

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

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 26, випуск 3(79) 2021

Одеса
ОНУ
2021

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

В. І. Труба, канд. юр. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глебов, канд. іст. наук; Л. М. Голубенко, канд. філол. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморов, канд. біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; Н. В. Кондратенко, д-р філол. наук; В. Є. Круглов, канд. фіз.-мат. наук; Н. М. Крючкова, канд. екон. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. І. Ніколаєва, канд. політ. наук; М. О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Токарчук, канд. юр. наук; В. В. Яворська, д-р геогр. наук.

Редакційна колегія журналу:

І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В. М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Зінченко, 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; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; В. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, д-р хім. наук, доцент (відповідальний секретар); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар)

Закордонні члени редакційної колегії журналу:

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

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 1 від 14 вересня 2021 р.

Відповідно до наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»).

ЗМІСТ

А. А.-А. Еннан, Р. М. Длубовський, Р. Є. Хома РОЛЬ ВОДИ У ПРОЦЕСАХ ХЕМОСОРБЦІЇ ГАЗІВ СОРБЦІЙНО-АКТИВНИМИ МАТЕРІАЛАМИ	6
М. М. Семенішин КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНІДІВ З РЕГІОІЗОМЕРАМИ ХЛОРОЗАМІЩЕНОГО ТЕТРАФЕНІЛПОРФІРИНУ	27
О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко ЗМІШАНОЛІГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ Ge(IV)-M ²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) З 1,3-ДІАМІНО-2-ГІДРОКСИПРОПАН- N,N,N',N'-ТЕТРАОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ	37
Т. В. Кокшарова, Т. В. Мандзій, А. Ю. Ковальов, Д. В. Крамаренко, Т. Ю. Бражник, О. К. Іваненко СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МАЛЕАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗІДОМ	45
А. П. Авдєєнко, Ю. П. Холмовой, Г. Л. Юсіна ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ В РЕАКЦІЯХ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4- НАФТОХІНОНІМІНІВ З ДЕЯКИМИ НУКЛЕОФІЛАМИ	55
В. А. Литвин, Ю. С. Сметенко, І. О. Озівська ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, СТАБІЛІЗОВАНИХ СИНТЕТИЧНИМИ ФУЛЬВАТАМИ	63
О. М. Гузенко, О. М. Жуковецька, Д. М. Мукієнко, В. В. Шаповаленко, О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур СОРБЦІЯ ЕРЕТРОЗИНУ СИЛКАГЕЛЕМ, МОДИФІКОВАНИМ БРОМІДОМ ЦЕТИЛПРИДИНІО	77
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	86

СОДЕРЖАНИЕ

А. А.-А. Эннан, Р. М. Длубовский, Р. Е. Хома РОЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССАХ ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	6
Н. Н. Семенишин КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С РЕГИОИЗОМЕРАМИ ХЛОРОЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА.....	27
Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко СМЕШАННОЛИГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ GE(IV)-M ²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) С 1,3-ДИАМИНО-2-ГИДРОКСИПРОПАН- N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ.....	37
Т. В. Кокшарова, Т. В. Мандзий, А. Ю. Ковалёв, Д. В. Крамаренко, Т. Ю. Бражник, А. К. Иваненко СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАЛЕАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ.....	45
А. П. Авдеев, Ю. П. Холмовой, А. Л. Юсина ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКЦИЯХ N-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-НАФТОХИНОНИМИНОВ С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ.....	55
В. А. Литвин, Ю. С. Сметенко, И. О. Озивская ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ФУЛЬВАТАМИ	63
Е. М. Гузенко, Е. М. Жуковецкая, Д. М. Мукиенко, В. В. Шаповаленко, А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур СОРБЦИЯ ЭРИТРОЗИНА СИЛИКАГЕЛЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ БРОМИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ.....	77
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	86

CONTENT

A. A.-A. Ennan, R. M. Dlubovskiy, R. E. Khoma WATER ROLE IN THE GASES CHEMOSORPORATION PROCESSES BY SORPTION-ACTIVE MATERIALS	6
N. N. Semenishyn LANTHANIDE COMPLEXES WITH REGIOISOMERS OF CHLORO-SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHYRIN	27
E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, E. E. Martsinko MIXED-LIGAND HETEROMETALLIC COMPLEXES OF Ge(IV)-M ²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) WITH 1,3-DIAMINO-2-HYDROXYPROPANE N,N,N',N'-TETRAACETIC ACID	37
T. V. Koksharova, T. V. Mandzii, A. Yu. Kovalyov, D. V. Kramarenko, T. Yu. Brazhnik, O. K. Ivanenko SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF 3d-METAL MALEATES WITH THIOSEMICARBAZIDE	45
A. P. Avdeenko, Yu. P. Kholmovoi, A. L. Yusina REDOX PROCESSES IN THE REACTIONS OF N-ARYLSULFONYL- 1,4-NAPHTHOQUINONEIMINES WITH CERTAIN NUCLEOPHILES	55
V. A. Litvin, Y. S. Smetenko, I. O. Ozivska POTENTIOMETRIC STUDY OF KINETICS AND MECHANISM FORMATION OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED BY SYNTHETIC FULVATES.....	63
O. M. Guzenko, O. M. Zhukovetska, D. M. Mukienko, V. V. Shopovalenko, A. N. Chebotarev, D. V. Snigur SORPTION OF ERYTHROSINE ONTO SILICA GEL MODIFIED BY CETYLPYRIDINIUM BROMIDE	77
INFORMATION FOR AUTHORS	86

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Еннан¹, Р.М. Длубовський¹, Р.Є. Хома^{1,2*}¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082;²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

*e-mail: rek@onu.edu.ua

РОЛЬ ВОДИ У ПРОЦЕСАХ ХЕМОСОРБЦІЇ ГАЗІВ СОРБЦІЙНО-АКТИВНИМИ МАТЕРІАЛАМИ

В роботі узагальнено літературні дані щодо гідратації і хемосорбції токсичних газів полімерними сорбційно-активними матеріалами. Проаналізовано механізми поглинання гранульованими і волокнистими іонообмінними і імпрегнованими матеріалами та стан адсорбованої води із застосуванням різних методів досліджень (гравіметричного, сорбційно-термохімічного, дериватографічного, ІЧ-спектроскопічного). Показано, що за природою зв'язку з активними центрами вода поділяється на «зв'язану» і звичайну – «вільну». Перша – моношар і найближчі міцно зв'язані з іонітом шари, друга – осмотична вода набухання. Показано, що для ефективного поглинання більшості токсичних газів і парів (SO₂, HCl, Cl₂, SiF₄, HF, NO₂, NH₃, аміни, COCl₂, O₃) необхідна наявність саме «вільної» води, яка є не лише дифузійним середовищем, в якому перебігають масообмінні процеси, а й безпосереднім учасником хемосорбції.

Ключові слова: адсорбція, гідратація, пари води, катіоніти, аніоніти, ізотерма, хемосорбент.

Відомо, що гідратація хемосорбційних матеріалів, таких як волокнисті і гранульовані іоніти, а також імпрегновані волокнисті матеріали, є однією з визначальних стадій процесу уловлювання шкідливих газів [1-5]. Вода є не лише реакційним середовищем, в якій здійснюються масообмінні та хемосорбційні процеси, але часто і невідмінним учасником останніх [3]. Цим пояснюється велика увага до вивчення різних аспектів взаємодії цих сорбційно-активних матеріалів з водою.

Гідратація сорбційно-активних матеріалів

На початку хотілося б зупинитися на стані і характері зв'язку води з сорбційно-активними центрами полімерних матеріалів. Питанням вищевказаної взаємодії присвячена досить велика кількість робіт. Для оцінки гідрофільності матеріалів в основному використовують комплексний сорбційно-термохімічний метод, який дозволяє не лише визначити загальну кількість поглинутої води, але і оцінити її стан і характер зв'язку з активними центрами [6, 7].

Найбільш теоретично обґрунтованим методом кількісної та якісної оцінки гідрофільності є метод теплот змочування [6]. За величиною теплот змочування визначають кількість зв'язаної води, число вільних гідрофільних центрів, числа гідратації функціональних груп і протиіонів. Сорбційні вимірювання дозволяють визначити як загальний вологовміст матеріалів, так само і такі важливі характеристики як ємність моношару, величину питомої поверхні і енергетичні константи взаємодії молекул води з активними центрами у першому шарі адсорбованих молекул [8].

Так, у роботах [9-11] досліджена гідратація сильнокислотного сульфокатіоніту марки КУ-2 гелевої структури та його макропористого аналога марки КУ-23, що містять сульфогрупи ($-\text{SO}^3$) у різних іонних формах. Показано, що для усіх іонних форм перші молекули води зв'язуються зі значною енергією, відповідною енергії утворення водневого зв'язку. Ця величина не залежить як від природи протиіона, так само і від щільності просторової структури катіоніту. Енергія приєднання наступних молекул значно менша і залежно від природи катіона убиває з різною швидкістю. Після досягнення певної межі, різної для різних форм, енергія зв'язку стає незначною за величиною і знову майже однаковою для усіх зразків. Таким чином, можна припустити, що перші молекули води зв'язуються з сульфогрупами катіоніту, тоді як наступні – вже з обмінними катіонами, а надалі має місце осмотичне набухання стиролдивінілбензолітової матриці.

Ізотерми сорбції пари води для усіх зразків мають характерну для сильногідрофільних матеріалів S-подібну форму з високим підйомом на початковій ділянці і добре описується відомим сорбційним рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [8]. Рівняння полішарової адсорбції газу (пари) згідно з БЕТ має такий вигляд:

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

де a – величина адсорбції (ммоль/г), що відповідає певному значенню P/P_s ; a_m – величина адсорбції (ммоль/г), що припадає на мономолекулярний шар, тобто ємність моношару; C – константа, яка характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом у першому шарі та визначається за формулою

$$C = \exp[(Q_1 - Q_L)/(RT)], \quad (2)$$

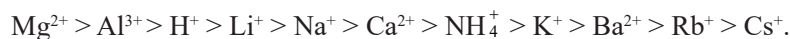
де Q_1 – теплота адсорбції молекул адсорбату у першому шарі; Q_L – теплота конденсації адсорбату.

За величиною гідратації, в інтервалі парціальних тисків водяної пари P/P_s від 0 до 1,0, іонні форми сульфокатіоніту розташовані у такій послідовності:



що досить добре корелює з величинами іонних радіусів [9], при цьому чим менше радіус іона, тим більше він гідратований. Кількість адсорбованої води при $P/P_s = 1,0$ змінюються від 468 мг/г у барієвої форми до 1370 мг/г у водневої форми.

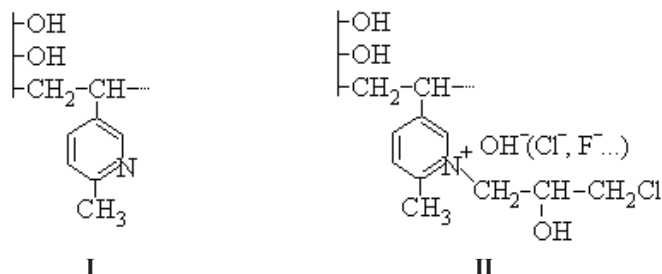
Обчислені за рівнянням БЕТ значення ємності моношару адсорбованої води змінюються в межах від 62 мг/г у цезієвої форми до 238 мг/г для магнієвої форми у такому ряді [9]:



Ізотерми набухання катіонітів КУ-2 гелевої структури та його макропористого аналога марки КУ-23 якісно однотипні і характеризуються рівномірним збільшенням при наростаючій активності пари води. Ступінь набухання добре коре-

лює з величинами гідратації у наведеному вище ряді катіонних форм. Необхідно відзначити, що в області P/P_s 0,01 ÷ 0,25 величина набухання мало залежить від природи обмінного катіону, що свідчить про те, що при сорбції пари води сульфокатіонами початок утворення моношару адсорбованих молекул води відбувається за рахунок гідратації сульфогруп, а при подальшому поглинанні вологи стає помітним вплив природи протиіона, в першу чергу його радіуса.

У роботах [7, 12] наведені результати досліджень гідратації волокнистих целюлозоаніонітів СМ-А1 і СМ-А2, виробництво першого – слабкоосновного аніоніту (структура I) здійснюється шляхом сополімеризації гідрофільного віскозного волокна (ВВ) з поліметилвінілпіридином; другого – шляхом алкілування аніоніту СМ-А1 епіхлоргідрином – кватернізація азоту піридинових груп (структура II):



На практиці однак проалкілувати усі піридинієві групи не вдається, тому аніоніт СМ-А2 містить як четвертинний, так і третинний азот та є середньоосновним. Модельний ряд волокон ВВ – СМ-А1 – СМ-А2, кожен представник якого, починаючи з вихідного ВВ, відрізняється від іншого числом активних центрів, основністю і гідрофільністю, відкрив можливість для дослідження взаємозв'язку гідрофільності та природи активних груп, гідрофільності і ефективності сорбції кислих газоподібних сполук.

За даними сорбційних вимірювань [7], гідрофільність зразків зростає у ряді ВВ < СМ-А1 < СМ-А2. Ймовірно, при модифікації ВВ відкривається доступ до нових гідроксильних груп за рахунок розсування полімерних ланцюгів, третинно-азоту піридинових кілець, і, нарешті, іоногених центрів.

За даними калориметричних вимірів [13], при модифікації целюлози (ВВ < СМ-А1 < II) відбувається збільшення числа активних центрів і основності аніонітів. Сумарний енергетичний ефект гідратації зі збільшенням основності досліджуваних зразків збільшується: ВВ пов'язує перші 6 ммольей H_2O з енергією ~ 3,0 ккал/моль; СМ-А1-7 ммольей H_2O з енергією 3,7-3,4 ккал/моль; СМ-А2 в ОН-формі – 8 ммольей H_2O з енергією 4,8-4,0 ккал/моль. Теплоти змочування усіх зразків змінюються у звичайній для високогідрофільних речовин послідовності: різко зменшуються при збільшенні відносних тисків водяної пари після завершення формування моношару і найближчих до нього шарів молекул води. Останнє означає, що ця найбільш впорядкована частина води за своїми термодинамічними властивостями відрізняється від наступних шарів молекул «вільної» – звичайної води, що формуються у процесі сорбції. При цьому енергія гідратації

стає близькою до теплоти конденсації вологи при осмотичному поглинанні і набуханні іоніту.

Таким чином, сорбована при різних відносних тисках водяної пари (P/P_s) волокнами СМ-А2 вода підрозділяється за природою зв'язку з іонітом на «зв'язану» і звичайну – «вільну». Перша – моношар і найближчі, міцно пов'язані з іонітом шари молекул води, величина енергії зв'язку яких залежить від його основності. Так, у разі волокон СМ-А2 вона становить 4,8-3,0 ккал/моль H_2O , друга – полішари, енергія зв'язку яких зменшується від 3,0 ккал/моль H_2O аж до нуля.

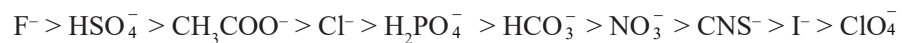
У роботах [14, 15] дериватографічним [16] та ізопієстичним методами досліджено стан води у мідній, цинковій, кобальтовій, нікелевій та кадмієвій формах іонообмінного волокнистого сульфокатіоніту марки (VION KS-3). Виявлено наявність води різного ступеня зв'язаності, визначені числа гідратації волокна, відповідні кожному ступеню видалення води. Показано вплив іонної форми на кількість води у волокні. Гідратаційна здатність сольових форм (VION KS-3) при різній активності води залежить від кількості полярних центрів та їх доступності. За термогравіметричними даними розрахована ступінь перетворення α (відношення зміни маси на даний момент часу до загальної зміни маси у кінці процесу) залежно від температури. На кривих $\lg \alpha = f(1/T)$ виявлено три лінійних ділянки, що відповідають трьом формам зв'язування води і різній швидкості дегідратації. На першій ділянці кривих видаляються молекули води з диполь-дипольною взаємодією (далека гідратація), на другій ділянці – молекули води, що знаходяться поблизу протиіонів і функціональних груп волокна, а також з асоціатів. Третя ділянка кривих відповідає видаленню молекул води, зв'язаних з сульфогрупами волокна (VION KS-3) та іонами Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} та Cd^{2+} за іон-дипольним типом (ближня гідратація). За даними ізопієстичного методу, іонні форми волокна у порядку зростання вільної енергії гідратації $\Delta G_{гидр.}$ можна розташувати у такий ряд:



У роботі [17] ізопієстичним та ІЧ-спектроскопічним методами досліджені гідратаційні характеристики хелатоутворюючого іоніту ANKB-35 у різних іонних формах. Показано наявність в іонообміннику енергетично нерівноцінних молекул води. Обчислені значення енергії Гіббса гідратації іоніту в Na^+ , Cu^{2+} та Ni^{2+} -формах, а також насиченого амінокислотними комплексами міді (II) і нікелю (II). Як ліганди використовувались гліцин і глютамінова кислота, що відрізняються кількістю карбоксильних груп і довжиною вуглеводневого радикалу. В ІЧ спектрах ANKB-35 спостерігаються смуги, що відповідають коливанням молекул води, зв'язаних з функціональними групами іоніту та амінокислот. Експериментальні дані свідчать про те, що в області низької активності води іонообмінник, насичений досліджуваними іонами, поглинає молекули води менш інтенсивно порівняно з натрієвої формою. Збільшення кількості сорбованих амінокислотних комплексних іонів і катіонів металів спричинює підвищення ступеня дегідратації сорбенту, що рівносильне ефекту, викликаному збільшенням сітчасті полімерної матриці. S-подібна форма кривих, характерна для ізотерм, що описують полімолекулярну сорбцію, передбачає різний характер поглинання пари води на кожній ділянці. У першу чергу відбувається гідратація найактивніших груп з утворенням моношару адсорбованих молекул води. Потім за рахунок зв'язування води менш

активними центрами утворюються кілька наступних шарів. Після закінчення процесу сорбції водяної пари іонообмінником осмотичне поглинання води спричинює його набухання.

У роботі [18] наведені результати дослідження гідратації сильноосновного аніоніту марки AV-17, що містить як активні центри четвертинні триметиламонієві функціональні групи $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ у різних іонних формах. За величиною гідратації при $P/P_s = 1,0$ досліджені іонні форми аніоніту AV-17 розташовуються у такому порядку залежно від природи однозарядних:



і багатозарядних аніонів:

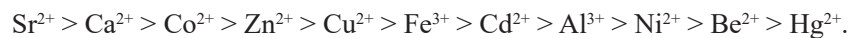


Для усіх вивчених іонних форм вищевказаного аніоніту ізотерми адсорбції мають ступінчастий вигляд, характерний для однієї з різновидів ізотерм другого типу за класифікацією BET і дають уявлення про механізм полімолекулярної сорбції, оскільки в них чітко відділяється один шар від іншого [18]. Заповнення моношару відбувається в основному при активності води від 0,15 до 0,3, а подальша ділянка ізотерм відповідає утворенню полімолекулярного шару. Якісно за характером ізотерм можна судити про співвідношення гідратної і вільної води, яке в області P/P_s до 0,6 зміщено у бік гідратної, а в області більше 0,75 – у бік вільної, проникаючої в іоніт за рахунок розсування макромолекул матриці.

У роботах [19, 20] наведені результати дослідження рівноважної сорбції пари води слабкокислотним карбоксилвмісним катіонітом на основі поліакрилонітрильного волокна (ПАН) марки VION KN-1 у різних іонних формах. Показано, що отримані сорбційні ізотерми досить добре описуються за допомогою відомого трипараметричного рівняння полімолекулярної сорбції, запропонованого Піккеттом [8]. При $P/P_s = 0,95$ у ряді однозарядних катіонів величина сорбції зменшується:



У ряді двох- та тризарядних:



Для всіх іонних форм на ізотермах спостерігається яскраво виражений сорбційно-десорбційний гістерезис, який через відсутність розвиненої системи справжніх пор не можна пояснити в рамках класичної теорії капілярної конденсації. Швидше за все, на стадії десорбції волокно має іншу просторову структуру і для видалення води що супроводжується руйнуванням аквакластерів, потрібна додаткова енергія.

Авторами [21] проведено дослідження гідратації слабкоосновних стіролдивінілбензолних вінілпіридинових аніонітів: гелевого марки AN-25, його хімічного макропористого аналогу AN-251 і волокнистого аніоніту марки VION AN-1 на основі ПАН волокон. Неподілена пара електронів у атома азоту піридинового

кільця обумовлює наявність локально зосереджених мінусових зарядів на поверхні вінілпіридинових аніонітів, що пояснює їх помітну поглинальну здатність при адсорбції полярних речовин. Ізотерми адсорбції пари води усіма зразками мають S-подібну форму і добре спрямляються у координатах рівняння БЕТ, що дозволяє розрахувати ємність «умовного моношару» і значення питомої поверхні S_{H_2O} . Звертає на себе увагу те, що величина питомої поверхні отримана для порівняння за методом низькотемпературної адсорбції азоту S_{N_2} [8], істотно менша (до 40%) S_{H_2O} , що, швидше за все, пов'язано зі зміною просторової структури волокна вже на стадії формування моношару.

У роботі [5] у статичних умовах досліджена гідрофільність штучних і синтетичних волокон, використовуваних як носії при виготовленні імпрегнованих волокнистих хемосорбційних матеріалів (ІВХМ) [22] шляхом подальшої обробки водним розчином поліетиленполіаміну (РЕРА). В рамках теорії полімолекулярної сорбції БЕТ проаналізовані ізотерми сорбції пари води, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води у першому шарі.

Ізотерми сорбції пари води волокнистими носіями ПП (поліпропілен), Л (лавсан), Н (нітрон) і КЛ (капрон-лавсан) мають форму, характерну для слабогідрофільних і гідрофобних полімерних матеріалів [23]: у цьому випадку енергія взаємодії молекул води з сорбційноактивними центрами зазначених полімерів недостатня для забезпечення дифузії сорбату в об'єм волокна і набухання його не відбувається, у процесі сорбції беруть участь лише доступні, розташовані на поверхні активні групи, що утворюють дискретні асоціати – кластери з молекул води. Свідчення цьому – слабо виражена петля гістерезису або поєднання ізотерм сорбції-десорбції, невеликі значення енергетичної константи C та відповідних теплот сорбції Q (рівняння 1, 2).

На ізотермах сорбції пари води волокнами, що містять гідрофільні групи (В – гідроксильні; КН – карбоксильні; АН – карбоксильні, первинні і вторинні аміногрупи), простежується чітко виражений сорбційний гістерезис, обумовлений, як і при сорбції полярних сорбатів сильнополярними набухаючими сорбентами [24-26], конформаційними перебудовами макромолекул полімерної матриці.

Судячи з величин теплоти сорбції H_2O [23], гідрофільність ВН змінюється у такій послідовності: В > АН > КН > КЛ > Н > Л > ПП. Отримані результати добре узгоджуються з даними про середні гідратні числа функціональних груп названих полімерів, отриманими Ван Кревеленом [24].

Модифікація поверхні волокнистих носіїв РЕРА призводить до різкого збільшення гідрофільності волокон (Н, Л, ПП) внаслідок переважного внеску у процес гідратації аміногруп модифікатора та нівелювання впливу фізико-хімічних властивостей матеріалу носія [23]. У разі КН, АН, В, КЛ волокон у процесі гідратації беруть участь як нанесений РЕРА, так і полярні групи носія. Свідчення цьому – гістерезис на ізотермах сорбції.

Утворення «вільної води» після завершення формування моношару і прилеглих упорядкованих шарів молекул води при $P/P_s > 0,4$, ймовірно, сприятиме подальшій ефективній хемосорбції кислих газів, зокрема оксиду сірки (IV).

Необхідно відзначити, що при виконанні гравіметричних вимірювань за допомогою кварцових пружинних або електромагнітних ваг за нульовий вміст

іонітів зазвичай приймається величина, виміряна при температурі до 50 °С і залишковому тиску сорбату 0,133 Па. Однак у роботі [27], використовуючи метод титрування реактивом Фішера, показано, що результати визначення вологи в іонітах гравіметричним методом є, як правило, заниженими, оскільки не враховують вміст преадсорбованої і не видаляємої в цих умовах води. Так, іоніти на основі сополімеру стиролу з дивінілбензолом за цих умов можуть містити до 1,3 ммоль/г води.

Використання реактиву Фішера для визначення вологи має, звичайно, істотні переваги за чутливістю порівняно з гравіметричним методом, однак більш широке його використання лімітується обов'язковою умовою хімічної інертності реактиву щодо матеріалу досліджуваних об'єктів і досить великою трудомісткістю [28].

Наявність міцно утримуваної води знаходить своє підтвердження у роботі [29], в якій автор наводить результати досліджень вмісту вологи у зразках сульфокатіоніту марки КУ-23 в Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} та H^+ формах і зразках волокнистих іонообмінних сорбційно-фільтруючих матеріалів марок VION KN-1, VION AN-3, CM-A2 дериватографічним методом. Показано, що повне видалення вологи в разі сульфокатіоніту відбувається при температурі близько 200 °С, а в разі волокнистих матеріалів – близько 150 °С.

У роботі [30] дериватографічним та ізопієстичним методами здійснено оцінку стану води у нікелевій і цинковій формах іонообмінного волокна VION KN-1. Виявлено наявність води різного ступеня зв'язаності, визначені числа гідратації волокна, відповідні кожному ступеню видалення води. Розраховані значення енергії Гіббса гідратації волокна в Ni^{2+} і Zn^{2+} формах.

