового або повного руйнування ГПК. Тому цей фактор був досліджений детальніше.

Відомо [32], що найбільше оксикислот міститься у винах, де їх вміст складає: 0,5–16 ммоль/л для оксалатної, 0,5–4 ммоль/л для цитратної, 10–34 ммоль/л для тартратної, 2–24 ммоль/л для бурштинової кислот. Тому у якості модельних розчинів обрали розчини бурштинової (24), цитратної (4); оксалатної (16), тартратної (34) кислот. У дужках наведені кінцеві концентрації цих оксикислот в ммоль/л.

На модельних розчинах дослідили, яким чином оксикислоти впливають на стійкість окисненої (жовтої) та відновленої (синьої) форм 18-МФК, а також на швидкість реакції відновлення 18-МФК. З'ясували, що присутність оксикислот не впливає на стійкість відновленої форми 18-МФК (рис. 3, крива 1 і 2). Присутність у розчині цитратної (рис. 3, крива 4) та бурштинової кислот з концентраціями 4 ммоль/л та 24 ммоль/л відповідно зменшує величину аналітичного сигналу окисненої форми 18-МФК, проте зміна оптичної густини у межах часу приблизно

40 хв є незначною. Швидкість реакції відновлення 18-МФК АК у присутності цих кислот не змінюється.

Додавання до розчину 18-МФК тартратної (рис. 3, крива 6) та оксалатної кислот з концентраціями 34 ммоль/л та 16 ммоль/л, відповідно, призводить до різкого зменшення оптичної густини і вже за 10 хв розкладається приблизно 30 % ГПК. Встановили, що навіть при їх концентрації 0,1 ммоль/л (рис. 3, крива 5) оптична густина для 18-МФК зменшується, отже повністю запобігти втрат ГПК дуже важко. Тому потрібно при визначенні АК у присутності оксикислот проводити попереднє розведення аналізованого розчину та використовувати невеликий надлишок 18-МФК.

З'ясували також, що значення оптичної густини ГПС, утвореної при відновленні 18-МФК АК без оксикислот (рис. 4, графік 1) та у присутності тартратної (рис. 4, графік 3) і оксалатної кислот, суттєво відрізняються в усьому інтервалі концентрацій АК. Градууювальний графік без оксикислот перетинає вісь ординат при значеннях оптичної густини, які незначно відрізняються від нуля, в той час як у присутності тартратної та оксалатної кислот – в області негативних значень від $-0,03$ до $-0,05$. Одночасно коефіцієнт кореляції зменшується з 0,999 до 0,989. Це призводить до звуження інтервалу концентрацій, які визначаються.

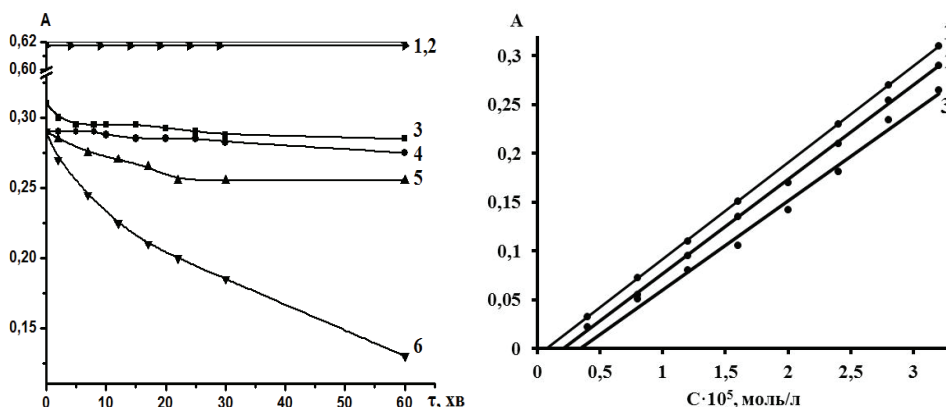


Рис.3. Залежність оптичної густини ГПС при $\lambda = 820$ нм (криві 1 і 2) та ГПК при $\lambda = 360$ нм (криві 3–6) від часу. $C_{18\text{-МФК}} = 20$ ммоль/л, $C_{\text{АК}} = 0,06$ ммоль/л, $C_{\text{тартратної к-ти}} = 34$ ммоль/л (криві 2 і 6) і 0,1 ммоль/л (крива 5), $C_{\text{цитратної к-ти}} = 4$ ммоль/л, рН 3,4, $l = 1$ см. На рис. цифрами позначено: 18-МФК без оксикислот (1) і з тартратною кислотою (2); 18-МФК без оксикислот (3) і з цитратною (4) та тартратною (5, 6) кислотами

Рис. 4. Залежність оптичної густини від концентрації АК без оксикислот (графік 1) та у їх присутності (графіки 2 і 3). $C_{18\text{-МФК}} = 20$ ммоль/л, $C_{\text{тартратної к-ти}} = 34$ ммоль/л, рН 3,4, час реакції 15 хв (графіки 1 і 3) та 30 хв (графік 2), $\lambda = 820$ нм, $l = 1$ см

Побудувати задовільні градууювальні залежності та збільшити коефіцієнт кореляції можна за умови збільшення часу реакції з 15 хв до 30 хв (рис. 4, графік 2) та при застосуванні довжини хвилі 910 нм. Вибір довжини хвилі пов'язаний з тим,

що градувальні графіки для визначення деяких відновників, побудовані при довжині хвилі 820 нм, яка відповідає максимуму світлопоглинання, нелінійні і перетинають вісь ординат у області негативних значень [28]. Це пояснюється тим, що у більш ніж 50-тикратному надлишку реагенту утворюється одноелектронна синь з максимумом при 1000 нм. У розчині існує рівновага між одно- та двоелектронними ГПС. При довжині хвилі 910 нм, яка відповідає ізобестичній точці, градувальний графік є лінійним в широкому інтервалі концентрацій від 10 мкмоль/л до 0,1 ммоль/л і описується наступним рівнянням

$$A = -(0,004 \pm 0,002) + (9700 \pm 30) \cdot C_{\text{АК}} \quad (R^2 = 0,995).$$

Як видно з рис. 4, більш суттєвий вплив оксикислот спостерігається для менших значень концентрації АК. Для з'ясування відмінностей поведінки ГПС зареєстрували спектри поглинання (рис. 5). Встановили, що при співвідношенні 18-МФК : АК = 6 : 1 спектри поглинання ГПС мають чіткий максимум при 820 нм (рис. 5 а), що свідчить про утворення двоелектронної ГПС. Присутність оксикислот суттєво не впливає на вид спектра ГПС. Відхилення оптичної густини складає ~5 %.

При співвідношенні 18-МФК : АК = 50 : 1 (рис. 5 б) утворюється переважно одноелектронна ГПС з максимумом при 1000 нм, для якої присутність у розчині тарtratної та оксалатної кислот сильно зменшує інтенсивність поглинання. За таких умов визначення стає можливим за умови розведення аналізованого розчину.

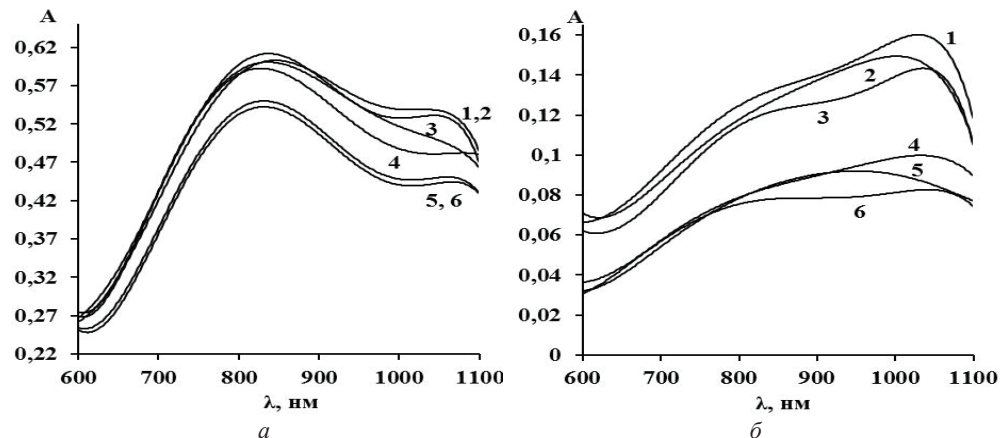


Рис. 5. Спектри поглинання ГПС, отримані при відновленні 18-МФК АК без оксикислот (крива 1) та у їх присутності (криві 2 – 6). $C_{18\text{-МФК}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{АК}} = 32$ (а) та 4 мкмоль/л (б), рН = 4,2, час реакції 30 хв, $l = 1$ см. На рис. цифрами позначено: (2) – 18-МФС і цитратна (4); (3) – 18-МФС і бурштинова (24); (4) – 18-МФС і тарtratна (34); (5) – 18-МФС і оксалатна (16) кислоти; (6) – 18-МФС і суміш цих кислот

На підставі проведеного експериментального дослідження зробили висновок про можливість використання 18-МФК у якості аналітичного реагенту для СФ визначення АК в соках з власним інтенсивним забарвленням. Для підтвердження цього висновку провели апробацію розробленої методики при визначенні АК в свіжовиготовлених соках плодів буряку, ягід калини, кизилу, червоної смородини

та у комерційних соках чорної смородини та гранату, скориставшись методом багаторазових добавок.

СФ визначення АК з 18-МФК у свіжовиготовлених соках плодів червоного буряку і ягід калини, кизилу, червоної смородини та у комерційних соках чорної смородини та гранату

Методика СФ визначення АК з 18-МФК у соках з власним інтенсивним забарвленням полягає у наступному: відбирають 1 мл підготовленого соку, переносять його у колбу на 25 мл і доводять до мітки дистильованою водою. З цього розчину відбирають 1 мл, що містить АК, та вводять добавку стандартного 10^{-3} моль/л розчину АК, 1 мл ацетатного буферного розчину (рН 3,4) та 1 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину 18-МФК, доводять об'єм дистильованою водою до 25 мл. Витримують отримані розчини протягом 15 хв та визначають інтенсивність поглинання утвореної ГПС при довжині хвилі 910 нм.

Для перевірки правильності запропонованої методики, результати, що отримували з 18-МФК порівняли з літературними даними та з результатами вольтамперометричного визначення АК. Слід зазначити, що отримати збіжність в абсолютних значеннях неможливо, оскільки вміст АК у соку залежить від багатьох факторів: сорту, місця вирощування, часу збору врожаю, умов та терміна зберігання, методу за яким проводили визначення АК.

При аналізі соку буряку світлопоглинання ГПС, утвореної у результаті реакції 18-МФК з АК, припиняло збільшуватися вже за 15 хв і залишалося постійним на протязі 60 хв. Тому цей час реакції ми використали і для інших зразків. Результати визначення вмісту АК з 18-МФК у свіжовиготовлених соках буряку, червоної смородини, кизилу і калини, наведені у таблиці 1, добре узгоджуються з літературними даними. Для комерційного соку чорної смородини вміст АК нижче ніж у літературі, проте можливо це пов'язано з технологією виробництва соку. Оскільки виробник не вказав вміст АК, тому отримані дані важко інтерпретувати.

Таблиця 1

Визначення вмісту АК у соках з власним інтенсивним забарвленням (P = 0,95, n = 5)

Об'єкт, який аналізували	Вміст АК	
	літературні посилання мг АК/кг	експериментальні дані (S _r), мг АК/л
Червоний буряк [34]	233–481	475±69 (0,15)
Чорна смородина [13]	1328±233	429±49 (0,11)
Червона смородина [13]	209±4	136±15 (0,11)
Кизил [35]	233±14	228±15 (0,06)
Калина [36]	1951±195	1475±170 (0,12)

Вміст АК у комерційному соку гранату, визначений запропонованою спектрофотометричною методикою з 18-МФК складає $15,2 \pm 2,2$ мг АК/л (S_r = 0,12). Це значення є дуже близьким до результатів, отриманих з використанням вольтамперометричної методики – 11 мг АК/л та літературними даними: $8,71 \pm 0,09$ мг АК/л СФ методикою в УФ області [37], $27,82 \pm 6,33$ мг АК/л титриметричною методикою з 2,6-дихлоріндофенолятом натрію [37].

ВИСНОВКИ

Результати проведеного систематичного дослідження дозволяють рекомендувати 18-МФК у якості аналітичного реагенту для визначення АК у складних багатоконпонентних системах з власним інтенсивним забарвленням, таких як фруктові та овочеві соки і вина. Використання 18-МФК для визначення АК дозволяє набагато простіше позбутися заважаючого впливу інтенсивно забарвлених антоціанів, великих концентрацій сульфідів, відновлюючих сахарів, поліфенолів та оксикислот. Запропонована СФ методика характеризується простотою виконання, високою селективністю та експресністю, результати отримані з 18-МФК є добре відтворювальними. Вміст АК визначений з 18-МФК у свіжовиготовлених соках плодів червоного буряку і ягід калини, кизилу, червоної смородини та у комерційному соку гранату добре узгоджується з літературними даними. Для комерційного соку гранату результати визначення АК, отримані з 18-МФК та вольтамперометричною методикою, є близькими навіть за абсолютним значенням.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Du J.J., Cullen G.R.* Ascorbic acid: chemistry, biology and the treatment of cancer // *Buettner Biochimica et Biophysica Acta.* – 2012. – Vol. 1826. – P. 443-457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbcan.2012.06.003>
2. *Девис М., Остин Дж., Патрудж Д.* Витамин С. Химия и биохимия, – М.: Мир, 1999. – 176 с.
3. *Davey M.W., Montagu M.V., Inze D., Sanmartin M., Kanellis A., Smirnoff N., Benzie I.J., Strain J.J., Favell D., Fletcher J.* Review. Plant L-ascorbic acid: chemistry, function, metabolism, bioavailability and effects of processing // *J. Sci. Food Agric.* – 2000. – Vol. 80. – P. 825-860. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7)
4. *Wu T., Guan Y., Ye J.* Determination of flavonoids and ascorbic acid in grapefruit peel and juice by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *Food Chem.* – 2007. – Vol. 100. – P. 1573-1579. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.042>
5. *Hossu A.-M., Magearu V.* Determination of vitamin C in pharmaceutical products with physico-chemical and bioanalytical technics // *Biotechnol. Lett.* – 2004. – Vol. 9, N 1. – P. 1497-1504.
6. *Arya S.P., Mahajan M., Jain P.* Non-spectrophotometric methods for the determination of vitamin C // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 417. – P. 1-14. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00909-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00909-0)
7. *Skrovankova S., Mlcek J., Sochor J., Baron M., Kynicky J., Jurikova T.* Determination of ascorbic acid by electrochemical techniques and other methods // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – Vol. 10. – P. 2421-2431. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100302421.pdf>
8. *Okie W., Ogunlesi M., Azeez L., Obakachi V., Osunsanmi M., Nkenchor G.* The voltammetric and titrimetric determination of ascorbic acid levels in tropical fruit samples // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2009. – Vol. 4. – P. 276-287. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol4/4020276.pdf>
9. *Pisoschi A.M., Pop A., Serban A.I., Fafaneata C.* Electrochemical methods for ascorbic acid determination // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 121. – P. 443-460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.127>
10. *Pisoschi A.M., Danet A.F., Kalinowski S.* Ascorbic acid determination in commercial fruit juice samples by cyclic voltammetry // *J. of Automated Methods and Management in Chemistry.* – 2008. – Vol. 2008. – P. 1-8. <http://dx.doi.org/10.1155/2008/937651>
11. *Pisoschi A.M., Pop A., Negulescu G. P., Pisoschi A.* Determination of ascorbic acid content of some fruit juices and wine by voltammetry performed at Pt and carbon paste electrodes // *Molecules.* – 2011. – Vol.16. – P. 1349-1365. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules16021349>
12. *Zaporozhets O.A., Krushinskaya E.A.* Determination of ascorbic acid by molecular spectroscopic techniques // *J. Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 57, N 4. – P. 286-297. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014938011955>
13. *Kapur A., Hasković A., Čopra-Janićijević A., Klepo L., Topčagić A., Tahirović I., Sofić E.* Spectrophotometric analysis of total ascorbic acid content in various fruits and vegetables // *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina.* – 2012. – Vol. 38. – P. 39-42.
14. *Левашова О.Л., Коваленко С.Н.* Особенности определения аскорбиновой кислоты в витаминно-минеральном комплексе Gesticare // *Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики.* – 2011. – Т. XXIV, № 2. – С. 26-29.
15. *Husejin M.S., Jasić K.M.* Determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical preparations using direct ultraviolet spectrophotometry // *Agric. Conspec. Sci.* – 2009. – Vol. 74, N 3. – P. 263-268.

16. *Salkić M., Keran H., Jašić M.* Direct spectrophotometric determination of L-ascorbic acid in the presence of potassium cyanide // *Agricul. Conspectus Sci.* – 2007. – Vol. 72, N 4. – P. 371-375.
17. *Jagota S.K., Dani H.M.* A new calorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent // *Anal. Biochemistry.* – 1982. – Vol. 127. – P. 178-182.
18. *Georgeä S., Brat P., Alter P., Amiot M.J.* Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products // *J. Agric. Food Chem.* – 2005. – Vol. 53. – P. 1370-1373. <http://dx.doi.org/10.1021/jf048396b>
19. *Mahdavi R., Nikniaz Z., Rafraf M., Jouyban A.* Determination and comparison of total polyphenol and vitamin C contents of natural fresh and commercial fruit juices // *Pakistan J. Nutrition.* – 2010. – Vol. 9, N 10. – P. 968-972. <http://dx.doi.org/10.3923/pjn.2010.968.972>
20. *Olgun F.A.O., Ozyurt D., Berker K.I., Demirata B., Apak R.* Folin-Ciocalteu spectrophotometric assay of ascorbic acid in pharmaceutical tablets and orange juice with pH adjustment and pre-extraction of lanthanum(III)-flavonoid complexes // *J. Sci. Food Agriculture.* – 2014. – Vol. 94, N 12. – P. 2401-2408. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.6569>
21. *Benzie I.F.F., Strain J.J.* The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of ferric reducing ability FRAP assay // *Anal. Biochem.* – 1996. – Vol. 239, N 1. – P.70-76. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
22. *Arya S.P., Mahajan M.* A rapid and sensitive method for the determination of ascorbic acid using iron(III)-ferronate complex // *Anal. Sci.* – 1995. – Vol. 11, N 5. – P. 853-855. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.11.853>
23. *Apak R., Güçlü K., Demirata B., Özyürek M., Esin Çelik S., Bektaşoğlu B., Berker K.I., Özyurt D.* Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay // *Molecules.* – 2007. – Vol. 12. – P. 1496-1547. <http://dx.doi.org/10.3390/12071496>
24. *Guclu K., Sozgen K., Tutem E., Ozyurek M., Apak R.* Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper(II)-neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals // *Talanta.* – 2005. – Vol. 65, N 5. – P. 1226-1232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.08.048>
25. *Singleton V., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M.* Analysis of total phenols and other oxidations substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent // *Methods Enzymology.* – 1999. – Vol. 299. – P. 152-178. [http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
26. *Petrushina G.A., Tsiganok L.P., Vishnikin A.B.* Spectrophotometric determination of ascorbic acid by using $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ // *Ukr. Chem. J.* – 2010. – Vol. 76, N 4. – P. 116-122.
27. *Денисенко Т.А., Цыганок Л.П., Вишникін А.Б.* Спектрофотометричне визначення рутину і аскорбінової кислоти при спільному присутстві з використанням 18-молибдодифосфорного гетерополикомплекса // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2015. – Т. 20, № 1 (53). – С. 49-68.
28. *Денисенко Т.О.* Спектрофотометричне визначення поліфенолів з використанням гетерополикомплексів структури Доусона // *Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук.* – Одеса. – 2016. – 162 с.
29. *Al-Shwaiyat M.K.E.A., Miekh Yu.V., Denisenko T.A., Vishnikin A.B., Andruch V., Bazel Y.R.* Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system // *J. Pharm. Biomed. Analysis.* – 2018. – Vol. 149. – P. 179-184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.006>
30. *Miekh Yu.V., Denisenko T.A., Vishnikin A.B.* Simultaneous kinetic determination of ascorbic acid and analgine in pharmaceutical preparations by H-point standard addition method // *Bulletin of Dnipro University. Series Chemistry.* – 2017. – Vol. 25, N 2. – P. 93-102. <http://dx.doi.org/10.15421/081713>
31. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1979. – 278 с.
32. *Горюшкіна Т.Б., Дзядевич С.В.* Виноградні вина. Хімічний склад та методи визначення // *Біотехнологія.* – 2008. – Т. 1, № 2. – С. 24-38.
33. *Iosub I., Kajzar F., Meghea A., Mircea M.-L., Geana I., Rau I.* Spectro-electrochemical properties of pelargonidin-3-o-glucoside // *Mol. Cryst. Liq.* – 2014. – Vol. 603. – P. 136-145. <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2014.968077>
34. *Straus S., Bavec F., Turinek M., Slatnar A., Rozman C., Bavec M.* Nutritional value and economic feasibility of red beetroot from different production systems // *African J. of Agricultural Research.* – 2012. – Vol. 7, N 42. – P. 5653-5660. <http://dx.doi.org/10.5897/ajar12.1519>
35. *Cetkovská J., Diviša P., Vespalcová M., Pořízka J., Řezníček V.* Basic nutritional properties of cornelian cherry cultivars grown in the Czech republic // *Acta Alimentaria.* – 2015. – Vol. 44, N 3. – P.357-364. <http://dx.doi.org/10.1556/aalim.2014.0013>
36. *Шелемтьева О.В., Сизова Н.В., Слепченко Г.Б.* Определение содержания витаминов и биологически активных веществ в растительных экстрактах различными методами // *Химия растительного сырья.* – 2009. – Т. 1. – С. 113-116.
37. *Majidi M.I.H.A., Y-Alqubury H.* Determination of vitamin C (ascorbic acid) contents in various fruit and vegetable by UV-spectrophotometry and titration methods // *J. Chem. Pharm. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 2972-2974.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2018

Т. А. Денисенко, Ю. В. Мех, А. Б. Вишнікін

Дніпровський національний університет імені Олесь Гончара,
пр. Гагарина 72; г. Дніпро, 49010 Україна, denisenko_tatyana@i.ua

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 18-МОЛИБДОДИФОСФАТА В ИНТЕНСИВНО ОКРАШЕННЫХ СОКАХ

Предложена простая, селективная, высокочувствительная методика с 18-молибдодифосфатом, для спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты в соках с собственной интенсивной окраской. Использование 18-молибдодифосфата, в отличие от реактива Фолина-Чокальтеу и CUPRAC метода, позволяет гораздо проще избавиться от мешающего влияния интенсивно окрашенных антоцианов, больших концентраций сульфитов, полифенолов, восстанавливающих сахаров, белков и аминокислот. Показано, что присутствие оксикислот приводит к частичному разложению гетерополикомплекса и увеличивает время реакции восстановления 18-молибдодифосфата, однако не влияет на устойчивость гетерополисиней. Для уменьшения негативного влияния оксикислот рекомендуется проводить разведение анализируемых растворов и увеличивать концентрацию реагента. Градуировочный график, построенный при длине волны 910 нм и времени реакции 30 мин, линеен в интервале концентраций от 10 мкмоль/л до 0,1 ммоль/л. Методика была апробирована для свежесжатых соков кизила, калины, красной смородины, свеклы и коммерческих соков черной смородины и граната. Содержание аскорбиновой кислоты в этих объектах анализа, найденное с 18-молибдодифосфатом, хорошо согласуется с литературными данными, а для коммерческого сока граната также с результатами вольтамперометрической методики.