Авторами [31] для обробки ізотерм сорбції пари води запропоновано спільне застосування методів термодинаміки і квантової хімії. Удосконалення варіанту «моделі переважаючих гідратів» враховує конкурентний процес утворення у смоли кількох гідратів, що утворюють ідеальну суміш з вільною водою. Параметрами моделі є число гідратів, число молекул води у кожному гідраті і енергії Гіббса утворення гідратів. Перші два параметри отримані з квантовохімічного розрахунку структури молекулярної моделі набряклого іонообмінника і енергетичного стану молекул води. Новий підхід був проілюстрований його застосуванням до експериментальних даних сорбції водяної пари Li^+ і Na^+ формами сульфостирольної смоли. Розрахована молярна частка води у різних гідратах і вільній воді. Виявилось, що більше половини молекул води в обох випадках вільні і входять до фази смоли за рахунок збільшення ентропії при розподілі вільної води між розчином і смолою.

У роботі [32] досліджена гідратація макропористого сульфокатіоніту марки КУ-23 у різних іонних формах в плані визначення можливості його використання як селективного осушувача газових сумішей, що містять H_2S , SO_2 , CO , NO . Ці речовини є пріоритетними атмосферними поллютантами, визначенню яких за допомогою газоаналізаторів часто заважає пара води. Показано перевагу водневої форми катіоніту над кобальтовою, мідною та натрієвою при селективному осушуванні вищевказаних газових сумішей в динамічних умовах.

Хемосорбція газо- та пароподібних токсичних сполук сорбційно-активними матеріалами

Перейдемо тепер до реакцій, що перебігають за участю води при хемосорбції газо- та пароподібних забруднювачів сорбційно-активними матеріалами. У роботі [4] наведені результати дослідження сорбції SiF_4 середньосновним аніоном CM-A2 (наприклад, рис. 1).

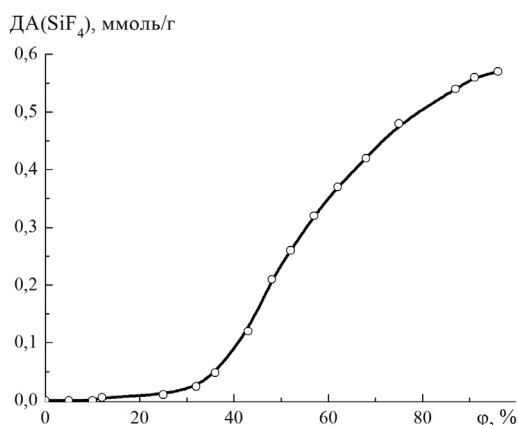
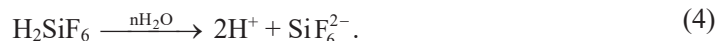
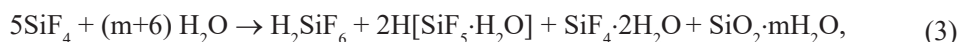


Рис. 1. Залежність динамічної активності CM-A2 щодо SiF_4 від вологості (ϕ) ГПС.

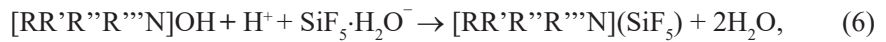
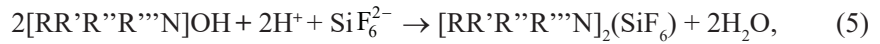
Fig. 1. Dynamic activity of CM-A2 towards SiF_4 on the gas-air mixture humidity (ϕ).

Як видно з рис. 1, сухий аніоніт із зневодненої газоповітряної суміші SiF_4 практично не сорбує. При збільшенні вологості ГПС до $\sim 30\%$, коли формуються моношар і найближчі до нього шари молекул води, міцно пов'язані з гідроксилами целюлозної матриці, іонногенними центрами іоніту і протиіонами, сорбція SiF_4 малопомітна, тобто «зв'язана» вода з її впорядкованим розташуванням молекул в процесах хемосорбції участі не бере. Різка ж збільшення ДА іоніту відбувається при $\phi > 50\%$, коли, відповідно до уявлень теорії БЕТ, відбувається капілярна конденсація, осмотичне поглинання води і інтенсивне набухання іоніту у «вільній воді». При цьому полегшується дифузія іонів до іонногенних центрів іоніту. Таким чином, існує т.зв. «критичний вологовміст», що визначається як стан системи іоніт – вода, якому відповідають умови формування полішарів молекул води, міцно пов'язаних з функціональними групами іоніту і протиіонами, а інтенсивне поглинання газу іонітом можливо лише за умови наявності «вільної» води, що утворюється при подальшому зволоженні. З огляду на вищевикладене, авторами [4, 39] запропонований такий механізм поглинання SiF_4 целюлозоаніонітом CM-A2, який включає такі основні стадії за участю води:

1) розчинення SiF_4 , гідроліз і комплексоутворення у волозі аніоніту за рівняннями:



2) обмінна сорбція SiF_6^{2-} і $\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$ іонітом у гідроксильній формі



де R – матриця аніоніту; R' R'' та R''' – вуглеводневий або інший радикали.

Аналогічна картина впливу відносної вологості ГПС на динамічну активність (рис. 2) спостерігається при хемосорбції оксиду сірки (IV) імпрегнованим РЕРА нетканим голкопробивним волокнистим матеріалом на основі лавсанового волокна (ІВХС-РЕРА) [33].

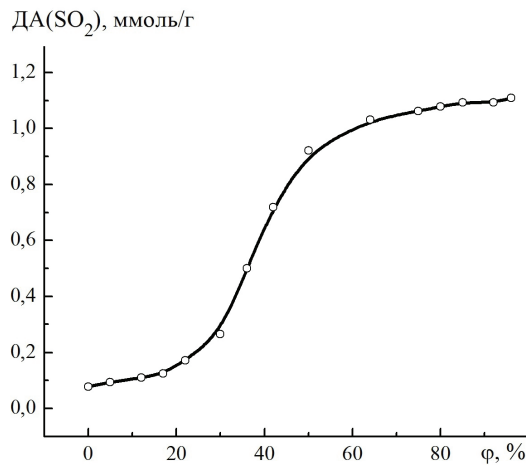
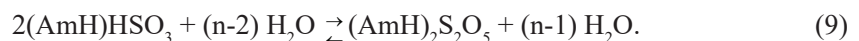
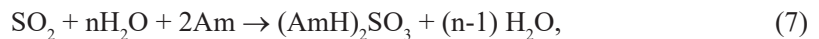


Рис. 2. Залежність динамічної активності ІВХС-РЕРА щодо SO₂ від вологості (φ) ГПС.

Fig. 2. Dynamic activity of IFCS-PEPA towards SO₂ on the gas-air mixture humidity (φ).

Встановлено [33], що ефективний процес хемосорбції SO₂ відбувається лише при наявності «вільної» води, що утворюється при φ > 30-40%. При цьому в результаті кислотно-основної взаємодії утворюються «амонієві» сульфіти, гідросульфіти і піросульфіти:



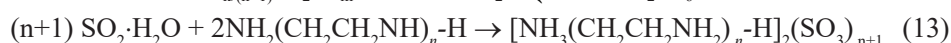
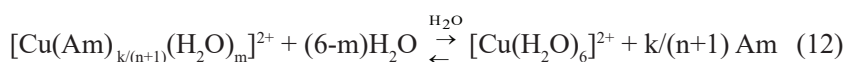
Подібне було виявлено при дослідженні уловлення SO₂ іншими ІВХС у статичних і динамічних умовах [34, 35].

Раніше [36-38] було досліджено сорбцію пари води та хемосорбцію оксиду сірки (IV) зразками ІВХС-Ni-МЕА, ІВХС-Cu-РЕРА та ІВХС-Ni-ЕДА, отриманими шляхом імпрегнування волокнистого матеріалу на основі лавсанового волокна водними розчинами комплексних сполук NiCl₂ з моноетаноламіном (МЕА), CuSO₄ з РЕРА та NiCl₂ із етилендіаміном (ЕДА), відповідно. В результаті обробки

даних [37] щодо хемосорбції SO_2 у статичних умовах зразками ІВХС-Cu-PEPA ($P/P_s = 0,91$) виявлено такий взаємозв'язок:

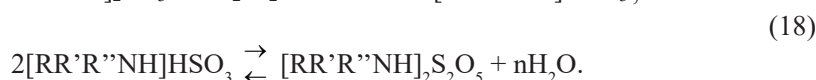
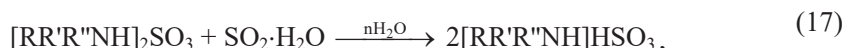
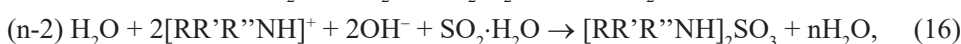
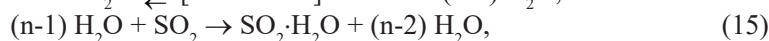
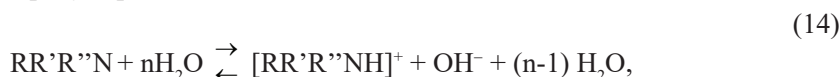
$$\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,20 \cdot \alpha(\text{H}_2\text{O}) - 0,38; R^2 = 0,9969. \quad (10)$$

Від'ємне значення вільного члену у рівнянні (10) явно вказує на необхідність наявності «вільної» води. При цьому відбувається руйнування донорно-акцепторного зв'язку у катіонних комплексах між іонами Cu^{2+} і внутрішньосферним PEPA з подальшим утворенням стійкіших амонієвих сульфідів, подібно [36, 38]:



У випадку зразків ІВХС-Ni-MEA та ІВХС-Ni-EDA [36, 38] зв'язок між $\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ та $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ складніший, ніж описаний вище [37]. Це зумовлено певними відмінностями у будові комплексних сполук NiCl_2 із MEA та NiCl_2 із EDA при різному стехіометричному співвідношенні Ni: N.

При використанні слабо- і середньоосновних ІВМ при поглинанні оксиду сірки (IV) також реалізуються реакції з утворенням «амонієвих» сульфідів, гідросульфідів і піросульфідів [3, 34, 39]:



Як впливає з рівнянь (7-14), вода є не лише реакційним середовищем, в якому здійснюються масообміни і хемосорбційні процеси, але й неодмінним учасником останніх, що підтверджується даними [40].

У роботі [41] досліджена залежність поглинальної здатності волокнистих аніонітів з аміногрупами різної основності при хемосорбції оксиду сірки (VI) з ГПС з різною відносною вологістю. Як об'єкти досліджень використовувалися сильноосновні аніоніти марок FIBAN A-6 і FIBAN A-12, що містять четвертинні аміногрупи, а також слабоосновні аніоніти марок FIBAN A-5, FIBAN A-11 і FIBAN АК-22, що містять первинні, вторинні і третинні аміногрупи. Всі аніоніти отрима-

ні шляхом амінування ПАН волокна Нітрон С (сополімер 92,5% акрилонітрилу, 6% метилакрилату і 1,5% ітаконової кислоти) різними амінуючими агентами. Як алкілюючий агент при отриманні сильноосновних аніонітів використовували епіхлоргідрин. Показано, що чим вище основність аніоніту, тим більше його вологоємність. Найменшу величину гідратації має аніоніт FIBAN АК-22, що містить як сорбційноактивні центри первинні і вторинні аміногрупи. Для аніонітів, в яких є третинні (FIBAN А-5 і А-11) або третинні і до 68% четвертинних аміногруп (FIBAN А-6 і А-12), абсолютні величини поглинання води істотно вищі і близькі між собою в усьому діапазоні значень відносної вологості повітря.

Основними факторами, що впливають на величину сорбції оксиду сірки (VI), є вологоємність аніонітів в умовах заданої вологості ГПС та їх основність [42]. Зі збільшенням вмісту третинних і четвертинних аміногруп, тобто з ростом основності функціональних груп, аніоніти здатні працювати у нижчому діапазоні відносної вологості газового потоку, що добре корелює з їх вологоємністю при рівній величині ϕ ГПС. Так нетканий матеріал, отриманий на основі слабкоосновного аніоніту FIBAN АК-22, починає ефективно очищувати повітря від оксиду сірки (VI), лише починаючи з $\phi = 55\%$ коли поблизу кожної функціональної групи іоніту знаходяться дві і більше молекул води.

Матеріали FIBAN А-5 і А-11 з третинними аміногрупами «працевдатні» при $\phi = 36\%$ і вище, аніоніти FIBAN А-6 і А-12, що містять у своєму складі разом з третинними і четвертинні аміногрупи, здатні поглинати оксид сірки (VI) в умовах ще нижчої вологості повітря (близько 30%) [42]. Особливо виражена ця здатність для сильноосновного аніоніту FIBAN А-6, у якого дві третини складають четвертинні аміногрупи, тоді як для аніоніту FIBAN А-12 вміст третинних і четвертинних груп приблизно однаковий.

Таким чином, для кожного іоніту існує оптимальний інтервал відносної вологості повітря, всередині якого максимально реалізується його динамічна активність за оксидом сірки (VI).

У роботі [43] наведені результати досліджень впливу відносної вологості ГПС на величину сорбції оксиду сірки (VI) в динамічних умовах зразком слабкоосновного аніоніту на основі ПАН волокон, що містять первинні і вторинні аміногрупи і зразком аніоніту з первинними і третинними аміногрупами. У першому випадку амінування проводилося етилендіаміном ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) у другому – диметиламінопропіламіном ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_3)_2$). Встановлено, що в першому випадку критичною відотною вологістю (значення відносної вологості ГПС, нижче якої аніоніт практично не поглинає сорбат) є 30-35%, а в другому – 45-50%. При подальшому збільшенні відносної вологості величина сорбції зростає, сягаючи максимального значення при $\phi = 70\text{-}80\%$.

Волокнисті аніоніти поглинають тумани галогеноводневих кислот за рахунок їх нейтралізації гідроксильними або карбонатними формами сильноосновних аніонітів (реакції 19 і 20, відповідно) або первинними, вторинними або третинним аміногрупами слабоосновних аніонітів за участю води (реакція 21) [44-47]. Процес поглинання значною мірою залежить від наявності вологи у системі. При поглинанні хлористого водню перебігають такі реакції [39]:





Вода є безпосереднім учасником взаємодії HCl з основною групою аніонів, хоча це в явному вигляді не відображено у рівняннях реакцій (19)-(21). У цьому випадку вона спричиняє дисоціацію HCl і протонізацію функціональної групи іоніту і в цій ролі є агентом, що призводить до збільшення і прискорення процесу сорбції. Вода є також дифузійним середовищем, в якому здійснюється транспорт HCl вглиб полімеру.

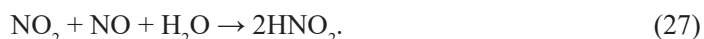
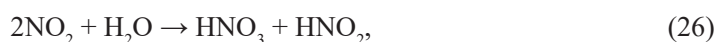
Поглинання молекулярного хлору сильноосновними аніонами перебігає через стадії його розчинення і диспропорціонування у воді набухання [3, 39, 45, 47-50]:



Потім відбувається сорбція хлористоводневої і хлорнуватистої кислот функціональними групами іонітів. Наприклад, при використанні карбонатної форми сильноосновного аніоніту реалізуються такі реакції:



Оксиди азоту також повністю поглинаються гідроксильною формою сильноосновних аніонітів з вологих газоповітряних сумішей через стадію розчинення у воді набухання [3, 39, 48, 51-53]:



Утворені азотна і азотиста кислоти поглинаються сильноосновним аніонітом за реакціями нейтралізації:



Крім сильноосновних і слабоосновних аніонітів для поглинання кислих газів можуть використовуватися слабокислотні катіоніти у сольовій формі [39]. Оксиди вуглецю (IV) і сірки (IV) у присутності вологи можуть поглинатися натрієвою або амонійною формою карбоксильного катіоніту за схемами [3, 39, 53, 54]:





Механізм сорбції фтористого водню сильноосновними аніонітами з азотом четвертинної амонійної групи з участю води може бути описаний за такими стадіями [4, 39, 55, 56].

1. Розчинення HF у воді у фазі аніоніту:



2. Дисоціація HF та утворення фторидокомплексу у розчині:



3. Обмінна сорбція дифторид-іону аніонітом у ОН-формі:



4. Сорбція додаткової кількості HF за рахунок комплексоутворення з азотом четвертинної амонійної основи або утворення сольватних оболонок навколо обмінно сорбованого HF_2^- :



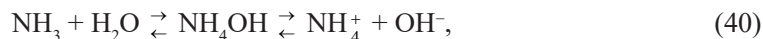
Можливість використання карбоксильних волокнистих катіонітів для сорбції фториду водню ґрунтується на реакціях розщеплення сольових форм цих катіонітів як солей слабких кислот ($\text{p}K_a \sim 6$) більш сильними кислотами, що утворюються при розчиненні газів у воді «набухання»:



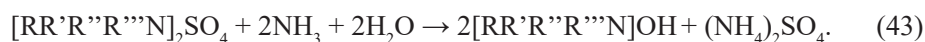
Для поглинання аміаку і амінів можна використовувати водневу форму і деякі метал-форми сильнокислотних і слабкокислотних катіонітів, а також сольові форми слабоосновних аніонітів [3, 39, 51, 57, 58]. Ефективність поглинання залежить від наявності води в іоніті або у газі. У сухому катіоніті пряме приєднання аміаку водневими формами сильнокислотних і слабкокислотних катіонітів за реакціями:



надзвичайно ускладнене. Вода необхідна не лише для поліпшення кінетичних характеристик процесу, а є одним з компонентів, що беруть участь у реакції, яка перебігає за іонним механізмом [39]:



Можливо також поглинання аміаку сольовими формами аніонітів, наприклад, взаємодія аміаку з сульфатною формою сильноосновного аніоніту за участю води перебігає за рівнянням [39]:



Для здійснення реакції також необхідна вода в іоніті або газовому потоці.

Попереднє зволоження зразків IBXC-Ni-MEA не призводить до істотного збільшення поглинання аміаку в статичних умовах; хемосорбція NH_3 відбувається навіть при $P/P_s = 0$, на відміну від SO_2 [36]. У цьому випадку відбувається витіснення внутрисферної води зі складу акваамінокомплексу і заміна її на еквівалентну кількість молекул аміаку з утворенням змішаноолігандних комплексів за такою схемою:



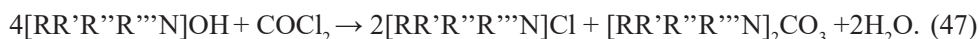
де 6 – координаційне число Ni(II) в аміно- та аква комплексах.

Процеси взаємодії аліфатичних і ароматичних амінів з катіонітами [59-61] завдяки їх хімічній подібності з аміаком аналогічні описаним вище. Так, наприклад, на сильноокислотних катіонітах хемосорбція аліфатичних і ароматичних амінів здійснюється шляхом їх фіксації на обмінних центрах за реакцією [39]:



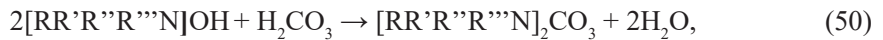
де R' – вуглеводневий радикал; R'' та R''' – H або вуглеводневий радикал. Сорбція $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ та $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ із ГВС карбоксильним волокнистим катіонітом залежить від вологості, що зумовлено кінетичними та дифузійними перешкодами взаємодії неповно набряклого катіоніту з амінами.

При взаємодії з гідроксильною формою сильноосновного аніоніту, фосген поглинається як ангідрид хлористоводневої і вугільної кислот [39, 53]:



Процес перебігає у кілька стадій: гідроліз сорбату (48); поглинання утворених кислот ОН-аніонітом (49, 50), і розкладання його карбонатної форми (51, 52):





Озон може розкладатися на сильноосновних аніонітах у формі іонів-відновників. Аніоніти в йодидній формі в присутності води розкладають O_3 з виділенням еквімолярної кількості вільного йоду, міцно утримуваного фазою іоніту [39, 48, 53]:



Реакція відбувається лише у присутності води, що ускладнює деозонування сухих або слабо вологих газових потоків.

Таким чином, із розглянутих літературних даних випливає, що для ефективного здійснення процесу адсорбції в системі хемосорбент – газоподібний токсикант необхідна присутність третього компонента – пари води. При цьому зазначено, що в процесі хемосорбції бере участь лише так звана «вільна вода», яка утворюється після формування моношару. Відповідно для кожної пари хемосорбент-сорбат існує оптимальний інтервал відносної вологості очищуваного повітря, нижче якого процес газоочищення є малоефективним.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Куриленко О.Д., Эннан А.А., Некряч Є.Ф., Блиндер В.І. Іонообмінні волокнисті матеріали на основі целюлози в газоочистці // Вісник АН УРСР.– 1975.– Т. 39, № 7.– С. 37-45.
2. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противогазовой защиты // Вісник ОНУ. Хімія.– 2003.– Т. 8, № 7-8.– С. 24-38.
3. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение.– 2004.– № 5.– С. 43-54.
4. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. техн.– 2005.– № 6.– С. 64-68.
5. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином // Вісник ОНУ. Хімія.– 2014.– Т. 19, № 2.– С. 18-26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
6. Думанский А.В. и Некряч Е.Ф. Теплота смачивания и связанная вода // Коллоидн. журн.– 1955.– Т. 17, № 2.– С. 168-171.
7. Некряч Є.Ф., Атаманенко И.Д., Байденко В.И., Эннан А.А. Изучение гидрофильности ионообменных материалов, полученных на основе целлюлозы // Докл. АН УССР. Сер. Б.– 1975.– № 7.– С. 625-629.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.– М.: Мир, 1984.– 306 с.
9. Киргинцев А.Н., Лукьянов А.В., Вулих А.И. Изотермы адсорбции воды смолой КУ-2 в различных ионных формах // Сб. Иониты и ионный обмен. Наука, 1966.– С. 34-39.
10. Некряч Є.Ф., Куриленко О.Д., Думанский А.В. Термодинамика гидратации ионитов // Докл. АН СССР.– 1965.– Т. 165, № 3.– С. 611-614.
11. Некряч Є.Ф., Гороховатська Н.В., Самченко З.А., Куриленко О.Д. Сорбційно-термохімічне дослідження макропористого сульфокатіоніту КУ-23 // Укр. хім. журн.– 1972.– Т. 38, № 6.– С. 577-582.
12. Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д., Эннан А.А., Самченко З.А., Атаманенко И.Д., Блиндер В.И. Гидрофильность ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы // Укр. хим. журн.– 1976.– Т. 42, № 7.– С. 702-708.
13. Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Байденко В.И., Эннан А.А. Теплота гидратации ионообменных материалов, полученных на основе целлюлозы // Докл. АН УССР, Сер. Б.– 1975.– № 7.– С. 626-629.