Ключевые слова: анализ соков, аскорбиновая кислота, 18-молибдодифосфат, спектрофотометрия.

T. A. Denisenko, Yu. V. Mikh, A. B. Vishnikin

Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ASCORBIC ACID USING 18-MOLYBDODIPHOSPHATE IN INTENSELY COLORED JUICES

A simple, selective and highly sensitive method is proposed for spectrophotometric determination of ascorbic acid in juices, which have their own intense coloration with the use of a 18-molybdodiphosphate heteropoly complex (18-MPC). If the reaction is carried out at pH <5, unlike the methods with the Folin-Chiocalteu and CUPRAC reagents, there is no interfering effect of intensely colored anthocyanins, large concentrations of sulfites, polyphenols, reducing sugars, proteins and amino acids. The absorbance is measured at a wavelength of 910 nm, which corresponds to isobestic point in the spectra of one- and two-electron heteropoly blues that co-exist in solutions by reduction of 18-MPC. At this analytical wavelength, overlapping with anthocyanine spectra ($\lambda_{\max} \sim 520$ nm), unlike the Folin-Chiocalteu ($\lambda_{\text{anal}} = 760$ nm) and CUPRAC ($\lambda_{\text{anal}} = 460$ nm) methods, is absent. It is shown that in the presence of oxyacids a partial destruction of the heteropoly complex occurs and the reaction time of the 18-MPC reduction increases but the stability of the formed heteropoly blue does not affected. To reduce the negative effects of oxyacids, it is recommended to dilute the analyzed solutions and increase the concentration of the reagent. The calibration graph for the determination of ascorbic acid in the presence of oxyacids, constructed at a wavelength of 910 nm and a reaction time of 30 minutes, is linear in the range of concentrations from

10 $\mu\text{mol} / \text{l}$ to 0.1 mmol / l . The method was applied for the analysis of freshly prepared dogwood, grass, red currant, beet and commercially available juices of black currant and pomegranate juices. The content of ascorbic acid in these assay objects determined by means of 18-molybdodiphosphate is in good agreement with the contents found in the literature, as well as with the results obtained by the voltammetric method in the case of pomegranate juice.

Key words: analysis of juice, ascorbic acid, 18-molybdodiphosphate, spectrophotometry.

REFERENCES

1. Du J.J., Cullen G.R. *Ascorbic acid: chemistry, biology and the treatment of cancer*. Buettner Biochimica et Biophysica Acta, 2012, vol. 1826, pp. 443-457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbcan.2012.06.003>
2. Devis M., Ostin Dzh., Patridzh D. *Vitamin C. Himiya i biohimiya*. M.: Mir, 1999, 176 p. (in Russian).
3. Davey M.W., Montagu M.V., Inze D., Sanmartin M., Kanellis A., Smirnoff N., Benzie I.J., Strain J.J., Favell D., Fletcher J. Review. *Plant L-ascorbic acid: chemistry, function, metabolism, bioavailability and effects of processing*. J. Sci. Food Agric, 2000, vol. 80, pp. 825-860. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7)
4. Wu T., Guan Y., Ye J. *Determination of flavonoids and ascorbic acid in grapefruit peel and juice by capillary electrophoresis with electrochemical detection*. Food Chem., 2007, vol. 100, pp. 1573-1579. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.042>
5. Hossu A.-M., Magearu V. *Determination of vitamin C in pharmaceutical products with physico-chemical and bioanalytical technics*. Biotechnol. Lett., 2004, vol. 9, no 1, pp. 1497-1504.
6. Arya S.P., Mahajan M., Jain P. *Non-spectrophotometric methods for the determination of vitamin C*. Anal. Chim Acta, 2000, vol. 417, pp. 1-14. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00909-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00909-0)
7. Skrovankova S., Mlcek J., Sochor J., Baron M., Kynicky J., Jurikova T. *Determination of ascorbic acid by electrochemical techniques and other methods*. Int. J. Electrochem. Sci, 2015, vol. 10, pp. 2421-2431.
8. Okiei W., Ogunlesi M., Azeez L., Obakachi V., Osunsanmi M., Nkenchor G. *The voltammetric and titrimetric determination of ascorbic acid levels in tropical fruit samples*. Int. J. Electrochem. Sci, 2009, vol. 4, pp. 276-287.
9. Pisoschi A.M., Pop A., Serban A.I., Fafaneata C. *Electrochemical methods for ascorbic acid determination*. Electrochim. Acta, 2014, vol. 121, pp. 443-460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.127>
10. Pisoschi A.M., Danet A.F., Kalinowski S. *Ascorbic acid determination in commercial fruit juice samples by cyclic voltammetry*. J. of Automated Methods and Management in Chemistry, 2008, vol. 2008, pp. 1-8. <http://dx.doi.org/10.1155/2008/937651>
11. Pisoschi A.M., Pop A., Negulescu G. P., Pisoschi A. *Determination of ascorbic acid content of some fruit juices and wine by voltammetry performed at Pt and carbon paste electrodes*. Molecules, 2011, vol. 16, pp. 1349-1365. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules16021349>
12. Zaporozhets O.A., Krushinskaya E.A. *Determination of ascorbic acid by molecular spectroscopic techniques*. J. of Anal. Chem., 2002, vol. 57, no 4, pp. 286-297. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014938011955>
13. Kapur A., Hasković A., Čopra-Janičićjević A., Klepo L., Topčagić A., Tahirović I., Sofić E. *Spectrophotometric analysis of total ascorbic acid content in various fruits and vegetables*. Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina, 2012, vol. 38, pp. 39-42.
14. Levashova O.L., Kovalenko S.N. *Osobennosti opredeleniya askorbinovoy kisloty v vitaminno-mineralnom komplekse Gesticare*. Aktualni pitanja farmatsevtichnoyi i medicchnoy nauki ta praktiki, 2011, vol. XXIV, no 2, pp. 26-29 (in Russian).
15. Husejin M.S., Jašić K.M. *Determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical preparations using direct ultraviolet spectrophotometry*. Agric. Conspec. Sci., 2009, vol. 74, no 3, pp. 263-268.
16. Salkić, M., Keran H., Jašić M. *Direct spectrophotometric determination of L-ascorbic acid in the presence of potassium cyanide*. Agricul. Conspetus Sci., 2007, vol. 72, no 4, pp. 371-375.
17. Jagota S.K., Dani H.M. *A new calorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent*. Anal. Biochemistry, 1982, vol. 127, pp. 178-182.
18. Georgeä S., Brat P., Alter P., Amiot M.J. *Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products*. J. Agric. Food Chem, 2005, vol. 53, pp. 1370-1373. <http://dx.doi.org/10.1021/jf048396b>
19. Mahdavi R., Nikniaz Z., Rafrat M., Jouyban A. *Determination and comparison of total polyphenol and vitamin c contents of natural fresh and commercial fruit juices*. Pakistan J. of Nutrition, 2010, vol. 9, no 10, pp. 968-972. <http://dx.doi.org/10.3923/pjn.2010.968.972>

20. Olgun F.A.O., Ozyurt D., Berker K.I., Demirata B., Apak R. *Folin-Ciocalteu spectrophotometric assay of ascorbic acid in pharmaceutical tablets and orange juice with pH adjustment and pre-extraction of lanthanum(III)-flavonoid complexes*. J. of the Sci. of Food and Agriculture, 2014, vol. 94, no 12, pp. 2401-2408. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.6569>
21. Benzie I.F.F., Strain J.J. *The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of ferric reducing ability FRAP assay*. Anal. Biochem, 1996, vol. 239, no 1, pp. 70-76. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
22. Arya S.P., Mahajan M. *A rapid and sensitive method for the determination of ascorbic acid using iron(III)-ferronate complex*. Anal. Sci., 1995, vol. 11, no 5, pp. 853-855. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.11.853>
23. Apak R., Güçlü K., Demirata B., Özyürek M., Esin Çelik S., Bektaşoğlu B., Berker K.I., Özyurt D. *Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay*. Molecules, 2007, vol. 12, pp. 1496-1547. <http://dx.doi.org/10.3390/12071496>
24. Guclu K., Sozgen K., Tutem E., Ozyurek M., Apak R. *Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper(II)-neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals*. Talanta, 2005, vol. 65, no 5, pp. 1226-1232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.08.048>
25. Singleton V., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M. *Analysis of total phenols and other oxidations substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent*. Methods Enzymology, 1999, vol. 299, pp. 152-178. [http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
26. Petrushina G.A., Tsiganok L.P., Vishnikin A.B. *Spectrophotometric determination of ascorbic acid by using $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$* . Ukr. Chem. J., 2010, vol. 76, no 4, pp. 116-122.
27. Denisenko T.A., Tsyiganok L.P., Vishnikin A.B. *Spektrofotometričeskoe opredelenie rutina i askorbinovoy kisloty pri sovmestnom prisutstvii s ispolzovaniem 18-molibdodifosfornogo geteropolikompleksa*. Visnik ONU. Himiya, 2015, vol. 20, no 1 (53), pp. 49-68 (in Russian).
28. Denisenko T.O. *Spektrofotometrične viznachennya polifenollv z vikoristannyam geteropolikompleksiv strukturi Dousona*. Disertatsiyi na zdobuttya naukovogo stupenya kandidata himichnih nauk, Odessa, 2016, 162 p. (in Ukrainian).
29. Al-Shwaiyat M.K.E.A., Miekh Yu.V., Denisenko T.A., Vishnikin A.B., Andruch V., Bazel Y.R. *Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system*. J. of Pharm. and Biomed. Analysis, 2018, vol. 149, pp. 179-184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.006>
30. Miekh Yu.V., Denisenko T.A., Vishnikin A.B. *Simultaneous kinetic determination of ascorbic acid and analgine in pharmaceutical preparations by H-point standard addition method*. Bulletin of Dnipro University. Series Chemistry, 2017, vol. 25, no 2, pp. 93-102. <http://dx.doi.org/10.15421/081713>
31. Lure Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy himii*. Moskva: Himiya, 1979, 278 p. (in Russian).
32. Goryushkina T.B., Dzyadevich S.V. *Vinogradni vina. Himichniy sklad ta metodi viznachennya*. Biotehnologiya, 2008, vol. 1, no 2, pp. 24-38 (in Russian).
33. Iosub I., Kajzar F., Meghea A., Mircea M.-L., Geana I., Rau I. *Spectro-electrochemical properties of pelargonidin-3-o-glucoside*. Mol. Cryst. Liq., 2014, vol. 603, pp. 136-145. <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2014.968077>
34. Straus S., Bavec F., Turinek M., Slatnar A., Rozman C., Bavec M. *Nutritional value and economic feasibility of red beetroot from different production systems*. African J. of Agricultural Research, 2012, vol. 7, no 42, pp. 5653-5660. <http://dx.doi.org/10.5897/ajar12.1519>
35. Cetkovská J., Diviša P., Vespalcová M., Pořízka J., Řezníček V. *Basic nutritional properties of cornelian cherry cultivars grown in the Czech republic*. Acta Alimentaria, 2015, vol. 44, no 3, pp. 357-364. <http://dx.doi.org/10.1556/aalim.2014.0013>
36. Shelemeteva O.V., Sizova N.V., Slepchenko G.B. *Opredelenie sodержaniya vitaminov i biologicheski aktivnykh veschestv v rastitelnykh ekstr aktah razlichnyimi metodami*. Himiya rastitelno go syrya, 2009, vol. 1, pp. 113-116. (in Russian)
37. Majidi M.I.H.A., Y-Alqubury H. *Determination of vitamin C (ascorbic acid) contents in various fruit and vegetable by UV-spectrophotometry and titration methods*. J. of Chem. and Pharm. Sci., 2016, vol. 9, pp. 2972-2974.

УДК 541.123.3

О. А. Корниенко¹, Е. Р. Андриевская^{1,2}, А. И. Быков¹, Ж. Д. Богатырева²

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел функциональной керамики на основе редких земель, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» им. Игоря Сикорського, кафедра химической технологии керамики и стекла, пр-т Победы, 37, корпус 21, Киев, 03056, Украина

³Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, отдел композиционных материалов, бульв. Академика Вернадского, 34/1, Киев, 03680, Украина
e-mail: kornienkooksana@ukr.net

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2 - Yb_2O_3 ПРИ 1100 °С

Исследованы фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температуре 1100 °С. С помощью рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов, а также упорядоченной фазы $Yb_4Zr_3O_{12}$ (δ), кристаллизующейся в ромбоэдрической структуре.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграммы состояния, твердые растворы, параметры элементарной ячейки, функциональная керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Системы на основе оксидов циркония и редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в качестве огнеупорных материалов вследствие высоких температур плавления, высокой износостойкости, коррозионной стойкости в различных агрессивных средах, а также высоких механических характеристик при повышенных температурах. Частично или полностью стабилизированный диоксид циркония благодаря уникальному сочетанию физических и механических свойств находит применение в качестве конструкционной и функциональной керамики [1].

Фазовые равновесия в двойной системе ZrO_2 - Yb_2O_3 исследованы в [2-13]. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Yb_2O_3 представлена на рис. 1. Система характеризуется максимумом при 2820 °С и 25 мол. % Yb_2O_3 , минимумом при 2400 °С и 85 мол. % Yb_2O_3 , перитектическим превращением $L + F \rightleftharpoons C$ при 2460 °С и 79 мол. % Yb_2O_3 . В системе образуются области твердых растворов на основе моноклинной (М) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , а также кубической (С) модификации Yb_2O_3 . Согласно данным [3] в исследуемой системе новые фазы не обнаружены. Установлено, что твердый раствор типа флюорита (F) непрерывно переходит в твердый раствор С- типа со структурой Tl_2O_3 [3]. Более поздние исследования [4-13] показали, что в системе образуется упорядоченная фаза $Yb_4Zr_3O_{12}$ (δ), с ромбоэдричной структурой (рис. 1. б, з). При температуре выше 1630 °С соединение $Yb_4Zr_3O_{12}$ переходит в дефектную структуру типа флюорита (F- ZrO_2). Следует отметить, что данные работ [4] и [12] не согласуются между собой в области образования упорядоченной δ -фазы $Yb_4Zr_3O_{12}$.

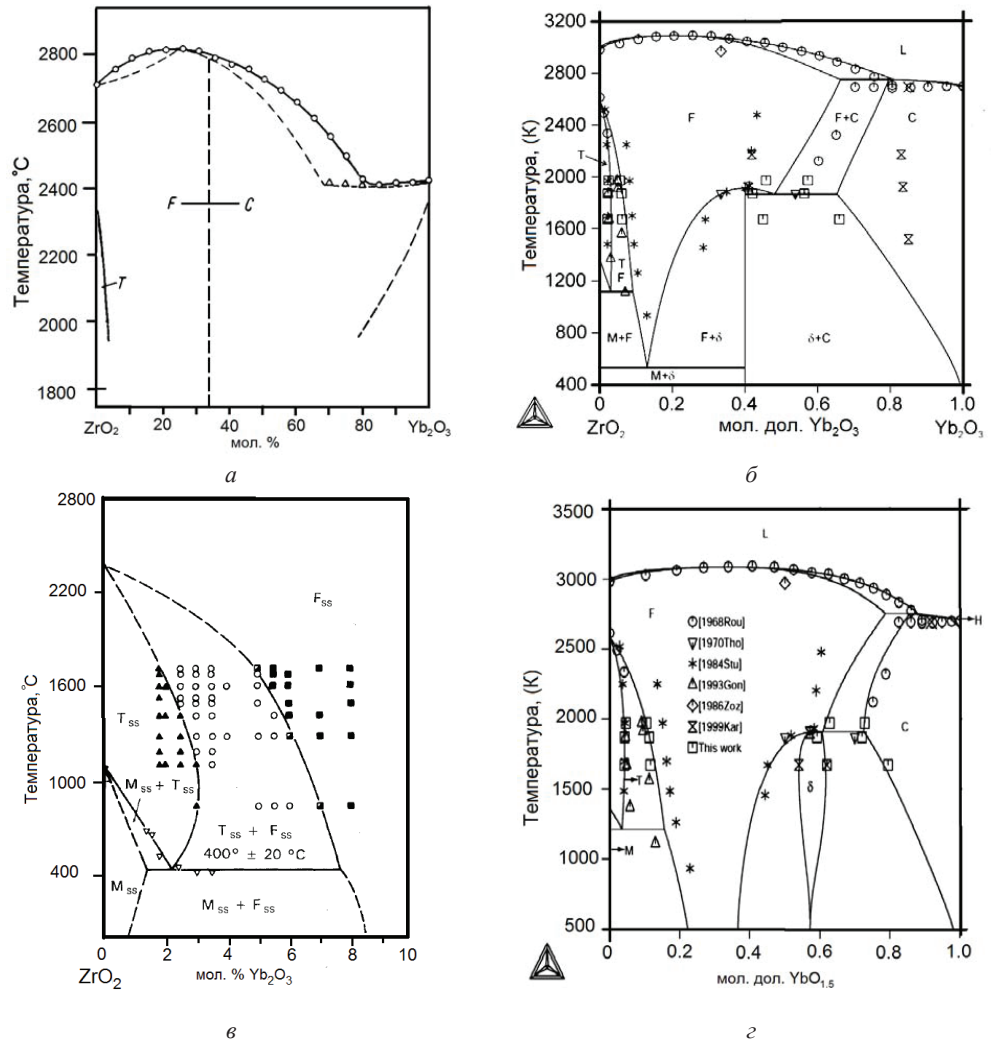


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Yb_2O_3 (а - [3], б - [4], в - [13], г - [12])

Взаимодействие фаз в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 изучено в [13]. Подобно системе ZrO_2 - Y_2O_3 в составе, содержащем 40 мол. % Yb_2O_3 наблюдали эффект упорядочения. Твердый раствор на основе кубической модификации ZrO_2 со структурой типа флюорита и параметром элементарной ячейки $a = 0.5165 \pm 0.0005$ нм образуется при температуре ~ 1650 °С в течение 2 часов. Упорядоченная фаза $Yb_4Zr_3O_{12}$ (δ) образуется по эвтектидной реакции после обжига в течение 1000 часов, имеет ромбоэдрическую структуру (изоструктурно UY_6O_{12}) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.9641 \pm 0.0005$ нм и $c = 0.8978 \pm 0.0005$ нм. Термическая стабильность упорядоченной δ -фазы изучена при нагревании до определенной температуры. Установлено, что δ -фаза переходит в неупорядоченный твердый

раствор типа флюорита при температуре 1630 ± 10 °С в течение нескольких часов.

Из анализа литературных данных следует, что фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 требуют дополнительных исследований.

В настоящей работе изучено взаимодействие фаз в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Yb_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99.99%. Образцы готовили с концентрационным шагом 1–5 мол. % из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. В области низких температур (≤ 1100 °С) фазовые равновесия, включающие процессы распада и упорядочения, устанавливаются крайне медленно из-за малой скорости диффузионных процессов в катионной подрешетке, что обуславливает необходимость продолжительного обжига [14]. Термообработку образцов проводили в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) на протяжении 12415 часов, на воздухе. Скорость подъема и снижения температуры составляла $3,5$ град·мин⁻¹. Обжиг был непрерывным. Через определенные промежутки времени проверяли полноту синтеза. Затем образцы перетирали, прессовали и подвергали последующей термообработке. После обжига в течение 12415 часов изменения фазового состава в системе не наблюдали. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-3 при комнатной температуре (CuK_{α} -излучение). Шаг сканирования составлял 0.05-0.1 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 10-100^\circ$. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999). Параметры элементарных ячеек твердых растворов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы LATTEC. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

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

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

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

Определение процентного содержания кубической фазы ZrO_2 в гетерогенной области проводили с помощью формулы [13]:

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

где $I^{111}_{\text{к}}$ – интегральная интенсивность пика (111) кубической фазы;

$I^{11-1}_{\text{м}}$ – интегральная интенсивность пика (11-1) моноклинной фазы.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате проведенных исследований изучены фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ во всем интервале концентраций (рис. 2). Исходный химический и фазовый состав обожженных образцов при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в табл. 1.

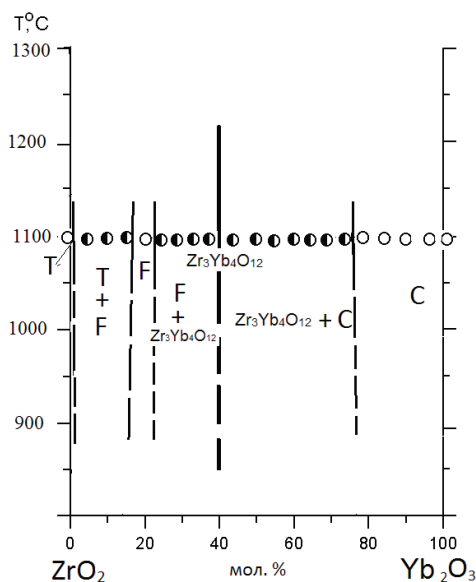


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (o – однофазные, ● – двухфазные образцы).

В системе ZrO_2 - Yb_2O_3 обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , кубической (С) модификации Yb_2O_3 , а также упорядоченной δ -фазы ($Yb_4Zr_3O_{12}$), кристаллизующейся в ромбоэдрической структуре, которые разделены двухфазными полями (Т + F), (F + δ) и (δ + С), соответственно.

В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , однако при заданных условиях Т- ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации М- ZrO_2 .