14. Астапов А.В., Перегудов Ю. С., Копылова В.Д. Состояние воды в различных ионных формах сульфосодержащего ионообменного волокна // Журн. физ. химии.– 2011.– Т. 85, № 7.– С. 1359-1362.
15. Астапов А.В., Перегудов Ю. С., Лыгина Л.В. Гидратация и дегидратация кадмиевой и никелевой форм сульфосодержащего ионообменного волокна // Вестник ВГУИТ.– 2014.– № 4.– С. 157-161.
16. Котова Д.Л., Селеменев В. Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002.– 157 с.
17. Астапов А.В., Перегудов Ю. С., Давыдова Е.Г. Оценка гидратационной способности ионообменника АНКБ-35, насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II) // Сорбционные и хроматографические процессы.– 2008.– Т. 8, № 6.– С. 994-1001.
18. Юркова Л.С., Колосова Ф. Ф., Ольшанова К.М. Сорбция водяного пара анионитом АВ-17 в различных ионных формах // Журн. физ. химии.– 1974.– Т. 48, № 6.– С. 1496-1499.
19. Кац Б.М., Кутювая Л.М., Кутаров В.В. Сорбция паров воды карбоксилсодержащим хемосорбционным волокном // Журн. прикл. химии.– 1991.– Т. 64,– № 4.– С. 846-849.
20. Кац Б.М., Кутювая Л.М., Кутаров В.В. Сорбция паров воды карбоксилсодержащим хемосорбционным волокном в формах двухзарядных катионов // Журн. прикл. химии.– 1992.– Т. 65, № 6.– С. 1303-1307.
21. Кац Б.М., Малиновский Е. К., Галицкая Н.Б. Равновесие и кинетика адсорбции паров воды винилпиридиновыми анионитами // Коллоидный журн.– 1986.– Т. 48, № 1.– С. 39-45.
22. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю. С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерго-технологии и ресурсосбережение.– 2011.– № 1.– С. 50-56.
23. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз.– М.: Мир, 1984.– 269 с.
24. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров.– М.: Химия, 1982.– 280 с.
25. Вода в полимерах. Под ред. С.М. Роуланда.– М.: Мир, 1984.– 555 с.
26. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах.– М.: Химия, 1987.– 312 с.
27. Шерман Ф.Б., Евенко Г.Н., Кац Б.М. Микроопределение влажности ионитов при изменяющейся равновесной активности паров воды // Журн. аналит. химии.– 1982.– Т. 37, № 4.– С. 757-759.
28. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия.– М.: Химия, 1980.– 600 с.
29. Трубицина М.Е. Разработка газопылезащитных респираторов облегченного типа для защиты органов дыхания: дисс. канд. хим. наук, 05.26.02. Санкт-Петербург, 2000.– 116 с.
30. Астапов, Ю.С. Перегудов, В.Д. Копылова, К.А. Попова. Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в никелевой и цинковой формах. // Журн. физ. химии.– 2010.– Т. 84, № 3.– С. 566-569.
31. Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II an improved variant of the predominant hydrates model. // React. Funct. Polym.– 2016.– Vol. 102.– P. 147-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.014>
32. Кац Б.М., Длубовский Р.М. Селективная сорбция паров воды из газовых смесей содержащих H₂S, SO₂, NO₂, NO и CO, на сульфостирольном катионите КУ-23 в различных ионных формах // Журн. прикл. химии.– 2007.– Т. 80, № 6.– С. 938-942.
33. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO₂ волокнистыми материалами // Вісник ОНУ. Хімія.– 2014.– Т. 19, № 3.– С. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
34. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е. Импрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017.– Т. 22, № 4.– С. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
35. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю. С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы(IV) волокнистым материалом, импрегнированным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020.– Т. 25, № 4.– С. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
36. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноломином. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2016.– Т. 21, № 1.– С. 92-101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
37. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гридяев В.В., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2018.– Т. 23, № 2.– С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
38. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент-амфолит на основе комплексного соединения хлорида никеля (II) с этилендиамином. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2019.– Т. 24, № 3.– С. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)

39. *Ennan A. A.-A., Dlubovskii R. M., Khoma R. E.* Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. // Укр. хім. журн. – 2021. – Т. 87, № 7. – С. 11-32. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
40. *Хома Р. С.* Кислотно-основна взаємодія та сульфокиснення при хе-мосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів. Автореф. дис. ... док. хіміч. наук: 02.00.01. – Київ, 2019. – 53 с.
41. *Косандрович Е. Г., Дорошкевич О. Н.* Волокнистый аминокарбоксильный сорбент для очистки воздуха от примесей диоксида серы // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 91-95.
42. *Медяк Г. В., Шункевич А. А., Поликарпов А. П., Пансевич В. В., Акулич З. И.* Оценка факторов, влияющих на сорбцию диоксида серы волокнистыми анионитами ФИБАН. // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 101-108. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-101-108>
43. *Косандрович Е. Г., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Солдатов В. С.* Особенности сорбции диоксида серы из воздуха слабоосновными анионитами. // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 263-270. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270>
44. *Эннан А. А.* Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей. // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве». (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10-37.
45. *Эннан А. А., Асаулова Т. А.* Разработка, производство и внедрение ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы и поликапроамада // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. Производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 286-295.
46. *Zverev M. P.* Fibre Chemisorbents – Material for Environmental Protection. A Review. // *Fibre Chem.* – 2002. – Vol. 34, №6. – P. 456-465. <https://doi.org/10.1023/A:1022972511231>
47. *Коришунова Т. А., Косандрович Е. Г., Солдатов В. С.* Поглощение хлороводорода из воздуха волокнистыми ионитами ФИБАН. // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1057-1067.
48. *Soldatov V.S., Kosandrovich E. N.* Ion Exchangers for Air Purification. in book Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. CRC Press. – 2011. – P. 45-115. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>.
49. *Поликарпов А. П., Шункевич А. А., Грачек В. И., Медяк Г. В.* Волокнистые иониты ФИБАН – получение, модификация и применение. Росс. хім. журн. 2015. Т. 59, № 3. С. 102-111.
50. *Garipov I., Khaydarov R., Gapurova O., Khaydarov R., Evgrafova S.* The Application of Fiber Ion Exchange Sorbents for Wastewater Treatment and Purification of Gas Mixtures. // *J. Energ. Env. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 5, N1. – P. 10-13. <https://doi.org/10.11648/j.jeece.20200501.12>
51. *Kim Y.-S., Hwang T.-S., Lee H.-K., Park J.-W., Kim S.-M.* Removal of Toxic Gases on Strong/and Weak-Base Anion Exchange Fibers. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2004. – Vol. 10, N4. – P. 504-510.
52. *Abdulkhakova Z.Z., Sochilin V.E., Zverev M. P.* Capture of nitrogen oxides with a fibre chemisorbent. // *Fibre Chem.* – 2000. – Vol. 32, N5. – P. 374-376. <https://doi.org/10.1007/bf02360646>.
53. *Чикин Г. А., Мягкой О. Н.* Ионообменные методы очистки веществ. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 372 с.
54. *Kosandrovich E. G., Soldatov V. S.* Fibrous Ion Exchangers. // *Ion Exchange Technology I. Theory and Materials.* Springer. 2012. – Vol. 22. – P. 299-371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
55. *Song R., Zhang A.* Study on dynamic adsorption of HF gas by ion-exchange fiber. // *J. Hyg. Res.* – 2002. – Vol. 31, N5. – P. 382-384.
56. *Байденко В. И., Эннан А. А.* К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 2: Состав продуктов взаимодействия // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2005. – № 11. – С. 50-53.
57. *Wasag H., Pawlowski L., Soldatov V., Kosandrovich E.* Removal of ammonia from air by fibrous ion exchangers. // *Chem. Eng. Trans.* – 2009. – Vol. 35, N3. – P. 387-394.
58. *Косандрович Е. Г.* Сорбция аммиака и диоксида серы волокнистыми ионитами. Автореф. канд. дис.: 02.00.04 – Минск, 2005. – 20 с.
59. *Косандрович Е. Г.* Сорбция этиламина из воздуха волокнистыми ионитами. 1. Сильнокислотный сульфокатионит Фибан К-1 // *Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук.* – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 11-15.
60. *Дорошкевич О. Н., Косандрович Е. Г., Кашинский А. В., Шаченкова Л. Н., Зеленковский В. М.* Сорбция этиламина из воздуха волокнистыми ионитами. 2. Слабокислотный карбоксильный катионит Фибан К-4 // *Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук.* – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 16-20.
61. *Косандрович Е. Г., Шаченкова Л. Н., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Солдатов В. С.* Математическое описание сорбции этиламина из воздуха волокнистыми катионитами в условиях ограниченной проницаемости сорбата. // *Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук.* – 2020. Т. 56, № 1. С. 7-14.

Стаття надійшла до редакції 28.08.2021

А. А.-А. Эннан¹, Р. М. Длубовский¹, Р. Е. Хома^{1,2}

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

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

РОЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССАХ ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В работе обобщены литературные данные по гидратации и хемосорбции токсичных газов полимерными сорбционно-активными материалами. Проанализированы механизмы поглощения гранулированными и волокнистыми ионообменными и импрегнированными материалами и состояние адсорбированной воды с применением различных методов исследований (гравиметрического, сорбционно-термохимического, дериватографического, ИК-спектроскопического). Рассмотрены закономерности процессов гидратации гранулированных сильнокислотных сульфокатионитов марок KU-2 и KU-23 (макропористый аналог), волокнистого сильнокислотного сульфокатионита марки VION KS-3, волокнистого слабокислотного карбоксильного катионита марки VION KN-1 в различных ионных формах. В ряду анионитов рассмотрена гидратация гранулированного сильноосновного анионита марки AV-17, гранулированных слабоосновных анионитов марок AN-25 (AN-251 макропористый аналог) и ANKB-35, волокнистых сильноосновных анионитов марок FIBAN A-6 и FIBAN A-12 волокнистого среднеосновного анионита CM-A2, волокнистых слабоосновных анионитов марок CM-A1, VION AN-1, VION AN-3, FIBAN A-5, FIBAN A-11 и FIBAN AK-22. Установлено, что по природе связи с активными центрами вода подразделяется на «связанную» и обычную – «свободную». Первая – монослой и ближайшие прочно связанные с ионитом слои, вторая – осмотическая вода набухания. Показано, что для эффективного поглощения большинства токсичных газов и паров (SO₂, HCl, Cl₂, SiF₄, HF, NO₂, NH₃, амины, COCl₂, O₃) необходимо наличие именно «свободной» воды, которая является не только диффузионной средой, в которой протекают массообменные процессы, но и непосредственным участником хемосорбции.

Ключевые слова: адсорбция, гидратация, пары воды, катиониты, аниониты, изотерма, хемосорбенты.

A. A.-A. Ennan¹, R. M. Dlubovskiy¹, R. E. Khoma^{1,2}

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

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

WATER ROLE IN THE GASES CHEMOSORPTION PROCESSES BY SORPTION-ACTIVE MATERIALS

The work summarizes the literature data on the hydration and chemisorption of toxic gases by polymeric sorption-active materials.

The mechanisms of absorption by granular and fibrous ion-exchange and impregnated materials and the state of adsorbed water have been studied using various research methods (gravimetric, sorption-thermochemical, derivatographic, IR spectroscopic).

The regularities of the hydration processes of granular strongly acidic sulfonic cation-exchangers of the brands KU-2 and KU-23 (macroporous analogue), fibrous strongly acidic

sulfonic cation- exchanger VION KS-3, fibrous weakly acid carboxylic cation exchanger VION KN-1 in various ionic forms are considered. Among the anion exchangers, the hydration of granular strongly basic anion- exchangers of the brand AV-17, granular weakly basic anion-exchangers of the brands AN-25 (AN-251 macroporous analogue) and ANKB-35, fibrous strongly basic anion- exchangers of the brands FIBAN A-6 and FIBAN A-12, fibrous medium basic anion- exchangers of the brands CM-2, fibrous weakly basic anion- exchangers of the brands CM-A1, VION AN-1, VION AN-3, FIBAN A-5, FIBAN A-11 and FIBAN AK-22 are considered.

It has been established that, by nature, the bond with the active centers of water is derided into a «bound» and a ordiner – «free». The first one is a monolayer and the nearest bonded with the ion of the ball; the other is the osmotic swelling water. It has been shown that for the effective absorption of most toxic gases and vapors (SO₂, HCl, Cl₂, SiF₄, HF, NO₂, NH₃, amines, COCl₂, O₃), it is necessary to have «free» water, which is not only a diffusion medium in which mass transfer proceeds, but also is a direct participant in chemisorption.

Key words: adsorption, hydration, water vapor, cation-exchangers, anion- exchangers, isotherm, chemisorbents.

REFERENCES

1. Kurylenko O.D., Ennan A. A., Nekrjach Je.F., Blinder V.I. *Ionoobminni voloknysti materialy na osnovi celjulozy v gazoochystci*. Visnyk AN URSSR, 1975, vol. 39, no 7, pp. 37-45. (in Ukrainian)
2. Baidenko V.I., Ennan A. A., Zakharenko Yu. S. *Razrabotka i primenienie voloknystykh hemosorbentov v praktike individual'noj protivogazovoj zashhity*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 24-39. (in Russian)
3. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie volokniste ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor)*. Ekotehnologii i resursosberezhenie., 2004, vol. 5, pp. 43-54. (in Russian)
4. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. I. Role of water*. Issues Chem. Chem. Technol., 2005, no 6, pp. 64-68. (in Russian)
5. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 1. Hydrophilic Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 18-26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
6. Dumanskij A.V., Nekrjach E.F. *Teplota smachivaniya i svjazannaja voda*. Kolloidn. zhurn., 1955, vol.17, no 2, pp. 168-171. (in Russian)
7. Nekrjach E.F., Atamanenko I. D., Bajdenko V.I., Ennan A. A. *Izuchenie gidrofil'nosti ionoobmennykh materialov, poluchennykh na osnove celjulozy*. Dokladi AN USSR. Ser. B., 1975, no 7, pp. 625-629. (in Russian)
8. Greg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, New York, 1982, 304 p.
9. Kirgincev A.N., Luk'janov A.V., Vulih A.I. *Izotermny adsorbicii vody smoloy KU-2 v razlichnykh ionnykh formah*. Sb. Ionity i ionnyj obmen. Nauka, 1966, pp. 34-39. (in Russian)
10. Nekrjach E.F., Kurilenko O. D., Dumanskij A. V. *Termodinamika gidratatsii ionitov*. Dokl. AN SSSR, 1965, vol. 165, no 3, pp. 611-614. (in Russian)
11. Nekrjach E.F., Gorohovats'ka N.V., Samchenko Z. A., Kurilenko O. D. *Sorbciyno- termohimichne doslidzhennja makroporistogo sul'fokationitu KU-23*. Ukrainian Chem. J., 1972, vol. 38, no 6, pp. 577-582. (in Ukraine)
12. Nekrjach E.F., Kurilenko O. D., Ennan A.A., Samchenko Z.A., Atamanenko I. D., Blinder V.I. *Gidrofil'nost' ionoobmennykh voloknystykh materialov na osnove celjulozy*. Ukrainian Chem. J., 1976, vol. 42, no 7, pp. 702-708. (in Russian)
13. Nekrjach E.F., Samchenko Z.A., Bajdenko V.I., Ennan A.A. *Teplota gidratatsii ionoobmennykh materialov, poluchennykh na osnove celjulozy*. Dokl. AN USSR, Ser. B, 1975, no 7, pp. 626-629. (in Russian)
14. Astapov A.V., Peregodov Y.S., Kopylova V.D. *The state of water in different forms of sulfo ion-exchange fiber*. Russ. J. Phys. Chem. A., 2011, vol. 85, no 7, pp. 1253-1256. <https://doi.org/10.1134/s0036024411070028>
15. Astapov A.V., Peregodov Yu.S., Lygina L. V. *Hydration and dehydration of cadmic and nickel forms of sulfur-containing ion-exchange fiber*. Proc. Voronezh State Univ. Eng. Technol., 2014, no 4, pp. 157-161. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2014-4-157-161> (in Russian)
16. Kotova D.L., Selemenev V.F. *Thermal analysis of Ion-exchange matherials*. Moscow, Nauka, 2002, 157 p. (in Russian)

17. Astapov A.V., Peregodov Yu.S., Davydova E. G. *Ocenka gidracionnoy sposobnosti ionoobmennika ANKB-35, nasyshennogo aminokislotnymi kompleksami medi (II) i nikelja (II)*. Sorption and chromatography processes, 2008, vol. 8, no 6, pp. 994-1001. (in Russian)
18. Yurkova L.S., Kolosovaya F.F., Ol'shanova K.M. *Sorbciya vodjanogo para anionitom AV-17 v razlichnykh ionnykh formah*. Zhurnal fizicheskoi khimii, 1974, vol. 48, no 6, pp. 1496-1499. (in Russian)
19. Kats B.M., Kutovaya L.M., Kutarov V.V. *Sorbciya parov vody karboksilsoderzhashhim hemosorbcionnym voloknom*. Zhurnal prikladnoi khimii, 1991, vol. 64, no 4, pp. 846-849. (in Russian)
20. Kats B.M., Kutovaya L.M., Kutarov V.V. *Sorption of water vapour by carboxyl-group-containing chemisorption fibres in the form of double-charge cations*. Zhurnal prikladnoi khimii, 1992, vol. 65, no 6, pp. 1303-1307. (in Russian)
21. Kats B.M., Malinovskij E. K., Galickaja N.B. *Ravnovesie i kinetika adsorbicii parov vody vinilpiridinovymi anionitami*. Kolloidnyj zhurnal., 1986, vol. 48, no 1, pp. 39-45. (in Russian)
22. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregirovannye voloknistye hemosorbenty*. Jenergotekhnologii i resursosberezhenie, 2011, no 1, pp. 50-56. (in Russian)
23. Jaycock M.J., Parfitt G. D. *Chemistry of Interfaces*. New York, Wiley, 1981, 279 p.
24. Van Krevelen D.W. *Properties of polymers correlations with chemical structure*. Amsterdam, New York, Elsevier Pub. Co., 1972, 427 p.
25. *Water in Polymers*. Ed. S.P. Rowland. Washington, American Chemical Society, 1980, 597 p. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1980-0127>
26. Chalyh A. E. *Diffuziya v polimernykh sistemah*. Moscow, Khimija, 1987, 312 p. (in Russian)
27. Sherman F.B., Evenko G. N., Kats B. M. *Mikroopredelenie vlazhnosti ionitov pri izmenjajushhejsja ravnovesnoj aktivnosti parov vody*. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1982, vol. 37, no 4, pp. 757-759. (in Russian)
28. Mitchell Jr., Smith D.M. *Aquametry. A treatise on methods for the determination of water*. New York, Wiley, 1980, 602 p.
29. Trubitsina M.E. *Development of lightweight gas-dust respirators for respiratory protection*. Cand. chem. sci. Diss, 05.26.02, St. Petersburg, 2000, 116 p. (in Russian)
30. Astapov A.V., Peregodov Y.S., Popova K.A., Kopylova V.D. *The hydration characteristics of chemisorption fiber Vion KN-1: in the nickel and zinc forms*. Russ. J. Phys. Chem. A, 2010, vol. 84, no 3, pp. 491-494. <https://doi.org/10.1134/S0036024410030258>
31. Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E. *Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II an improved variant of the predominant hydrates model*. React. Funct. Polym., 2016, vol. 102, pp. 147-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.014>
32. Kats B.M., Dlubovskii R.M. *Selective sorption of water vapor from gas mixtures containing H₂S, SO₂, NO₂, NO, and CO on KU-2 sulfonic styrene cation exchanger in different ion forms*. Russ. J. Appl. Chem., 2007, vol. 80, no 6, pp. 915-919. <https://doi.org/10.1134/S1070427207060122>
33. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E., *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorbition SO₂ Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
34. Ennan A.A.-A., Khoma R.E. *Impregnated Fibrous Chemosorbents of Acid Gases for Respiratory Purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
35. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Y.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. *Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)
36. Khoma R.E., Ennan A. A., Dlubovskiy R. M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbents-ampholyte based on the complex compound of nickel(II) chloride and monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92-101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
37. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyaev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous chemisorbent of sulfur dioxide based on the complex compounds of cooper (II) sulphate and polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian)
38. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbent-amfolite based on the complex compounds of nickel (II) chloride and ethylenediamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 3, pp. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739) (in Russian)

39. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R. M., Khoma R. E. *Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning*. Ukr. Chem. J., 2021, vol. 87, no 7, pp. 11-32. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
40. Khoma R. E. *Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions*. Abstract of Doctor's degree dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 50 p. (in Ukrainian).
41. Kosandrovich E. G., Doroshkevich O. N. *Fibrous amino carboxylic sorbent for air purification from sulfur dioxide*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2014, vol. 50, no 1, pp. 91-95. (in Russian)
42. Medyak G. V., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Pansevich V. V., Akulich Z. I. *Evaluation of factors affecting the sorption of sulfur dioxide by FIBAN fibrous anion exchangers*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2021, vol. 57, no 1, pp. 101-108. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-101-108> (in Russian)
43. Kosandrovich E. G., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Soldatov V. S. *Peculiarities of sulfur dioxide sorption from air by weak base anion exchangers*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser., 2020, vol. 56, no 3, pp. 263-270. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270> (in Russian)
44. Ennan A. A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivaniya, nejtralizacii i utilizacii svarochnyh ajerozolej*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding», Odessa, Astroprint, 2002, pp. 10-37. (in Russian)
45. Ennan A. A., Asaulova T. A. *Razrabotka, proizvodstvo i vnedrenie ionoobmennyykh voloknistyykh materialov na osnove celljulozy i polikaproamida*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding», Odessa, Astroprint, 2002. P. 286-295. (in Russian)
46. Zverev M. P. *Fibre Chemisorbents – Material for Environmental Protection. A Review*. Fibre Chem., 2002, vol. 34, no 6, pp. 456-465. <https://doi.org/10.1023/A:1022972511231>
47. Korshunova T. A., Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. *Hydrogen Chloride Absorption FROM THE Air with the Fibrous Ion Exchangers FIBAN*. Russ. J. Appl. Chem. 2010, vol. 83, no 7, pp. 1159-1169. <https://doi.org/10.1134/s1070427210070013>
48. Soldatov V. S., Kosandrovich E. H. *Ion Exchangers for Air Purification*. in book *Ion Exchange and Solvent Extraction*. A Series of Advances. CRC Press., 2011, pp. 45-115. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>.
49. Polikarpov A. P., Shunkevich A. A., Grachek V. I., Medyak G. V. *FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 6, pp. 1418-1427. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060457>
50. Garipov I., Khaydarov R., Gapurova O., Khaydarov R., Evgrafova S. *The Application of Fiber Ion Exchange Sorbents for Wastewater Treatment and Purification of Gas Mixtures*. J. Energ. Env. Chem. Eng., 2020, vol. 5, no 1, pp. 10-13. <https://doi.org/10.11648/j.jeece.20200501.12>
51. Kim Y.-S., Hwang T.-S., Lee H.-K., Park J.-W., Kim S.-M. *Removal of Toxic Gases on Strong/and Weak-Base Anion Exchange Fibers*. J. Ind. Eng. Chem., 2004, vol. 10, no 4, pp. 504-510.
52. Abdulkhakova Z. Z., Sochilin V. E., Zverev M. P. *Capture of nitrogen oxides with a fibre chemisorbent*. Fibre Chem., 2000, vol. 32, no 5, pp. 374-376. <https://doi.org/10.1007/bf02360646>.
53. Chikin G. A., Mjagkoj O. N. *Ionoobmennyye metody ochistki veshhestv*. Voronezh: Izd-vo VGU, 1984, 372 p. (in Russian)
54. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. *Fibrous Ion Exchangers*. Ion Exchange Technology I. Theory and Materials. Springer. 2012, vol. 22, pp. 299-371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
55. Song R., Zhang A. *Study on dynamic adsorption of HF gas by ion-exchange fiber*. J. Hyg. Res., 2002, vol. 31, no 5, pp. 382-384.
56. Baidenko V. I., Ennan A. A. *On mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. 2. Composition of the interaction products*. Issues Chem. Chem. Technol., 2005, no 11, pp. 50-53. (in Russian)
57. Wasąg H., Pawłowski L., Soldatov V., Kosandrovich E. *Removal of ammonia from air by fibrous ion exchangers*. Chem. Eng. Trans., 2009, vol. 35, no 3, pp. 387-394.
58. Kosandrovich E. G. *Sorption of ammonia and sulfur dioxide by fibrous ion exchangers*. Abstract of Ph.D dissertation, 02.00.04. Minsk, 2005, 20 p. (in Russian)
59. Kosandrovich E. G. *Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 1. Fiban K-1, a strong acid cation exchanger*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2014, vol. 50, no 4, pp. 11-15. (in Russian)
60. Doroshkevich O. N., Kosandrovich E. G., Kashinskii A. V., Shachenkova L. N., Zelenkovskii V. M. *Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 2. FIBAN K-4, a weak acid cation exchanger*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser., 2014, vol. 50, no 4, pp. 16-20. (in Russian)
61. Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Pushkarchuk A. L., Bez'yazychnaya T. V., Soldatov V. S. *Mathematical description of ethylamine sorption from air by fibrous cation exchangers under conditions of limited sorbate permeability*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2020, vol. 56, no 1, pp. 7-14. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14> (in Russian)

УДК 535.372:541.49:546.65

N. N. Semenishyn

A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
Lustdorfskaya doroga 86, 65080, Odessa, Ukraine
e-mail: ssmbikola@yahoo.com

LANTHANIDE COMPLEXES WITH REGIOISOMERS OF CHLORO-SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHYRIN

Several isomeric complexes of Yb (III) and Lu(III) with H₂tpp and its tetrachloro-substituted derivatives were synthesized. Symmetrical *ortho*-, *meta*- and *para*-positioning of four heavy atoms allows to study their effect on emission features of complexes. Obtained results show the rise of *4f*-luminescence effectiveness in the row *ortho*-*meta*-*para* isomers.

Keywords: lanthanides; porphyrins; isomers; *4f*-luminescence; sensitization.

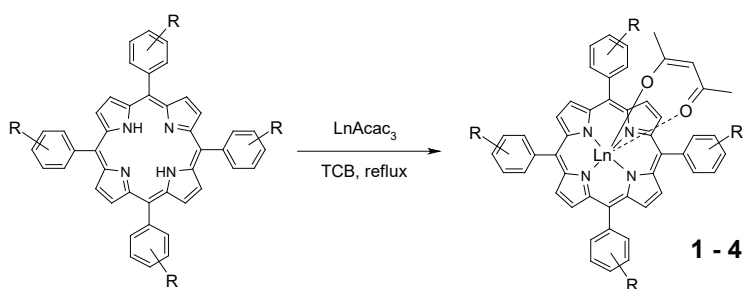
Macrocyclic tetrapyrroles were the first among macrocyclic compounds, which reveal *4f*-luminescence sensitization in the early 1970s [1-2]. Lanthanide complexes with macrocyclic tetrapyrroles are promising as agents for luminescent diagnostics (LD), [3] photodynamic therapy (PDT) [4] and magnetic resonance imaging (MRI) [5] due to their specific luminescent and magnetic properties. Note that *4f*-luminescence in these complexes is possible in near-infrared (NIR) region only. Lower triplet state (T₁), which is responsible for the sensitization mechanism, can serve as energy donor for lanthanide ions Yb³⁺, Nd³⁺ and Er³⁺ that have low-lying resonant energy levels. Sensitized *4f*-luminescence is a quite important phenomenon, which is already used in medicine (drugs, markers, assay) [6], technology (fiber-optics, OLED), etc. NIR *4f*-luminescence is highly demanded due to several important reasons: light of NIR region can penetrate biological tissues much more effectively in comparison to UV/VIS ranges (UV – ultraviolet, VIS – visual) due to very poor overlapping with absorption of bioobjects; NIR light is safe for human in comparison to UV/VIS ranges whose action can generate dangerous radical species; NIR photons undergo much less scattering in comparison to UV/VIS light [7].