Таблица 1

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы ZrO_2 - Yb_2O_3 при 1100 °С, 12415 ч (по данным РФА и петрографии)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз, нм	Параметры элементарных ячеек фаз, (нм)				
ZrO_2	Yb_2O_3		$\langle C \rangle$	$\langle F \rangle$	δ		
					a	c	c/a
1	2	3	4	5	6	7	8
0	100	$\langle C \rangle$	1.041	-	-	-	-
10	90	$\langle C \rangle$	1.0418	-	-	-	-
15	85	$\langle C \rangle$	1.0416	-	-	-	-
20	80	$\langle C \rangle$	1.0403	-	-	-	-
25	75	$\delta_{\text{незн.сл}} + \langle C \rangle$	1.0402	-	-	-	-
30	70	$\delta_{\text{незн.сл}} + \langle C \rangle$	1.0396	-	-	-	-
35	65	$\delta + \langle C \rangle$	1.0404	-	0.9718	0.9049	0.931
40	60	$\delta + \langle C \rangle$	1.0388	-	0.9716	0.8943	0.920
45	55	$\delta + \langle C \rangle$	1.0394	-	0.9662	0.8972	0.929
50	50	$\delta + \langle C \rangle$	1,0385	-	0.9668	0.8965	0.927
55	45	$\delta + \langle C \rangle$	1,0387	-	0.9662	0.8967	0.928
57	43	$\delta + \langle C \rangle$	1.0341	-	0.9654	0.8964	0.929
58	42	$\delta + \langle C \rangle_{\text{сл}}$	-	-	0.9654	0.8973	0.930
59	41	$\delta + \langle C \rangle_{\text{сл}}$	-	-	0.9650	0.8935	0.926
60	40	δ	-	-	0.9644	0.8973	0.930
61	39	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5161	0.9645	0.8977	0.931
62	38	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5158	0.9643	0.8958	0.929
63	37	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5158	0.9642	0.8951	0.928
64	36	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5155	0.9639	0.8957	0.930
65	35	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5157	0.9624	0.8967	0.932
70	30	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5145	-	-	-
75	25	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5152	0.9648	0.8917	0.924
80	20	$\langle F \rangle$	-	0.5132			
85	15	$\langle F \rangle + \langle T \rangle_{\text{сл}}^*$	-	0.5124			
90	10	$\langle F \rangle + \langle T \rangle_{\text{сл}}^*$	-	0.5126			
91	9	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^*$	-	0.5128			
92	8	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5137, b = 0.5258, c = 0.5216, \beta = 98.8314)$	-	0.5127			

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
93	7	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5260, b = 0.5206, c = 0.5211, \beta = 95.6292$)	-	0.5123	-	-	-
94	6	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5153, b = 0.5269, c = 0.5218, \beta = 99.3813$)	-	0.5124	-	-	-
95	5	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5632, b = 0.5339, c = 0.5210, \beta = 103.8001$)	-	0.5123	-	-	-
96	4	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5215, b = 0.5054, c = 0.5449, \beta = 94.1303$)	-	0.5105	-	-	-
97	3	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5252, b = 0.5148, c = 0.5468$)	-	0.5121	-	-	-
98	2	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5121, b = 0.5246, c = 0.5408, \beta = 98.0915$)	-	0.5117	-	-	-
99	1	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5026, b = 0.5237, c = 0.5222, \beta = 95.7721$)	-	-	-	-	-
99.5	0.5	$\langle F \rangle_{\text{об}} + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a = 0.5218, b = 0.5200, c = 0., \beta = 92.3343$)	-	-	-	-	-
100	0	$\langle M \rangle$ ($a = 0.5172, b = 0.5180, c = 0.5291, \beta = 95.5728$)	-	-	-	-	-

*) При заданных условиях ($T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 12415 ч, на воздухе) тетрагональная модификация $T\text{-ZrO}_2$ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации $M\text{-ZrO}_2$.

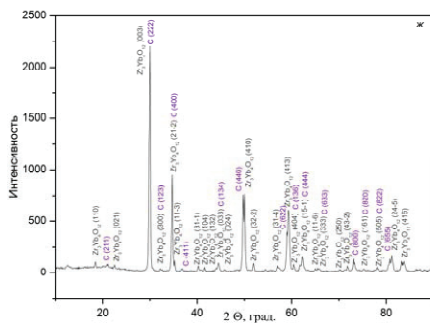
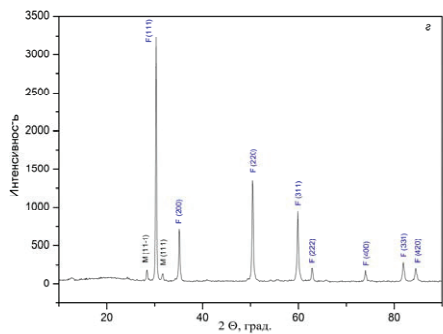
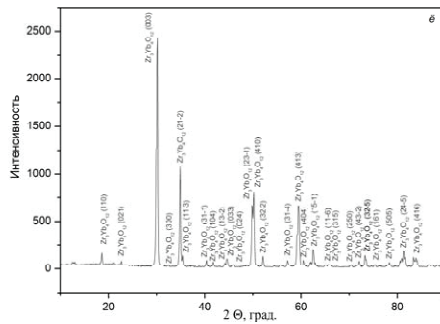
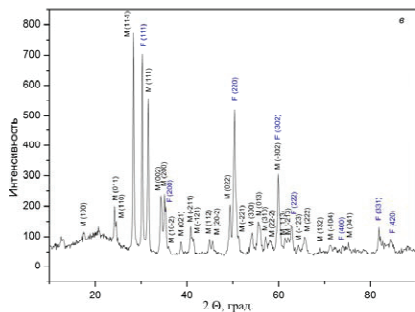
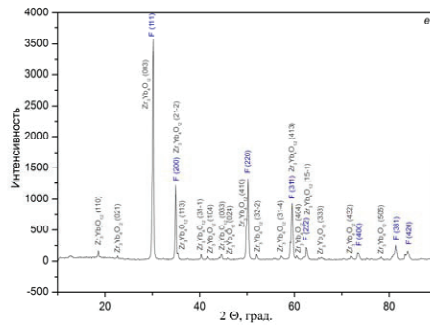
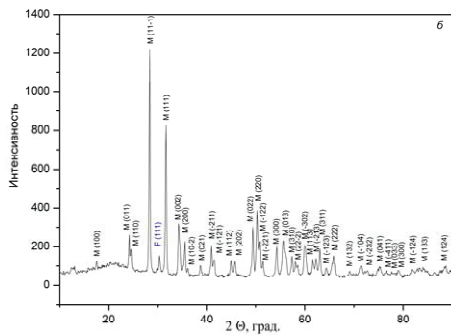
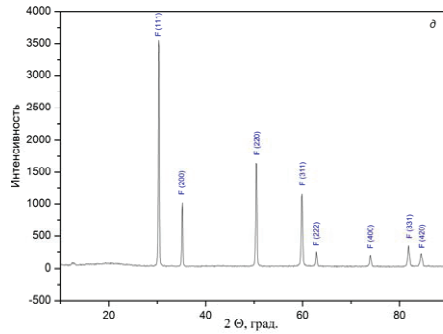
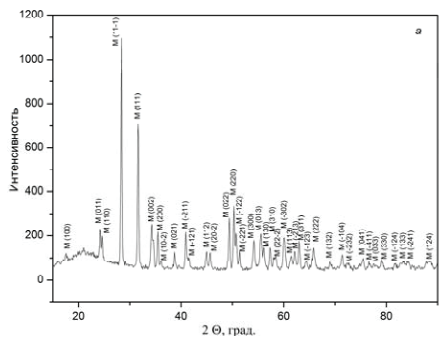
Обозначения фаз: $\langle T \rangle$ – твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 ; $\langle F \rangle$ – твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 ; $\langle C \rangle$ – твердые растворы на основе кубической модификации Yb_2O_3 ; δ – упорядоченная фаза $Zr_3Yb_4O_{12}$ ромбоэдрической структуры.

Другие обозначения: осн. – фаза, составляющая основу сл. – следы фазы; \uparrow – содержание фазы увеличивается, \downarrow – уменьшается.

Растворимость Yb_2O_3 в $T\text{-ZrO}_2$ невелика и составляет ~ 0.5 мол. %. Дифрактограммы образцов, характеризующие области твердых растворов в системе $ZrO_2\text{-Yb}_2O_3$ при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 3.

В соответствии с данными РФА (табл. 1) установлены границы двухфазной области ($T + F$), которая простирается от 0.5 до 15 мол. % Yb_2O_3 . Образцы, содержащие 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Yb_2O_3 , 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Yb_2O_3 определяют границы двухфазной области ($F + T$). На дифрактограмме двухфазного образца ($F + T$), содержащего 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Yb_2O_3 , четко видны линии, характерные для F-фазы ZrO_2 . Интенсивность пиков фазы типа флюорита $F\text{-ZrO}_2$ постепенно возрастает с уменьшением содержания оксида циркония. Для образца, содержащего 97 мол. % ZrO_2 -3 мол. % Yb_2O_3 интенсивности пиков двух фаз отличаются незначительно, что свидетельствует о практически одинаковом соотношении фаз со структурой типа флюорита и тетрагональной модификации ZrO_2 (рис. 3 в). С помощью формулы (3), установлено, что количество кубической фазы в указанном составе составляет 48 %. Зависимость количества F-фазы от концентрации оксида иттербия в гетерогенной области ($F + T$), приведена в табл. 2.

Фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при 1100 °С



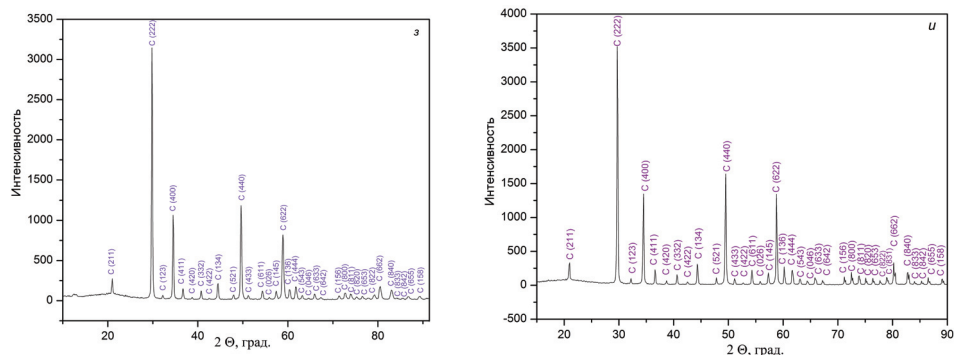


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы $ZrO_2 - Yb_2O_3$ после обжига образцов при 1100 °С:
 а) 100 мол. % ZrO_2 , (Т*);
 б) 99 мол. % ZrO_2 – 1 мол. % Yb_2O_3 , (Т*+F);
 в) 97 мол. % ZrO_2 – 3 мол. % Yb_2O_3 , (Т*+F);
 г) 90 мол. % ZrO_2 – 10 мол. % Yb_2O_3 , (Т*+F);
 д) 80 мол. % ZrO_2 – 20 мол. % Yb_2O_3 , (F);
 е) 60 мол. % ZrO_2 – 40 мол. % Yb_2O_3 (δ);
 ж) 58 мол. % ZrO_2 – 42 мол. % Yb_2O_3 (δ +C);
 з) 20 мол. % ZrO_2 – 80 мол. % Yb_2O_3 (C);
 и) 100 мол. % Yb_2O_3 (C);

Область гомогенности твердых растворов на основе F- ZrO_2 простирается от 75 до 85 мол. % ZrO_2 при 1100 °С.

Таблица 2
 Изменение объема элементарных ячеек фаз и содержания F- ZrO_2 в гетерогенной области (Т + F) системы $ZrO_2 - Yb_2O_3$ при температуре 1100 °С

Химический состав, мол. %		Объем элементарных ячеек фаз, нм ³		Количество F- ZrO_2 в составе, %
ZrO_2	Yb_2O_3	<F>	<Т>*	
99.5	0.5	-	0.1481	4
99	1	-	0.1376	11
98	2	0.1340	0.1438	25
97	3	0.1343	0.1473	48
96	4	0.1330	0.1427	61
95	5	0.1346	0.1521	74
94	6	0.1345	0.1398	83
93	7	0.1346	0.1420	85
92	8	0.1348	0.1392	92
91	9	0.1348	-	93
90	10	0.1347	-	96

*) При данных условиях (Т = 1100 °С, 12415 ч, на воздухе) модификация Т- ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO_2 .

Параметры элементарных ячеек твердых растворов возрастают от $a = 0.5124$ нм для двухфазного образца (F + T), содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Yb_2O_3 до $a = 0.5152$ нм для гетерогенного состава (F + δ), содержащего 75 мол. % ZrO_2 -25 мол. % Yb_2O_3 (рис. 2, табл. 1). Согласно данным, РФА в образцах, содержащих 10 и 15 мол. % Yb_2O_3 при температуре 1100 °С обнаружена одна фаза F- ZrO_2 , тогда как поляризационная микроскопия указывает на присутствие в малом количестве (ниже порога чувствительности РФА) второй анизотропной фазы M- ZrO_2 , которая проявляется в виде коричневых кристаллов. В то же время, образец, содержащий 20 мол. % Yb_2O_3 , по данным РФА и петрографии характеризуется наличием только одной изотропной фазы – F- ZrO_2 .

Упорядоченная δ -фаза ($Yb_4Zr_3O_{12}$) находится в равновесии с фазами кубической симметрии и присутствует в гетерогенных областях (F + δ , C + δ), отвечает стехиометрическому составу 40 мол. % Yb_2O_3 с отношением $a/c = 1.0748$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 0.9644$ нм, $c = 0.8973$ нм при 1100 °С. Полученные результаты согласуются с данными [4].

В области с высоким содержанием Yb_2O_3 образуются твердые растворы на основе кубической модификации C-типа оксидов РЗЭ. Границы области гомогенности C- Yb_2O_3 составляют 80-100 мол. % Yb_2O_3 . Параметры элементарных ячеек твердых растворов уменьшаются от $a = 1.043$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1.0402$ нм для гетерогенного состава (δ + C), содержащего 25 мол. % ZrO_2 -75 мол. % Yb_2O_3 , (рис. 2, табл. 1).

ВЫВОДЫ

Изучены фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. В системе обнаружены твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов, а также упорядоченная δ -фаза ($Yb_4Zr_3O_{12}$) с ромбоэдрической структурой. Определены границы областей твердых растворов на основе тетрагональной (T) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , а также кубической (C) модификации Yb_2O_3 и δ -фазы ($Yb_4Zr_3O_{12}$). Показано, что упорядоченная δ -фаза отвечает стехиометрическому составу 40 мол. % Yb_2O_3 . Используя результаты наших предыдущих исследований [15] установлено, что растворимость Yb_2O_3 (Dy_2O_3) в решетке ZrO_2 не изменяется с изменением ионного радиуса Ln^{3+} и составляет 0.5 мол. %. В то время, как область гомогенности кубических твердых растворов C-типа увеличивается от 75 до 80 мол. % для Yb_2O_3 и Dy_2O_3 , соответственно. Количество фазовых полей в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 по сравнению с системой ZrO_2 - Dy_2O_3 [15] увеличивается за счет образования δ -фазы ($Yb_4Zr_3O_{12}$). Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных составов и разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами.

Работа выполнена при поддержке МОН Украины (грант № М 206-2017, совместный проект Украина – Индия).

Стаття надійшла до редакції 02.11.2017

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю. Особенности методики исследования кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония // Заводская лаборатория. «Диагностика материалов». – 2012. – Т. 78. – С. 26-30.
2. Thormber M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. Mixed oxides of hte типу MO_2 (fluorite) – M_2O_3 very phase studies in the system $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ (M=Sc, Yb, Er, Dy) // J. Solid State Chem. – 1970. – Vol. 1. – P. 545-553. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
3. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract. – 1971. – Vol. 8, N 2. – P. 161-180.
4. Fabrichnaya O., Seifert H.J. Thermodynamic assessment of the $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // Calphad. – 2010. – Vol. 34 – P. 206–214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.03.001>
5. Angeles-Chavez C., Salas P., Diaz-Torres L.A., E. de la Rosa, Esparza R., Perez R. Structural and Chemical Characterization of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ System by HAADF-STEM and HRTEMС // Microsc. Microanal. – 2009 – Vol. 15. – P. 46–53. <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927609090047>
6. Corman G. S. and Stubican V. S. Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ // J. Am. Ceramic Soc. – 1985. – Vol. 68, N 4 – P. 174–181. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15293.x>
7. Лопато Л.М., Редько В.П., Герасимюк Г.И. Синтез некоторых цирканатов (гафнатов) РЗЭ // Порошковая металлургия. – 1990. – № 4. – С. 73-75.
8. Lakiza S.M., Red'ko V.P., Lopato L.M. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N 3-4. – P. 60–69. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9006-6>
9. Lakiza S.M., Zaitseva Z.O., Lopato L.M. Physicochemical materials research $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ Phase diagram. II. Liquidus surface // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N 5-6. – P. 338-343. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9025-3>
10. Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ phase diagram. III. Solidus surface // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N 7-8. – P. 420-427. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9036-0>
11. Lakiza S.M., Red'ko V. P., Lopato L. M. Physicochemical materials research $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ Phase diagram. IV. Vertical sections. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N. 9-10 – P. 577 – 585. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9061-z>
12. Chong W. Experimental and Computational Phase Studies of the ZrO_2 -based Systems for Thermal Barrier Coatings // Dissertation an der Universität Stuttgart Max-Planck-Institut für Metallforschung. 2006. – 183 p.
13. Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R. and Duran P. Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO_2 -rich region of the $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ system // J. Mater. Sci. – 1993. – Vol. 28 – P. 3451–3456. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01159821>
14. Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 2010. – 470 с.
15. Корниенко О.А., Коричев С.Ф., Богатырева Ж.Д., Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системе $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С // Вестник ОНУ. Химия. – 2016 – Т. 21 – № 3(59) – С. 77-87. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79592](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79592)

Стаття надійшла до редакції 06.11.2017

О. А. Корнієнко¹, О. Р. Андрієвська^{1,2}, О. І. Биков¹, Ж. Д. Богатирьова³

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

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, кафедра хімічної технології кераміки та скла, проспект Перемоги, 37, корпус 21, м. Київ, 03056, Україна

³Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, відділ композиційних матеріалів, бульв. Академіка Вернадського, 34/1, м. Київ, 03680, Україна, e-mail: kornienkooksana@ukr.net

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ZrO_2 - Yb_2O_3 ПРИ 1100 °С

Досліджено фазові рівноваги в подвійній системі ZrO_2 - Yb_2O_3 при температурі 1100 °С в усьому інтервалі концентрацій. Зразки отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурі 1100 °С. Для дослідження взаємодії в системі ZrO_2 - Yb_2O_3 при 1100 °С термообробку зразків проводили в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) 12342 год. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3.5 град/хв. Охолодження проводили разом з піччю. За допомогою методів рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі тетрагональної (Т) і кубічної (F) модифікацій ZrO_2 , кубічної (С) модифікації Yb_2O_3 , а також впорядкованої δ -фази ($Yb_4Zr_3O_{12}$), що кристалізується в ромбоєдричній структурі, які розділені двофазними полями (F + Т), (F + δ) та (δ + С), відповідно. Границі області гомогенності С- Yb_2O_3 складають 80-100 мол. % Yb_2O_3 при 1100 °С. Параметри елементарних комірок твердих розчинів зменшуються від $a = 1.043$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1.0402$ нм для гетерогенного складу (δ + С), що містить 25 мол. % ZrO_2 -75 мол. % Yb_2O_3 при 1100 °С. Тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 при заданих умовах не загартовуються, замість них спостерігали утворення моноклінної М- модифікації ZrO_2 . Розчинність Yb_2O_3 в Т- ZrO_2 невелика і складає 0.5 мол. %. Встановлено границі двофазної області (Т + F), яка простягається від 0.5 до 15 мол. % Yb_2O_3 . Зразки, що містять 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Yb_2O_3 , 90 мол. % ZrO_2 -10 мол. % Yb_2O_3 визначають границі двофазної області (F + Т). Область гомогенності твердих розчинів на основі F- ZrO_2 простягається від 85 до 75 мол. % ZrO_2 . Параметри елементарних комірок змінюються від $a = 0.5124$ нм для зразка, що містить 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Yb_2O_3 до $a = 0.5152$ нм для гетерогенного складу (F + δ), що містить 75 мол. % ZrO_2 -25 мол. % Yb_2O_3 .

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

O. A. Kornienko¹, E. R. Andrievskaya^{1,2}, O. I. Bukov¹, J. D. Bogatryyova³

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

²National technical university of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute», Department of chemical technology for ceramics and glass, 37 Pobedy Ave., Bld. 21, Kyiv, 03056, Ukraine

³Physics and Technology Institute of Metal and Alloys NAS of Ukraine, Department of composite materials, 34/1 Academician Vernadsky Blvd, Kyiv, 03680, Ukraine, e-mail: kornienkooksana@ukr.net

PHASE EQUILIBRIA IN THE ZrO_2 - Yb_2O_3 SYSTEM AT 1100 °C

Phase equilibria in the binary ZrO_2 - Yb_2O_3 system at 1100°C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100°C. To study phase relationships at 1100°C the as-prepared samples were thermally treated in the furnace with heating elements based on FeCrAl (H23U5T) at 1100°C (for 12415 in air). The heating rate was 3.5°C/min. It was established that in the ZrO_2 - Yb_2O_3 system there exist fields of solid solutions based on cubic (C) modification of Yb_2O_3 , tetragonal (T) crystal modifications of ZrO_2 , cubic modification of ZrO_2 with fluorite-type structure (F) and δ -phase of $Yb_4Zr_3O_{12}$ which are separated by wide two phase fields (F + T) and (F + δ) and (δ + C). The boundaries of the homogeneity field for C- Yb_2O_3 solid solutions were determined from samples containing 80-100 mol % Yb_2O_3 at heat treatment 1100°C (12415 h). The lattice parameter of the unit cell decreased from $a = 1.043$ nm in pure Yb_2O_3 to $a = 1.0402$ nm for sample containing 25 mol % ZrO_2 -75 mol % Yb_2O_3 . The solubility of Yb_2O_3 in the T- ZrO_2 is low and amounts to 0.5 mol%, as evidenced by XRD analysis results. It is the solid solutions based on tetragonal modification of zirconia cannot be quenched from high temperatures due to low stability of T- ZrO_2 under cooling with furnace conditions. The diffraction patterns recorded at room temperatures included the peaks of monoclinic phase M- ZrO_2 was found. The homogeneity field of F- ZrO_2 in the concentration range of 85-75 mol % ZrO_2 at 1100 °C was established. The lattice parameters of the unit cell increased from $a = 0.5124$ nm for sample containing 85 mol % ZrO_2 -15 mol % Yb_2O_3 to $a = 0.5152$ nm the two-phase (F+ δ) sample containing 75 mol % ZrO_2 -25 mol % Yb_2O_3 .

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

REFERENCES

1. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovic F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Seryakov S.V., Tabachkova N.Y. *Features of a technique of research of crystals of partially stabilized zirconia*. Factory Laboratory. «Diagnosis of materials.» 2012, vol. 78, pp. 26-30. (in Russian).
2. Thormber M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. *Mixed oxides of hte typy MO_2 (fluorite) - M_2O_3 very phase studies in the system ZrO_2 - M_2O_3 ($M=Sc, Yb, Er, Dy$)* - J. Solid State Chem., 1970, vol. 1, pp. 545-553. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
3. Rouanet A. *Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these*. Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract., 1971, vol. 8, no 2, pp. 161-180.
4. Fabrichnaya O., Seifert H. J. *Thermodynamic assessment of the ZrO_2 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 system*. Calphad, 2010, vol. 34, pp. 206-214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.03.001>
5. Angeles-Chavez C., Salas P., Diaz-Torres L. A., Rosa E. de la, Esparza R., Perez R. *Structural and Chemical Characterization of Yb_2O_3 - ZrO_2 System by HAADF-STEM and HRTEM*. Microsc. Microanal., 2009, vol. 15, pp. 46-53. <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927609090047>
6. Corman G. S. and Stubican V. S. *Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3* , J. Am. Ceramic Soc., 1985, vol. 68, no 4, pp. 174-181. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15293.x>

7. Lopato L. M., Red'ko V. P., Gerasimuk G. I. *Synthesis of some tsirkanatov (gafnata) REE* – Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1990, no 4, pp. 73-75. (in Russian).
8. Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. *The Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 3-4, pp. 60–69. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9006-6>
9. Lakiza S. M., Zaitseva Z. O., Lopato L. M. *Physicochemical materials research Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 Phase diagram. II. Liquidus surface*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 5-6, pp. 338-343. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9025-3>
10. Lakiza S. M., Red'ko V. P., L. M. Lopato *Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 phase diagram. III. Solidus surface*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 7-8, pp. 420-427. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9036-0>
11. Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. *Physicochemical materials research Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 Phase diagram. IV. Vertical sections*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 9-10, pp. 577 – 585. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9061-z>
12. Chong W. *Experimental and Computational Phase Studies of the ZrO_2 -based Systems for Thermal Barrier Coatings*. Dissertation an der Universität Stuttgart Max-Planck-Institut für Metallforschung. 2006, 183 p.
13. Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R. and Duran P. *Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO_2 -rich region of the ZrO_2 - Yb_2O_3 system* J. Mater. Sci., 1993, vol. 28, pp. 3451–3456. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01159821>
14. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the systems of hafnia, zirconia, yttria with rare-earth oxides*. Kiev, Naukova dumka, 2010. 470 p. (in Russian)
15. Kornienko O.A., Korychev S.F., Bogatryyova J.D., Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the ZrO_2 - Dy_2O_3 system at 1100 °C*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016 vol. 21, no 3(59), pp. 77-87. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79592](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79592) (in Russian).