Initially, only free bases of porphyrins were used as markers for fluorescence diagnostics and agents for photodynamic therapy [8]. Mainly, these were substances of natural origin, in particular, natural hematoporphyrin. These substances tend to accumulate in tumor tissues and are capable of luminescence [9]. However, the practical use of such markers is associated with two main drawbacks: 1. The luminescence of porphyrins is observed in the visible range (600-750 nm) and the luminescent contrast of the image of tumors and other objects obtained with their help is reduced due to the masking effect of the background luminescence of substances, which present in biological tissues. 2. An inevitable drawback of natural and closely related porphyrins is the phototoxicity of these drugs, which makes it necessary to protect patients from exposure to bright light on the skin for several weeks [10].

So, the present work is devoted to study of emission properties of Yb³⁺ with *ortho*-, *meta*- and *para*-isomers of tetrachlorosubstituted *meso*-tetraphenylporphyrin (H₂tpp).

DISCUSSION OF THE RESULTS

There are three methods for the synthesis of lanthanide porphyrinates (Scheme 1): using 1,4-dichlorobenzene (DCB) [11], 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) [3], or imidazole (Im) [12] as a solvent. It should be emphasized that the use of the imidazole method led to a rapid resinification of some porphyrins even in an inert medium in the very first minutes of the synthesis. Thus, the complexes were prepared using TCB and DCB.



Synthesis of tetraphenylporphyrinates of lanthanides (Ln=Yb, Lu; R=H, Cl).

1 – Ln=Yb, R=H. **2** – Ln=Yb, R= *o*-Cl. **3** – Ln=Yb, R= *m*-Cl. **4** – Ln=Yb, R=*p*-Cl.

Acetylacetonate was used as the starting lanthanide compound. This choice is based on the fact that, as was shown earlier, in the case of β -diketones as extra ligands, the efficiency of *4f*-luminescence is higher than in the case of halides [3]. In this case, the use of acetylacetonate as an extra ligand in the series of lanthanide porphyrins of the same type with various β -diketones leads to higher values of the quantum yields of *4f*-luminescence.

A diagram of the dependence of the yield on the temperature and synthesis time was obtained (Fig. 1). Obtained graph shows that the long synthesis time is accompanied by the pyrolysis of the starting lanthanide acetylacetonates (gray zone: yield < 50%); therefore, long-term syntheses are not preferable. It should be noted that although TCB is an optimal synthesis medium, there are nevertheless certain limitations for its use. Firstly, inorganic salts of lanthanides are insoluble in either TCB or DCB; therefore, imidazole is used in this case. Secondly, some porphyrinates cannot be obtained in TCB due to their low thermal stability, such as modified porphyrins. An attempt to use DMF as a synthesis medium did not lead to satisfactory results, since during 48 hours of synthesis, no complex appeared in the system, and after this time, it was not possible to detect the starting acetylacetonate, which completely underwent pyrolysis.

Thus, we used the procedure for preparing complexes in TCB, since the yield in this case is highest. The synthesis was carried out using lanthanide acetylacetonate as salt according to the scheme (Scheme 1) with the formation of complexes with the ratio lanthanide: porphyrin: extra-ligand = 1:1:1. In the FAB mass spectra of all complexes, the molecular ion peak is absent. The most intense peak belongs to the fragment Ln-Porph⁺. NMR spectra recorded for Lu-complexes only (other lanthanide ions act as strong shift

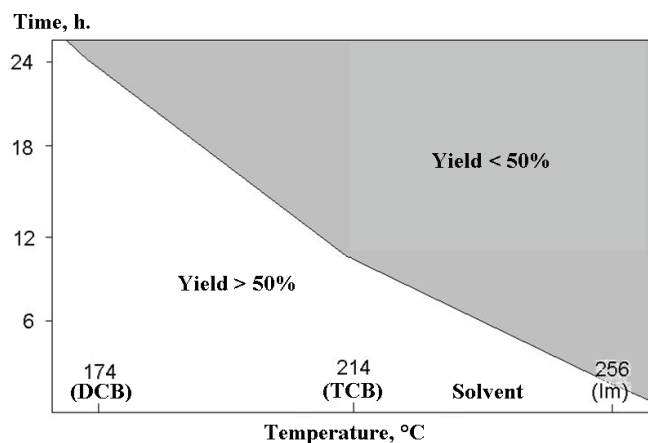


Fig. 1. Diagram: yield of the complexes – temperature – synthesis time

agents and NMR spectra became quite hard for the interpretation). Phosphorescence spectra of Lu-complexes were recorded to determine the T_1 (lower triplet) levels.

meso-Tetraarylporphyrins are characterized by the etio-type of the absorption spectrum – the increase in the intensities of the Q -bands occurs in the following order: I < II < III < IV. Data on the absorption spectra of the studied ligands and their complexes are presented in Table 1. The introduction of phenyl substituents (**1**) leads to a bathochromic shift of all four Q -bands, as well as the Soret band, in comparison with porphine (Por). The electron-withdrawing substituent -Cl in *para*-position (compound **4**) has practically no effect on the position of the bands in the absorption spectra of ligands in comparison with H_2tpp .

The study of regioisomers **2**, **3** and **4** with different spatial arrangements of substituents in the structure of porphyrins and their complexes allows finding dependence of both absorption spectra and luminescence properties on its location in the structure.

The introduction of the Cl-substituent into the phenyl rings changes the absorption spectra of the ligands: the greatest changes are observed for *ortho*-derivatives – the bathochromic shift of the first band is 38 nm compared to porphine and 5 nm compared to H_2tpp . The substituents in the *meta*- and *para*-positions change the absorption spectra lesser.

The results confirmed that *ortho*-substitution has the most significant effect on the absorption spectra due to a change in the conformation of the C-C bond of the *meso*-carbon atom and the carbon atom in the first position of the phenyl group. In this case, the phenyl rings are almost at a right interplanar angle to the macroring.

Molecular fluorescence of tetraarylporphyrins is realized due to the radiative transition $S_1 \rightarrow S_0$. The luminescence parameters of all H_2tpp derivatives have comparable values (Table 1). Substitution in the *para*-position of phenyl has practically no effect on the quantum yield and the luminescence lifetime of the porphyrins. A decrease in these values for halogen derivatives is associated with the internal effect of a heavy atom, which leads to an increase in the probability of intramolecular intercombination transi-

Table 1
Absorption and emission properties of studied compounds

#	λ_{\max} (nm) (lg ϵ)				$\Delta E_{(S-T)}$, cm ⁻¹	$\Delta E_{(T-Yb)}$, cm ⁻¹	λ_p nm		λ_p^0 nm	τ_p ns	τ_p^0 ns 77K	Φ_T	$\Phi_p \cdot 10^5$ 77K	
	Soret band	IV	III	Q-bands II			I	0-0						0-1
1	417 (5.1)	514 (3.7)	548 (3.3)	590 (3.1)	649 (3.1)	3860	-	645	715	859	13.6	5.6	0.88	6.7
Yb1	424 (5.5)	-	-	556 (4.4)	594 (4.0)	-	1440	-	-	-	-	-	-	-
2	419 (5.3)	511 (3.3)	540 (2.8)	593 (2.3)	654 (2.0)	3820	-	640	710	847	5.3	3.3	0.98	66
Yb2	426 (5.4)	-	-	554 (2.4)	598 (2.0)	-	1610	-	-	-	-	-	-	-
3	416 (5.2)	515 (3.3)	547 (2.6)	588 (2.4)	648 (2.1)	3870	-	643	713	856	9.7	3.7	0.93	20
Yb3	428 (5.4)	-	-	557 (2.6)	600 (2.1)	-	1480	-	-	-	-	-	-	-
4	418 (5.4)	514 (3.1)	549 (2.8)	590 (2.8)	647 (2.8)	3830	-	648	718	862	10.5	4.2	0.91	9.4
Yb4	426 (5.5)	-	-	561 (3.3)	602 (3.1)	-	1400	-	-	-	-	-	-	-
Por	395 (5.4)	490 (4.2)	520 (4.5)	563 (3.7)	616 (3.0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

tions (IIT). This results in quenching of fluorescence and a reduction in the lifetime of the T_1 -state. Despite the fact that, due to the non-coplanarity of phenyl rings with porphyrin, chlorine atoms are largely isolated from the conjugated chromophore system, in the studied systems the phosphorescence quantum yield (ϕ_p) sharply increases as the halogen atom moves from *para*- to *ortho*-position from $9.4 \cdot 10^{-5}$ to $6.6 \cdot 10^{-4}$. This means that the singlet states are mixed with the T_1 state under the influence of heavy atoms. Thus, a decrease in the fluorescence quantum yield (ϕ_f) and an increase in the quantum yield of intercombination conversion (ϕ_{IC}) are in good agreement with an increase in the phosphorescence efficiency (ϕ_p – phosphorescence quantum yield) in the series of *para*-, *meta*-, and *ortho*-chloro-substituted H_2tpp derivatives.

The lifetime of molecular fluorescence (τ_f) decreases like the quantum yield in the series of *para*-, *meta*-, and *ortho*-chloro-substituted H_2tpp derivatives and does not change in the series of various substituted *para*- H_2tpp derivatives (Table 1).

The shift of the phosphorescence band maximum is observed in the case of a change in the position (Table 1). Thus, upon going from the *para*- to *meta*-position, the hypsochromic shift is 6 nm, and from the *meta*- to *ortho*-position, 9 nm. This is a consequence of the close location of the chlorine substituent to the porphyrin chromophore, which causes a redistribution of the electron density and consequently affects the position of the triplet emitting level.

Luminescence of Yb^{3+} ions is observed in all studied complexes (Fig.2) in the region of 980 nm upon excitation in a wide spectral range (300-600 nm); however, it is most efficiently realized upon excitation at the maximum of the Soret band. The almost complete similarity of the *4f*-luminescence excitation spectra of Yb^{3+} in porphyrinates with their absorption spectra indicates that Yb^{3+} ions serve as acceptors of the excitation energy from the organic part of the complex.

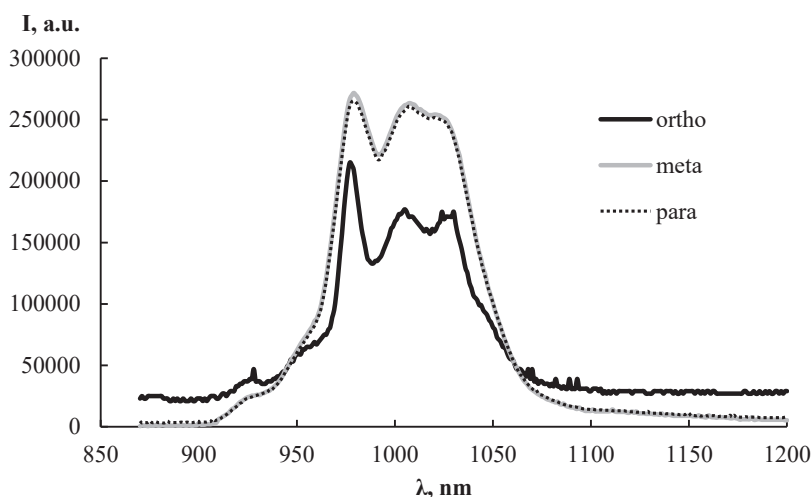


Fig. 2. Non-smoothed (original) *4f*-luminescence spectra of Yb-complexes 2, 3 and 4 (*ortho*-, *meta*- and *para*-isomers of tetrachloro-substituted Yb-tpp)

Difference between the values of the triplet and singlet levels of the complex, as well as the triplet and resonance levels of the ytterbium ion ${}^2F_{5/2}$, does not undergo significant changes in the series of complexes with *para*-substituted H_2tpp derivatives. For complexes with *meta*- and *para*-isomers of *meso*-tetrachlorophenylporphyrin, the values of *4f*-luminescence quantum yields also hardly differ, in contrast to the complex with the *ortho*-isomer ($\varphi_{4f} = 3.4$ is the minimum value in the presented series). It is obvious that the effect of the heavy atom is most pronounced in this isomer, since the distance from the chlorine atom to the emitting ion in this case is minimal. Recently, it was shown that such *ortho*-positioning of substituent in macrocyclic tetrapyrroles even can lead to formation of prototropic isomers due to electronic redistribution [13]. It should also be noted that the difference between the lower triplet state of the complex and the resonance level ${}^2F_{5/2}$ in this case is maximum, which suggests the presence of additional ways of deactivation of the excitation energy.

It should be emphasized that the values of the quantum yield for all the studied Yb-tetraarylporphyrinates are significantly higher than for all Yb-tetraalkylporphyrinates, which were studied earlier [14]. This effect is associated with the presence of partial conjugation of the phenyl rings at the *meso*-positions, and, as a consequence, a higher population of all energy levels, including the T_1 level, from which the energy is transferred to the resonance level of the Yb^{3+} ion. Another possible explanation is that the first carbon atom of the *meso*-substituent does not contain C-H bonds, the vibrational absorption bands of which are close to the value of the $T_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition. In *meso*-tetraalkylporphyrins, on the contrary, the first carbon atom contains two such bonds, which, apparently, is reflected in a sharp decrease in the *4f*-luminescence intensity.

To conclude, we synthesized several regioisomeric complexes of Yb(III) and Lu(III) on the base of chloro-substituted H_2tpp . It was found out, that values of the quantum yield of arylporphyrinates of ytterbium are significantly higher than for alkylporphyrinates. Position of the heavy atoms in four phenyl rings of Yb-*tpp* affects its photophysical features drastically, thus in the row *ortho-meta-para* isomers IIT slows down, which leads to increase of φ_F , φ_{4f} , τ_F , and, on the other hand to decrease of φ_T and φ_P .

EXPERIMENTAL PART

Spectra of molecular fluorescence, *4f*-luminescence and excitation spectra were recorded on a spectrofluorimeter "Fluorolog FL 3-22" ("Horiba Jobin Yvon") using 450 W Xe-lamp. Spectra of molecular fluorescence of porphyrins, corroles and phthalocyanines were registered at 550-800 nm (S_1-S_0 transitions). Integral intensity of luminescence was measured using software of the device. The relative quantum yield of molecular fluorescence (φ_F) was determined using solution of Zn-*tpp* in ethanol as a primary standard (0.022). Determination of the φ_F (accuracy is $\pm 10\%$) was made using formula:

$$\varphi_F = \varphi_0 I_x A_0 n_x^2 / (I_0 A_x n_0^2),$$

where φ_0 and φ_x – luminescence quantum yield of the standard and of the sample respectively,

A_0 and A_x – absorption at the wavelength of Soret band of the standard and of the sample respectively,

I_x and I_0 – integral luminescence intensity of the standard and of the sample respectively,

n_0 and n_x – refractive index of the standard solvent and of the sample solvent respectively.

Fluorescence lifetime (τ) was measured under excitation at the Soret band.

Purity of the obtained compounds was checked by TLC Sorbfil plates (grain 5-17 μm , UV-254, thickness 0.1 mm) by Imid Ltd. ^1H NMR-spectra were recorded using Bruker Avance 600 or 400 MHz in CD_3OD . Mass spectra FAB were recorded on a Varian MAT CH-112 spectrometer (Varian BV, Middelburg) using m-nitrobenzylalcohol as the matrix. Elemental analysis was performed on CHNS analyzer Flash 2000 Thermo Scientific.

Synthesis of starting porphyrins and complexes was performed accordingly to known procedures for these compounds [15-18].

REFERENCES

1. Kachura T. F., Sevchenko A. N., Solov'ev K. N., Tsvirko M. P. Intramolecular transfer of electron excitation energy in porphyrin complexes of ytterbium // Dokl. Phys. Chem.– 1974.– Vol. 217, N5.– P. 1121-1124. (in Russian)
2. Gouterman M., Schumaker C. D., Srivastava T. S., Yonetani T. Absorption and luminescence of yttrium and lanthanide octaethylporphyrin complexes // Chem. Phys. Lett.– 1976.– Vol. 40, N3.– P. 456-461. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)85118-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(76)85118-4)
3. Tsvirko M., Korovin Yu., Rusakova N. Ytterbium-porphyrins as a new class of the luminescent labels // J. Physics: Conference Series.– 2007.– Vol. 79.– P. 012025. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/79/1/012025>
4. Zang L., Zhao H., Hua J., Qin F., Zheng Y., Zhang Z., Cao W. Water-soluble gadolinium porphyrin as a multifunctional theranostic agent: Phosphorescence-based oxygen sensing and photosensitivity // Dyes Pigments.– 2017.– Vol. 142.– P. 465-471. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.056>
5. Tsolekile N., Nelana S., Oluwafemi O. S. Porphyrin as Diagnostic and Therapeutic Agent // Molecules.– 2019.– Vol. 24, N14.– P. 2669. <https://doi.org/10.3390/molecules24142669>
6. Kaczmarek M. Lanthanide-sensitized luminescence and chemiluminescence in the systems containing most often used medicines; a review // J. Luminescence.– 2020.– Vol. 222.– P. 117174. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117174>
7. Martinić I., Eliseeva S. V., Petoud S. Near-infrared emitting probes for biological imaging: Organic fluorophores, quantum dots, fluorescent proteins, lanthanide(III) complexes and nanomaterials // J. Luminescence.– 2017.– Vol. 189.– P. 19-43. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.058>
8. Doiron D.R., Keller Y.S. Porphyrin photodynamic therapy: principles and clinical applications. Karger, Basel.– 1986.– Vol 15.– P. 85-93. <https://doi.org/10.1159/000412094>
9. Kamalov V.F., Stepanova N. V., Cherniaeva E. B., Chikishev A. Yu. Selective effects of laser radiation on cancer cells and laser spectroscopy of cells // Quantum Electron.– 1985.– Vol. 12, N10.– P. 1997-2023.
10. Gaiduk M.I., Grigoryants V.V., Mironov A.F., Roytman L.D., Chissov V.I., Rumyantseva V.D., Sukhin G.M. Luminescence diagnostics of neoplasms in the IR-range using metal-complexes of porphyrins // Dokl. AN SSSR.– 1989.– Vol. 309, N4.– P. 980-983. (in Russian)
11. Semenishyn N. N., Rusakova N. V., Mazepa A. V., Korovin Yu. V. Synthesis of Ditopic Porphyrins and Lanthanide Complexes on their Basis: Luminescent Features // Macroheterocycles.– 2009.– Vol. 2, N1.– P. 57-59. <https://doi.org/10.6060/mhc2009.1.57>
12. Le Roy J.J., Cremers J., Thomlinson I.A., Slota M., Myers W.K., Horton P.H., Coles S.J., Anderson H.L., Bogani L. Tailored homo- and hetero- lanthanide porphyrin dimers: a synthetic strategy for integrating multiple spintronic functionalities into a single molecule // Chem. Sci.– 2018.– Vol. 9, N45.– P. 8474-8481. <https://doi.org/10.1039/c8sc03762k>
13. Semenishyn N.N., Ognichenko L.N., Smola S.S., Rusakova N. V. Regioisomers of Mononitro- and Monoamino-A2B-Corroles: Synthesis and Unusual Luminescence Behavior// ChemistrySelect.–2019.–Vol.4, N35.– P. 10340-10345. <https://doi.org/10.1002/slct.201902777>
14. Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Zhilina Z.I., Vodzinskii S.V., Korovin Yu.V. Synthesis and luminescent properties meso-tetra-(n-alkyl)-porphyrinates of ytterbium // Ukr. Chem. J.– 2008.– Vol. 72, N7.– P. 3-7. (in Russian)

15. Yanheng Y., Wenyun W. Preparation and UV-VIS spectra of rare earth complexes of tetrakis(o-chlorophenyl) porphine // Chengdu Keji Daxue Xuebao.-1986.-Vol.2, P. 35-40. (in Chinese)
16. Guofa L., Yuanfu Z. Preparation and properties of acetyl acetate-5,10,15,20-tetra(o-chlorophenyl) and tetra(m-chlorophenyl)porphyrin rare earth complexes // Huaxue Xuebao. – 1985. – Vol. 43, N11. – P. 1104-1106. (in Chinese)
17. Shen H.M., Wang X., Guo A. B., Zhang L., She Y.B. Catalytic oxidation of cycloalkanes by porphyrin cobalt(II) through efficient utilization of oxidation intermediates // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2020. – Vol. 24, N10. – P. 1166-1173. <https://doi.org/10.1142/s1088424620500303>
18. Shen H.-M., Wang X., Ning L., Guo A. B., Deng J.-H., She Y.-B. Efficient oxidation of cycloalkanes with simultaneously increased conversion and selectivity using O₂ catalyzed by metalloporphyrins and boosted by Zn(AcO)₂: A practical strategy to inhibit the formation of aliphatic diacids // Appl. Catalysis A: General. – 2021. – Vol. 609. – P. 117904. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117904>

Стаття надійшла до редакції 14.07.2021

М. М. Семенішин

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
вул. Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна;
e-mail: ssmbikola@yahoo.com

КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНІДІВ З РЕГІОІЗОМЕРАМИ ХЛОРОЗАМЩЕНОГО ТЕТРАФЕНІЛПОРФІРИНУ

В роботі було синтезовано декілька регіоізомерних комплексів ітербію (III) та лютецію (III) з мезо-тетрафенілпорфірином та його тетрахлор-заміщеними похідними. Вивчено особливості протікання синтезу комплексів лантанідів з похідними мезо-тетрафенілпорфірину. Показано, що серед існуючих одностадійних процесів синтезу 1,4-дихлорбензол та 1,2,4-трихлорбензол є оптимальними середовищами для проведення синтезу. Головним чином це пов'язано з деструкцією/піролізом як деяких вихідних порфіринів, так і багатьох вихідних сполук лантанідів у разі використання імідазолу в якості середовища. Власна флуоресценція хлорпохідних порфіринів спостерігається в звичайному діапазоні 600-750 нм, але її ефективність помітно знижується у ряду пара-мета-орто-ізомерів. На відміну від комплексів ітербію з мезо-тетраалкілпорфіринами, всі представлені комплекси на основі похідних мезо-тетрафенілпорфірину мають доволі високу ефективність 4f-люмінесценції іону ітербію. Симетричне орто-, мета- та пара-позиціонування чотирьох «важких» атомів хлору дозволяє вивчити їх вплив на емісійні особливості комплексів в залежності від відстані до хромофору порфірину та іону-випромінювачу. Основний фактор, який чинить «важкий» атом емісійній системі комплексу це прискорення внутрішньомолекулярної інтеркомбінаційної конверсії. Про це, зокрема, свідчить підвищення квантового виходу інтеркомбінаційної конверсії з 0.88 до 0.98 яка, внаслідок дії «важких» атомів може краще конкурувати з іншими фотофізичними процесами у молекулі. З іншого боку наслідком такого явища є підвищення квантового виходу фосфоресценції порфірину на порядок (з $6.7 \cdot 10^{-5}$ до $6.6 \cdot 10^{-4}$). Отримані результати демонструють зростання ефективності 4f-люмінесценції іону ітербію при переході з орто- до мета- та пара-ізомерів комплексів з $3.4 \cdot 10^{-3}$ до $4.3 \cdot 10^{-3}$.

Ключові слова: лантаніди; порфірини; ізомери; 4f-люмінесценція; сенсibilізація.

Н. Н. Семенишин

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
ул. Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина;
e-mail: ssmbikola@yahoo.com

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С РЕГИОИЗОМЕРАМИ ХЛОРОЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

В работе были синтезированы несколько региоизомерных комплексов иттербия (III) и лютеция (III) с мезо-тетрафенилпорфирином и его тетрахлоро-замещенными производными. Изучены особенности протекания синтеза комплексов лантанидов с производными мезо-тетрафенилпорфирина. Показано, что среди существующих одностадийных процессов синтеза, 1,4-дихлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол являются оптимальными средами для проведения синтеза. Главным образом это связано с деструкцией/пирололизом как некоторых исходных порфиринов, так и многих исходных соединений лантанидов при использовании имидазола в качестве среды. Собственная флуоресценция хлорпроизводных порфиринов наблюдается в обычном диапазоне 600-750 нм, но её эффективность заметно снижается в ряду пара-мета-орто-изомеров. В отличие от комплексов иттербия с мезо-тетраалкилпорфиринами, все представленные комплексы на основе производных мезо-тетрафенилпорфирина имеют достаточно высокую эффективность 4*f*-люминесценции иона иттербия. Симметричное орто-, мета- и пара-позиционирование четырех «тяжелых» атомов хлора позволяет изучить их влияние на эмиссионные особенности комплексов в зависимости от расстояния до хромофора порфирина и иона-излучателя. Основным фактором, который оказывает «тяжелый» атом эмиссионной системе комплекса, это ускорение внутримолекулярной интеркомбинационной конверсии. Об этом, в частности, свидетельствует повышение квантового выхода интеркомбинационной конверсии с 0.88 до 0.98, которая, вследствие действия «тяжелых» атомов, может лучше конкурировать с другими фотофизическими процессами в молекуле. С другой стороны, как следствие этого явления, наблюдается повышение квантового выхода фосфоресценции порфирина на порядок (с $6.7 \cdot 10^{-5}$ до $6.6 \cdot 10^{-4}$). Полученные результаты демонстрируют рост эффективности 4*f*-люминесценции иона иттербия при переходе с орто- к мета- и пара-изомерам комплексов с $3.4 \cdot 10^{-3}$ до $4.3 \cdot 10^{-3}$.