УДК 54.04: 665.939.1:543.42

А. В. Егорова¹, Г. В. Мальцев², Ю. В. Скрипинец¹, В. П. Антонович¹¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

²ОДО «ИНТЕРХИМ», Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНДОМЕТАЦИНА И ДАКЛАТАСВИРА ДИГИДРОХЛОРИДА С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА

Исследовано взаимодействие между индометацином (ИНД), даклатавира дигидрохлоридом (ДАК) и сывороточным альбумином человека (САЧ) методом флуоресценции в модельных физиологических условиях. Результаты эксперимента показывают, что собственная флуоресценция ИНД и ДАК проявляется в той же самой области спектра, что и собственная флуоресценция белка. В случае ИНД можно выбрать небольшой участок спектра, смещенный относительно максимума, в котором проявляется тушение флуоресценции белка. В случае ДАК происходит полное наложение его спектра эмиссии на собственную флуоресценцию белка.

Установлено, что в результате статического взаимодействия в системах САЧ-ИНД и САЧ-ДАК происходит тушение собственной флуоресценции ИНД и ДАК белком. Показана возможность определения констант связывания САЧ с молекулами лекарственных веществ по тушению их собственной флуоресценции. Установлены константы и число мест связывания в системах САЧ-ИНД и САЧ-ДАК. Согласно теории резонансного переноса энергии установлено среднее расстояние между донорными и акцепторными молекулами для систем САЧ-ИНД(ДАК).

Ключевые слова: сывороточный альбумин человека, флуоресценция, индометацин, даклатасвир.

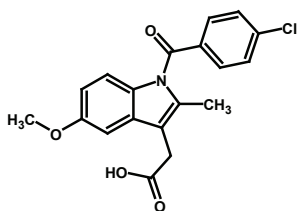
Флуоресцентная спектроскопия является одним из эффективных методов изучения связывания лекарственных веществ («малых» молекул) с белками, что является важным для целей биохимии и медицины [1–3]. При изучении взаимодействия между белком и «малой» молекулой *in vitro* в качестве модели используют сывороточный альбумин человека (САЧ). Благодаря присутствию в его составе остатков триптофана, которые характеризуются высокой чувствительностью к окружению, САЧ может быть использован для изучения изменений в спектрах собственной флуоресценции, происходящих вследствие изменений конформационных состояний белка при связывании с субстратами [4].

В литературе имеется ряд сообщений, посвященных подробному изучению связывания метаболитов, лекарств, красителей, жирных кислот, биоактивных веществ с протеинами [5–8], основанному на эффекте статического тушения собственной флуоресценции САЧ «малыми» молекулами, которые выступают в роли тушителя.

Однако такой способ изучения взаимодействия становится непригоден, если происходит перекрытие (частичное или полное) спектров флуоресценции биомакромолекулы и лиганда. Такой эффект был обнаружен при изучении взаимодействия САЧ с лекарственными препаратами индометацином (ИНД) и даклатасвиром (ДАК).

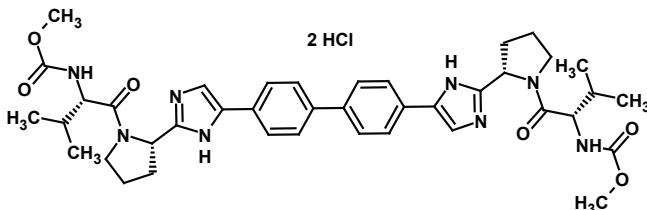
Целью данной статьи было спектроскопическое исследование взаимодействия субстанций ИНД и ДАК с САЧ, а также определение параметров связывания: оценка константы связывания, установления количества мест связывания и расстояния между донором и акцептором.

Индометацин – 2-{1-[(4-хлорфенил)карбонил]-5-метокси-2-метил-1*H*-индол-3-ил}уксусная кислота, нестероидный противовоспалительный препарат, производное индолилуксусной кислоты, из класса ингибиторов фермента циклооксигеназы:



Индометацин (ИНД)

Даклатасвира дигидрохлорид – ((1*S*)-1-((2*S*)-[5-(4'-{2-[(2*S*)-1-((2*S*)-2-метоксикарбонил-амино-3-метил-бутирил)пирролидин-2-ил]-3*H*-имидазол-4-ил]дифенил-4-ил)-1*H*-имидазол-2-ил]пирролидин-1-карбонил}-2-метил-пропил) карбаминовой кислоты метиловый эфир дигидрохлорид, препарат для лечения гепатита С (HCV), пангенотипичный ингибитор белка NS5A, I волны I поколения:



Даклатасвира дигидрохлорид (ДАК)

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. и бидистиллированную воду.

В качестве рабочих стандартных образцов (PCO) использовали индометацин, производства (CAS 53-86-1, Sigma-Aldrich) и фармацевтическую субстанцию даклатасвира дигидрохлорида, производства «Optimus Drugs» (Индия).

Стандартные растворы ИНД и ДАК (1×10^{-3} моль/л) готовили растворением их точных навесок в воде с перемешиванием на магнитной мешалке (для ИНД доводили pH раствора до 7,0 с помощью 0,1 М раствора натрия гидроксида). Разбавлением водой готовили рабочие растворы ИНД и ДАК (1×10^{-4} моль/л).

Стандартный раствор САЧ (CAS 70024-90-7, Sigma-Aldrich) (1×10^{-4} моль/л) готовили растворением навески 665 мг в 100,0 мл воды с перемешиванием на магнитной мешалке. Концентрацию белка определяли спектрофотометрически с использованием молярного коэффициента экстинкции $36\ 600 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 280 нм [9].

Трис-НСI буферный раствор готовили растворением 6,057 г трис(гидроксиметил)аминометана в 800 мл воды, доводили рН до 7,5 с помощью хлористоводородной кислоты, затем доводили объём раствора до 1000,0 мл водой и перемешивали.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC «Shimadzu» (Япония), а спектры люминесценции на спектрофлуориметре Cary Eclipse «Varian» (Австралия) с ксеноновой лампой 150 Вт. Все спектральные измерения проводили в стандартных 1 см кварцевых кюветах.

В работе использовали весы лабораторные электронные AUX220 (SHIMADZU, Япония) и магнитную мешалку ARE (VELP Scientifica, Италия).

Все измерения проводили при комнатной температуре (23–25°C).

Расчет констант связывания

Тушение флуоресценции происходит по статическому механизму, т. е. за счет обратимого связывания протеина (P) с n молекулами лиганда (L) в основном состоянии:



Процесс связывания характеризуется константой равновесия K , которая выражается через равновесные концентрации по закону действующих масс:

Общие (аналитические) концентрации реагентов ($[P]_t$ и $[L]_t$) связаны с их равновесными концентрациями уравнениями материального баланса:

$$[P]_t = [P] + [PL_n], \quad (3)$$

$$[L]_t = [L] + n \cdot [PL_n]. \quad (4)$$

Относительное изменение интенсивности флуоресценции F будет пропорционально изменению концентрации флуорофора.

Рассмотрим два случая тушения флуоресценции.

Первый случай: флуорофором является протеин, тушителем – лиганд, тогда:

$$\frac{F}{F_0} = \frac{[P]}{[P]_t}. \quad (5)$$

В этом случае логарифмическая линеаризация закона действующих масс приводит к следующему линейному выражению:

$$\lg \frac{F_0 - F}{F} = \lg K + n \cdot \lg [L], \quad (6)$$

где: F_0 – интенсивность флуоресценции в отсутствие тушителя;

F – интенсивность флуоресценции у присутствии тушителя.

Учитывая уравнение материального баланса (4), выражение для расчета константы связывания приобретает следующий вид:

$$\lg \frac{F_0 - F}{F} = \lg K + n \cdot \lg \left([L]_t - n \cdot [P]_t \cdot \frac{F_0 - F}{F_0} \right). \quad (7)$$

Полученное уравнение (7) трансцендентно относительно коэффициента n . Для расчета этой величины, вначале, в выражение, стоящее под логарифмом, вносится некоторое фиксированное значение n' , затем регрессионным анализом оценивается значение n , как углового коэффициента линейной регрессии. После чего параметр n' подбирается итерационным способом так, чтобы выполнялось условие:

$$(n' - n)^2 \Rightarrow \min. \quad (8)$$

Второй случай: флуорофором является лиганд, тушителем – протеин, тогда:

$$\frac{F}{F_0} = \frac{[L]}{[L]_0}, \quad (9)$$

Логарифмирование уравнения (2) и совместное решение уравнений (3,4,9) относительно равновесных концентраций приводит к линеаризации выражения зависимости константы связывания K от общих концентраций $[P]_t$ и $[L]_t$, числа мест связывания n и интенсивности флуоресценции:

$$\lg \frac{[L]_t \cdot (F_0 - F)}{n \cdot [P]_t \cdot F_0 - [L]_t \cdot (F_0 - F)} = \lg K + n \cdot \lg [L]_t \cdot \frac{F}{F_0}. \quad (10)$$

Уравнение (10), так же как и уравнение (7), является трансцендентным относительно коэффициента n . Расчет этой величины производится по процедуре, описанной для первого случая. Десятичный логарифм константы связывания, как в первом, так и во втором случае, определяется оценкой свободного члена линейной регрессии, т.е., отрезком, отсекаемым на оси ординат регрессионной прямой к нулевой абсциссе.

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Первый случай

Изменение интенсивности собственной флуоресценции САЧ при добавлении ИНД: в мерные колбы вместимостью 10,0 мл вносят по 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0 мл рабочего раствора ИНД (1×10^{-4} моль/л). В каждую колбу добавляют по 1,0 мл трис-НСI буферного раствора pH 7,5; 1,0 мл раствора САЧ (1×10^{-4} моль/л). Доводят водой до 10,0 мл и перемешивают. Параллельно готовят раствор контрольной пробы, содержащий все компоненты, кроме ИНД. Через 5 мин измеряют интенсивность люминесценции по $\lambda_{\text{эмис}} = 330$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) в каждой точке (F) и интенсивность люминесценции контрольной пробы (F_0).

Изменение интенсивности собственной флуоресценции САЧ при добавлении ДАК: в мерные колбы вместимостью 10,0 мл вносят по 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0 мл рабочего раствора ДАК (1×10^{-4} моль/л). В каждую колбу добавляют по 1,0 мл трис-НСI буферного раствора pH 7,5; 0,1 мл раствора САЧ (1×10^{-4} моль/л). Доводят водой до 10,0 мл и перемешивают. Параллельно готовят раствор контрольной пробы, содержащий все компоненты, кроме ДАК. Через 5 мин измеряют интенсивность люминесценции по $\lambda_{\text{эмис}} = 330$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) в каждой точке (F) и интенсивность люминесценции контрольной пробы (F_0).

Второй случай (изменения интенсивности собственной флуоресценции ИНД и ДАК при добавлении САЧ): в мерные колбы вместимостью 10,0 мл вносят по 0,1; 0,5; 1, 2; 3, 5 мл рабочего раствора САЧ (1×10^{-4} моль/л). В каждую колбу добавляют по 1,0 мл трис-НСI буферного раствора pH 7,5; 2,0 мл раствора ИНД (или ДАК) (1×10^{-4} моль/л). Доводят водой до 10,0 мл и перемешивают. Параллельно готовят раствор контрольной пробы, содержащий все компоненты, кроме САЧ. Через 5 мин измеряют интенсивность люминесценции по $\lambda_{\text{эмис}} = 390$ нм для ИНД и $\lambda_{\text{эмис}} = 325$ нм для ДАК ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) в каждой точке (F) и интенсивность люминесценции контрольной пробы (F_0).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры тушения флуоресценции

Взаимодействие ИНД с САЧ оценивали, фиксируя изменения интенсивности собственной флуоресценции белка при добавлении ИНД (рис. 1а). При увеличении концентрации ИНД полоса флуоресценции САЧ перекрывается собственной флуоресценцией ИНД. Наблюдается небольшой участок спектра, где интенсивность флуоресценции САЧ заметно уменьшается.

Во втором случае (рис. 1б) наблюдалось монотонное падение интенсивности собственной флуоресценции ИНД при добавлении САЧ практически на всем участке спектра.

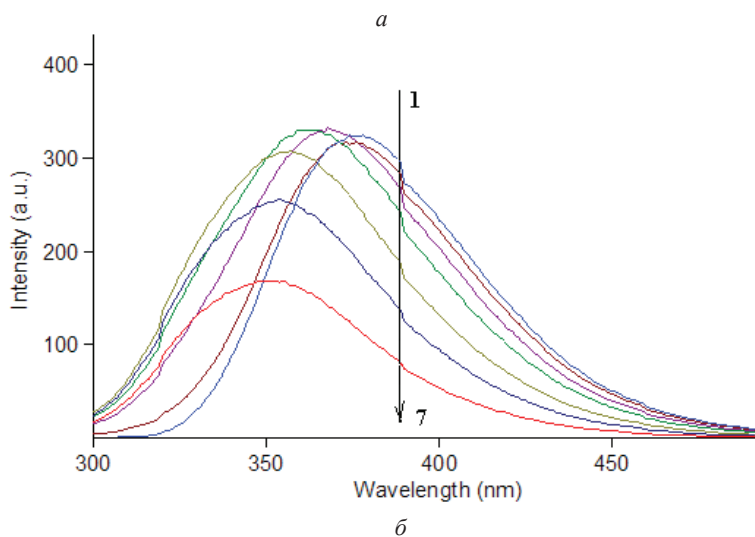
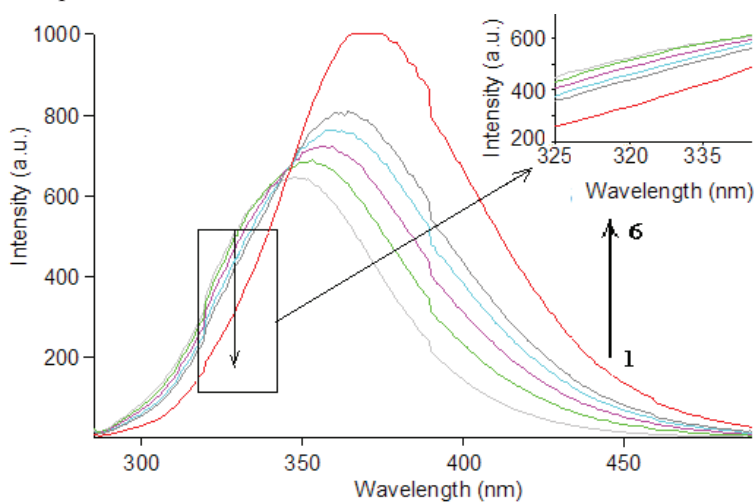


Рис. 1. Спектры флуоресценции САЧ в присутствии различных количеств ИНД (а) и спектры флуоресценции ИНД в присутствии различных количеств САЧ (б)

На рис. 2 представлены графики зависимости $\lg Y$ от $\lg X$, где Y и X определяются по уравнениям (6) и (10) в первом и во втором случаях соответственно. Они демонстрируют удовлетворительные линейные корреляции, из которых рассчитаны $\lg K$ и количества мест связывания (n) в системе САЧ-ИНД для различных способов тушения (табл. 1).

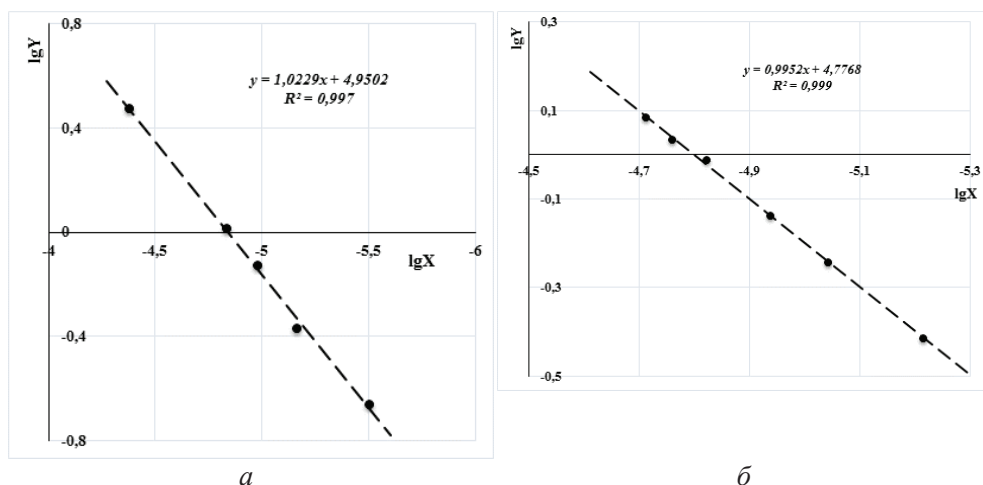


Рис. 2. Логарифмическая линейаризация закона действующих масс для расчета $\lg K$ и числа мест связывания САЧ-ИНД, по тушению флуоресценции САЧ (а) и по тушению флуоресценции ИНД (б).

Таблица 1
Значения $\lg K$ и количества мест связывания (n) в системе САЧ-ИНД для различных способов тушения

способ тушения	$\lg K$	n
тушение флуоресценции САЧ	4,95	1,02
тушение флуоресценции ИНД	4,78	1,00
тушение флуоресценции САЧ [10]	4,74	1,15

Результаты эксперимента показывают, что собственная флуоресценция ДАК проявляется в той же самой области спектра, что и собственная флуоресценция белка и происходит полное наложение его спектра эмиссии на собственную флуоресценцию белка (рис. 3а).

Взаимодействие ДАК с САЧ оценивали, фиксируя изменения интенсивности собственной флуоресценции ДАК при добавлении САЧ (рис. 3б). Эмиссия ДАК характеризуется широкой полосой с максимумом при длине волны 388 нм. При увеличении концентрации САЧ интенсивность флуоресценции ДАК заметно уменьшается. Анализ изменения эмиссии ДАК при различных концентрациях САЧ проводили по уравнению (10). Полученные значения $\lg K$ и количества мест связывания составили: $\lg K = 4,91$ и $n = 1,00$.

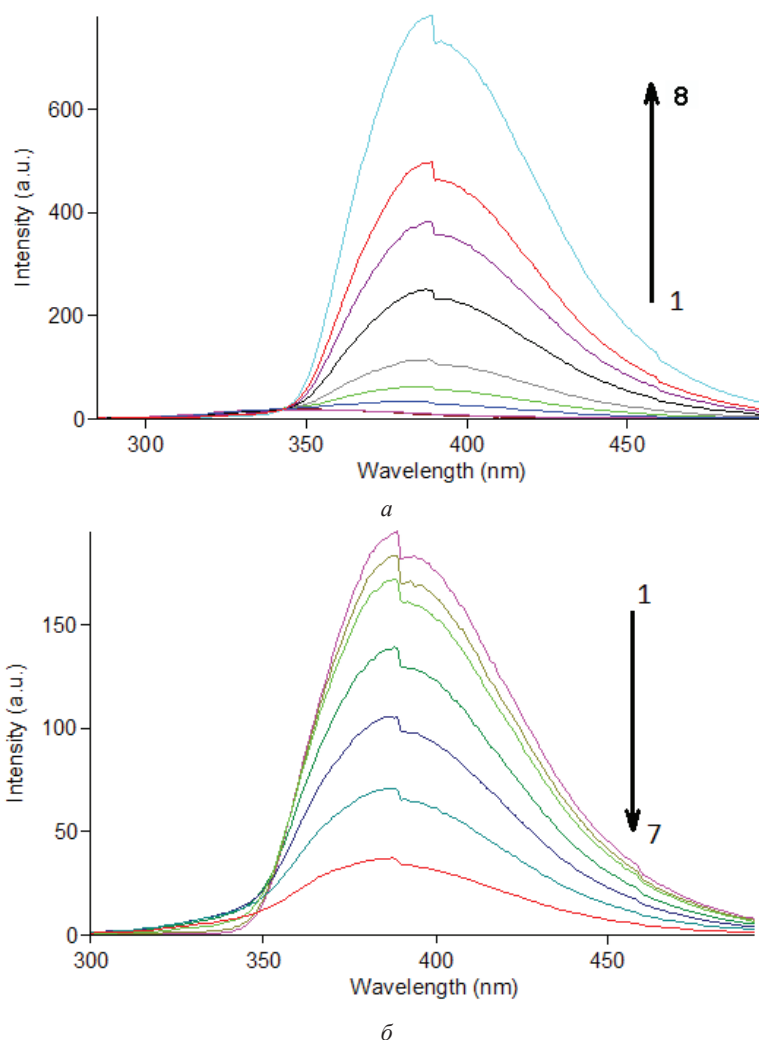


Рис. 3. Спектры флуоресценции САЧ в присутствии различных количеств ДАК (а) и спектры флуоресценции ДАК в присутствии различных количеств САЧ (б)

На рис. 4 представлен график в координатах уравнения (10), из которого рассчитаны IgK и количества мест связывания (n) в системе САЧ-ДАК.

Передача энергии

Резонансный перенос энергии флуоресценции (FRET) – это зависящее от расстояния взаимодействие между различными электронными возбужденными состояниями молекул. В этом взаимодействии энергия возбуждения переносится от одной молекулы (донора) к другой (акцептору) посредством прямого электродинамического взаимодействия без испускания фотона из исходной молекулярной системы [11]. Передача энергии может происходить при следующих условиях: ког-

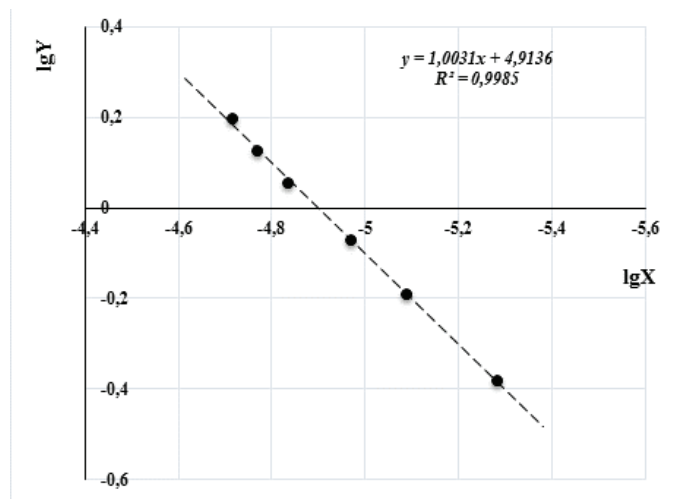


Рис. 4. Логарифмическая линейризация закона действующих масс для расчета lgK и числа мест связывания САЧ-ДАК по тушению флуоресценции ДАК

да донор обладает собственной флуоресценцией; когда существует перекрытие спектра флуоресценции донора и спектра поглощения акцептора; и когда расстояние между донором и акцептором менее 8 нм. Эффективность передачи энергии между ИНД (ДАК) и САЧ может быть использована для оценки расстояния между ними с использованием FRET. Перекрытие спектра поглощения ИНД и спектра флуоресценции САЧ приведено на рис. 5а, а перекрытие спектра поглощения САЧ и спектра флуоресценции ИНД приведено на рис. 5б.

Согласно теории безызлучательного резонансного переноса энергии Ферстера [12], эффективность передачи энергии E зависит от ряда факторов, в том числе от расстояния (r) между связанной биоактивной молекулой (акцептором) и белковым остатком (донором) и часто характеризуется параметром, получившим название «критическое расстояние переноса энергии» (R_0). По теории Ферстера эффективность переноса энергии (E) может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$E = 1 - \frac{F}{F_0} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (11)$$

где: r – расстояние между акцептором и донором;

R_0 – критическое расстояние, при котором эффективность переноса составляет 50%.

Величина R_0 рассчитывается по следующему уравнению:

$$R_0^6 = 8,79 \cdot 10^{-25} \cdot K^2 \cdot n \cdot \phi \cdot J \quad (12)$$

где: K^2 – фактор, описывающий взаимную ориентацию в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора (может варьироваться от 0 до 4; для случайно ориентированных молекул донора и акцептора используют $K^2 = 2/3$);

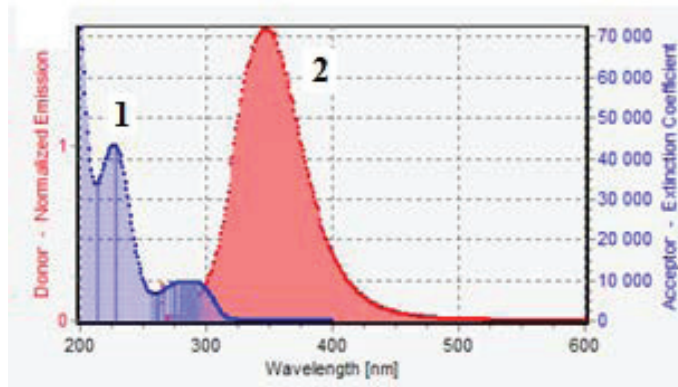
n – показатель преломления;
 φ – квантовый выход флуоресценции донора;
 J – интеграл перекрытия спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора (рис. 5), который определяется по формуле:

$$J = \frac{\int_0^{\infty} F(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda}{\int_0^{\infty} F(\lambda) d\lambda} \quad (13)$$

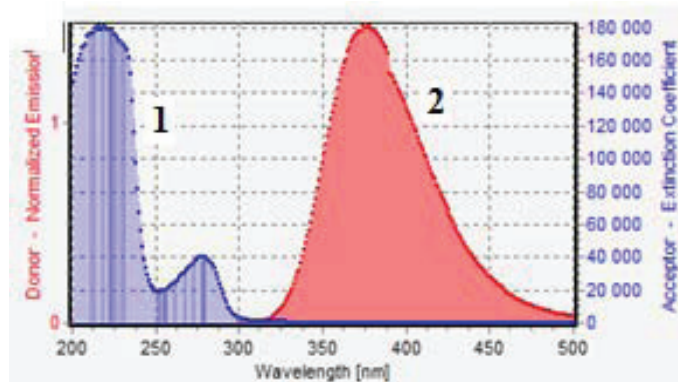
где: $F(\lambda)$ – нормированная интенсивность флуоресценции донора при длине волны λ ;

$\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент поглощения акцептора при длине волны λ .

В данном случае $K^2 = 2/3$, $n = 1,336$ и $\varphi = 0,118$ [13]. Следовательно, из уравнений (11)–(13) вычислены параметры, представленные в табл. 2.



а



б

Рис. 5. Перекрытие спектра поглощения ИНД (1) и спектра флуоресценции САЧ (2) (а) и перекрытие спектра поглощения САЧ (1) и спектра флуоресценции ИНД (2) (б)
 $(C_{\text{САЧ}}/C_{\text{ИНД}} = 1; 1 \times 10^{-5} \text{ моль/л, } T = 298 \text{ К, } \lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм})$

Таблица 2

Параметры связывания с САЧ

Малые молекулы	J (см ³ ·л·моль ⁻¹)	R_0 (нм)	R (нм)
ИНД (тушение флуоресценции САЧ)	$5,41 \cdot 10^{-16}$	1,51	1,25
ИНД (тушение флуоресценции ИНД)	$9,98 \cdot 10^{-16}$	1,65	1,44
ДАК (тушение флуоресценции ДАК)	$1,04 \cdot 10^{-15}$	1,69	1,42

Расстояние (r) между САЧ и ИНД(ДАК) намного меньше 8 нм, что удовлетворяет соотношению $0,5R_0 < r < 1,5R_0$. Это означает, что с большой вероятностью происходит безызлучательная передача энергии от САЧ к ИНД(ДАК), что соответствует механизму статического тушения.

ВЫВОДЫ

Впервые показана возможность определения констант связывания САЧ с молекулами лекарственных веществ по тушению их собственной флуоресценции.

Проведено спектроскопическое изучение взаимодействия индометацина с сывороточным альбумином человека. Показано, что САЧ тушит собственную флуоресценцию ИНД в результате статического взаимодействия в системе САЧ-ИНД. Установлены константа и число мест связывания для системы САЧ-ИНД по тушению собственной флуоресценции индометацина. Показано, что значения констант связывания, определенные по тушению САЧ и по тушению ИНД, имеют удовлетворительную сходимость.

Проведено спектроскопическое изучение взаимодействия даклатавира дигидрохлорида с сывороточным альбумином человека. Показано, что САЧ тушит собственную флуоресценцию ДАК в результате статического взаимодействия в системе САЧ-ДАК. Установлены константа и число мест связывания для системы САЧ-ДАК по тушению собственной флуоресценции даклатавира дигидрохлорида. Согласно теории резонансного переноса энергии установлены средние расстояния между донорными и акцепторными молекулами для систем САЧ-ИНД и САЧ-ДАК.

Такое стандартизированное изучение взаимодействия между САЧ и «малыми» молекулами является полезным для фармацевтической промышленности и клинической медицины.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gentili P.L., Ortica F., Favaro G.* Static and Dynamic Interaction of a Naturally Occurring Photochromic Molecule with Bovine Serum Albumin Studied by UV-Visible Absorption and Fluorescence Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B* – 2008. – Vol. 112. – P. 16793-16801. <http://dx.doi.org/10.1021/jp805922g>
2. *Tian J.N., Liu J.Q., He W., Hu Z.O., Yao X.J., Chen X.G.* Probing the Binding of Scutellarin to Human Serum Albumin by Circular Dichroism, Fluorescence Spectroscopy, FTIR and Molecular Modeling Method // *Biomacromolecules* – 2004. – Vol. 5. – P. 1956-1961. <http://dx.doi.org/10.1021/bm049668m>
3. *Kwon S., Carson J.H.* Fluorescence Quenching and Dequenching Analysis of RNA Interactions in Vitro and in Vivo // *Anal. Biochem.* – 1998. – Vol. 264. – P. 133-140. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1998.2846>
4. *Peters T.* All about Albumin: Biochemistry, Genetics, and Medical Applications; Academic Press: San Diego, CA, USA. – 1996. – 432 p.

5. Khan S.N., Islam B., Yennamalli R., Sultan A., Subbarao N., Khan A.U. Interaction of mitoxantrone with human serum albumin: Spectroscopic and molecular modeling studies // *Europ. J. Pharm. Sci.* – 2008. – Vol. 35. – P. 371–382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejps.2008.07.010>
6. Wang Y., Tang B., Zhang H., Zhou Q., Zhang G. Studies on the interaction between imidacloprid and human serum albumin: Spectroscopic approach // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* – 2009. – Vol. 94. – P. 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2008.11.013>
7. Gao X., Tang Y., Rong W., Zhang X., Zhao W., Zi Y. Analysis of binding interaction between captopril and human serum albumin // *Amer. J. Anal. Chem.* – 2011. – Vol. 2. – P. 250–257. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2011.22030>
8. Roy S. Review on Interaction of Serum Albumin with Drug Molecules Res. Reviews. // *J. Pharmacol. Toxicolog. Studies.* – 2016. – Vol. 4, N 2. – P.7-16.
9. Khan S.N., Islam B., Khan A.U. Probing midazolam interaction with human serum albumin and its effect on structural state of protein. // *Int. J. Integ. Biol.* – 2007. – Vol. 1. – P. 102–112.
10. Bogdan M., Pirnau A., Floare C., Bugeac C. Binding interaction of indomethacin with human serum albumin. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2008. – Vol. 47. – P. 981 – 984.
11. Wu P., Brand L. Resonance energy transfer: Methods and applications // *Anal. Biochem.* – 1994. – Vol. 218. – P. 1–13.
12. Forster T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz // *Ann. Phys.* – 1948. – Vol. 2. – P. 55–75.
13. Xiao J.B., Shi J., Cao H., Wu S.D., Ren F.L., Xu, M. Analysis of binding interaction between puerarin and bovine serum albumin by multi-spectroscopic method // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2007. – Vol. 45. – P. 609–615. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2007.08.032>

Стаття надійшла до редакції 18.01.2018

А. В. Єгорова¹, Г. В. Мальцев², Ю. В. Скрипинець¹, В. П. Антонович¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

²ТДВ «ІНТЕРХІМ», Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ІНДОМЕТАЦИНУ ТА ДАКЛАТАСВІРУ ДИГІДРОХЛОРИДУ З СИРОВАТКОВИМ АЛЬБУМІНОМ ЛЮДИНИ

Флуоресцентна спектроскопія є одним з ефективних методів вивчення зв'язування лікарських речовин з білками, що є важливим для цілей біохімії та медицини. При вивченні взаємодії *in vitro* в якості моделі використовують сироватковий альбумін людини (САЛ), завдяки присутності в його складі залишків триптофану, які характеризуються високою чутливістю до оточення. Вивчення зв'язування засновано на ефекті статичного гасіння власної флуоресценції САЛ молекулами лікарських препаратів, які виступають в ролі гасників. Однак, такий спосіб вивчення взаємодії стає непридатним, якщо відбувається перекривання (часткове або повне) спектрів флуоресценції протеїну та молекули гасника.

Досліджено взаємодію між індометацином (ІНД), даклатасвіром дигідрохлоридом (ДАК) та САЛ методом флуоресценції в модельних фізіологічних умовах. Результати експерименту показують, що власна флуоресценція ІНД і ДАК проявляється в тій же самій області спектру, що і власна флуоресценція протеїну. У разі ІНД можна вибрати невелику частину спектру, зміщену відносно максимуму, в якому проявляється гасіння флуоресценції протеїну. У разі ДАК відбувається повне накладення його спектру емісії на власну флуоресценцію протеїну.

Встановлено, що в результаті статичної взаємодії в системах САЧ-ІНД та САЧ-ДАК відбувається гасіння власної флуоресценції ІНД і ДАК протеїном. Показана можливість визначення констант зв'язування САЧ з молекулами лікарських речовин по гасінню їх власної флуоресценції. Встановлено константи та число місць зв'язування в системах САЧ-ІНД(ДАК). Відповідно до теорії резонансного переносу енергії встановлено інте-

грал перекирвання, ферстеровський радіус (R_0), середню відстань між донорними та акцепторними молекулами (r) для систем САЧ-ІНД(ДАК).

Оскільки фармацевтичні фірми на першому етапі розробки нового лікарського засобу потребують стандартизований скринінг для його зв'язування з білками, подібне вивчення взаємодії САЛ та ІНД(ДАК) має бути корисним для фармацевтичної промисловості та клінічної медицині.

Ключові слова: сироватковий альбумін людини, флуоресценція, індометацин, даклатасвіру дигідрохлорид.

A. V. Yegorova¹, G. V. Maltsev², Yu. V. Scrypynets¹, V. P. Antonovich¹

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

²«INTERCHEM», Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

SPECTROSCOPIC STUDY OF INTERACTION OF INDOMETHACIN AND DACLATASVIR DIGIDROCHLORIDE WITH HUMAN SERUM ALBUMIN

Fluorescence spectroscopy is one of the most effective methods for studying the binding of drugs to proteins, which is important for the purposes of biochemistry and medicine. When studying the interaction *in vitro*, human serum albumin (HSA) is used as a model, due to the presence of tryptophan residues in its composition, which are characterized by high sensitivity to the environment. The study of binding is based on the effect of static quenching of the intrinsic fluorescence of HSA by molecules of drugs that act as quenchers. However, such a method of studying the interaction becomes unsuitable if there is overlap (partial or complete) of the fluorescence spectra of the protein and the quenching molecule.

Under physiological conditions, *in vitro* the interaction between indomethacin (IND), daclatasvir dihydrochloride (DAC) and HSA by the by fluorescence emission spectroscopy was studied. The results of the experiment show that the intrinsic fluorescence of the IND and DAC is manifested in the same spectral region as the intrinsic fluorescence of the protein. In the case of an IND, a small site of the spectrum shifted relative to the maximum can be selected, in which quenching of the fluorescence of the protein is observed. In the case of DAC, its emission spectrum is completely superimposed on the intrinsic fluorescence of the protein. It is established that as a result of static interaction in the HSA-IND and HSA-DAC systems, the intrinsic fluorescence of IND and DAC by protein is quenched. The possibility of determining the binding constants of HSA with molecules of drug substances by quenching their intrinsic fluorescence is shown. The constants and number of binding sites in the HSA-IND and HSA-DAC systems are established. It is shown that the values of the binding constants, determined by quenching the HSA and by quenching the IND, have satisfactory similarity.

A value for the average distance r between IND(DAC) and HSA was derived from the fluorescence resonance energy transfer.

Since, the pharmaceutical firms need standardized screens for protein binding in the first step of new drug design, this kind of study of interaction between HSA and IND (DAC) would be useful in pharmaceutical industry and clinical medicine.

Key words: human serum albumin, fluorescence, indomethacin, daclatasvir digidrochloride.

REFERENCES

1. Gentili P.L., Ortica F., Favaro G. *Static and Dynamic Interaction of a Naturally Occurring Photochromic Molecule with Bovine Serum Albumin Studied by UV-Visible Absorption and Fluorescence Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 2008, vol. 112, pp. 16793-16801. <http://dx.doi.org/10.1021/jp805922g>
2. Tian J.N., Liu J.Q., He W., Hu Z.O., Yao X.J., Chen X.G. *Probing the Binding of Scutellarin to Human Serum Albumin by Circular Dichroism, Fluorescence Spectroscopy, FTIR and Molecular Modeling Method*. Biomacromolecules, 2004, vol. 5, pp. 1956-1961. <http://dx.doi.org/10.1021/bm049668m>
3. Peters T. *All about Albumin: Biochemistry, Genetics, and Medical Applications*. Academic Press: San Diego, CA, USA, 1996, 432 p.
4. Kwon S., Carson J.H. *Fluorescence Quenching and Dequenching Analysis of RNA Interactions in Vitro and in Vivo*. Anal. Biochem., 1998, vol. 264, pp. 133-140. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1998.2846>
5. Khan S.N., Islam B., Yennamalli R., Sultan A., Subbarao N., Khan A.U. *Interaction of mitoxantrone with human serum albumin: Spectroscopic and molecular modeling studies*. Europ. J. Pharm. Sci., 2008, vol. 35, pp. 371-382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejps.2008.07.010>
6. Wang Y., Tang B., Zhang H., Zhou Q., Zhang G. *Studies on the interaction between imidacloprid and human serum albumin: Spectroscopic approach*. J. Photochem. Photobiol. B: Biology, 2009, vol. 94, pp. 183-190. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2008.11.013>
7. Gao X., Tang Y., Rong W., Zhang X., Zhao W., Zi Y. *Analysis of binding interaction between captopril and human serum albumin*. Amer. J. Anal. Chem., 2011, vol. 2, pp. 250-257. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2011.22030>
8. Roy S. *Review on Interaction of Serum Albumin with Drug Molecules Research and Reviews*. J. Pharmacol. Toxicolog. Studies. 2016, vol. 4, no 2, pp.7-16.
9. Khan S.N., Islam B., Khan A.U. *Probing midazolam interaction with human serum albumin and its effect on structural state of protein*. Int. J. Integ. Biol., 2007, vol. 1, pp. 102-112.
10. Bogdan M., Pirnau A., Floare C., Bugeac C. *Binding interaction of indomethacin with human serum albumin*. J. Pharm. Biomed. Anal. 2008, vol. 47, pp. 981 - 984.
11. Wu P., Brand L. *Resonance energy transfer: Methods and applications*. Anal. Biochem., 1994, vol. 218, pp. 1-13.
12. Forster T. *Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz*. Ann. Phys., 1948, vol. 2, pp. 55-75.
13. Xiao J.B., Shi J., Cao H., Wu S.D., Ren F.L., Xu M. *Analysis of binding interaction between puerarin and bovine serum albumin by multi-spectroscopic method*. J. Pharm. Biomed. Anal., 2007, vol. 45, pp. 609-615. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2007.08.032>

УДК 541.13:547.436.3

Р. Є. Хома^{1,2}, О. М. Чеботарьов¹, Л. С. Бudyко¹, Л. Т. Осадчий²¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

БУФЕРНІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ ГЛІЦИНУ

Здійснено рН-метричне дослідження кислотно-основної взаємодії в системах гліцин – NaOH – H₂O та гліцин – моноетаноламін – H₂O в температурному інтервалі 293 – 313 К. Розраховані концентраційні константи дисоціації за другим ступенем амінометанкарбонової кислоти (Gly) в ізоелектричній точці та визначені температурні залежності ΔG , ΔH та ΔS вказаного процесу в ізоелектричній точці ($\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$ М) в області 293 – 313 К. Відзначено ентальпійно-ентропійну компенсацію, для якої ізотермодинамічна температура дорівнює 303 К. Визначено границі рН буферної дії та зроблено оцінку буферної ємності вказаних систем. Встановлено, що зони ефективної буферної дії водних розчинів Gly дозволяють підтримувати кислотність в області фізіологічних значень рН та інтервалі температур 308–313 К.

Ключові слова: гліцин, водні розчини, термодинаміка дисоціації, буферна ємність.

Амінометанкарбонова кислота (амінооцтова кислота, гліцин, Gly), її похідні широко використовуються в хімічному аналізі, біохімічних дослідженнях у складі буферних розчинів для підтримки рН [1-3]. Gly використовується як добавка, що поліпшує кінетичні та захисні властивості хемосорбентів кислих газів (CO₂ та SO₂) [4–7]. Гліцинові буферні системи використовуються при вірусологічних дослідженнях (рН = 2,8 [8]; рН = 9,5 [2]); дослідженні адсорбції ДНК на SiO₂ (рН = 5) [9]; в амперометрії (рН = 4,0 ÷ 9,0) [10]; дослідженні активності фосфатази (рН = 9,5) [11]; регенерації графітових електродів [12]; біомедичному контролю [13, 14]; електрофорезі [15]. Відомі дані про температурну залежність кислотно-основної дисоціації Gly, а також про співвідношення Gly : HCl і Gly : NaOH для приготування буферних розчинів з певними значеннями рН [1, 16]. Однак в літературі немає даних про буферну ємність зазначених розчинів та її залежність від температури.

З метою встановлення границь рН буферної дії та оцінки буферної ємності розчинів Gly – NaOH – H₂O, Gly – HOCH₂CH₂NH₂ – H₂O було проведено рН-метричне дослідження їх поведінки в інтервалі температур 293 – 313 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували Gly, моноетаноламін (МЕА) та NaOH кваліфікації «ч.д.а.» без додаткового очищення.

Для приготування досліджуваних розчинів використовували дистильовану воду, що не містить розчиненого молекулярного кисню та оксиду вуглецю (IV). При підготовці дистилату крізь нього продували азот (попередньо очищений пропусканням крізь лужний розчин пірогаллолу та прожарений хлорид кальцію) або попередньо воду кип'ятили протягом кількох годин.

Потенціометричні вимірювання проводили за допомогою іоніміру універсального ЭВ-74 та рН-метра типу рН-150М. Точність вимірювання показника рН складала $\pm 0,05$ одиниць (ЭВ-74) та $\pm 0,02$ одиниць (рН-150М). Калібровку іоніміру здійснювали за допомогою стандартних буферних розчинів, які готували із стандарт-титрів для «рН-метрії» ГОСТ 8.135-74.

Для встановлення кислотно-основних характеристик систем Gly – NaOH – H₂O та Gly – MEA – H₂O через кожні п'ять градусів в інтервалі 293 – 313 К було проведено рН-метричне титрування 0,01 М водного розчину Gly 0,1 М водними розчинами NaOH та MEA при 298-313 К (рис. 1).

На основі експериментальних даних (рис. 1), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (1), (2), матеріальний баланс по Gly (3) і умову електронейтральності (4), розраховано іон-молекулярний склад систем Gly – NaOH – H₂O в області 293 – 313 К (наприклад, рис. 2), подібно системам з амінометансульфоновою кислотою (AMSA) та її N-алкілованими похідними [17–19].

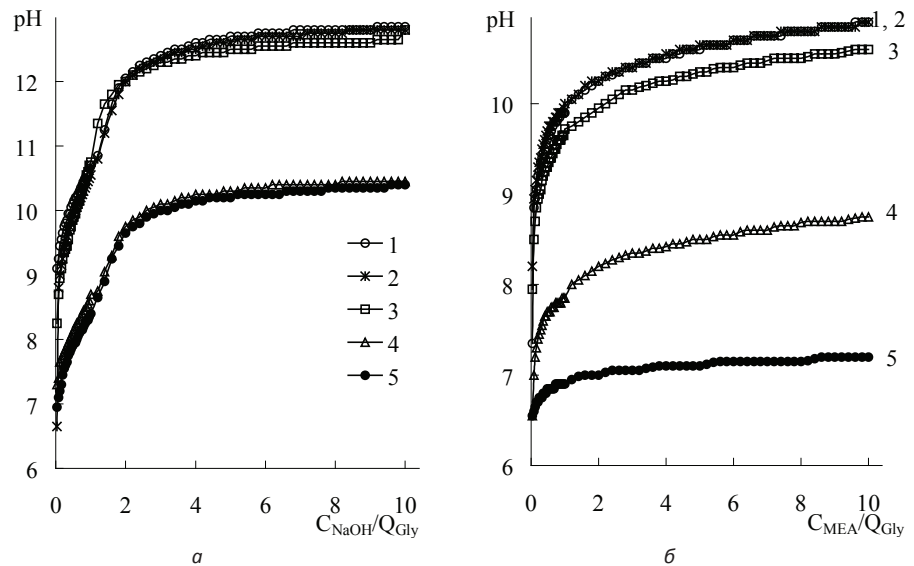
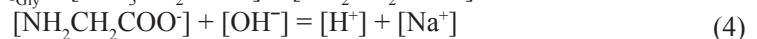
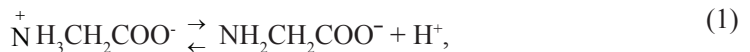


Рис. 1. рН-метричні криві титрування водного розчину Gly водними розчинами NaOH (а) MEA (б). $V_{Gly}^0 = 25$ мл; $C_{Gly}^0 = 0,01$ М; $C_{NaOH}^0 = 0,1$ М; $C_{MEA}^0 = 0,1$ М. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.