Ключевые слова: лантаниды; порфирины; изомеры; 4*f*-люминесценция; сенсibilизация.

REFERENCES

1. Kachura T. F., Sevchenko A. N., Solov'ev K. N., Tsvirko M. P. *Intramolecular transfer of electron excitation energy in porphyrin complexes of ytterbium*. Dokl. Phys. Chem., 1974, vol. 217, no 5, pp. 1121-1124. (in Russian)
2. Gouterman M., Schumaker C. D., Srivastava T. S., Yonetani T. *Absorption and luminescence of yttrium and lanthanide octaethylporphyrin complexes*. Chem. Phys. Lett., 1976, vol. 40, no 3, pp. 456-461. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)85118-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(76)85118-4)
3. Tsvirko M., Korovin Yu., Rusakova N. *Ytterbium-porphyrins as a new class of the luminescent labels*. J. Physics: Conference Series, 2007, vol. 79, pp. 012025. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/79/1/012025>
4. Zang L., Zhao H., Hua J., Qin F., Zheng Y., Zhang Z., Cao W. *Water-soluble gadolinium porphyrin as a multifunctional therapeutic agent: Phosphorescence-based oxygen sensing and photosensitivity*. Dyes Pigments., 2017, vol. 142, pp. 465-471. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.056>
5. Tsolekile N., Nelana S., Oluwafemi O. S. *Porphyrin as Diagnostic and Therapeutic Agent*. Molecules., 2019, vol. 24, no 14, pp. 2669. <https://doi.org/10.3390/molecules24142669>
6. Kaczmarek M. *Lanthanide-sensitized luminescence and chemiluminescence in the systems containing most often used medicines: a review*. J. Luminescence, 2020, vol. 222, pp. 117174. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117174>

7. Martinić I., Eliseeva S. V., Petoud S. *Near-infrared emitting probes for biological imaging: Organic fluorophores, quantum dots, fluorescent proteins, lanthanide(III) complexes and nanomaterials*. J. Luminescence, 2017, vol. 189, pp. 19-43. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.058>
8. Doiron D.R., Keller Y.S. *Porphyrin photodynamic therapy: principles and clinical applications*. Karger, Basel, 1986, vol. 15, pp. 85-93. <https://doi.org/10.1159/000412094>
9. Kamalov V.F., Stepanova N. V., Cherniaeva E. B., Chikishev A. Yu. *Selective effects of laser radiation on cancer cells and laser spectroscopy of cells*. Quantum Electron, 1985, vol.12, no 10, pp. 1997-2023.
10. Gaiduk M.I., Grigoryants V.V., Mironov A.F., Roytman L.D., Chissov V.I., Rumyantseva V.D., Sukhin G.M. *Luminescence diagnostics of neoplasms in the IR-range using metal-complexes of porphyrins*. Dokl. AN SSSR, 1989, vol. 309, no 4, pp. 980-983. (in Russian)
11. Semenishyn N. N., Rusakova N.V., Mazepa A.V., Korovin Yu.V. *Synthesis of Ditopic Porphyrins and Lanthanide Complexes on their Basis: Luminescent Features*. Macroheterocycles, 2009, vol. 2, no 1, pp. 57-59. <https://doi.org/10.6060/mhc2009.1.57>
12. Le Roy J.J., Cremers J., Thomlinson I.A., Slota M., Myers W.K., Horton P.H., Coles S.J., Anderson H.L., Bogani L. *Tailored homo- and hetero- lanthanide porphyrin dimers: a synthetic strategy for integrating multiple spintronic functionalities into a single molecule*. Chem. Sci., 2018, vol. 9, no 45, pp. 8474-8481. <https://doi.org/10.1039/c8sc03762k>
13. Semenishyn N.N., Ognichenko L.N., Smola S.S., Rusakova N.V. *Regioisomers of Mononitro- and Monoamino-A2B-Corroles: Synthesis and Unusual Luminescence Behavior*. Chem. Select, 2019, vol. 4, no 35, no. 10340-10345. <https://doi.org/10.1002/slct.201902777>
14. Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Zhilina Z.I., Vodzinskii S.V., Korovin Yu.V. *Synthesis and luminescent properties meso-tetra-(n-alkyl)-porphyrinates of ytterbium*. Ukr. Chem. J., 2008, vol. 72, no 7, pp. 3-7. (in Russian)
15. Yanheng Y., Wenyun W. *Preparation and UV-VIS spectra of rare earth complexes of tetrakis(o-chlorophenyl) porphine*. Chengdu Keji Daxue Xuebao, 1986, vol. 2, pp. 35-40. (in Chinese)
16. Guofa L., Yuanfu Z. *Preparation and properties of acetyl acetate-5,10,15,20-tetra(o-chlorophenyl) and tetra(m-chlorophenyl)porphyrin rare earth complexes*// Huaxue Xuebao, 1985, vol. 43, no 11, pp. 1104-1106. (in Chinese)
17. Shen H.M., Wang X., Guo A. B., Zhang L., She Y.B. *Catalytic oxidation of cycloalkanes by porphyrin cobalt(II) through efficient utilization of oxidation intermediates*. J. Porphyrins Phthalocyanines, 2020, vol. 24, no 10, pp. 1166-1173. <https://doi.org/10.1142/s1088424620500303>
18. Shen H.-M., Wang X., Ning L., Guo A.B., Deng J.-H., She Y.-B. *Efficient oxidation of cycloalkanes with simultaneously increased conversion and selectivity using O₂ catalyzed by metalloporphyrins and boosted by Zn(AcO)₂: A practical strategy to inhibit the formation of aliphatic diacids*. Appl. Catalysis A: General., 2021, vol. 609, pp.117904. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117904>

УДК 541.49+546.814

О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко

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

ЗМІШАНОЛІГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) З 1,3-ДІАМІНО-2-ГІДРОКСИПРОПАН-N, N, N', N'-ТЕТРАОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Синтезовано ряд нових змішанолігандно-гетерометалічних комплексів Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) з 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N, N, N', N'-тетраоцтовою кислотою (H₄hpdtа). Сполуки охарактеризовано сукупністю методів дослідження: елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, спектрів дифузного відбиття, магнітної сприйнятливості. Встановлено склад та будову досліджуваних сполук. 2,2-Біпіридин бідентатно зв'язується з d-металом, його координаційне число доповнюється до 6 зв'язками з O, N атомами ліганду hpdtа⁵⁻. Останній виконує місткову функцію між Ge – d-метал, проявляє себе як дитопний, сумарно октадентатний.

Ключові слова: германій, 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N, N, N', N'-тетраоцтова кислота, d-метал, 2,2-біпіридин.

Інформація щодо методів одержання, будови, властивостей гомо- та гетерометалічних комплексонатів германію(IV) в значній мірі була отримана вперше науковцями Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, факультету хімії та фармації, систематизована і узагальнена в монографії, опублікованій в 2011 році [1]. Автори суттєво доповнили існуючі на той період уяви про особливості структур комплексонатів високозарядного германію(IV) – неперехідного р-елементу. Їх було розглянуто в рамках теорії утворення трьохцентрових двоелектронних гіпервалентних зв'язків за участю рп-орбіталей комплексоутворювача. В монографії широко представлені дані щодо утворення, властивостей біядерних гетерометалічних комплексів Ge(IV) з 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N, N, N', N'-тетраоцтовою кислотою (H₄hpdtа) і йонами металів s-, d-, f-блоків: Mg, Ca, Sr, Ba, Co²⁺, Ni²⁺, Zn, Cu²⁺, Cr³⁺, La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺-Lu³⁺. Визначені молекулярні і кристалічні структури комплексонатів: [(H₂O)(OH)Ge(μ-Hpdtа)Cu(H₂O)]·3H₂O, [(OH)₂Ge₂(μ-Hpdtа)₂Zn₂(H₂O)₄]·12H₂O, [Ge(OH)(μ-Hpdtа)(μ-OH)La(H₂O)₄]·2H₂O, [Ge(OH)(μ-Hpdtа)(μ-OH)Nd(OH)(H₂O)₃]·H₂O, [Ge(OH)(μ-Hpdtа)(μ-OH)Tb(H₂O)₃]·2H₂O.

В багатьох публікаціях провідних наукових міжнародних журналів, як наприклад, Polyhedron, ChemistrySelect, Journal of Molecular Structure, Inorganic Chemistry, гетерометалічні комплекси d-металів з гетероароматичними амінами – 1,10-фенантроліном, 2,2-біпіридином розглядаються як перспективні матеріали нової техніки з унікальними магнітними, електронними, оптичними властивостями [4-7]. Це стало поштовхом до початку нового етапу дослідження змішанолігандно-гетерометалічних комплексонатів германію(IV). В якості вторинного ліганду було використано 2,2-біпіридин. Передбачалось, що він зможе замінити молекули води координовані до d-металу в гетерометалічному (Ge-Cu)

комплексі з H_5hpda [2]. Дійсно, вдалось синтезувати та встановити молекулярну і кристалічну структуру змішанолігандно-гетерометалічного комплексонату $\{[Ge_2(OH)_2(\mu-hpda)_2Cu_2(bipy)_2]\}_n \cdot 2nH_2O$ [3].

В продовження цього дослідження в даній публікації замість Cu^{2+} було обрано ряд йонів d-металів: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Сформульована мета дослідження: довести можливість одержання, визначити оптимальні умови синтезу відповідних змішанолігандно-гетерометалічних комплексонатів, всебічно їх охарактеризувати методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, СДВ, термогравіметрії, вимірювання магнітної сприйнятливості. На підставі отриманих даних окреслити перспективні області їх практичного застосування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу комплексу слугували реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,99%), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99,9%), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99,9%), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99,9%), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99,9%), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (99,9%), 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан-N,N,N',N'-тетраоцтова кислота (99%, CAS3148-72-9).

Для синтезу комплексів був розроблений постадійний метод синтезу.

I стадія: суміш наважок GeO_2 (12 ммоль, 1.255 г) і H_5hpda (12 ммоль, 3,864 г) розчиняли шляхом кип'ятіння в 500 мл води. Отриманий прозорий розчин упарювали при $t = 80^\circ C$ на протязі 3 годин до 60 мл і охолоджували до кімнатної температури.

II стадія: до 10 мл (2 ммоль) даного прозорого розчину додавали 10 мл (2 ммоль) водного розчину солі 3d-металу ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (1) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (2), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (3), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (4), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (5)).

III стадія: отримані розчини (1-5) змішували з 5 мл етанолу (95%), що містив 2 ммоль 2,2'-біпіридину. Потім до одержаних розчинів на протязі 10 діб поступово додавали етанол ~ 10 мл до виділення осадів, які мали відповідний колір: жовтий (1), червоний (2), жовто-червоний (3), фіолетовий (4), рожевий (5). Їх відділяли на фільтрі Шотта, промивали етанолом і сушили при кімнатній температурі до постійної маси.

Елементний аналіз виконано на C, N, H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, вміст Германію та d-металу визначали методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer).

Знайдено, %: C – 19.30; Ge – 10.59; H – 3.65; N – 4.08; Tm – 24.68.

Для 1 – $C_{21}H_{30}GeMnO_{14}N_4$ знайдено, %: C – 36.50; Ge – 9.50; H – 4.40; N – 8.50; Mn – 7.00.

Для 2 – $C_{21}H_{28}FeGeO_{13}N_4$ знайдено, %: C – 37.50; Ge – 10.00; H – 4.10; N – 8.40; Fe – 8.10.

Для 3 – $C_{21}H_{32}CoGeO_{15}N_4$ знайдено, %: C – 35.40; Ge – 10.10; H – 4.50; N – 8.00; Co – 8.10.

Для 4 – $C_{21}H_{32}GeNiO_{15}N_4$ знайдено, %: C – 35.40; Ge – 10.10; H – 4.50; N – 8.00; Co – 8.20.

Для 5 – $C_{21}H_{30}GeZnO_{14}N_4$ знайдено, %: C – 36.00; Ge – 11.00; H – 4.50; N – 8.30; Co – 9.00.

ІЧ спектр поглинання комплексу ($400-4000\text{ см}^{-1}$) у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer.

ІЧ-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): **1** – $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2980 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1663, 1594 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1425, 1381 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1639 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1075 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1051, 973, 913 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 892 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 843 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 690 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 645 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 500 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

2-3386 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2985 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1648, 1590 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1426, 1393 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1635 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1070 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1049, 971, 915 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 900 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 848 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 690 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 640 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 490 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

3-3390 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2970 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1656, 1600 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1443, 1362 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1638 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1080 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1050, 970, 915 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 895 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 840 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 694 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 643 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 485 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

4-3395 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2975 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1647, 1590 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1440, 1391 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1637 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1519 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1075 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1048, 971, 914 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 902 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 849 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 687 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 645 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 505 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

5-3398 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2975 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1677, 1599 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1443, 1362 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1639 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1076 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1059, 971, 914 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 900 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 840 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 693 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 643 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 492 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500D (повітряна атмосфера, інтервал температур $20-1000\text{ }^\circ\text{C}$, швидкість нагрівання 10 град/хв).

Магнітну сприйнятливість визначено методом Гуї (при напрузі магнітного поля $1 \cdot 10^3, 2 \cdot 10^3, 3 \cdot 10^3, 4 \cdot 10^3, 5 \cdot 10^3\text{ E}$), ефективний магнітний момент розраховано з урахуванням діаманітних поправок. Вимірювання проведено на напівмікровагах типу ВЛР-20 з точністю до п'ятого знаку. В якості стандарту для калібрування використано $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$.

Сpektри дифузного відбиття ($5000-27000\text{ см}^{-1}$) записано на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 фірми "Perkin Elmer", в якості стандарту використано MgO .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно даних елементного аналізу продуктам **1-5** відповідає мольне співвідношення $\text{Ge}:\text{M}:\text{H}_5\text{hpdt}:\text{bipy} = 1:1:1:1$, де $\text{M}=\text{Mn}$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**), Ni (**4**), Zn (**5**).

Аналіз ІЧ-спектрів поглинання сполук **1-5** було проведено шляхом порівняння з ІЧ спектрами вихідних лігандів (H_5hpdt , bipy) та комплексу $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-hpdt})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, який був синтезований та структурно охарактеризований авторами в роботі [3].

З літературних даних [8] відомо, що зміщення смуги валентних коливань зв'язку $\text{C}-\text{N}$ в кислотних залишках з 3000 до $\sim 2970\text{ см}^{-1}$ вказує на участь в координації атомів нітрогену ліганду hpdt ⁵. Це пояснюється тим, що при координації ліганду в результаті індукційного ефекту $\text{R}-\text{C}-\text{N} \rightarrow \text{N}$ відбувається зміщення $\nu(\text{C}-\text{N})$ в низькочастотну область в порівнянні з бетаїновою формою вихідного ліганду

(3000 cm^{-1}). Поява смуг поглинання в області $\sim 645 \text{ cm}^{-1}$ також підтверджує утворення міцного координаційного зв'язку $\text{Ge} \rightarrow \text{N}$. Про депротонування всіх карбоксильних груп ліганду (H_3hpdt) та їх зв'язок з германієм(IV) і d-металом вказує відсутність в ІЧ-спектрах **1-5** смуги поглинання характерної для вільної групи COOH H_3hpdt (1716 cm^{-1}) та поява смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ і $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Про місткову функцію OH групи ліганду H_3hpdt та її депротонування, свідчить зникнення смуги $\nu(\text{C-OH})$ -1210 cm^{-1} та поява смуги валентних коливань $\nu(\text{C-O})_{\text{алк.}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O-M})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Ge-O-M})$. Наявність смуг $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}} \sim 3390$ в ІЧ-спектрах **1-5** вказує на присутність в їх складі молекул води, що підтверджується даними термогравіметричного дослідження. Про реалізацію в **1-5** гідролізованої форми GeOH^{3+} , свідчить наявність смуги поглинання деформаційних коливань $\delta(\text{Ge-OH})$. На присутність молекул координованої води вказує смуга коливань $\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1639 \text{ cm}^{-1}$.

Поява в ІЧ-спектрах досліджуваних сполук смуг валентних коливань $\nu(\text{Csp-H})$ в області 3100-3000 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N}, \text{C=C}) \sim 1300$ -1600 cm^{-1} , площинних (1000-1500 cm^{-1}) і неплосинних (700-1200 cm^{-1}) деформаційних коливань зв'язку C-H та $\delta(\text{CCC})$ (653, 619 cm^{-1}), підтверджує наявність в їх складі молекул 2,2'-біпіридину [8-11].

Для визначення поліедрів кобальту та нікелю в комплексах **3, 4** було визначено магнітну сприйнятливості, розраховано ефективний магнітний момент. Окремо було знято спектри дифузного відбиття та проведено їх аналіз.

Відомо, що магнітний момент октаедричних комплексів Ni(II) (основний терм ${}^3\text{A}_{2g}$) на $\sim 10\%$ перевищує чисто спінову величину для двох неспарених електронів (2,83 мБ) і не залежить від температури та малих викривлень від октаедру [12]. Отримана величина магнітного моменту комплексу **4** (3.00 мБ) вказує на реалізацію октаедричного поліедру нікелю. Це підтверджує також наявність в його спектрі дифузного відбиття трьох смуг (cm^{-1}): 8740 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$), 15150 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$) і 23910 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$).

Октаедрична геометрія координаційного поліедру кобальту в комплексі **3**, також підтверджується даними спектру дифузного відбиття: ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (7900 cm^{-1}) і ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (18630 cm^{-1}) [13] і значенням розрахованого ефективного магнітного моменту, що дорівнює 5.00 мБ.

Термоліз комплексів **1-5** протікає ступінчасто, подібно (табл. 1).

Характер терморозкладу схожий з охарактеризованим комплексом $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-hpdt})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [3].

На термогравіграмах **1-5** спостерігається в широкому інтервалі температур 80-250 $^\circ\text{C}$ ендотермічний ефект, що супроводжується значним убутком маси на кривій ТГ (табл. 1), який відповідає видаленню різної кількості молекул води. Такий характер терморозкладу свідчить про наявність молекул кристалізаційної та координованої води, сполучених між собою розгалуженою системою водневих зв'язків. Подальше нагрівання зразків супроводжується двома екзоефектами, при яких відбувається окисна термодеструкція органічної частини їх молекул та утворення кінцевих продуктів, що є сумішшю оксидів GeO_2 і MO .

На основі даних, які були отримані в результаті елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, магнітної сприйнятливості і спектрів дифузного відбиття (**3, 4**) для досліджуваних сполук запропоновано відповідну молекулярну формулу та схему будови (рис. 1): $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-hpdt})\text{M}(\text{bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}$ $n=3$ (**1**), Fe $n=2$ (**2**), Co $n=4$ (**3**), Ni $n=4$ (**4**), Zn $n=3$ (**5**)).

Таблиця 1

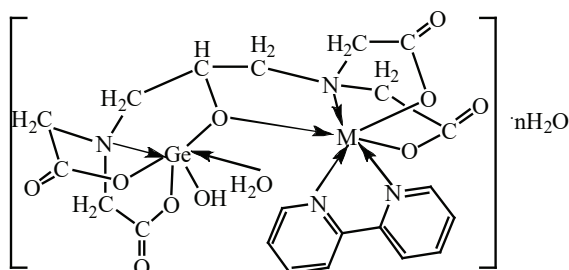
Результати дослідження термічної стійкості комплексів 1-5

Table 1

The results of the study of thermal stability of complexes 1-5

№	Характер і температурні інтервали протікаючих процесів					Залишок, %
	- n H ₂ O			Термодеструкція		
	t _{max} [*] (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	t _{max} [*] (ДТА), °C	Δm ТГ, %	
1	90-230 (100↓)	11.00 n=4	10.44	230-450 (380) 450-680 (520)	63.50	25.50 MnO + GeO ₂
2	80-250 (100↓)	9.00 n=3	8.03	250-470 (410) 470-700 (600)	62.30	28.70 FeO + GeO ₂
3	90-240 (100↓)	13.50 n=5	12.65	240-480 (410) 480-690 (540)	64.00	23.00 CoO + GeO ₂
4	100-250 (110↓)	13.00 n=5	12.65	250-490 (390) 490-710 (550)	61.70	25.30 NiO + GeO ₂
5	80-240 (110↓)	10.28 n=4	12.00	240-460 (400) 460-700 (530)	62.00	27.70 ZnO + GeO ₂

Будова гетерометалічних біядерних комплексів 1-5 однотипна. Ліганд hpdta⁵⁻ проявляє себе як октадентатний дитопний, всі карбоксилатні групи приймають участь в координації з металами монодентатно, атом оксигену депротонованої гідроксигрупи виконує місткову функцію.



M=Mn(1) n=3, Fe(2) n=2, Co(3) n=4, Ni(4) n=4, Zn(5) n=3

Рис. 1. Схема будови сполук 1-5

Fig. 1. Scheme of the of compounds 1-5

Встановлено, що будова сполук 1-5 подібна структурам аналогічних гетерометалічних комплексів синтезованих і охарактеризованих РСА, в яких роль вторинних лігандів виконують молекули води або 2,2-біпіридину, наприклад [(H₂O)(OH)

$\text{Ge}(\mu\text{-hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})$], $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-hpdt})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [2, 3]. Унікальність одержаних сполук полягає в складі їх молекул, а саме, чотирьох біологічно активних складових: есенціального германію(IV), двох біолігандів різної природи, що підсилюють дію один одного. Це свідчить про перспективу їх застосування не тільки в таких областях як каталіз, магнетизм, оптика, електроніка, а і в медицині для створення низькотоксичних імуномодельюючих, антиоксидантних, антимікробних та інших препаратів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сейфулліна І.І., Марцінко Е.Э. Гомо- и гетерометаллические комплексоны германия (IV). – Одеса: Фенікс, 2011. – 168 с.
2. Martsinko E.E., Minacheva L. Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. A New Binuclear Germanium(IV) and Copper(II) Complex with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 55, N12. – P. 1874-1881. <https://doi.org/10.1134/S0036023610120107>
3. Чебаненко О.А., Марцінко О.Е., Сейфулліна І.Й., Дяконенко В.В., Шишкіна С.В. Утворення та структура гетерометалічного координаційного полімеру в системі GeO_2 – ксиларова, оксалатна кислоти – CuCl_2 –2,2'-біпіридин – $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ // *Питання хімії та хімічної технології.* – 2020. – № 3. – С. 202-209. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-202-209>
4. He F., Tong M-L. Chen X-M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear Cu(II)–Ln(III) (Ln = La, Gd, or Tb) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44, N23. – P. 8285-8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>
5. Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R. Heterobimetallic Cu(II)–Hg(II) polynuclear complexes containing $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties // *Polyhedron.* – 2010. – Vol. 29, N8. – P. 2023-2032. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.016>
6. Priya Alreja, Dr. Navneet Kaur Modulation in photophysical properties of fluorescent Imidazole possessing 1,10-Phenanthroline on introduction of $\text{Ru}(\text{bipy})_2^{2+}$ towards cation sensing // *ChemistrySelect.* – 2017. – Vol. 2, N27. – P. 8638-8642. <https://doi.org/10.1002/slct.201701331>
7. Yan Xu, Xiao-Ping Shen, Hu Zhou, He-Qing Shu, Wenxian Li, Ai-Hua Yuan Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a cyanide-bridged Fe^{III} - Mn^{III} bimetallic chain based on $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^-$ building block // *J. Molecular. Struct.* – 2009. – Vol. 921, N1-3. – P. 341-345. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.01.039>
8. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – С. 544.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: МГУ, 2012. – 54 с.
10. Иванов С.М., Зубарев А.А. Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 4. – С. 47-50.
11. Strucl J.S., Walter J.L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds – IV: The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridine // *Spectrochim. Acta.* – 1971. – Vol. 27A, N2. – P. 223-238. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80028-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80028-4)
12. Нейдинг Л. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов: пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 252 с.
13. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 505 с.

Стаття надійшла до редакції 27.08.2021

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

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

СМЕШАННОЛИГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) С 1,3-ДИАМИНО-2-ГИДРОКСИПРОПАН-N, N, N', N'- ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Синтезирован ряд новых смешаннолигандно-гетерометаллических комплексов Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) с 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N, N, N', N'-тетрауксусной кислотой (H₅hpdtа). Соединения охарактеризованы совокупностью методов исследования: элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, спектров диффузного отражения, магнитной восприимчивости. Установлен состав и строения исследуемых соединений. 2,2-Бипиридин бидентатно связывается с d-металлом, его координационное число дополняется до 6 связями с O, N атомами лиганда hpdtа⁵⁻. Последний выполняет мостиковую функцию между Ge – d-металл, проявляет себя как дитопный, суммарно октадентатный.

Ключові слова: германий, 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота, d-металл, 2,2-бипиридин.

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

Odessa Mechnikov National University, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

MIXED-LIGAND HETEROMETALLIC COMPLEXES OF Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) WITH 1,3-DIAMINO-2- HYDROXYPROPANE N, N, N', N'-TETRAACETIC ACID

There have been developed a novel synthetic method that allowed to obtain raw of mixed-ligand heterometallic binuclear complexes of Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) with 1,3-diamino-2-hydroxypropane N, N, N', N'-tetraacetic acid (H₅hpdtа). Compounds have been characterized by the set of methods: elemental analysis, thermogravimetry, IR-spectroscopy, spectrum of diffuse reflection, magnetic susceptibility.