Згідно з отриманими даними (рис. 2), Gly у водних розчинах існує при $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}} < 0,5$ переважно у вигляді цвіттер-іону (крива 2). Вміст аніону $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (крива 1) прямо пропорційний відношенню $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}}$ відповідно до рівняння (5), параметри якого наведені в табл. 1.

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

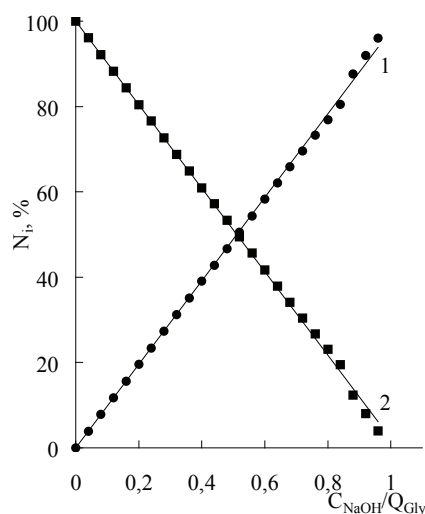


Рис. 2. Діаграми часткового розподілу різних форм у системі Gly – NaOH – H₂O у залежності від $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}}$ при 293 К. N_1 – мольна частка $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (1) та $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ (2) відносно загального вмісту Gly.

Використовуючи отримані дані (рис. 1), були розраховані константи іонізації Gly (6). Враховуючи те, що коефіцієнт A_i рівняння (5) мало залежить від температури (значення коливаються в межах $98,68 \div 99,99$), то можна сказати, що визначальним у значеннях K_{Gly} (також і pK_{Gly}) є рН системи Gly – NaOH – H₂O (рис. 1).

$$K_{\text{Gly}} = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]} \quad (6)$$

Для порівняння сили Gly при різних температурах були обрані значення їх pK_{Gly} в ізоелектричній точці при $\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]} = 1$ (табл. 2).

Слід зазначити, що при цих умовах іонна сила (μ , М) всіх досліджуваних систем (рис. 1) дорівнює $4,94 \cdot 10^{-3}$ М. З підвищенням температури сила Gly в ізоелект-

ричній точці підвищується. Зона ефективної буферної дії розчину ($pH_{буф}$) лежить в

області рН, при якій $\frac{1}{10} \leq \frac{[NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]} \leq \frac{10}{1}$ [20] (табл. 2).

Таблиця 1

Значення параметрів у рівнянні (5)
(r^2 – коефіцієнт вірогідності апроксимації; n – число точок)

T, K	A_i	r^2	n
293	97,76	0,9991	24
298	98,74	0,9995	24
303	98,68	0,9993	24
308	99,98	0,9998	24
313	99,99	0,9997	24

На основі оцінки границь рН буферної дії систем Gly – NaOH – H₂O та Gly – MEA – H₂O (табл. 2) виявлено, що за допомогою Gly можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН (6,8 – 7,8) в області температур 308 – 313 К.

Таблиця 2

Кислотно-основні характеристики водних розчинів
амінометанкарбоненої кислоти в інтервалі температур 293 – 313 К

T, K	pK_a^*	$pH_{буф}^{**}$	
		Gly – NaOH – H ₂ O	Gly – MEA – H ₂ O
293	10,15	9,25 ÷ 10,60	8,85 ÷ 9,95
298	9,94	8,90 ÷ 10,40	8,95 ÷ 9,90
303	9,58	9,10 ÷ 10,55	8,50 ÷ 9,65
308	8,75	7,40 ÷ 8,95	7,20 ÷ 7,85
313	7,92	7,10 ÷ 8,30	6,65 ÷ 6,90

*значення pK_a розраховано в ізоелектричній точці

** $pH_{буф}$ – інтервал рН буферної дії.

Залежності $pK_{Gly} = f(T)$ (табл. 2) описуються рівнянням (7). Відповідно до [21], значення термодинамічних функцій для процесу кислотно-основної дисоціації Gly (1) можуть бути отримані рішенням рівнянь (8) – (10).

$$pK_{Gly} = \frac{A_i}{T} - B_i + C_i \cdot T, \quad (7)$$

$$\Delta G = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - B_i \cdot T + C_i \cdot T^2) \quad (8)$$

$$\Delta H = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - C_i \cdot T^2) \quad (9)$$

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

де ΔG – зміна енергії Гіббса, Дж/моль; ΔH – зміна ентальпії, Дж/моль; ΔS – зміна ентропії, Дж/моль·К; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)).

Таблиця 3

Значення параметрів рівняння (7), $T_{extr.}$ та $pK_{extr.}$

$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$C_i \pm \Delta C_i$	r^2	$T_{extr.}, K$	$pK_{extr.}$
-13600 ± 21500	-941 ± 142	$-1,60 \pm 0,24$	0,997	291,9	8,94

Шляхом обробки вищенаведених даних з використанням рівнянь (8) – (10) встановлено, що отримані значення термодинамічних функцій дисоціації Gly знаходяться в області температур 293 – 313 К (рис. 3, 4). Згідно з розрахунковими даними (рис. 3), функціональна залежність $\Delta G = f(T)$ для Gly проходить через максимум (подібно N-алкілованим похідних AMSA [22]). Розв’язування рівняння (11) дозволяє розрахувати температуру ($T_{extr.}, K$) [3], при якій константа дисоціації кислоти набуває екстремального значення, а ΔH – нульового (табл. 3).

$$T_{extr.} = \sqrt{\frac{A_i}{C_i}} \quad (11)$$

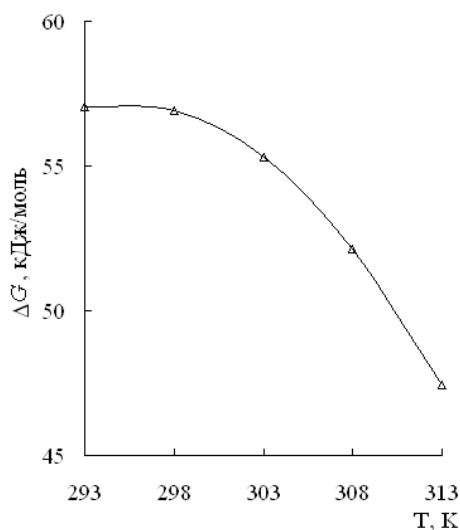


Рис. 3. Температурна залежність енергії Гіббса дисоціації Gly в ізоелектричній точці при $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3} M$.

Для Gly розраховані значення T_{extr} (табл. 3) знаходяться у межах нормально-го діапазону температур рідкого стану води, що характерно для більшості слабких кислот [3, 22]. Крім того, значення T_{extr} для Gly знаходиться поблизу кімнатної температури (~ 292 К), що характерно для гомологічного ряду карбонових кислот (C1 – C4) [3] і для N-алкілованих похідних AMSA (~ 293 К) [22].

У даній роботі для обробки використані дані експерименту, в якому для створення іонної сили фонові електроліти додатково не вводилися; для розрахунків значення pK_a на нульову іонну силу не екстраполювалися (на відміну від [1, 3, 21, 23, 24]); використовувалися значення pK_a в ізоелектричній точці при постійній μ подібно [22]. Очевидно, у зв'язку з цим абсолютні значення ентальпії та ентропії дисоціації Gly (рис. 4) у десятки разів більші абсолютних значень ентальпій та ентропій дисоціації інших амінокарбонових кислот, наведених в [1, 23]. Процес дисоціації Gly в ізоелектричній точці ендотермічний в області температур 293 – 313 К (рис. 4a).

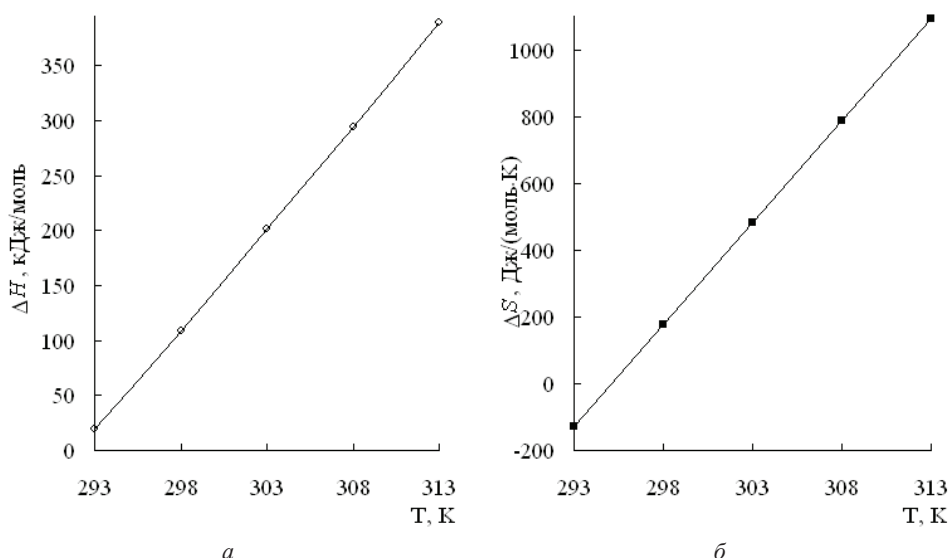


Рис. 4. Температурні залежності ентальпії (а) і ентропії (б) дисоціації Gly в ізоелектричній точці при $\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$ М.

Як і для багатьох фізико-хімічних процесів [25 – 27], у разі дисоціації Gly спостерігається ентальпійно-ентропійна компенсація. Компенсаційний ефект виражається рівнянням (12).

$$\Delta H = \alpha_i + T_{iso} \cdot \Delta S \quad (12)$$

Згідно з отриманими даними, «ізотермодинамічна температура» (T_{iso}) для Gly, подібно AMSA та її N-алкілованим похідним дорівнює 303 К. Вільний член (α_i) у рівнянні (12) дорівнює 56,8 кДж/моль.

Буферна ємність розчину (β , М) визначається числом еквівалентів сильної основи або сильної кислоти, які необхідно додати до одного літру даного розчину для того, щоб змінити рН на одиницю [20]:

$$\beta = \frac{dC}{dpH}, \quad (13)$$

де dC – число молей доданої основи (OH^-), що спричинило численно рівне збільшення концентрації основи ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) за рахунок присутньої у розчині спряженої кислоти ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), згідно:



За даними, поданим на рис. 1, залежності $C_{\text{NaOH}} = f(\text{pH})$ та $C_{\text{MEA}} = f(\text{pH})$ описуються рівняннями виду (15) і (16), параметри яких наведено у табл. 4 та 5, відповідно.

$$C_{\text{NaOH}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2 \quad (15)$$

$$C_{\text{MEA}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2 \quad (16)$$

Аналізуючи дані табл. 3 та 4, слід зазначити, що для вивчених систем константи рівнянь (15) та (16) A_i , B_i та C_i пов'язані між собою залежностями (17) – (23).

$$\begin{aligned} C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}} &\leq 1,0 \\ B_i &= -4160 - 23,2 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} 1,0 &\leq C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}} \leq 4,2 \\ B_i &= -289 - 16 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (18)$$

$$C_i = 3030 + 6190 \cdot A_i; r^2 = 0,953 \quad (19)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{MEA}}/Q_{\text{Gly}} &\leq 1,0 \\ B_i &= 536 - 31,3 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (20)$$

$$C_i = -7130 + 242 \cdot A_i; r^2 = 0,996 \quad (21)$$

$$\begin{aligned} 1,0 &\leq C_{\text{MEA}}/Q_{\text{Gly}} \leq 4,2 \\ B_i &= 24,9 - 30,3 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \end{aligned} \quad (22)$$

$$C_i = -127 - 748 \cdot A_i; r^2 = 0,999 \quad (23)$$

Шляхом диференціювання рівнянь (15) і (16) отримали вирази для визначення буферної ємності у системах Gly – NaOH – H_2O (рівняння 24) та Gly – MEA – H_2O (рівняння 25)

$$\beta = \frac{dC_{\text{NaOH}}}{dpH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot \text{pH} \quad (24)$$

$$\beta = \frac{dC_{\text{MEA}}}{dpH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot \text{pH} \quad (25)$$

Отримані результати представлено на рис. 5 – 8.

Таблиця 4
Параметри рівняння (15) для системи Glу – NaOH – H₂O

$C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Glу}} \leq 1,0$						$1,0 \leq C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Glу}} \leq 4,2$					
	$A_i \cdot 10^2$	$B_i \cdot 10^2$	$C_i \cdot 10^3$	R^2	A_i	$B_i \cdot 10$	$C_i \cdot 10^2$	R^2			
293	14,3 ± 2,5	-3,41 ± 0,51	2,02 ± 0,25	0,9944	1,08 ± 0,13	-1,90 ± 0,23	0,851 ± 0,096	0,9789			
298	14,5 ± 0,8	-3,41 ± 0,17	2,01 ± 0,09	0,9985	1,12 ± 0,16	-1,99 ± 0,27	0,891 ± 0,116	0,9703			
303	2,63 ± 0,48	-0,884 ± 0,221	0,677 ± 0,113	0,9955	2,55 ± 0,24	-4,43 ± 0,41	1,93 ± 0,17	0,9894			
308	6,38 ± 0,87	-2,21 ± 0,71	1,83 ± 0,44	0,9908	0,726 ± 0,128	-1,60 ± 0,26	0,896 ± 0,141	0,9763			
313	15,9 ± 1,3	-4,65 ± 0,35	3,42 ± 0,02	0,9969	0,484 ± 0,099	-1,09 ± 0,21	0,629 ± 0,114	0,9854			

Таблиця 5
Параметри рівняння (16) для системи Glу – MEA – H₂O

$C_{\text{MEA}}/C_{\text{Glу}} \leq 1,0$						$1,0 \leq C_{\text{MEA}}/C_{\text{Glу}} \leq 4,2$					
	$A_i \cdot 10$	$B_i \cdot 10$	$C_i \cdot 10^2$	R^2	A_i	$B_i \cdot 10$	$C_i \cdot 10^2$	R^2			
293	4,48 ± 0,42	-1,02 ± 0,09	0,58 ± 0,05	0,9935	3,13 ± 0,69	-6,42 ± 1,36	3,30 ± 0,66	0,9926			
298	8,57 ± 0,12	-1,88 ± 0,21	1,03 ± 0,01	0,9830	2,22 ± 0,78	-4,64 ± 1,51	2,44 ± 0,73	0,9873			
303	4,92 ± 0,25	-1,14 ± 0,09	0,66 ± 0,05	0,9946	3,06 ± 0,68	-6,41 ± 1,36	3,37 ± 0,68	0,9902			
308	14,7 ± 1,9	-4,00 ± 0,55	2,72 ± 0,35	0,9756	3,87 ± 0,51	-9,78 ± 1,22	6,20 ± 0,74	0,9940			
313	42,1 ± 5,1	-12,7 ± 1,5	9,54 ± 1,09	0,9965	20,2 ± 6,2	-58,8 ± 7,8	42,7 ± 2,6	0,9918			

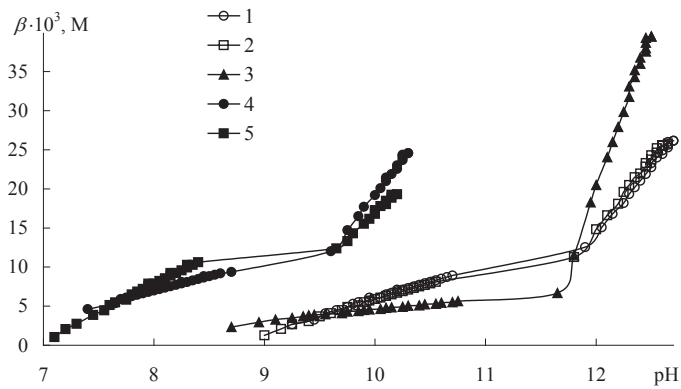


Рис. 5. Залежності $\beta = f(\text{pH})$ у системі Gly – NaOH – H₂O. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

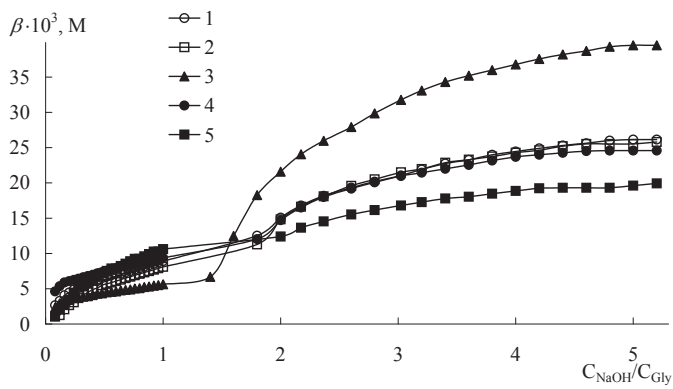


Рис. 6. Концентраційні залежності буферної ємності у системі Gly – NaOH – H₂O. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

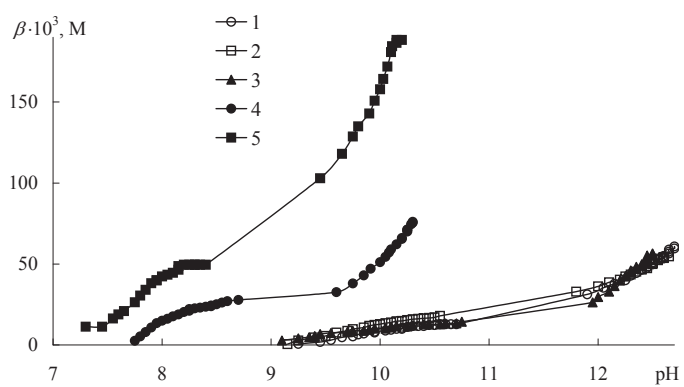


Рис. 7. Залежності $\beta = f(\text{pH})$ у системі Gly – MEA – H₂O. Т, К: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

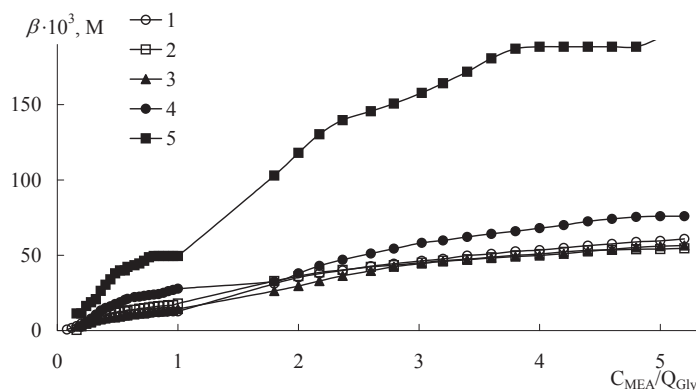


Рис. 8. Концентраційні залежності буферної ємності у системі Gly – MEA – H₂O.
Т, К: 293 – 1; 298– 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Аналізуючи дані, наведені на рис. 5 – 8, необхідно відмітити таке. Буферну ємність систем Gly – NaOH – H₂O та Gly – MEA – H₂O можна варіювати в межах $1 \cdot 10^{-3} \div 4 \cdot 10^{-2}$ М та $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$ М, відповідно, змінюючи співвідношення $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{Gly}}$ ($C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{MEA}}$) та температуру.

Отримані дані щодо буферної ємності систем Gly – NaOH – H₂O та Gly – MEA – H₂O (рис. 5 – 8) можуть бути використані в хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях, а дані щодо кислотності досліджених розчинів – при моделюванні хемосорбційних процесів уловлювання кислих газів (CO₂ та SO₂).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *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. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>.
2. *Ruan J., Sun C.J., Chen F., Zhou C., Li Y.Q., Liu Y.P., Li Y.X.* Capillary Electrophoresis-Based Detection for Foodborne Enteroviruses in Vegetable Samples // *Chromatogr.* – 2015. – Vol. 78, N 17-18. – P. 1191-1199. <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2931-x>
3. *Hunter K.A.* Acid-base Chemistry of Aquatic Systems. – Dunedin, 1998. – P. 51-52.
4. *Benamor A., Al-Marri M.J., Khraisheh M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P.* Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 33. – P. 186-195. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.04.063>
5. *Thee H., Nicholas N.J., Smith K.H., da Silva G., Kentish S.E., Stevens G.W.* A kinetic study of CO₂ capture with potassium carbonate solutions promoted with various amino acids: Glycine, sarcosine and praline // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* – 2014. – Vol. 20. – P. 212-222. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.027>
6. Патент України на корисну модель UA 113021, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322. Заявл. 10.06.2016. Опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1
7. Патент України на корисну модель UA 115533, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201608800. Заявл. 15.08.2016. Опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
8. *Shen W.-F., Galula J.U., Chang G.-J.J., Wu H.-C., King C.-C., Chao D.-Y.* Change Improving dengue viral antigens detection in dengue patient serum specimens using a low pH glycine buffer treatment // *J. Microbiol. Immunol. Infection.* – 2017. – Vol. 50, N 2. – P. 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmii.2015.05.008>
9. *Vandevanter P.E., Lin J.S., Zwiang T.J., Nadim A., Johal M.S., Niemi A.* Multiphasic DNA Adsorption to Silica Surfaces under Varying Buffer, pH, and Ionic Strength Conditions. // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116, N 19. – P. 5661–5670. <https://doi.org/10.1021/jp3017776>

10. Han J., Zhuo Y., Chai Y.Q., Mao L., Yuan Y.-L., Yuan R. Highly conducting gold nanoparticles–graphene nanohybrid films for ultrasensitive detection of carcinoembryonic antigen. // *Talanta*. – 2011. – Vol. 85, N 1. – P. 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.03.036>
11. Puttige K., Nooralabettu K.P. Alkaline Phosphatase Activity during Homogenisation of Hepatopancreatic Tissues of Shrimps using Sodium acetate, KCl solution, Tris-HCl and Glycine – NaOH buffer. // *Intern. J. Sci. Eng. Res.* – 2011. – Vol. 2, N 10. – P. 1-7.
12. Nooredeen N.M., Abd El-Ghaffar M.A., Darwish W.M., Elshereafy E., Radwan A.A., Abbas M.N. Graphene oxide with covalently attached zinc monoamino-phthalocyanine coated graphite electrode as a potentiometric platform for citrate sensing in pharmaceutical preparations // *J. Solid State Electrochem.* – 2015. – Vol. 19, N 7. – P. 2141-2154. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2832-9>
13. Belleville T., Noé G., Huillard O., Thomas-Schoemann A., Vidal M., Goldwasser F., Alexandre J., Blanchet B. A HPLC-fluorescence method for the quantification of abiraterone in plasma from patients with metastatic castration-resistant prostate cancer // *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* – 2015. – Vol. 989. – P. 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.03.001>
14. Ramamurthy J., Nd J., Varghese S. Comparison of salivary beta glucuronidase activity in chronic periodontitis patients with and without diabetes mellitus // *J. Clinical Diagnostic Res.* – 2014. – Vol. 8, N 6. – P. ZC19-ZC21. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2014/8713.4476>
15. Munenobu K., Hase T., Oyoshi T., Yamanaka M. Supramolecular Gel Electrophoresis of Acidic Native Proteins. // *Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 86, N 19. – P. 9924-9929. <https://doi.org/10.1021/ac5026539>
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М.: Химия, 1989. – 448 с.
17. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотетансульфокислота – вода // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
18. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотетансульфокислоты // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
19. Хома Р.Е., Осаочий Л.Т., Длубовский Р.М. Аминотетансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда // *Вісник ОНУ. Хімія* – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66-75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)
20. Urbansky E.T., Schock M.R. Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity // *J. Chem. Educ.* – 2000. – Vol. 77, N 12. – P. 1640-1644. <https://doi.org/10.1021/ed077p1640>
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. <https://doi.org/10.1021/ja00806a004>
22. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотетансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293 – 313 К // *Журн. физич. химии*. – 2017. – Т. 91. – С. 79-82. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
23. Hamborg E.S., Niederer J.P.M., Versteeg G.F. Dissociation Constants and Thermodynamic Properties of Amino Acids Used in CO₂ Absorption from (293 to 353) K // *J. Chem. Eng. Data*. – 2007. – Vol. 52, N 6. – P. 2491-2502. <https://doi.org/10.1021/jc700275v>
24. Roy R.N., Roy L.N., Hundley K.E., Wehmeyer T.R., Tebbe L.S. Thermodynamics of the Second Dissociation Constants (pK₂) 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. <https://doi.org/10.4236/jbpc.2014.54016>
25. Starikov E.B., Norden B. Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data. // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – Vol. 538. – P. 118-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
26. 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>
27. 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. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707)

Стаття надійшла до редакції 15.01.2018

Р. Е. Хома^{1,2}, А. Н. Чеботарев¹, Л. С. Бутько¹, Л. Т. Осадчий²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН
Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА

Осуществлено рН-метрическое исследование кислотно-основного взаимодействия в системах глицин – NaOH – H₂O и глицин – моноэтаноламин – H₂O в интервале температур 293 – 313 К. Рассчитаны концентрационные константы диссоциации по второй ступени аминотанкарбоновой кислоты (Gly) в изоэлектрической точке и определены температурные зависимости ΔG , ΔH и ΔS указанного процесса в изоэлектрической точке ($\mu = 4,94 \cdot 10^{-3}$ М) в области 293 – 313 К. Отмечена энтальпийно-энтропийная компенсация, для которой изотермодинамическая температура равна 303 К. Определены границы рН буферного действия и произведена оценка буферной емкости указанных систем. Установлено, что зоны эффективной буферной действия водных растворов Gly позволяют поддерживать кислотность в области физиологических значений рН и интервале температур 308 – 313 К.