According to the elemental analysis, the molar ratio Ge: M: H₅hpdtа: bipy= 1:1:1:1 in the obtained compounds **1-5** corresponds to the formula [(H₂O)(OH)Ge(μ-hpdtа)M(bipy)]·nH₂O (M=Mn n=3 (**1**), Fe n=2 (**2**), Co n=4 (**3**), Ni n=4 (**4**), Zn n=3 (**5**). Complexes have yellow (**1**), red (**2**), orange (**3**), violet (**4**) and pink (**5**) colors and are stable on air. Compounds **1-5** exist in the form of crystal hydrates, that contain certain amount of water molecules, that are eliminated into the gas phase while heating in the wide range of temperatures (t=80-250 °C), which is accompanied with the low-temperature endothermic effect. This indicates the presence of a system of stable hydrogen bonds in their crystal structure.

Analysis of the IR-spectra **1-5** revealed that form and coordination of ligands is similar. Deprotonation of all carboxylic groups in the ligands (H₅hpdtа) and their bonding to germanium and d-metal is confirmed with the absence in the IR-spectra **1-5** absorption bands characteristic for the free COOH H₅hpdtа (1716 cm⁻¹) and ν_s(COO⁻) i ν_s(COO⁻) bands. Disappearance of the ν(C-OH)-1210 cm⁻¹ and appearance of the ν(C-O)_{alk.}, ν_{as}(Ge-O-M), ν_s(Ge-O-M) absorption band indicates that OH-group of H₅hpdtа is deprotonated and performs bridging function. 2,2'-bipyridine bidentatly coordinates to the d-metal, binds to the O, N-atoms of hpdtа⁵⁻ ligand

and reaches coordination number 6. The last ligand plays the bringing role between Ge-d-metal, shows itself as ditopic, octadentate in total.

According to the magnetic moments of **3**, **4** and their diffuse reflection spectra, polyhedrons of Co (II), Ni (II) are octahedrons, which are realized due to the bidentate coordination of bipyridine and four bonds with nitrogen and oxygen of hpdt⁵⁻.

Structure of heterometallic binuclear complexes **1-5** is similar. Ligand hpdt⁵⁻ shows itself as octadentate ditopic, all carboxylate groups monodentatly coordinate to metals, oxygen atom of the deprotonated OH-group performs the bridging function.

Keywords: germanium, complexon, crystal structure.

REFERENCES

1. Seyfullina I.I., Martsinko Ye. E. Gomo- i geterometallicheskiye kompleksnaty germaniya (IV). Odesa, Feniks, 2011, 168 p. (in Russian)
2. Martsinko E.E., Minacheva L. Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. A New Binuclear Germanium(IV) and Copper(II) Complex with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of [(H₂O)(OH)Ge(μ-Hpdt)Cu(H₂O)]·3H₂O. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no 12, pp. 1874-1881. <https://doi.org/10.1134/S0036023610120107>
3. Chebanenko O.A., Martsynko O.E., Seyfullina I.Y., Dyakonenko V.V., Shyshkina S.V. Utvorenniya ta struktura heterometalichnoho koordynatsiynoho polimeru v systemi GeO₂ – ksylyarova, oksalatna kysloty – CuCl₂·2,2'-bipyridyn – H₂O/C₂H₅OH. *Pytannya khimiyi ta khimichnoyi tekhnolohiyi.*, 2020, no 3, pp. 202-209. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-202-209> (in Russian)
4. He F., Tong M-L. Chen X-M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear Cu(II)–Ln(III) (Ln = La, Gd, or Tb) Complexes. *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 44, no 23, pp. 8285-8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>
5. Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R. Heterobimetallic Cu(II)–Hg(II) polynuclear complexes containing Hg(SCN)₄²⁻ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties. *Polyhedron*, 2010, vol. 29, no 8, pp. 2023-2032. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.016>
6. Priya Alreja, Dr. Navneet Kaur Modulation in photophysical properties of fluorescent Imidazole possessing 1,10-Phenanthroline on introduction of Ru(bipy)₂²⁺ towards cation sensing. *ChemistrySelect*, 2017, vol. 2, no 27, pp. 8638-8642. <https://doi.org/10.1002/slct.201701331>
7. Yan Xu, Xiao-Ping Shen, Hu Zhou, He-Qing Shu, Wenxian Li, Ai-Hua Yuan Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a cyanide-bridged Fe^{III}-Mn^{III} bimetallic chain based on [Fe(bipy)(CN)₄]⁻ building block. *J. Molecular. Struct.*, 2009, vol. 921, no 1-3, pp. 341-345. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.01.039>
8. Dyatlova N.M. Kompleksy i kompleksnaty metallov. M.: Khimiya, 1988, p. 544. (in Russian)
9. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. M: MGU, 2012. (in Russian)
10. Ivanov S.M., Zubarev A.A. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2014, Vol. 28, no 4, pp. 47-50.
11. Strucl J.S., Walter J.L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds – IV: The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridine. *Spectrochim. Acta.*, 1971, vol. 27A, no 2, pp. 223-238. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80028-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80028-4)
12. Neyding L. Magnetokhimiya kompleksnykh soyedineniy perekhodnykh metallov. Moscow, Mir, 1970, 252 p. (in Russian)
13. Nakamoto K. IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy. Moscow, Mir, 1991, 505 p. (in Russian)

UDC54-386:547.497.1

**T. V. Koksharova*, T. V. Mandzii, A. Yu. Kovalyov, D. V. Kramarenko,
T. Yu. Brazhnik, O. K. Ivanenko**I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

*Corresponding author: e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF COORDINATION COMPOUNDS OF 3d-METAL
MALEATES WITH THIOSEMICARBAZIDE**

Complexes of copper(II), nickel(II), cobalt(III), and zinc(II) maleates with thiosemicarbazide were synthesized. The resulting compounds were characterized by the elemental analysis data, infrared spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and thermogravimetry.

Keywords: coordination compounds, 3d-metals, thiosemicarbazide

Thiosemicarbazide is an interesting ambidentate ligand able to form five-membered chelate rings or monodentately coordinate by sulfur. It is interesting to trace the mutual effect and competition for the inner-sphere sites in coordination compounds with different inorganic and organic anions. We have previously obtained thiosemicarbazide (HL) complexes with inorganic salts [1], carboxylates [2-4], naphthalenesulfonates [5]. Depending on the central atom and salt anion, compounds with different metal:HL ratios are realized, and the ligand can act in a molecular or deprotonated form.

Thiosemicarbazide coordination compounds where anions of unsaturated carboxylic acids, in particular maleic (H_2Mal), act as counterions, have been studied relatively little. The structure was described only for the complex $[Ni(HL)_2(H_2O)_2](HMal)_2 \cdot 2H_2O$ [6].

The aim of this work was studying the products of reaction of copper(II), nickel(II), cobalt(II), and zinc(II) maleates with thiosemicarbazide.

EXPERIMENTAL SECTION

Copper(II), nickel(II), cobalt(II), and zinc(II) nitrates, maleic acid and thiosemicarbazide were of analytical grade.

The metal content in the isolated compounds was determined by atomic absorption spectrometry on a Shimadzu 7000AA instrument, the nitrogen content, according to the Dumas method [7], the sulfur content, by the Schoeniger method [7].

The IR spectra were taken on a Perkin-Elmer SPECTRUM BX II FT-IR SYSTEM instrument, samples were prepared in the form of tablets with KBr. The diffuse reflection spectra were recorded on a Lambda-9 (Perkin-Elmer) spectrophotometer with MgO (100βMgO) as the standard. Thermogravigrams were taken in air on a Paulic-Paulic-Erdei derivatograph at the heating rate of 10 deg/min.

The synthesis was carried out according to the methods developed earlier [2-4].

Synthesis of $[Cu(HL)L](HMal)$. 0.01 mol of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ was dissolved in water, to the resulting solution was added 8 g of NaOH. The precipitated hydroxide was filtered through a paper filter on a Buchner funnel and washed with water, transferred

to a beaker with a portion of 2.38 g of maleic acid. The mixture of hydroxide with acid was thoroughly mixed adding drops of water. When the precipitate was completely dissolved, the solution was added in small portions to a solution of 1.82 g (0.02 mol) of thiosemicarbazide in 100 ml of water. The precipitate formed was separated, washed with water and air dried to constant weight.

Synthesis of $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 0.01 mol of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in water, to the resulting solution was added 8 g of NaOH. The precipitated hydroxide was filtered through a paper filter on a Buchner funnel and washed with water, transferred to a beaker with a portion of 2.38 g of maleic acid. The mixture of hydroxide with acid was thoroughly mixed adding drops of water. When the precipitate was completely dissolved, the solution was added in small portions to a solution of 1.82 g (0.02 mol) of thiosemicarbazide in 100 ml of water. The precipitate formed was separated, washed with water and air dried to constant weight.

Synthesis of $[\text{Ni}(\text{HL})_4](\text{HMal})_2$. 0.005 mol of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in water, to the resulting solution was added 4 g of NaOH. The precipitated hydroxide was filtered through a paper filter on a Buchner funnel and washed with water, transferred to a beaker with a portion of 1.18 g of maleic acid. The mixture of hydroxide with acid was thoroughly mixed adding drops of water. When the precipitate was completely dissolved, the solution was added in small portions to a solution of 1.82 g (0.02 mol) of thiosemicarbazide in 100 ml of water. The precipitate formed was separated, washed with water and air dried to constant weight.

Synthesis of $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{L}](\text{HMal})_2$. 0.01 mol of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in water, to the resulting solution was added 8 g of NaOH. The precipitated hydroxide was filtered through a paper filter on a Buchner funnel and washed with water, transferred to a beaker with a portion of 2.38 g of maleic acid. The mixture of hydroxide with acid was thoroughly mixed adding drops of water. When the precipitate was completely dissolved, the solution was added in small portions to a solution of 2.73 g (0.03 mol) of thiosemicarbazide in 150 ml of water. The mixture was allowed to stand until complete homogeneity of the precipitate, which was separated, washed with water and air dried to constant weight.

Synthesis of $[\text{Zn}(\text{HL})_4](\text{HMal})_2$. 0.005 mol of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in water, to the resulting solution was added 4 g of NaOH. The precipitated hydroxide was filtered through a paper filter on a Buchner funnel and washed with water, transferred to a beaker with a portion of 1.18 g of maleic acid. The mixture of hydroxide with acid was thoroughly mixed adding drops of water. When the precipitate was completely dissolved, the solution was added in small portions to a solution of 1.82 g (0.02 mol) of thiosemicarbazide in 100 ml of water. The precipitate formed was separated, washed with water and air dried to constant weight.

RESULTS AND DISCUSSION

As can be seen from the results of chemical analysis (Table 1), for copper (II) is realized a complex with a ratio of metal: thiosemicarbazide 1:2, for zinc – 1:4, for cobalt (III) – 1:3, with cobalt (II) is oxidized by air oxygen to cobalt (III). For nickel (II), depending on the ratio of reagents, two compounds are formed – 1:2, which was described by the authors [6] and not described in the literature a compound 1:4. The ratio of metal: maleate in all complexes corresponds to a single-charged anion.

Table 1

The elemental analysis data and colors of complexes

No	Compound	M,%		N,%		S,%		Color
		Found	Calculated	Found	Calculated	Found	Calculated	
I	[Cu(HL)L](HMal)	18.0	17.8	23.2	23.3	18.1	17.8	Brown
II	[Ni(HL) ₂ (H ₂ O) ₂] (HMal) ₂ ·2H ₂ O	10.5	10.9	15.8	15.5	11.4	11.8	Blue
III	[Ni(HL) ₄](HMal) ₂	9.2	9.0	25.4	25.7	19.2	19.6	Green
IV	[Co(HL) ₂ L](HMal) ₂	10.2	10.5	22.9	22.5	17.3	17.1	Dark-pink
V	[Zn(HL) ₄](HMal) ₂	10.3	9.9	25.1	25.5	19.8	19.4	White

Analysis of the IR spectra of thiosemicarbazide, 3d-metal maleates, and complexes (Table 2) shows that for complexes with a composition of 1: 4 they are practically identical regardless of the central atom (green Ni(HL)₄(HMal)₂ and Zn(HL)₄(HMal)₂).

At the same time, some common features are observed in the spectra of cobalt (III) and copper (II) complexes.

The thioamide I band behaves similarly for each group of complexes with similar stoichiometry. For complexes with a composition of 1: 4, the band frequency increases by about 40 cm⁻¹. For the rest of the complexes, it splits into a doublet, while for the complexes of cobalt (III) and copper (II) the difference in the frequencies of the bands of the doublet is much larger (68 and 82 cm⁻¹, respectively) than for the nickel complex with the composition Ni(HL)₂(HMal)₂(H₂O)₄ (25 cm⁻¹). The thioamide II band shifts towards higher frequencies and splits into a doublet for all complexes except the last one. Wherein the frequency differences of the doublet bands for the 1: 4 complexes slightly exceed those for the cobalt (III) and copper (II) complexes. In all cases, the thioamide III band does not undergo noticeable changes, while the thioamide IV band decreases.

For complexes of cobalt (III) and copper (II), very intense absorption bands appear in the IR spectra in the region of about 2000-2100 cm⁻¹. For copper (II), the frequencies of the bands of the doublet (2173, 2102 cm⁻¹) for the complex of maleate with thiosemicarbazide [Cu(HL)L](HMal) obtained in this work practically coincide with the bands in the spectra of previously obtained thiosemicarbazide complexes with similar stoichiometry: glycinate with the composition Cu(L)(Gly) (2174 and 2100 cm⁻¹) and glycyglycinate with the composition Cu(HL)L(HGG) (2174 and 2082 cm⁻¹) [2]. Previously, the interaction of a number of aliphatic copper (II) carboxylates Cu(C_nH_{2n+1}COO)₂ with thiosemicarbazide was studied and it was found that at n≥4 the carboxylate anion is not included in the reaction products, while thiosemicarbazide appears in a deprotonated form and forms the compound CuL₂ [1]. In the spectrum of this compound, absorption bands in the region of about 2100 cm⁻¹ were also found. The region 2200-1900 cm⁻¹ is characteristic of stretching vibrations of cumulated double bonds [8], in particular, for thiocyanate ions. The NCS group, similar to the thiocyanate group, in our case can arise only when the metal is bonded to the nitrogen atom adjacent to the carbon atom. Consequently, for deprotonated thiosemicarbazide, it is necessary to sug-

Table 2
The IR spectroscopy data (cm⁻¹) of complexes, maleates and ligand HL

Compound	ν(NH) ⁺ ν(OH)	Thioamide bands				ν(NCS)	ν _{as} (COO ⁻)	ν _s (COO ⁻)	Δν(COO ⁻)	ΔΔ ν(COO ⁻)
		I	II	III	IV					
HL	3370, 3260, 3170	1530	1315	1000	800					
Cu(Mal)H ₂ O							1578	1385	193	
[Cu(HL)L](HMal)	3164	1585, 1502	1385, 1360	1000	763	2173, 2102	1585	1360	225	32
Ni(Mal)·3H ₂ O							1551	1418	133	
[Ni(HL) ₂ (H ₂ O) ₂] (HMal) ₂ ·2H ₂ O	3564, 3390, 3330, 3202, 3154, 3099, 2990, 2881	1559, 1534	1382	1009	736	-	1534	1427	107	-26
[Ni(HL) ₄](HMal) ₂	3414, 3261, 3187, 2890	1571	1385, 1352	1003	731	-	1571	1385	186	53
Co(Mal)·3H ₂ O							1579	1440	139	
[Co(HL) ₂ L](HMal) ₂	3326, 3206, 3162	1589, 1521	1395, 1365	1003	736	2055	1521	1395	126	-13
Zn(Mal)·2H ₂ O							1575	1432	143	
[Zn(HL) ₄](HMal) ₂	3408, 3263, 3190, 2885	1572	1385, 3152	1003	731	-	1572	1385	187	44

gest the formation of a four-membered ring, where the metal is covalently bonded to nitrogen and coordinated to sulfur. Thus, for the obtained compounds of cobalt (III) and copper (II), taking into account the analysis data, it should be supposed the complex contains two forms of thiosemicarbazide: molecular and deprotonated. For the complex $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the formation of a chelate also occurs, but the cycle is five-membered with the participation of sulfur and nitrogen of the amino group, which coincides with the X-ray diffraction data of [6]. In coordination compounds with a composition of 1: 4, thiosemicarbazide is obviously monodentate with coordination only through sulfur. It is necessary to pay attention to the presence of a much larger number of absorption bands in the region of about 3000 cm^{-1} in the spectrum of the $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex in comparison with the spectra of all other complexes. This can be explained by the presence of bound water in the composition of this compound; separate identification of the N-H and O-H bands is not possible due to the presence of numerous hydrogen bonds.

The values of $\Delta\Delta \nu(\text{COO}^-)$ for all synthesized complexes are small, and for $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{L}](\text{HMal})_2$ are negative at all, that allows to suppose in all cases the outer-sphere character of maleate ions.

In the IR spectra of all synthesized complexes of maleates with thiosemicarbazide, except for the cobalt (III) complex, there is a shoulder at about 1700 cm^{-1} . There are no such bands in the spectra of nickel (II) maleate complexes with phenylacetylhydrazide and cobalt (II) maleate with benzhydrazide, for which the presence of the Mal^{2-} anion in the compounds was established by X-ray diffraction analysis [9]. The presence of bands around 1700 cm^{-1} is related with the presence in the composition of thiosemicarbazide complexes of one COOH group from monodeprotonated maleic acid, for which absorption bands of COOH appear at 1707 cm^{-1} [10].

Diffuse reflection spectra (Table 3) indicate the octahedral structure of the nickel complex of composition 1: 2 and the cobalt (III) complex, the tetrahedral structure of the nickel (II) complex of composition 1: 4 and the pseudotetrahedral structure of the copper (II) complex.

Table 3

The diffusion reflectance spectroscopy data of complexes

Compound	ν, cm^{-1}	Assignment
$[\text{Cu}(\text{HL})\text{L}](\text{HMal})$	18230	
	15060	
	4830	
$[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17210	${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$
	13110	${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^1\text{E}$
	4450	${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2$
$[\text{Ni}(\text{HL})_4](\text{HMal})_2$	17180	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
$[\text{Co}(\text{HL})_2\text{L}](\text{HMal})_2$	18150	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_1$

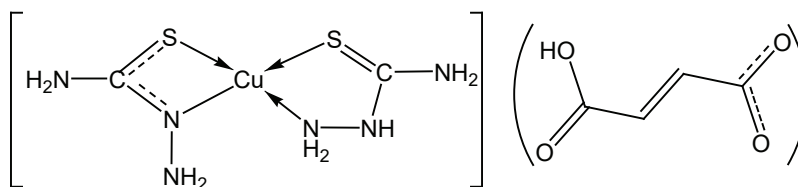
Thermal analysis data (Table 4) show that the highest thermal stability has the complex $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the other complexes decompose at fairly close temperatures. For all synthesized compounds on thermogravigrams the first few effects are endothermic, exoeffects are observed above 500 °C, and about 700 °C there are effects (exothermic for Co(III) and endothermic for other complexes), accompanied by a small increase in mass. Similar increases were also in thiosemicarbazide complexes with malonates, glutarates [3], p-hydroxybenzoates and p-aminobenzoates [4].

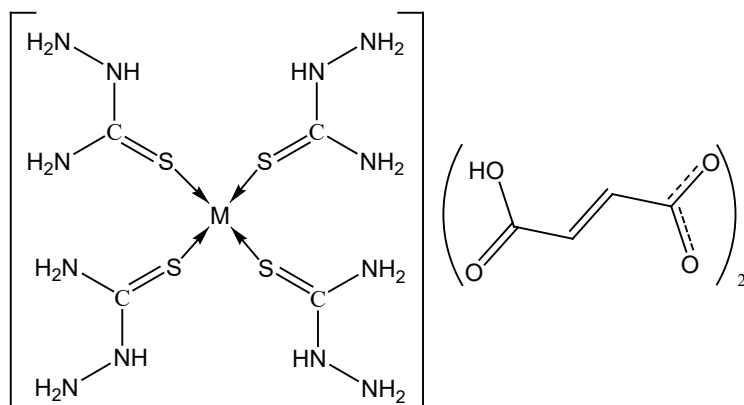
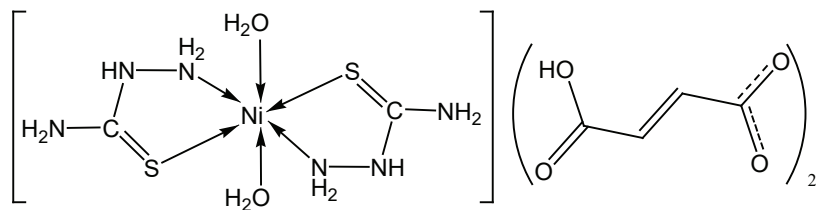
Table 4

The TG analysis data of complexes

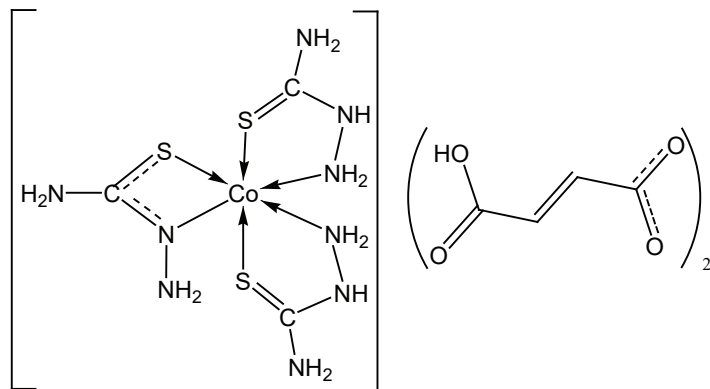
Compound	Endo-effects		Exo-effects		Total mass loss, %
	t, °C	$\Delta m, \%$	t, °C	$\Delta m, \%$	
[Cu(HL)L](HMal)	90-110(100)	4.4	500-700(620)	23.0	67.5
	170-190(180)	7.8			
	260-330(270)	14.2			
	700-820(750)	+2.5			
[Ni(HL) ₂ (H ₂ O) ₂](HMal) ₂ ·2H ₂ O	170-220 (180)	6.4	570-660 (620)	23.7	80.0
	220-260 (230)	20.7			
	660-800(690)	+1.0			
[Ni(HL) ₄](HMal) ₂	100-130 (110)	14.3	500-630 (560)	24.0	85.0
	200-240(220)	19.7			
	630-800(750)	+3.0			
[Co(HL) ₂ L](HMal) ₂	100-120 (110)	7.2	550-670(580)	23.6	82.5
	180-280(240)	28.7	670-830 (690)	+2.6	
[Zn(HL) ₄](HMal) ₂	90-110(100)	10.7	600-730(700)	17.8	81.3
	150-200(180)	6.1			
	730-880(770)	+3.1			

The studies carried out suggest the following structures of the synthesized compounds:





M = Ni, Zn



Thus, coordination compounds of copper(II), nickel(II), cobalt(III), and zinc(II) maleates with thiosemicarbazide were synthesized. Their structure was studied by the IR and diffuse reflection spectroscopy methods. In coordination compounds with a composition of 1: 4, thiosemicarbazide is monodentate with coordination only through sulfur. There is five-membered cycle with the participation of sulfur and nitrogen of the amino group for the complex $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. For the obtained compounds of cobalt (III) and copper (II), it should be supposed the complex contains two forms of thiosemicarbazide: molecular and deprotonated.

REFERENCES

1. Присяжнюк А.И., Кокшарова Т.В. Синтез и свойства комплексных соединений различных солей меди(II) с тиосемикарбазидом. Киев: Деп. ВИНТИ № 184-83, 1983.
2. Кокшарова Т.В. Взаимодействие глицинатов и глицилглицинатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 10. – С. 1644-1648.
3. Кокшарова Т.В. Координационные соединения малонатов и глутаратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Журн. общ. химии. – 2014. – Т. 84, № 8. – С. 1352-1358.
4. Кокшарова Т.В. Координационные соединения п-гидроксибензоатов и п-аминобензоатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 119-123.
5. Кокшарова Т.В., Скакун Т.С., Стоянова И.В. Координационные соединения 2-нафталинсульфонатов и 1,5-нафталиндисульфонов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 6. – С. 943-949.
6. Li Sh.-Li, Usman A., Razak I.A., Fun H.-K., Wu J.-Y., Tian Yu-P., Jiang M.-H., Chen Zu-Y. trans-Diaquabis(thiosemicarbazido-k² N, S)nickel(II) dimaleate dehydrate // Acta Cryst. C. – 2003. – Vol. C59, N5. – P. m181-m183. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270103006425>.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
9. Сергиенко В.С., Кокшарова Т.В., Суражская М.Д., Мандзий Т.В., Чураков А.В. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура тетрагидрата малеата трис(бензгидразид)кобальта(II) [Co(L¹)₃](Mal)4H₂O и гидрата малеата трис(фенилацетгидразид)никеля(II) [Ni(L²)₃](Mal)H₂O // Журн. неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 11. – С. 1171-1178.
10. Barra G.M.O., Crespo J.S., Bertolino J.R., Soldi V., Pires A.T.N. Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination // J. Brazilian Chem. Soc. – 1999. – Vol. 10, N1. – P. 31-34. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50531999000100006>.