Ключевые слова: глицин, водные растворы, термодинамика диссоциации, буферная емкость.

R. E. Khoma^{1,2}, A. N. Chebotaryov¹, L. S. Bud'ko¹, L. T. Osadchiy¹

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

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

BUFFER SOLUTIONS BASED ON GLYCINE

The acid-base interaction in the Gly-NaOH-H₂O and Gly-monoethanolamine (MEA) – H₂O systems was studied by pH-metric method in the temperature range 293-313 K. The ion-molecular composition of the Gly-NaOH-H₂O system was calculated, the dissociation concentration constants for the second stage of the Gly at the isoelectric point, and the temperature dependences of ΔG , ΔH and ΔS of the indicated process at the isoelectric point ($\mu = 4.94 \cdot 10^{-3}$ M) in the 293-313 K region were determined. It is shown Gly in aqueous solutions to exist at the ratio $C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{Gly}} < 0.5$ mainly in the zwitterion form. The content of the NH₂CH₂COO⁻ anion is directly proportional to the $C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{Gly}}$ ratio.

According to the calculated data, the functional dependence $\Delta G = f(T)$ for Gly passes through a maximum at $T_{\text{extr}} \approx 292$ K. The Gly dissociation process in the isoelectric point is endothermic in the temperature range 293 – 313 K. Enthalpy-entropy compensation is noted, for which the isothermodynamic temperature is 303 K, and the free term is 56.8 kJ/mol. The pH limits of the buffer action are determined and the buffer capacity of these systems is estimated. It has been established that effective buffer zones of aqueous solutions of Gly allow to maintain acidity in the physiological pH range and temperature range 308 – 313 K.

It is shown that the buffer capacity of the Gly-NaOH-H₂O and Gly-MEA-H₂O systems can be varied within the limits $1 \cdot 10^{-3} \div 4 \cdot 10^{-2}$ M and $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$ M, respectively, changing the ratio $C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{Gly}}$ ($C_{\text{NaOH}} / Q_{\text{MEA}}$) and temperature.

The obtained data on the buffer capacity of the Gly-NaOH-H₂O and Gly-MEA-H₂O systems can be used in chemical analysis, microbiological and biochemical studies, and the acidity data of the solutions studied can simulate for the chemisorption of acid gases (CO₂ and SO₂).

Keywords: glycine, aqueous solutions, thermodynamics of the dissociation, buffer capacity.

REFERENCES

- 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. <https://doi.org/10.1063/1.1416902>.
- Ruan J., Sun C.J., Chen F., Zhou C., Li Y.Q., Liu Y.P., Li Y.X. *Capillary Electrophoresis-Based Detection for Foodborne Enteroviruses in Vegetable Samples* // Chromatogr. 2015, vol. 78, no 17-18, pp. 1191-1199. <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2931-x>
- Hunter K.A. *Acid-base Chemistry of Aquatic Systems*. Dunedin, 1998. pp. 51-52.
- Benamor A., Al-Marri M.J., Khraishah M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P. *Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique*. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016, vol. 33, pp. 186-195. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.04.063
- Thee H., Nicholas N.J., Smith K.H., da Silva G., Kentish S.E., Stevens G.W. *A kinetic study of CO₂ capture with potassium carbonate solutions promoted with various amino acids: Glycine, sarcosine and praline*. Int. J. Greenhouse Gas Control. 2014, vol. 20, pp. 212-222. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.027>
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material* Patent UA, no 113021, publ. 10.01.2017. (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 115533, publ. 25.04.2017. (in Ukrainian)
- Shen W.-F., Galula J.U., Chang G.-J.J., Wu H.-C., King C.-C., Chao D.-Y. *Change Improving dengue viral antigens detection in dengue patient serum specimens using a low pH glycine buffer treatment*. J. Microbiol. Immunol. Infection, 2017, vol. 50, no 2, pp. 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.jmii.2015.05.008>
- Vandeventer P.E., Lin J.S., Zwang T.J., Nadim A., Johal M.S., Niemz A. *Multiphasic DNA Adsorption to Silica Surfaces under Varying Buffer, pH, and Ionic Strength Conditions*. J. Phys. Chem. B. 2012, vol. 116, no 19, pp. 5661-5670. <https://doi.org/10.1021/jp3017776>
- Han J., Zhuo Y., Chai Y.Q., Mao L., Yuan Y.-L., Yuan R. *Highly conducting gold nanoparticles-graphene nanohybrid films for ultrasensitive detection of carcinoembryonic antigen*. Talanta, 2011, vol. 85, no 1, pp. 130-135. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.03.036
- Puttige K., Nooralabettu K.P. *Alkaline Phosphatase Activity durin g Homogenisation of Hepatopancreatic Tissues of Shrimps using Sodium acetate, KCl solution, Tris-HCl and Glycine – NaOH buffer*. Intern. J. Sci. Eng. Res., 2011, vol. 2, no 10, pp. 1-7.
- Nooredeen N.M., Abd El-Ghaffar M.A., Darwish W.M., Elshereafy E., Radwan A.A., Abbas M.N. *Graphene oxide with covalently attached zinc monoamino-phthalocyanine coated graphite electrode as a potentiometric platform for citrate sensing in pharmaceutical preparations*. J. Solid State Electrochem., 2015, vol. 19, no 7, pp. 2141-2154. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2832-9>
- Belleville T., Noé G., Huillard O., Thomas-Schoemann A., Vidal M., Goldwasser F., Alexandre J., Blanchet B. *A HPLC-fluorescence method for the quantification of abiraterone in plasma from patients with metastatic castration-resistant prostate cancer*. J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci., 2015, vol. 989, pp. 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.03.001>
- Ramamurthy J., Nd J., Varghese S. *Comparison of salivary beta glucuronidase activity in chronic periodontitis patients with and without diabetes mellitus*. J. Clinical Diagnostic Res., 2014, vol. 8, no 6, pp. ZC19-ZC21. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2014/8713.4476>
- Munenobu K., Hase T., Oyoshi T., Yamanaka M. *Supramolecular Gel Electrophoresis of Acidic Native Proteins*. Anal. Chem., 2014, vol. 86, no 19, pp. 9924-9929. <https://doi.org/10.1021/ac5026539>
- Lur'e Ju.Ju. *Spravochnik po analiticheskoy himii*. Moscow. Himiya, 1989, 448 c. (in Russian)
- Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acid – water system*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 89-95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
- Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acids N-derivatives*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
- Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dluboskiy 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. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
- Urbansky E.T., Schock M.R. *Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity*. J. Chem. Educ., 2000, vol. 77, no 12, pp. 1640-1644. <https://doi.org/10.1021/ed077p1640>
- 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. <https://doi.org/10.1021/ja00806a004>

22. 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>
23. Hamborg E.S., Niederer J.P.M., Versteeg G.F. *Dissociation Constants and Thermodynamic Properties of Amino Acids Used in CO₂ Absorption from (293 to 353) K*. J. Chem. Eng. Data., 2007, vol. 52, no 6, pp. 2491-2502. <https://doi.org/10.1021/je700275v>
24. 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. <https://doi.org/10.4236/jbpc.2014.54016>
25. Starikov E.B., Norden B. *Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data*. Chem. Phys. Lett., 2012, vol. 538, pp. 118-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
26. 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>
27. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Mayans'kaya A.O. *Thermodynamics of ethanolanmonium 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)

УДК 546.719:621.793.1

M. S. Iziumskyi, A. V. ShtemenkoUkrainian State University of Chemical Technology, Department of inorganic chemistry,
8 Gagarin avenue, Dnipro, 49005, Ukraine,
email: maksimizumsky@gmail.com**RADICAL MECHANISM OF FORMATION OF Cu-Re AND Pb-Re COMPOSITES IN GASEOUS PHASE BY THERMAL DECOMPOSITION OF *TRANS*-TETRACHLORO-DI- μ -PROPIONATO DIRHENIUM(III)**

Reactions of individual *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) thermal decomposition in dynamic inert atmosphere were investigated. Using a radical reaction of *transportation* in gaseous phase, Cu-Re and Pb-Re composites were obtained on a ceramic surface. Free radicals $C_2H_5\cdot$ were detected by reaction with metal Cu and Pb mirrors. Cu-Re and Pb-Re composites were studied by XRD, micro-X-ray spectral and SEM analysis. Cu-Re composites contain nano- dendrites of Cu which «grow» from a Re base and most likely have a nanotube structure. Dimensions of the nanotubes can vary from 100 nm to 1 μ m.

Keywords: rhenium, free radical, carboxylate, composite, mechanism, decomposition.

Binuclear cluster carboxylates of rhenium(III), obtained for the first time by A.S. Kotelnikova (USSR) and Cotton (USA), are the classical complexes in chemistry of clusters [1-4]. Currently information related to the radical mechanism of thermal destruction of dirhenium(III) complexes and forming Cu-Re and Pb-Re composites is not available.

The current understanding of the chemistry of rhenium carboxylates is reviewed in the book «Multiple bonds between metal atoms» [3].

Investigation of thermal decomposition is very important for the determination of a detailed radical mechanism of reactions and detecting free $C_2H_5\cdot$ radical by interaction with metals like Cu and Pb. It provides an opportunity to obtain very pure Rhenium metal for a specialist industry, Re coatings and new composite materials using a chemical vapor deposition [5, 6].

In this article we obtained Cu-Re and Pb-Re composites by reaction of free $C_2H_5\cdot$ radical with a Pb mirror and compact Copper. Free $C_2H_5\cdot$ radicals were formed as a result of thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III).

RESULTS AND DISCUSSION

Ceramic-based Copper-Rhenium and Lead-Rhenium composites were obtained using thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) in a quartz tube (Fig. 1).

During the procedure *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) evaporates in a stream of inert gas at 300°C [7] on heater 1 followed by thermal decomposition on Cu or Pb surface at 800°C on heater 2. We carried out three experiments using different process conditions. Thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) in air was studied in our previous work [6].

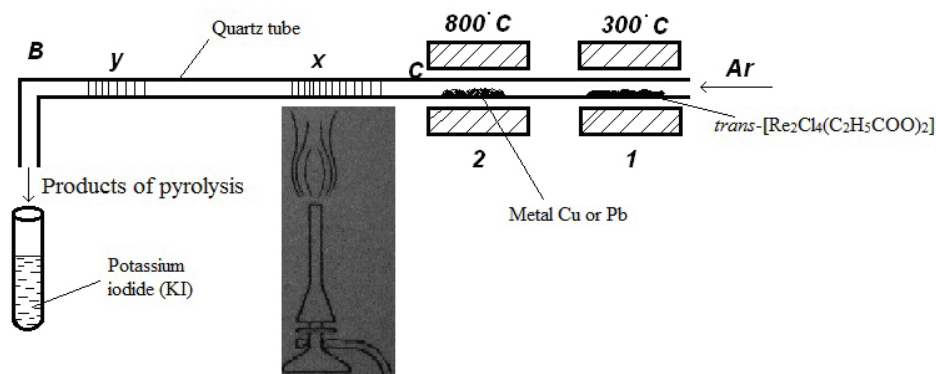


Fig. 1. Experimental set-up used for conformation of free-radical thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) and formation of metal composites.

Experiment 1. 1 g pure *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) was placed in zone 1 of a quartz tube (Fig. 1). Zone 2 was free. Re-mirror appeared after 5 hrs heating in zone 2 (Fig. 2). Metal rhenium was detected by XRD analysis.

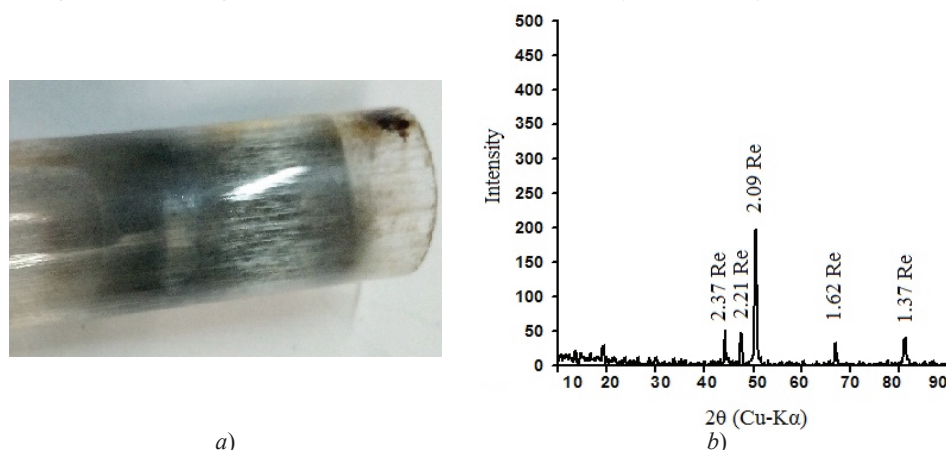
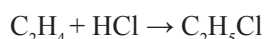
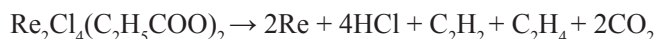


Fig. 2. Rhenium mirror (a) and X-ray diffraction (b) of a deposit formed in a quartz tube. DRON-3, Cu-K α -radiation.

Quantity of produced Re was detected by gravimetric method from a mass increase of the quartz tube. On the next stage, Re was dissolved in H₂O₂. Perrhenic acid (HReO₄) was detected (tan coloured substance) by mixing with potassium thiocyanate (KSCN) and tin(II) chloride (SnCl₂) [8]. HReO₄ was titrated using sodium hydroxide (NaOH) and a phenolphthalein indicator [8]. Quantity of the obtained rhenium was 99% by mass of the original *trans*-complex. Carbon (IV) dioxide (CO₂) was detected by reaction with calcium hydroxide (Ca(OH)₂). Hypothetical halogenalkyls (C₂H₅Cl and C₂H₄Cl₂) were dissolved in two different solvents: (tetrachloromethane (*solution 1*) and dimethyl ketone (*solution 2*)). 1-2 ml of *solution 1* was added to a tube followed by addition of 10-20 mg of sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃). The tube was placed in a glycerine bath and kept

at 180°C. the tube top was paper-covered with an infused reagent (congo indicator with hydrogen peroxide). The colour of the paper has changed to blue [9]. 1-2 ml of *solution 2* was added to a microtube followed by addition of 2 ml pyridine and 5N sodium hydroxide. The colour of pyridine has changed to light pink.

Thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) in a stream of inert gas runs according to Schematic 1.



Scheme 1. Thermal decomposition at 800°C of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) in a stream of inert gas.

Experiment 2. 1 g pure *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) was placed in zone 1 of the quartz tube (Fig. 1). At the same time, 0.1 g metal Cu, ceramic ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$) and a quartz plate were placed in zone 2 of the quartz tube. A Copper-Rhenium composite was obtained after 5h heating in the end of zone 2 (Fig. 3) and detected by XRD analysis.

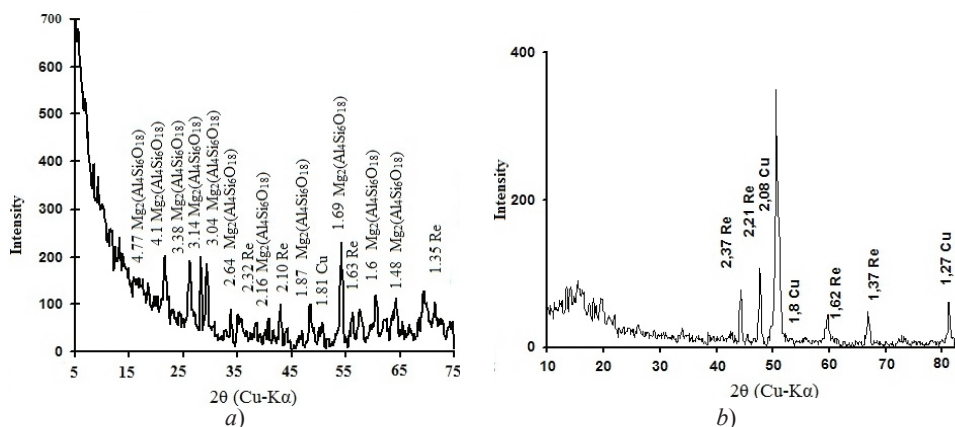
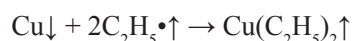
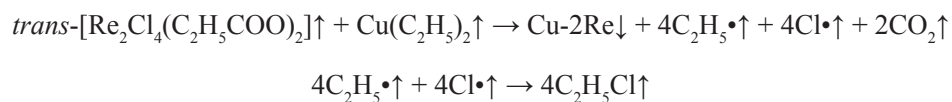


Fig. 3. X-ray diffraction of Copper-rhenium composite formed on cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$) (a) and quartz tube (b). DRON-3, Cu-K α -radiation.

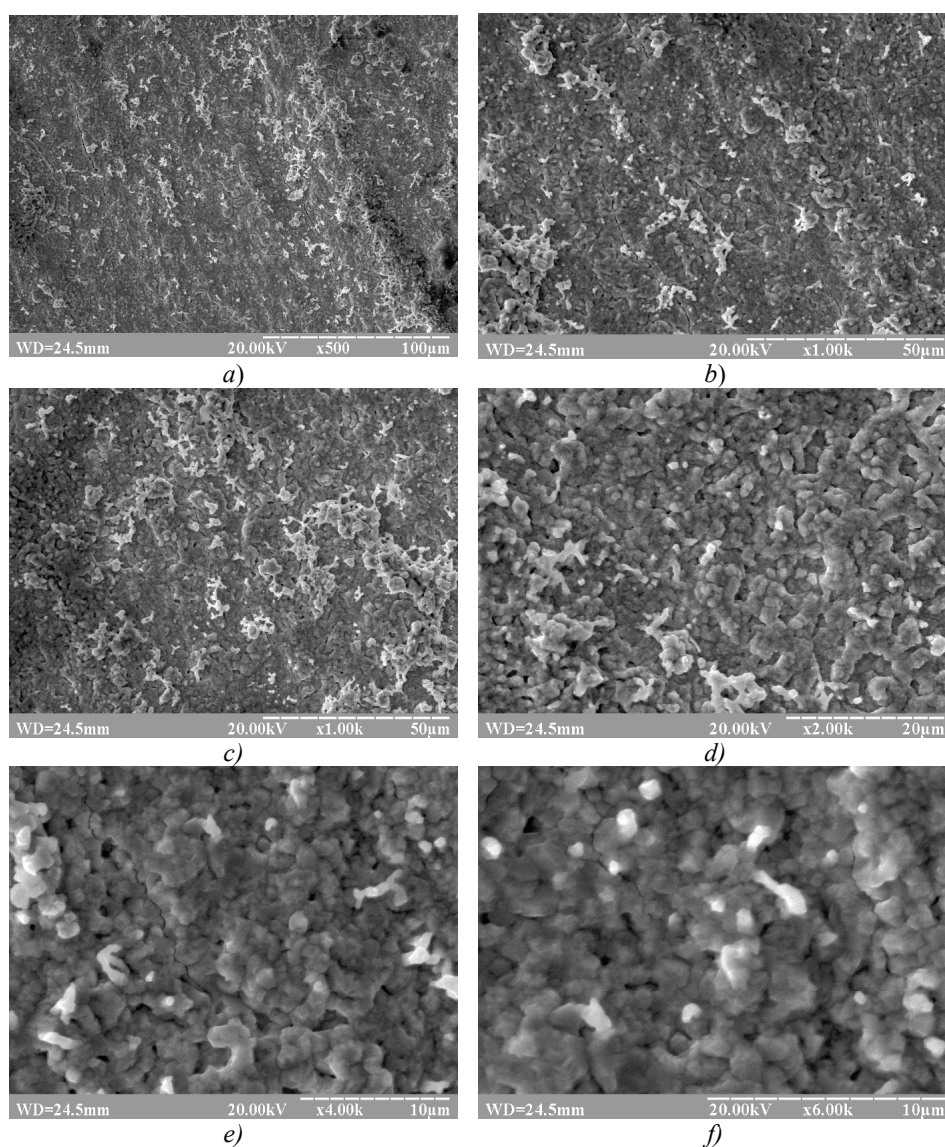
The halogenalkyls were analyzed in the same way as described in *Experiment 1*. Because of instability of $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\uparrow$ or $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\uparrow$, their presence is theoretically based on the publications data [10-19]. As a matter of fact, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\uparrow$ cannot be obtained in a solid state. The reaction of thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) with metal Cu in a stream of inert gas runs according to Schematic 2.





Scheme 2. Thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) with metal Cu in a stream of inert gas.