Стаття надійшла до редакції 31.07.2021

**Т. В. Кокшарова, Т. В. Мандзій, А. Ю. Ковальов, Д. В. Крамаренко,
Т. Ю. Бражник, О. К. Іваненко**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна;
e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МАЛЕАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ

Реакцію водного розчину нітрату двовалентного металу (Cu, Ni, Co, Zn) з гідроксидом натрію добували гідроксид 3d-металу, до нього додавали малеїнову кислоту. Суміш ретельно перемішували, додаючи краплями воду до повного розчинення відповідного малеату металу. Утворений розчин додавали малими порціями до водного розчину тиосемикарбазиду. Осад, що випадав, виділяли, промивали водою та сушили на повітрі. Було синтезовано 5 координаційних сполук: [Cu(HL)L](HMal) (I), [Ni(HL)₂(H₂O)₂](HMal)₂·2H₂O (II), [Ni(HL)₄](HMal)₂ (III), [Co(HL)₂L](HMal)₂ (IV), [Zn(HL)₄](HMal)₂ (V). Для кобальту реакція комплексоутворення супроводжується переходом Co(II) у Co(III). Для Cu, Co, Zn склад утворених комплексів сталий незалежно від співвідношення вихідних реагентів, для Ni при співвідношенні метал: тиосемикарбазид 1: 2 утворюється блакитний [Ni(HL)₂(H₂O)₂](HMal)₂·2H₂O, а при 1: 4 – зелений [Ni(HL)₄](HMal)₂. Для добутих сполук [Co(HL)₂L](HMal)₂ і [Cu(HL)L](HMal), з урахуванням даних аналізу і ІЧ спектроскопії слід припустити присутність у складі комплексу двох форм тиосемикарбазиду: молекулярної і депротонованої. Для депротонованого тиосемикарбазиду припускається утворення чотиричленного циклу, де метал зв'язаний

ковалентним зв'язком з азотом і координаційним зв'язком із сіркою. Тіосемікарбазид у молекулярній формі в комплексах складу 1:2 і 1:3 координований з утворенням п'ятичленного циклу за участю сірки і азоту аміногрупи. У координаційних сполуках складу 1:4 тіосемікарбазид монодентатний з координацією лише через сірку. Малєат-іони у всіх випадках є зовнішньосферними. При цьому в ІЧ спектрах присутні смуги близько 1700 см^{-1} , що підтверджує наявність однієї протонованої карбоксильної групи і узгоджується з тим, що малєат-іон однозарядний.

Спектри дифузного відбиття вказують на октаедричну структуру $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{L}](\text{HMal})_2$, тетраедричну структуру $[\text{Ni}(\text{HL})_4](\text{HMal})_2$ і псевдотетраедричну структуру $[\text{Cu}(\text{HL})\text{L}](\text{HMal})$.

Дані термічного аналізу показують, що найбільшу термічну стабільність має комплекс $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HMal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, інші комплекси розкладаються при досить близьких температурах. Перші ефекти на термогравіграмах є ендотермічними, екзоэффекти спостерігаються вище 500°C , а близько 700°C присутні ефекти, що супроводжуються невеликим збільшенням маси.

Ключові слова: координаційні сполуки, 3d-метали, тіосемікарбазид

**Т. В. Кокшарова, Т. В. Мандзий, А. Ю. Ковалёв, Д. В. Крамаренко,
Т. Ю. Бражник, А. К. Иваненко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Кафедра неорганической химии и химической экологии,
Ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина;
e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАЛЕАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезированы комплексы малєатов меди(II), никеля(II), кобальта(III) и цинка(II) с тиосемікарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и термогравиметрии.

Ключевые слова: координационные соединения, 3d-металлы, тиосемікарбазид.

REFERENCES

1. Prizhajnhjuk A.I., Koksharova T.V. Sintez i svojstva kompleksnyh soedinenij razlichnyh solej medi(II) s tiosemikarbazidom. Kiev. Dep. VINITI № 184-83, 1983. (in Russian)
2. Koksharova T.V. Reactions of 3d-Metal Glycinates and Glycylglycinates with Thiosemicarbazide. Russ. J. Gen. Chem. 2004, vol. 74, no 10, pp. 1524-1528. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0048-x>.
3. Koksharova T.V. Coordination compounds of 3d metals malonates and glutarates with thiosemicarbazide. Russ. J. Gen.Chem. 2014, vol. 84, no 8, pp. 1573-1579. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363214080234>.
4. Koksharova T.V. Coordination compounds of p-hydroxybenzoates and p-aminobenzoates of 3d metals with thiosemicarbazide. Russ. J. Gen.Chem. 2015. vol. 85, no 1, pp.111-115. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215010193>.
5. Koksharova T.V., Skakun T.S., Stoyanova I.V. Coordination Compounds of 3d-Metals Naphthalene-2-sulfonates and Naphthalene-1,5-Disulfonates with Thiosemicarbazide. Russ. J. Gen.Chem. 2021, vol. 91, no 6, pp. 1057-062 <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363221060116>.

6. Li Sh.-Li, Usman A., Razak I.A., Fun H.-K., Wu J.-Y., Tian Yu-P., Jiang M.-H., Chen Zu-Y. *trans-Diaquabis(thiosemicarbazido- k^2 N, S)nickel(II) dimaleate dehydrate*. Acta Cryst. C. 2003, vol. C59, no 5. pp. m181-m183. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270103006425>.
7. Klimova V.A. *Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedinenii* (The Main Micromethods of Analysis of Organic Compounds). Moscow, Khimiya, 1975. (in Russian)
8. Gordon A. J., Ford R.A. *The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references*. Wiley. New York. London. Sydney. Toronto. 1972.
9. Sergienko V.S., Koksharova T.V., Surazhskaya M.D., Mandzii T.V., Churakov A.V. *Synthesis, Crystal Structure, and Molecular Structure of Maleate Tris(Benzohydrazide) Cobalt(II) Tetrahydrate [Co(L1)₃](Mal) · 4H₂O and Maleate Tris(Phenylacetylhydrazide) Nickel(II) Monohydrate [Ni(L2)₃](Mal) · H₂O*. Russ. J. Inorg. Chem. 2019, vol. 64, no 11, pp. 1396-1404. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023619110172>.
10. Barra G.M.O., Crespo J.S., Bertolino J.R., Soldi V., Pires A.T.N. *Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination*. J. Brazilian Chem. Soc. 1999, vol. 10, no 1, pp. 31-34. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50531999000100006>.

УДК 547.567.5 + 541.134.5

А. П. Авдєєнко, Ю. П. Холмовой, Г. Л. ЮсінаДонбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії і ОП, вул. Академічна, 72, Краматорськ, 84313, Україна, e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ В РЕАКЦІЯХ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-НАФТОХІНОНІМІНІВ З ДЕЯКИМИ НУКЛЕОФІЛАМИ

Реакція N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароматичними амінами та ацилгідрозинами перебігає за схемою 1,4-приєднання, проте в якості продуктів реакції виділяються окиснені продукти приєднання. Окисником може бути вихідний нафтохінонімін та кисень повітря. В ході досліджень встановлено, що кисень повітря в умовах проведення реакції 1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами є єдиним окисником, який окиснює продукт 1,4-приєднання, що доведено вивченням окисно-відновних потенціалів. Визначення окисно-відновних потенціалів проводилось методом прямої потенціометрії (варіант серединного потенціалу).

Ключові слова: нафтохінонімін, амінонафтол, окисно-відновний потенціал, метод прямої потенціометрії.

N-заміщені *n*-хіноніміни зустрічаються в природі і є біологічно-активними речовинами, вони знайшли використання в багатьох областях [1]. Широкий спектр областей використання *n*-хінонімінів обумовлює велику увагу, що приділяється хімії N-заміщених *n*-хінонімінів. Багатьма дослідниками вивчалась і вивчається в теперішній час реакційна здатність N-заміщених *n*-хінонімінів [2, 3].

Найбільша увага приділяється реакціям нуклеофільного приєднання.

У реакціях нуклеофільного приєднання N-заміщених *n*-хінонімінів часто спостерігаються паралельні окисно-відновні процеси, причому, чим вище окисно-відновний потенціал (ОВП) хіноніміна, тим більша ймовірність таких процесів. У багатьох реакціях разом з продуктами приєднання виділяються відновлені форми вихідних хінонімінів, наприклад, в реакціях N-арилсульфоніл-1,4-бензохінондімінів з діалкілфосфітами [4]. В окремих випадках спостерігається тільки окисно-відновний процес, наприклад в реакції N, N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондімінів, що мають дуже високий ОВП, з триалкілфосфітами [5].

В роботі [6] показано, що реакція N-фенілсульфоніл-1,4-нафтохіноніміну **1** з ароматичними амінами перебігає за схемою 1,4-приєднання, проте були виділені окиснені продукти – N-фенілсульфоніл-2-ариламіно-1,4-нафтохіноніміни **2** (схема 1):

У зв'язку з тим, що разом з нафтохінонімінами **2** з реакційної маси було виділено 4-фенілсульфоніламід-1-нафтол **3**, передбачалося, що в ході реакції утворюються продукти 1,4-приєднання – 4-фенілсульфоніламід-2-ариламіно-1-нафтоли **4**, які окиснюються другою молекулою N-фенілсульфоніл-1,4-нафтохіноніміну **1**. При цьому передбачалося, що хінонімін **1** має більш високий ОВП в порівнянні

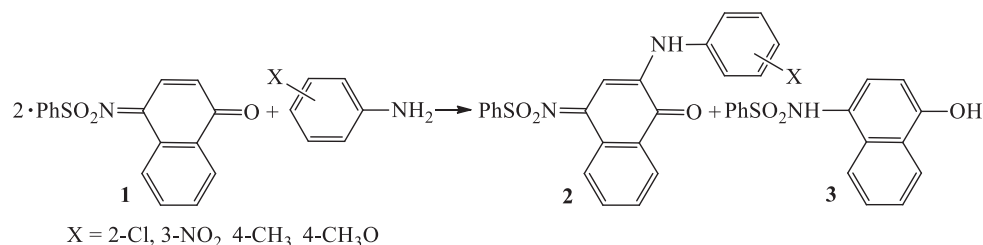


Схема 1

з ОВП хіноніміна **2**. Той факт, що вихід хінонімінів **2** був вище 50% (від 61% до 75%) ставить під сумнів висновок, зроблений авторами роботи [6].

Нами висловлено припущення, що паралельно з процесом окиснення утворюваних під час реакції амінонафтолів **4** вихідними нафтохінонімінами **1**, відбувається окиснення амінонафтолів **4** киснем повітря (схема 2):

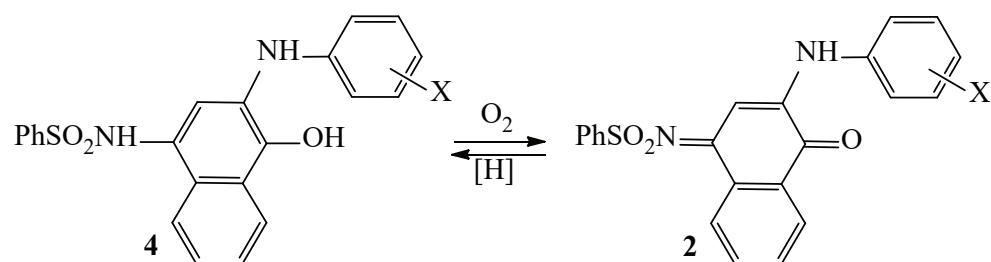


Схема 2

З метою підтвердження висловленого припущення нами зроблена спроба відновлення нафтохінонімінів **2** до амінонафтолів **4**.

Відновлення хінонімінів **2** проводили цинковим пилом або дитіонітом натрію в етановій кислоті. Червоні розчини хінонімінів **2** знебарвлювались, однак через кілька секунд при стоянні на повітрі знову червоніли, що є незаперечним доказом участі кисню повітря в реакції нафтохіноніміну **1** з ароматичними амінами, паралельно з участю вихідного хіноніміну **1**, в результаті чого в реакційному розчині виявляється відновлена форма **3** хіноніміну **1**.

Подібне явище спостерігається також в реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами [7]. Незаміщені в хіноїдному ядрі нафтохіноніміни **5** з ацилгідрозинами реагують за схемою 1,4-приєднання, проте з реакційної маси було виділено продукти окиснення **7** (схема 3):

У зв'язку з тим, що в даному випадку, на відміну від реакції з ароматичними амінами, в реакційній суміші не виявлено продуктів відновлення вихідних хінонімінів – 4-арилсульфоніламідо-1-нафтолів, єдиним поясненням утворення хіноніміну **7** була участь в процесі кисню повітря, проте доказів цього не було наведено [7].

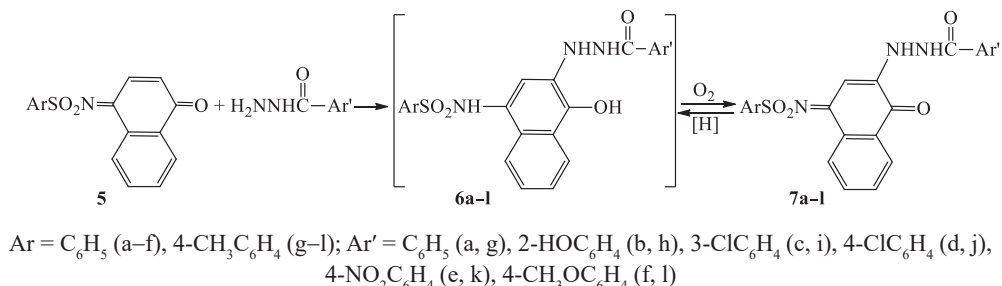


Схема 3

Хіноніміни **7** відновлювали дитіонітом натрію у водно-аміачному середовищі до відповідних амінофенолів **6**, які швидко окиснювались на повітрі до вихідного хіноніміну **7**. При спробі їх перекристалізації з 1-бутанолу незмінно виділялись хіноніміни **7** [7]. Це є доказом участі кисню в реакції нафтохінонімінів **5** з ацилгідрозинами. Очевидно, це пов'язано з дуже низьким ОВП хінонімінів **7**.

З метою підтвердження цього припущення нами виміряні ОВП хінонімінів **7**. Нам вдалося виділити в інертному середовищі амінонафтоли **6**.

Для визначення ОВП методом прямої потенціометрії використовується як окиснена, так і відновлена форма сполук, тобто нафтохінонімін і відповідний амінонафтол [8].

У зв'язку з нестійкістю відновленої форми у разі пари **6/7** (схема 4): неможливо приготувати розчини зі строго визначеною концентрацією.

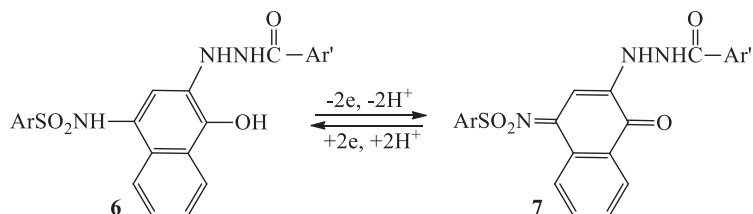


Схема 4

Нами використана тільки відновлена форма, яка окиснюється в осередку киснем повітря протягом близько 1,5 години. При цьому ресструвався окисно-відновний потенціал до моменту його стабілізації, що свідчило про повний перехід відновленої форми **6** в окиснену **7**.

ОВП ОВ-електрода $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} = 7$ складає +0,815 В, що значно вище ОВП хінонімінів **5** (наприклад ОВП *N*-4-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонімоніміну дорівнює +0,660 В [9]), отже кисень повітря в умовах проведення реакції цих нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами є єдиним окисником, який окиснює продукт 1,4-приєднання **6**, що утворюється.

Метою даної роботи є вивчення окисно-відновних процесів в реакціях N-арил-сульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароматичними амінами та ароїлгідразинами та визначення окисно-відновних потенціалів продуктів приєднання.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

N-Арилсульфоніл-2-ароїламідо-1,4-нафтохіноніміни 7 синтезовано за методикою [7]. Характеристики синтезованих сполук відповідають літературним даним [7]. ІЧ спектри синтезованих сполук записували на спектрометрі UR-20 в таблетках KBr. Аналіз чистоти досліджуваних сполук проводили методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинника використовували хлороформ, елюент – система розчинників бензен-гексан, 10:1. Проаяв УФ-світлом.

Відновлення нафтохіноніміну 2.

До суспензії 10^{-3} моль нафтохіноніміну **2** у 10 мл крижаної етанової кислоти додавали $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль дитіоніту натрію, реакційну суміш нагрівали. Реакцію проводили у атмосфері азоту. Розчин поступово знебарвлювався але майже одразу приймав первісний колір, при охолодженні утворювався вихідний нафтохінонімін.

Аналогічно проводили відновлення нафтохіноніміну **2** Zn-пиллом у крижаній етановій кислоті.

Відновлення нафтохінонімінів 7a, g, j.

До суспензії 10^{-3} моль нафтохіноніміну **7** у 10 мл крижаної етанової кислоти додавали $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль дитіоніта натрію, реакційну суміш нагрівали. Реакцію та подальші операції проводили у атмосфері азоту. Розчин поступово знебарвлювався та при охолодженні утворювався осад бежевого кольору, який відфільтровували та промивали крижаною етановою кислотою та водою. З фільтрату додатково висадженням водою отримано осад бежевого кольору. Продукт відновлення перекристалізували з крижаної етанової кислоти з додаванням невеликої кількості дитіоніту натрію, надлишок якого відмивали водою кімнатної температури.

Характеристики синтезованих сполук: **6a**: $t_{пл} = 197-198$ °C (розкл.); **6g**: $t_{пл} = 183-184$ °C (розкл.); **6j**: $t_{пл} = 206-207$ °C (розкл.).

Для синтезованих відновлених форм **6a, g, j** вимірювався окисно-відновний потенціал в процесі їх довільного окиснення киснем повітря методом прямої потенціометрії (варіант серединного потенціалу).

В якості розчинника використовували крижану етанову кислоту, а в якості фонового електроліту – ацетат натрію. Обидва – кваліфікації не нижче «х.ч.» та були додатково зневоднені.

Вимірювання ОВП проводили в крижаній етановій кислоті на фоні 0,5 М безводного ацетата натрію, з концентрацією сполук **6** $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наступним чином: до наважки досліджуваної речовини **6a, g, j** у скловуглецевому стаканчику об'ємом 50 мл (марки С-2000 виробництва Новочеркаського вуглецевого заводу), який служив індикаторним (вимірювальним) електродом, додавали 10 мл 0,5 М розчину безводного ацетата натрію в крижаній етановій кислоті і відразу ж починали вимірювання ОВП при перемішуванні за температури 25°C, реєструючи значення ОВП з інтервалом 15 с на початку експерименту і до 5–7 хв. наприкінці до встановлення практично постійного його значення (в цілому майже до 1,5 години).

Регістрацію ОВП проводили за допомогою рН-метра AD1000 (ADWA Romania). Електродом порівняння служив проточний насичений хлоридсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ. Щоб уникнути потрапляння водного розчину КСl в систему, що досліджувалась, електрод порівняння поміщали в електролітичний ключ МТИС 5.130.008 (Гомельський завод вимірювальних приладів, Беларусь), заповнений 0,5 М розчином ацетата натрію в крижаній етановій кислоті.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Проведено визначення окисно-відновних потенціалів гальванічних пар: *N*-арилсульфоніл-2-ароїламідо-1,4-нафтохінонімін – *N*-арилсульфоніл-2-ароїламідо-1,4-амінонафтол (схема 5):

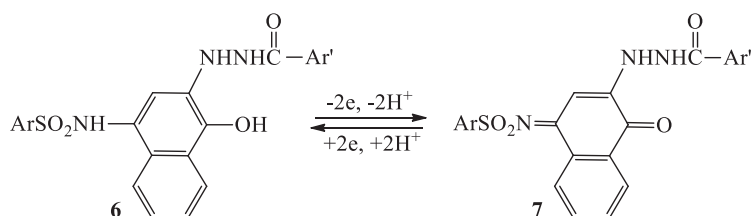


Схема 5

Для визначення ОВП використовувалась тільки відновлена форма, яка окиснюється в осередку киснем повітря протягом близько 1,5 години (рисунок).

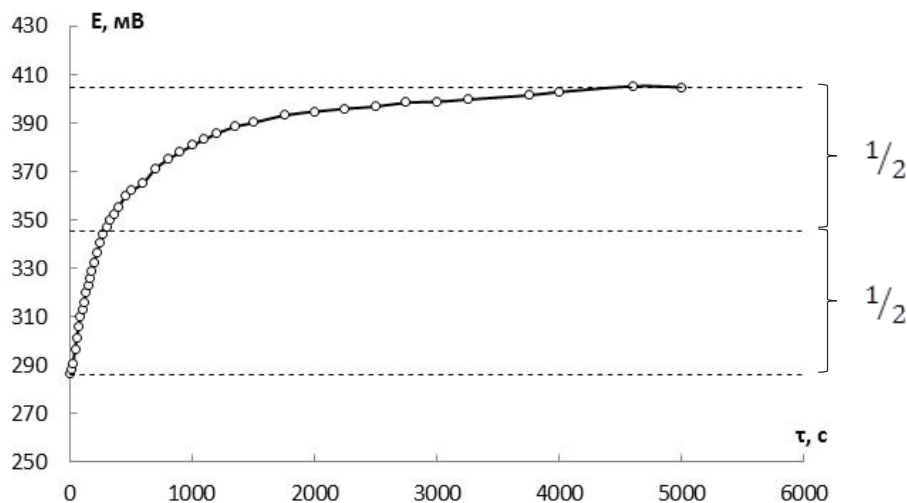


Рисунок. Окисно-відновний потенціал процесу окиснення амінонафтола **6j** до нафтохіноніміну **7j**

Figure. Redox potential of the oxidation process of aminonaphthol **6j** to naphthoquinoneimine **7j**

Математичну обробку результатів вимірювань проводили за допомогою програми Excel пакету Microsoft Office.

ОВП гальванічної пари нафтохінонімін (6)–амінонафтол (7) визначали, як середнє значення між потенціалом E_{\max} , який встановлювався в системі при повному окисненні вихідної речовини, тобто коли в системі залишається лише нафтохінонімін 7, і потенціалом E_{\min} , що реєструвався на початку процесу в системі з відновленою формою – відповідним амінонафтолом 6, в цьому і полягає метод прямої потенціометрії у варіанті серединного потенціалу.

В таблиці представлені результати вимірювання, які наведені відносно стандартного водневого електрода. Звертають на себе увагу дуже низькі значення величин ОВП, завдяки чому стає можливим процес окиснення амінонафтолів 6 киснем повітря.

Таблиця

Окисно-відновні потенціали пар амінонафтол-нафтохінонімін: 6a/7a, 6g/7g, 6j/7j

Table

Redox potentials of aminonaphthol-naphthoquinone pairs: 6a/7a, 6g/7g, 6j/7j

Гальванічна пара: нафтохінонімін/амінонафтол	E^0_{298} , mV
7a/6a	371
7g/6g	347
7j/6j	346

ВИСНОВКИ

Визначено окисно-відновні потенціали продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідразинами. Встановлено, що кисень повітря в умовах проведення реакції цих нафтохінонімінів з ароїлгідразинами є єдиним окисником, який окиснює продукт 1,4-приєднання, в результаті чого утворюється його продукт окиснення – відповідний нафтохінонімін. Визначення окисно-відновних потенціалів проведено методом прямої потенціометрії у варіанті серединного потенціалу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдєєнко А. П., Коновалова С. О. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. Монографія, Краматорськ, 2018. – 516 с. ISBN978-617-7415-40-3.
2. Лисенко О. М. Синтез полі- та гетероциклічних сполук на основі N-заміщених 1,4-бензохінононімінів. Автореф. дис. канд. хім. наук, Дніпро, 2020. – 27 с.
3. Авдєєнко А. П. Активований стерично напружений зв'язок C=N в N-заміщених п-хінонімінах. Автореф. дис. докт. хім. наук, Дніпро, 2020. – 52 с.
4. Титов Е. А., Авдєєнко А. П. Взаимодействие N, N'-бисарил(алкил)сульфонил-1,4-хинондииминов с диалкилфосфитами // Журн. орган. химии. – 1973. – Т. 43, № 8. – С. 1686–1691.
5. Авдєєнко А. П., Титов Е. А. Реакция N-арен(алкан)сульфонил-п-хинономоно- и -дииминов с триалкилфосфитами // Журн. орган. химии. – 1974. – Т. 44, № 5. – С. 1032–1038.
6. Титов Е. А., Бурмистров С. И., Подобуев Г. А. Взаимодействие N-аренсульфонилхинониминов с первичными аминами // Журн. орган. химии. – 1972. – Т. 8, № 4. – С. 821–825.
7. Авдєєнко А. П., Евграфова Н. И. Реакция N-арилсульфонил-п-нафтохинониминов с ацилгидразинами // Журн. орган. химии. – 1987. – Т. 23, Вып. 5. – С. 1060–1063.

8. Авдеєнко А.П., Холмовой Ю.П., Коновалова С.О., Юсіна Г.Л. Спосіб вимірювання окисно-відновних потенціалів N-заміщених п-хінонімінів // Патент України № 142060, заявл. 21.11.19, опубл. 12.05.2020. Бюл. № 9.
9. Белов А.В., Ничолода В.М., Колодяжний М.В., Бурмистров К.С., Бутырина Т.Е., Мурашев Б.В. Окислительно-восстановительные потенциалы хиноидных систем хинолинового ряда // Вопросы химии и хим. технол. – 2017. – Т. 1. – С. 4-10.