Different phases of Cu and Re can be clearly seen from Fig. 3. SEM images of Cu-Re composite are shown in Fig. 4. Images *g* and *h* in Fig. 4 show dendrites of Cu that «grow» from a Re base and most likely have a nanotube structure. Dimensions of the nanotubes can vary from 100 nm to 1 μm . Micrographs in Fig. 4 demonstrate a complex



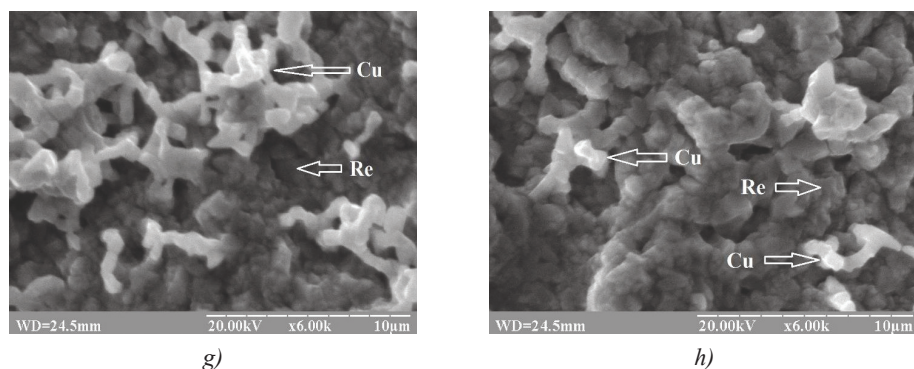


Fig. 4. SEM images of Cu-Re deposits formed on cordierite ($Mg_2Al_4Si_6O_{18}$). Re and Cu were detected by micro-X-ray spectral analysis.

structure of crystals with dimensions from 0.5 μm to 20 μm . Their composition was confirmed by micro-X-ray spectral analysis. Co-deposition of Re and Cu was carried out using a non-metallic substrate in order to eliminate red-ox reactions with Fe or other active metals.

Experiment 3. 1 g pure *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) was placed in zone 1 of the quartz tube (Fig. 1). At the same time, 0.1 g metal Pb, was placed in zone 2 of the quartz tube. Lead-Rhenium composite was obtained after 5hrs heating in the end of zone 2 (Fig. 1 and Fig. 5). Lead-rhenium composite was detected by XRD analysis.

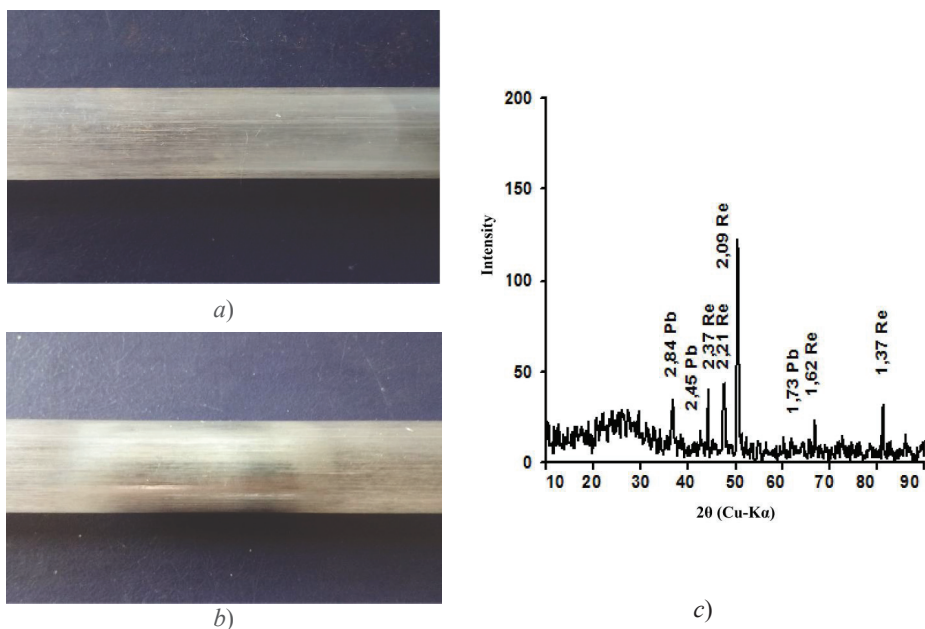


Fig. 5. Lead-rhenium composite and its XRD analysis.

a) Photo of a quartz tube before deposition.; b) Photo of a quartz tube after deposition.

After removal of Pb from zone 2 and heating zone **x** and zone **y** in a stream of gaseous mixture of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) and argon pure metal Re was obtained in zone **x** (Fig. 6) and Pb-Re composite – in zone **v**.

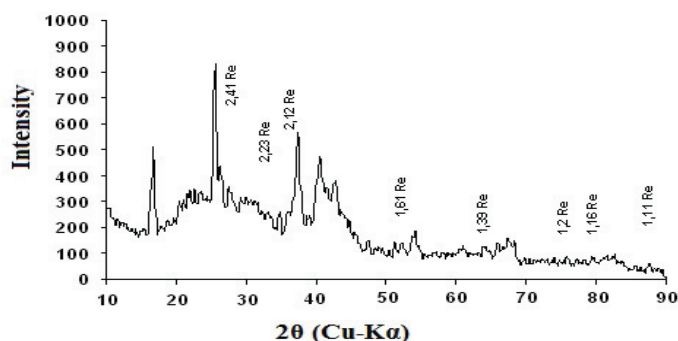


Fig. 6. X-ray diffraction of Rhenium formed in zone **x**.

Formation of yellow precipitate took place after gaseous mixture passed through a solution of potassium iodide (KI), with further addition of sodium thiosulfate. XRD analysis of yellow precipitate is shown in Fig. 7.

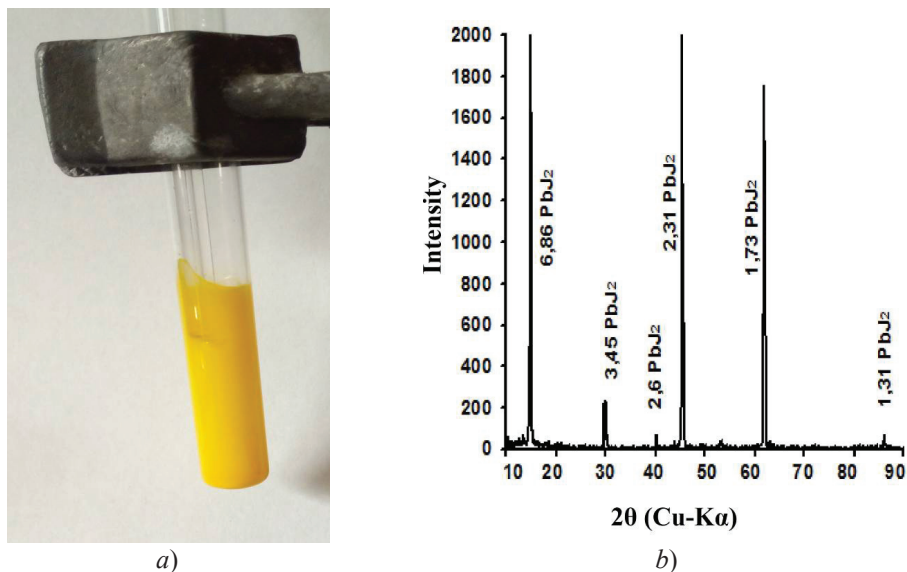
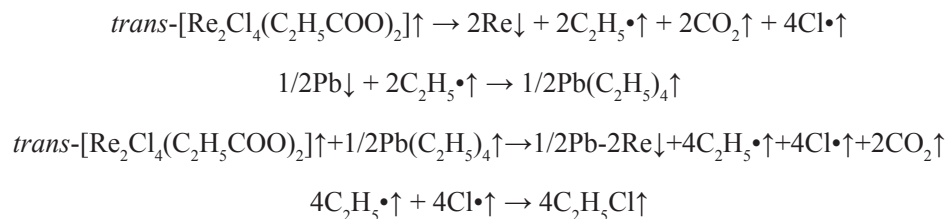


Fig. 7. X-ray diffraction of yellow precipitate.

The halogenalkyls were analyzed in the same way as described in *Experiment 1*. The reaction of thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) with metal Pb in a stream of inert gas runs according to Schematic 3.

Knowledge about formation of $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \uparrow$ or $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_n \uparrow$ is based on previous publications [10-19] and reactions with KI and metal mirrors.



Scheme 3. Thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) with metal Pb in a stream of inert gas.

EXPERIMENTAL SECTION

In this research initial $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ and *trans*-carboxylates were synthesized without using an autoclave. The complexes obtained in the present study have been evaluated by electron absorption and elemental analysis [20-23]. All reagents and solvents are commercially available.

Preparation of compounds. $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. 2.0 g of $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{ReO}_4]$ was added to 20 ml of benzoylchloride ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$). The solution was heated under reflux in a Nitrogen atmosphere at 210°C for 5 hours. Consequently, 3.33 g of $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}]$ was dissolved in 30 ml of saturated with a hydrogen chloride ethanol and added to the solution. This mixture remained under reflux at 210°C for 1.5 hrs in a Nitrogen atmosphere. Using filtration, a blue crystalline substance was obtained. It was washed using three 10 ml portions of isopropyl alcohol then ethanol and dried under vacuum. The substance yield is 2.2462 g or 97%.

Analysis. Calculations for $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Re}_2$: C, 33.69; H, 6.36; N, 2.45; Cl, 24.9; Re, 32.65. Found: C, 33.0; H, 6.15; N, 2.5; Cl, 24.8; Re, 32.6. UV-vis (acetonitrile), λ_{max} , cm^{-1} : 14700, 20940, 23645, 27000, 28100, 32600, 39215. [24-26]

The synthesis of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) is reviewed in [6]

Diffractometer DRON-3 with Cu-K α radiation was used for X-ray diffraction analysis. Scanning Electron Microscope with Micro-Analyzer SEMMA-102-02 was used to obtain SEM images.

CONCLUSIONS

Radical mechanism of thermal decomposition of *trans*-tetrachloro-di- μ -propionato dirhenium(III) was confirmed. Mechanism of free-radical reactions was established by reaction of $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ with Cu and Pb metal mirrors. Microstructure of Cu-Re composite was revealed. This research may be used for explanation of the CVD processes while obtaining coatings, composites and new precision materials.

REFERENCES

1. Kotel'nicova A.S., Tronev V.G. Research the complexes of rhenium(II) // Zh. Neorg. Khim. – 1958. – Vol. 3. – P.1008-1027.
2. Cotton F.A. Metal-Metal Bonding in $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ Ions and Other Metal Atom Clusters. // Inorg. Chem. – 1965. – Vol. 4. – P.334-336. <https://doi.org/10.1021/ic50025a016>
3. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple bonds between metal atoms. – New York: Springer, 2005. – 818p.
4. Steblevsky A.V., Alihanian A.S., Vedenkina L.G. Mass spectral investigation processes of sublimation some rhenium cluster compounds. // Russ. J. Coord. Chem. – 1984. – Vol. 10. – P. 72-76.

5. *Iziumskyi M., Melnyk S., Shtemenko A.* Polymetallic Copper-Rhenium Composite Material. // Chem. Met. Alloys. – 2013. – Vol. 6, N 3/4. – P. 121-124.
6. *Iziumskyi M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A.* Thermodynamic properties of *trans*-tetrachloro-di- μ -carboxylate dirhenium(III) complexes. // New. J. Chem. – 2016. – Vol. 40. – P. 10012-10015.
7. *Shtemenko A.V., Bovykin B.A., Shram B.C.* Thermal decomposition of rhenium binuclear halocarboxylates. // Zh. Neorg. Khim. – 1985. – Vol. 12, N(30). – P. 3085-3089.
8. *Borisova L.V., Ermakov A.N.* Analytical chemistry of rhenium. – Moscow: Science, 1974. – 319p.
9. *Feigl F.* Spot tests in organic analysis (6th ed.). – New York: Elsevier, 1960. – 836p.
10. *Rozancev E.G., Sholle V.D.* Organic chemistry of free radicals. – Moscow: Chemistry, 1979. – 344 p.
11. *Cotton F.A., Wilkinson G.* Advanced inorganic chemistry. – Willey, 1969. – 592p.
12. *Cotton F.A., Wilkinson G.* Basic inorganic chemistry. – Willey, 1976. – 678p.
13. *Green M.* Organometallic compounds. The transition elements. Vol. 2. – London, 1968. – 457 p.
14. *Kostromina N.A., Kumok V.N., Skorik N.A.* Chemistry of coordination compounds. – Moscow: High School, 1990. – 432 p.
15. *Alekseev S.O.* Chemistry of complex compounds. – Kiev, 2010. – 159 p.
16. *Lawrance G.A.* Introduction to coordination chemistry. – Willey, 2010. – 290 p.
17. *Pohodenko V.D., Beloded A.A., Koshechko V.G.* Redox reactions of free radicals. – Kiev: Scientific idea, 1977. – 277 p.
18. *Sokolov M.N., Samsonenko D.G.* Coordination chemistry. Part II: Metalorganic compounds, catalysis with complexes of transition metals, cluster compounds. – Novosibirsk, 2011. – 194 p.
19. *Zeiss H.* Organometallic chemistry. Monograph. – American Chemical Society, 1960. – 631 p.
20. *Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L.* Tetrabutylammonium Octachlorodirhenate(III). // Inorg. Synth. – 1985. – Vol. 23. – P. 116-118.
21. *Golichenko A.A., Shtemenko A.V., Kogura O.V.* New methods of synthesis the isomer halocarboxylates of dirhenium(III). // Voprosy khimii i khimicheskoi technologii. – 2001. – Vol. 6. – P. 14-16.
22. *Cotton F.A., Curtis N., Johnson B., Robinson W.* Compounds containing dirhenium(III) octahalide anions. // Inorg. Chem. – 1965. – Vol. 4. – P. 326-330. <https://doi.org/10.1021/ic50025a014>
23. *Shtemenko A.V., Bovykin B.A.* Chemistry of binuclear Rhenium Clusters. Rhenium and rhenium allays. – Pennsylvania: TMS publications, 1967. – pp. 189-197.
24. *Cotton F.A., Freuz B.A., Stults B.R., Webb T.R.* Investigations of quadruple bonds by polarized crystal spectra. I. The interpretation of the spectrum of tetra(n-butylammonium) octachlorodirhenate. The disordered crystal structure. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – P. 2768-2773. <https://doi.org/10.1021/ja00426a016>
25. *Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A.* Further studies of the electronic spectra of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and $\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600-350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal-Metal quadruple bonds. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 2993-2996. <https://doi.org/10.1021/ja00451a023>
26. *Cowman C.D., Gray H.B.* Low-temperature polarized spectral study of the lowest electronic absorption band in $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and related binuclear complexes. // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95. – P. 8177-8188. <https://doi.org/10.1021/ja00805a042>

Стаття надійшла до редакції 26.01.2018

М. С. Изюмский, А. В. Штеменко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
кафедра неорганической химии,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина

РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ Cu-Re И Pb-Re КОМПОЗИТОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПУТЕМ ТЕРМОРАСПАДА ТРАНС-ТЕТРАХЛОРО-ДИ- μ -ПРОПИОНАТА ДИРЕНИЯ(III)

Резюме

Исследованы реакции термической деструкции в динамической инертной атмосфере индивидуального транс-тетрахлоро-ди- μ -пропионата дирения(III). Композиты Cu-Re и Pb-Re на керамике получены газофазной радикальной транспортной реакцией. Сво-

бодные радикалы $C_2H_5\cdot$ обнаружены по реакции с металлическими зеркалами Cu и Pb. Композиты Cu-Re и Pb-Re изучены методами РФА, микрорентгеноспектральным анализом и растровой электронной микроскопией. Cu-Re композит состоит из нано дендритов меди, которые «ростут» из рениевой основы, и имеют размеры от 100 нм до 1 мкм, также возможно что они имеют структуру нанотрубок.

Ключевые слова: рений, свободный радикал, карбоксилат, композит, механизм, разложение.

М. С. Ізюмський, О. В. Штеменко

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

РАДИКАЛЬНИЙ МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ Cu-Re ТА Pb-Re КОМПОЗИТІВ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ ШЛЯХОМ ТЕРМОРОЗКЛАДУ ТРАНС-ТЕТРАХЛОРО-ДИ- μ -ПРОПІОНАТУ ДИРЕНІЮ(III)

Резюме

Досліджено реакції термічної деструкції в динамічній інертній атмосфері індивідуального транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) та встановлено якісним хімічним аналізом утворення металічного ренію, хлороводню, карбон(IV) оксиду, первинних та вторинних галогеноалкілів. Первинні галогеноалкіли визначено нагріванням з натрій тіосульфатом за зміною кольору на синій паперу змоченого сумішшю індикатору конго з гідроген пероксидом. Вторинні галогеноалкіли визначалися взаємодією з 5 N натрій гідроксидом та зміною кольору шару піридином на світло-рожевий. Кількість утвореного металічного ренію складає 99,1% від вмісту у вихідному транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонаті диренію(III), що визначено кількісним аналізом, шляхом розчинення металічного ренію у концентрованому гідроген пероксиді та подальшому титруванні утвореної перренатної кислоти розчином 0,1 N натрій гідроксиду з індикатором фенолфталеїном. Композити Cu-Re та Pb-Re на кераміці одержано у вигляді дзеркал газофазною радикальною транспортною реакцією, через взаємодію транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонату диренію(III) з компактними міддю та свинцем. Вільні радикали $C_2H_5\cdot$ виявлено за реакцією з металічними дзеркалами чистих Cu та Pb. Утворення легкої сполуки $Pb(C_2H_5)_4$ або $Pb(C_2H_5)_n$ доведено здатністю реакційного газу з установки, при пропусканні через розчин калій йодиду утворювати жовтий осад плюмбум(II) йодиду, який визначено рентгенофазовим аналізом. Взаємодія реакційного газу з калій йодидом доводить утворення легких алкільних сполук плюмбуму при взаємодії з транс-тетрахлоро-ди- μ -пропіонатом диренію(III), та показує радикальний механізм терморозкладу. Склад та морфологію поверхні композитів Cu-Re та Pb-Re охарактеризовано методами рентгенофазового та микрорентгеноспектрального аналізів і растровою електронною микроскопією. Cu-Re композит складається з нанодендритів міді, які «ростуть» з рениевої основи, та мають розміри від 100 нм до 1 мкм, також можливо що вони мають структуру нанотрубок.

Ключові слова: рений, вільний радикал, карбоксилат, композит, механізм, розклад.

REFERENCES

1. Kotelnicova A.S., Tronev V.G. *Research the complexes of rhenium(II)*. Zh. Neorg. Khim., 1958, vol. 3, pp. 1008-1027.
2. Cotton F.A. *Metal-Metal Bonding in $[Re_X_5]^{2-}$ Ions and Other Metal Atom Clusters*. Inorg. Chem., 1965, vol. 4, pp. 334-336. <https://doi.org/10.1021/ic50025a016>

3. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple bonds between metal atoms*. New York, Springer, 2005, 818 p.
4. Steblevsky A.V., Alihanian A.S., Vedenkina L.G. *Mass spectral investigation processes of sublimation some rhenium cluster compounds*. Russ. J. Coord. Chem., 1984, vol. 10, pp. 72-76.
5. Iziumskyi M., Melnyk S., Shtemenko A. *Polymetallic Copper-Rhenium Composite Material*. Chem. Met. Alloys., 2013, vol. 6, no 3/4, pp. 121-124.
6. Iziumskyi M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. *Thermodynamic properties of trans-tetrachlorodi- μ -carboxylate dirhenium(III) complexes*. New. J. Chem., 2016, vol. 40, pp. 10012-10015. <https://doi.org/10.1039/C6NJ02393B>
7. Shtemenko A.V., Bovykin B.A., Shram B.C. *Thermal decomposition of rhenium binuclear halocarboxylates*. Zh. Neorg. Khim., 1985, vol. 12, no 30, pp. 3085-3089.
8. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analytical chemistry of rhenium* [Analiticheskaja himija renija]. Moscow, Science, 1974, 319 p. (in Russian)
9. Feigl F. *Spot tests in organic analysis* (6th ed.). New York, Elsevier, 1960, 836 p.
10. [Rozancev E.G., Sholle V.D. *Organic chemistry of free radicals* [Organicheskaja himija svobodnyh radikalov]. Moscow, Chemistry, 1979, 344 p. (in Russian)
11. Cotton F.A., Wilkinson G. *Advanced inorganic chemistry*. Willey, 1969, 592 p.
12. Cotton F.A., Wilkinson G. *Basic inorganic chemistry*. Willey, 1976, 678 p.
13. Green M. *Organometallic compounds. The transition elements*. Vol. 2, London, 1968, 457 p.
14. Kostromina N.A., Kumok V.N., Skorik N.A. *Chemistry of coordination compounds* [Himija koordinacionnyh soedinenij]. Moscow, High School, 1990, 432 p. (in Russian)
15. Alekseev S.O. *Chemistry of complex compounds* [Himija kompleksnyh soedinenij]. Kiev, 2010, 159 p. (in Ukrainian)
16. Lawrance G.A. *Introduction to coordination chemistry*. Willey, 2010, 290 p.
17. Pohodenko V.D., Beloded A.A., Koshechko V.G. *Redox reactions of free radicals* [Redoks reakcii svobodnyh radikalov]. Kiev, Scientific idea, 1977, 277 p. (in Russian)
18. Sokolov M.N., Samsonenko D.G. *Coordination chemistry. Part II: Metalorganic compounds, catalysis with complexes of transition metals, cluster compounds* [Kordinacionnaja himija. Chast II: metaloorganicheskie soedinenija, kataliz s kompleksami perehodnyh metallov, klasterne soedinenija]. Novosibirsk, 2011, 194 p. (in Russian)
19. Zeiss H. *Organometallic chemistry*. Monograph. American Chemical Society, 1960, 631 p.
20. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. *Tetrabutylammonium Octachlorodirhenate(III)*. Inorg. Synth., 1985, vol. 23, pp. 116-118.
21. Golichenko A.A., Shtemenko A.V., Kogura O.V. *New methods of synthesis the isomer halocarboxylates of dirhenium(III)* [Novye metody sinteza izomernyh halokarboksilatov direnija(III)]. Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii (Issues of chemistry and Chemical Technology), 2001, vol. 6, pp. 14-16. (in Russian)
22. Cotton F.A., Curtis N., Johnson B., Robinson W. *Compounds containing dirhenium(III) octahalide anions*. Inorg. Chem., 1965, vol. 4, pp. 326-330. <https://doi.org/10.1021/ic50025a014>
23. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. *Chemistry of binuclear Rhenium Clusters. Rhenium and rhenium allays*. Pennsylvania, TMS publications, 1967, pp. 189-197.
24. Cotton F.A., Freuz B.A., Stults B.R., Webb T.R. *Investigations of quadruple bonds by polarized crystal spectra. I. The interpretation of the spectrum of tetra(n-butylammonium) octachlorodirhenate. The disordered crystal structure*. J. Am. Chem. Soc., 1976, vol. 98, pp. 2768-2773. <https://doi.org/10.1021/ja00426a016>
25. Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A. *Further studies of the electronic spectra of $Re_2Cl_8^{2-}$ and $Re_2Br_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600-350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal-Metal quadruple bonds*. J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, pp. 2993-2996. <https://doi.org/10.1021/ja00451a023>
26. Cowman C.D., Gray H.B. *Low-temperature polarized spectral study of the lowest electronic absorption band in $Re_2Cl_8^{2-}$ and related binuclear complexes*. J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, pp. 8177-8188. <https://doi.org/10.1021/ja00805a042>

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 (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

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

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

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

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

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



Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів**Книги, монографії**

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

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреев 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 platinumized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

Збірки

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

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

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

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

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

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

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноживаних, 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 26.02.2018 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 12,25. Тираж 100 прим. Зам. № 1725.

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