Стаття надійшла до редакції 29.06.2021

А. П. Авдеенко, Ю. П. Холмовой, А. Л. Юсіна

Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра химии и охраны труда, ул. Академическая, 72, Краматорск, 84313, Украина, e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКЦИЯХ N-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-НАФТОХИНОНИМИНОВ С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Реакция N-арилсульфонил-1,4-нафтохинониминов с ароматическими аминами и ароилгидразинами протекает по схеме 1,4-присоединения, однако в качестве продуктов реакции выделяются окисленные продукты присоединения. Окислителем может быть как исходный нафтохинонимин, так и кислород воздуха. В ходе исследований установлено, что кислород воздуха в условиях проведения реакции 1,4-нафтохинониминов с ароилгидразинами является единственным окислителем, который окисляет продукт 1,4-присоединения. Этот факт доказан изучением окислительно-восстановительных потенциалов. Измерение окислительно-восстановительных потенциалов проводилось методом прямой потенциометрии (вариант срединного потенциала).

Ключевые слова: нафтохинонимин, аминанафтол, окислительно-восстановительный потенциал, метод прямой потенциометрии в варианте срединного потенциала.

A. P. Avdeenko, Yu. P. Kholmovoi, A. L. Yusina

Donbas State Engineering Academy, Department of Chemistry and Labor Protection, Akademichna str., 72, Kramatorsk-13, 84313, Ukraine; chimist@dgma.donetsk.ua

REDOX PROCESSES IN THE REACTIONS OF N-ARYLSULFONYL-1,4-NAPHTHOQUINONEIMINES WITH CERTAIN NUCLEOPHILES

Quinone-hydroquinone pairs are prototypes of organic redox systems, and studies of the electrochemical behavior of these compounds are of great interest for research. Electrochemical behavior associated with the equilibrium of electron-proton transfer provides information about the molecular structure and environment of the process. Apart from chemical aspects, quinones play an important role in the biochemistry of living cells. Quinone derivatives, used as drugs for several types of human cancers, have been found to have their biological activity related to their redox behavior. Quinoneimines-aminophenols form similar pairs.

In nucleophilic addition reactions of N-substituted p-quinoneimines, parallel redox processes are often observed, and the higher the redox potential of quinoneimine, the greater the likelihood of such processes. Naphthoquinoneimines with aromatic amines and acylhydrazines follow the scheme of 1,4-addition, but as reaction products are oxidized products -4-arylsulfonylamido-2-arylamino(2-arylamino)-1,4-naphthoquinoneimines. The oxidant may be the original naphthoquinoneimine and oxygen. Studies have shown that oxygen in the reaction of 1,4-naphthoquinoneimines with acylhydrazines is the only oxidant that oxidizes the product of 1,4-addition, as evidenced by the study of redox potentials. Both oxidized and reduced form of the compounds, as naphthoquinoneimine and the corresponding aminonaphthol, are used to determine the redox potential by direct potentiometry. Due to the instability of the reduced form in the case of the pair naphthoquinoneimine-aminonaphthol, we used only the reduced form, which is oxidized in the cell by oxygen. The redox potential of the naphthoquinoneimine-aminonaphthol galvanic pair was determined as the average value between the potential E_{\max} , which was established in the system upon complete oxidation of the starting substance, that is, when only naphthoquinoneimine remains in the system, and the potential E_{\min} , which was registered at the beginning of the process in the system with the reduced form – the corresponding aminonaphthol. This is the method of direct potentiometry in the variant of the middle potential.

Key words: naphthoquinoneimine, aminonaphthol, redox potential, direct potentiometry method in the middle potential version.

REFERENCES

1. *Avdeenko A.P., Konovalova S.A.* Hinoniminy ot protivorakovykh preparatov do molekulyarnykh komp'yuterov: monografija. [Quinone imines: from anticancer drugs to molecular computers: monograph]. Kramatorsk, 2018, 516 p. (in Russian).
2. *Lysenko O.M.* Sintez poli- ta geterociklichnykh spolkov na osnovi N-zamishchenih 1,4-benzohinonmonoiminyv. Avtoref. dis. kand. him. nauk [Synthesis of poly- and heterocyclic compounds based on N-substituted 1,4-benzoquinone monoimines. Abstr. dr. phyl. and chem. sci. diss], Dnipro, 2020, 27 p. (in Ukrainian)
3. *Avdeenko A.P.* Aktyvovaniy sterichno napruzheniy zv'jazok C=N v N-zamishchenih p-hinoniminah. Avtoref. dis. dokt. him. nauk [Activated sterically strained bond C = N in N-substituted p-quinoneimines. Abstr. dr. chem. sci. diss]. Dnipro, 2020, 52 p. (in Ukrainian)
4. Titov Ye. A., Avdeenko A.P. Reaction of N, N'-bisaryl(alkyl)sulfonyl-1,4-quinonediimines with dialkylphosphites. Russ. J. Gen Chem. 1973, vol. 43, no 8, pp. 1686-1691. (in Russian)
5. *Avdeenko A.P., Titov Ye.A.* Reaction of N-arene(alkane)sulfonyl-p-quinonemono- and -diimines with trialkylphosphites. Russ. J. Gen. Chem. 1974, vol. 44, no 5, pp. 1032-1038. (in Russian)
6. *Titov Ye.A., Burmistrov S.I., Podobuev G.A.* Interaction of N-arenesulfonylquinonimines with primary amines J. Org. Chem. 1972, vol. 8, no 4, pp. 821-825. (in Russian)
7. *Avdeenko A.P., Evgrafova N.I.* Reaction of N-arylsulfonyl-p-naphthoquinonimines with acylhydrazines. J. Org. Chem. 1987, vol. 23, no 5, pp. 1060-1063. (in Russian)
8. *Avdeenko A.P., Kholmovoi Yu.P., Konovalova S.O., Yusina G.L.* Sposib vimirjuvannja okisno-vidnovnih potencialiv N-zamishchenih p-hinoniminiv [Method of measuring redox potentials of N-substituted p-quinonimines]. Patent UA, no 142060, publ. 12.05.2020. (in Ukrainian).
9. *Belov A.V., Nichvoloda V.M., Kolodjashnyj M.V., Burmistrov K. S., Butyrina T. Ye., Murashevich B. V.* Okislitel'no-vosstanovitel'nye potencialy hinoidnykh sistem hinolinovogo rjada [Redox potentials of quinoid systems of quinoline series]. Voprosy Khimii i Khim. Tekhnol. 2017, no 1, pp. 4-10 (in Russian).

УДК 546.57 + 544.4

В. А. Литвин, Ю. С. Сметенко, І. О. Озівська

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, кафедра хімії та наноматеріалознавства, бульв. Шевченка 81, Черкаси, 18000, Україна, e-mail: litvin_valentina@ukr.net

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, СТАБІЛІЗОВАНИХ СИНТЕТИЧНИМИ ФУЛЬВАТАМИ

Синтезовано наночастинки срібла у реакції відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами, одержаними з кверцетину. Спектральні та морфологічні характеристики одержаних наночастинок досліджено методом спектроскопії у видимій області та методом рентгенівської дифракції. Кінетика та механізм формування наночастинок срібла було досліджено методом потенціометрії, який дозволяє здійснювати безпосередній і неперервний контроль витрати йонів срібла в процесі синтезу. Встановлено, що механізм процесу залежить від рН середовища. Зокрема, при високих значеннях рН реакційного середовища має місце гетерогенний механізм, в той час як при низьких рН – гомогенний. Гетерогенний механізм формування наночастинок срібла характеризується наявністю трьох стадій, зокрема: 1) формування мікрочастинок Ag_2O після змішування реагентів, 2) відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину на поверхні утворених мікрочастинок Ag_2O , які є гетерогенними центрами нуклеації (дана стадія описується кінетикою нульового порядку), 3) відновлення Ag^+ іонів з розчину на поверхні наночастинок срібла після повного розчинення мікрочастинок Ag_2O (даний процес описується кінетикою першого порядку по Ag^+). Розраховано активаційні параметри для різних стадій формування наночастинок срібла. Проведено потенціометричне дослідження впливу ступеня аерації середовища на процес формування наночастинок срібла.

Ключові слова: потенціометрія, наночастинки срібла, синтетичні фульвокислоти, механізм, кінетика

ВСТУП

Наночастинки срібла є одними з найбільш використовуваних наноматеріалів завдяки їх антимікробним властивостям, високій електропровідності та оптичним характеристикам. В цілому, наночастинки металів можуть бути отримані як фізичними, так і хімічними методами, однак найбільшого поширення набув хімічний підхід, який полягає у відновленні іонів металів різноманітними відновниками як органічного, так і неорганічного походження [1, 2]. Для стабілізації наночастинок використовують полімери, ліганди, тверду матрицю та поверхнево-активні речовини [3]. Перспективними відновлюючими та стабілізуючими агентами є синтетичні гумінові речовини (гумінові та фульвокислоти), які володіють цілим комплексом цінних терапевтичних властивостей і, в поєднанні з унікальними властивостями металічного ядра, дозволяють отримати продукт з посиленими оптичними та терапевтичними властивостями [4, 5]. Численні дослідження показали, що на розмір, морфологію, стійкість і властивості металічних наночастинок значно впливають умови експерименту, кінетика взаємодії іонів металів з відновниками та процеси адсорбції стабілізуючого агента на наночастинках металів. У зв'язку з цим, ви-

вчення закономірностей утворення наночастинок срібла в розчинах синтетичних гумінових речовин при зміні умов синтезу, досконале знання кінетики та механізму як самого елементарного акту процесу відновлення, так і наступних стадій росту, агрегування та коагуляції частинок, буде сприяти створенню технології направленого одержання наноматеріалів із заданими каталітичними, оптичними та терапевтичними властивостями.

В даній роботі продемонстровано можливість використання іон селективних електродів для дослідження кінетики та механізму реакції відновлення Ag^+ йонів синтетичними фульватами.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення дослідження були використані наступні реактиви: NaOH (х. ч.), HCl (х. ч.), HNO_3 (х. ч.), AgNO_3 (х. ч.), кверцетин (х. ч.), катіоніт КУ-2-8, молекулярний кисень O_2 (одержували електролізом 20% розчину H_2SO_4 з платиновим анодом), бідистильована вода ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$ См/см).

Синтетичні фульвокислоти одержували шляхом окиснення кверцитину молекулярним киснем у лужному середовищі за методикою описаною в [6].

Наночастинки срібла одержували шляхом змішування аліквоти розчину, що містить 30 мг синтетичних фульвокислот з кверцитину, 1,5 мл 1 М розчину NaOH та дистильовану воду до загального об'єму 66,5 мл. Реакційну посудину поміщали у нагрітий до заданої температури водяний термостат. При інтенсивному перемішуванні додавали 3,5 мл 0,2 М розчину AgNO_3 .

Спектри поглинання знімали на спектрофотометрі СФ-26, в діапазоні 300-600 нм в кюветах з довжиною оптичного шляху $l = 1$ см.

Рентгенівські дифрактограми синтезованих наночастинок срібла знімали за методом порошку на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -випромінюванням ($\lambda_{\text{Fe}} = 0,19360$ нм) в діапазоні кутів $2\theta = 20-120^\circ$. Дифрактограми знімалися по точках з кроком $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$ при часові накопичення у кожній точці 8 секунд. Розрахунок середніх розмірів наночастинок проводили за формулою Шеррера [7]:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\cos(\theta) \cdot \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}}, \quad (1)$$

де D – середній діаметр частинок (нм), λ – довжина хвилі застосованого рентгенівського випромінювання (нм), $\cos(\theta)$ – косинус кута, β – напівширина дифракційної лінії досліджуваного зразка (рад), β_0 – напівширина дифракційної лінії стандарту (рад).

Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на просвічуючому електронному мікроскопі JEM-200A фірми “JEOL” (Японія) при прискорювальній напрузі 200 кВ. При пробопідготовці досліджуваний розчин диспергували на вугільну підложку за допомогою ультразвукового диспергатора “Ultrasonic Disintegrator” UD-20.

Потенціометричне дослідження процесу формування наночастинок срібла проводили на іономері EB-74 з електродною системою, що складалася зі скляного

pH-метричного електроду, срібного індикаторного та аргентум-оксидного електроду порівняння. Необхідність використання аргентум-оксидного електроду порівняння викликана тим, що стандартні електроди типу ЭВЛ є джерелом хлорид-іонів, присутність яких у реакційній суміші не допустима.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наночастинки срібла одержано хімічним методом, шляхом відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами, отриманими окисненням кверцетину. Агрегативна стійкість таких наночастинок в розчині пояснюється наявністю на їх поверхні хемосорбованих молекул синтетичних фульвокислот, які забезпечують стеричне відштовхування між частинками. Крім того, оскільки синтез наночастинок проводиться в лужному середовищі, то агрегативна стійкість обумовлюється також електростатичним відштовхування між частинками за рахунок іонізації в лужному середовищі карбоксильних та фенольних груп, присутніх у структурах синтетичних фульвокислот. Таким чином синтетичні фульвокислоти у синтезі наночастинок срібла виконують двояку функцію: як відновника Ag^+ іонів, так і стабілізатора утворених частинок.

Наявність смуги поглинання при 400 нм свідчить про наявність у розчині наночастинок срібла (рис. 1, а) [3]. Наявність цієї смуги пояснюється явищем поверхневого плазмонного резонансу. Крім того, за кількістю максимумів на спектрі можна зробити висновок про форму утворених наночастинок. Зокрема, в нашому випадку, утворені наночастинки мають сферичну форму, оскільки спостерігається наявність лише одного максимуму [3].

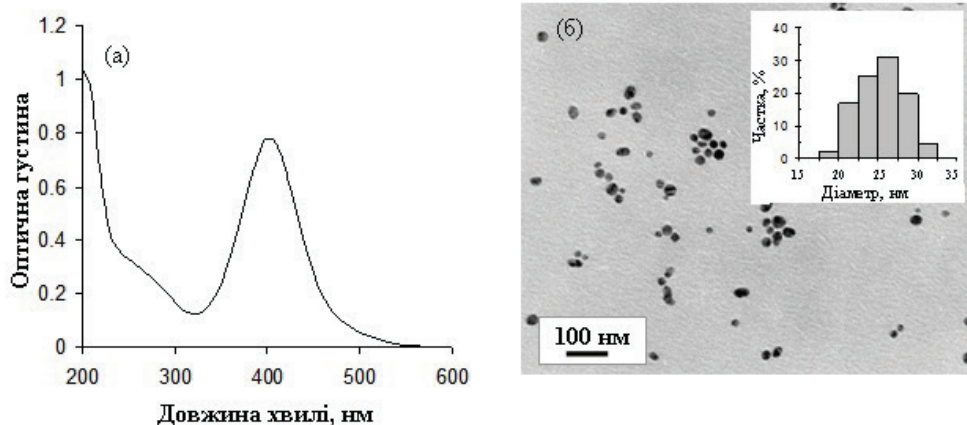


Рис. 1. Спектр поглинання (а) та електронно-мікроскопічний знімок (б) наночастинок срібла, одержаних з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину

Fig. 1. Absorption spectrum (a) and electron microscopic image (b) of silver nanoparticles obtained using synthetic fulvic acids from quercetin

Морфологія та розподіл за розмірами наночастинок срібла, одержаних з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину, були охарактеризовані за допомогою електронної мікроскопії. Встановлено, що в умовах відновного процесу Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину утворюються ізольовані частинки сферичної форми з досить вузьким розподілом за розмірами (рис. 1, б), що добре узгоджується з висновками, отриманими зі спектрів поглинання отриманих наночастинок срібла.

Для встановлення наявності кристалічної фази в одержаному продукті, типу кристалічної ґратки, її параметрів та середнього розміру кристалітів, було знято та проаналізовано рентгенівську дифрактограму (рис. 2).

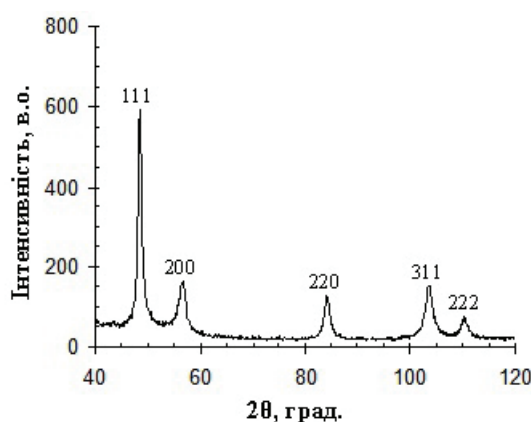


Рис. 2 Дифрактограма наночастинок срібла

Fig. 2. Diffraction pattern of silver nanoparticles

Використовуючи базу даних JCPDS (файл № 89-3722), було встановлено, що максимуми при $48,6^\circ$, $56,8^\circ$, $84,5^\circ$, $104,1^\circ$ і $110,9^\circ$ відповідають площинам (111), (200), (220), (311) і (222). Така структура є характерною для гранецентрованої кубічної решітки металічного срібла.

За розширенням максимумів, з використанням формули Шеррера було розраховано середній діаметр наночастинок срібла, який становить 28 нм. Розраховані параметри кристалічної ґратки, зокрема стала ґратки ($a = 4,070 \text{ \AA}$) та міжплощинна відстань ($d = 0,2352 \text{ нм}$), добре узгоджуються з даними для стандарту (PDF номер 87-0719).

Потенціометричні іон-селективні електроди є зручним інструментом для безпосереднього та безперервного контролю росту наночастинок. Переваги потенціометричного методу дослідження зміни концентрації Ag^+ йонів в процесі формування наночастинок срібла обумовлені швидкою реакцією, низькою вартістю та незалежністю від забарвлення досліджуваного розчину. Оскільки вихідний сигнал срібного іон-селективного електроду відповідає логарифму активності Ag^+ іонів, такий безпосередній потенціометричний контроль зниженні іонів металу в про-

цесі синтезу надає додаткову інформацію про реакцію утворення наночастинок срібла. Срібні іон-селективні електроди особливо корисні для отримання інформації про кінетику процесів на пізніх стадіях росту наночастинок, коли концентрація Ag^+ іонів стає дуже низькою і зміну їх концентрації набагато легше визначити в порівнянні з іншими методами [8, 9]. Тому оцінку рівня Ag^+ та H^+ іонів в розчині протягом процесу формування наночастинок срібла контролювали за допомогою потенціометричного методу.

На рис. 3 представлено потенціометричні криві pH і pAg як функції часу в процесі формування наночастинок срібла з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину в ролі відновника і стабілізатора. Аналіз отриманих залежностей свідчить про стадійність процесу.

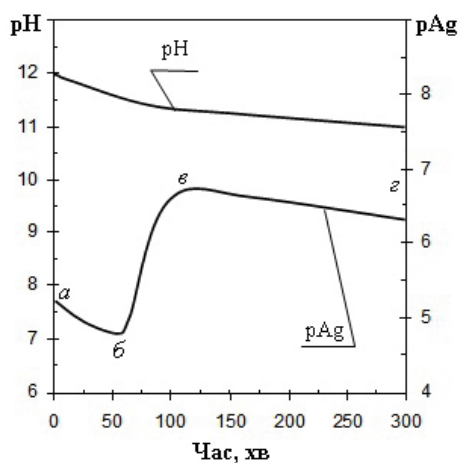
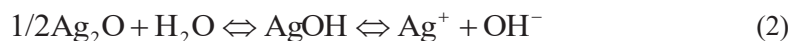


Рис. 3. Потенціометричні криві зміни pH та pAg в процесі відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину

Fig. 3. Potentiometric curves of pH and pAg changes in the process of reduction of Ag^+ ions by synthetic fulvic acids from quercetin

При змішуванні Ag^+ іонів з OH^- іонами у присутності синтетичних фульватів спостерігалася поява опалесценції розчину. Такі зміни можуть бути пов'язані з формуванням за вказаних умов мікрочастинок Ag_2O , які виконують роль гетерогенних центрів нуклеації. У водному розчині Ag_2O встановлюється рівновага між мікрофазою Ag_2O та йонами Ag^+ і OH^- :



Враховуючи значення добутку розчинності Ag_2O легко розрахувати, що в сильно лужному середовищі концентрація вільних Ag^+ іонів у розчині знаходиться в діапазоні від $1,95 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $1,95 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Таким чином, мікрочастинки Ag_2O є основним джерелом Ag^+ іонів, які утворюються в результаті їх часткового розчинення. В процесі відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульватами, луг витра-

чається на окиснення ароматичних ядер фульвокислот, що приводить до зміщення рівноваги (1) відповідно до принципу Ле Шательє в бік збільшення концентрації Ag^+ іонів в розчині. Відповідно це приводить до спаду $p\text{Ag}$ на ділянці *ab* потенціометричної кривої (рис. 3). Таким чином, концентрація Ag^+ іонів у розчині на початку процесу формування наночастинок срібла визначається рівновагою процесу (1) і, отже, залежить від концентрації гідроксид-іонів у розчині. На даному етапі відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами відбувається на поверхні мікрочастинок Ag_2O , які поступово розчиняються. Візуально на даній стадії спостерігається поступове зникнення опалесценції розчину. Варто відзначити, що чим більше центрів нуклеації мікрокристалів Ag_2O , тим менший розмір будуть мати кінцеві наночастинок срібла.

Перехід від Ag_2O до металічного срібла змінює внутрішнє «навколишнє середовище» вихідних агрегатів Ag_2O і більше молекул фульвокислот мають тенденцію покривати щойно сформовані наночастинок срібла за рахунок взаємодії макромолекул синтетичних фульватів з поверхнею наночастинок [10]. Така трансформація може бути однією з причин розпаду агрегатів Ag_2O . В процесі реакції все більше і більше Ag_2O відновлюється до срібла, і, в кінцевому випадку, агрегати Ag_2O більше не існують в системі. Точка мінімуму на потенціометричних кривих $p\text{Ag}$ (точка б, рис. 3) відповідає повному розчиненню мікрочастинок Ag_2O . До цього моменту 99,8% Ag^+ іонів вже відновлено.

В період від змішування реагентів до повної витрати мікрочастинок Ag_2O відновлення іонів Ag^+ відбувається на поверхні Ag_2O (гетерогенний процес), тому швидкість реакції не залежить від концентрації аргентум(I) оксиду в розчині. Таким чином, ця стадія описується кінетикою нульового порядку за Ag_2O . Тому константу швидкості формування наночастинок срібла на першому етапі (k_0) можна розрахувати за формулою:

$$\frac{dn(\text{Ag}_2\text{O})}{dt} = k_0, \quad (3)$$

де $n(\text{Ag}_2\text{O})$ – це кількість речовини Ag_2O (моль), t – час існування мікрочастинок Ag_2O в системі (с), k_0 – константа швидкості реакції нульового порядку (моль·с⁻¹).

Після того як мікрочастинок Ag_2O повністю розчинилися на потенціометричній кривій спостерігається лінійний ріст $p\text{Ag}$ (ділянка *bc*, рис. 3), що відповідає зменшенню концентрації Ag^+ іонів в системі. На цьому етапі відновлення Ag^+ іонів продовжується на поверхні вже існуючих наночастинок срібла.

Потенціометричний метод дослідження кінетики хімічних реакцій ґрунтується на одержанні та інтерпретації часової залежності величини окисно-відновного потенціалу індикаторного електрода, оборотного до частинок, які беруть участь в досліджуваній реакції [8, 9, 11]. Використання цієї залежності в кінетичних дослідженнях можливе лише тоді, коли швидкість встановлення електродної рівноваги є набагато більшою за швидкість встановлення всіх інших рівноваг у системі за участю потенціал-визначаючих частинок. Система Ag^+/Ag , як відомо, належить до найбільш швидких окисно-відновних систем, що й обумовило використання в наших дослідженнях потенціометричного методу. За умови, що рівновага електрод-

розчин встановлюється швидко, електродний потенціал в системі, яка містить Ag^+ іони, визначається за рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln[\text{Ag}^+], \quad (4)$$

де E – рівноважний потенціал срібного електрода; E_0 – стандартний окисно-відновний потенціал системи Ag^+/Ag^0 ; F – стала Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль); R – універсальна газова стала ($8,314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹), T – температура (К).

Визначивши з рівняння (3) логарифм рівноважної концентрації Ag^+ іонів:

$$\ln[\text{Ag}^+] = \frac{(E - E_0) \cdot F}{RT}, \quad (5)$$

і продиференціювавши одержане рівняння за часом, вважаючи сталими концентрації двох інших учасників реакції (OH^- та Ag_n^0), одержимо:

$$\frac{d \ln[\text{Ag}^+]}{dt} = \frac{F}{RT} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{T, \text{OH}^-, [\text{Ag}_n^0]}, \quad (6)$$

Оскільки на ділянці *бв* (рис. 3) експериментальне значення $(\partial E / \partial t)_{T, \text{OH}^-, [\text{Ag}_n^0]} = \text{const}$, то можна записати:

$$\frac{d \ln[\text{Ag}^+]}{dt} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \cdot \frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k_1. \quad (7)$$

Отже, лінійна залежність потенціалу від часу матиме місце лише тоді, коли реакція проходить за першим кінетичним порядком за Ag^+ іоном:

$$\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Ag}^+], \quad (8)$$

де k_1 – константа швидкості реакції першого порядку за Ag^+ іоном.

Константа швидкості реакції відновлення Ag^+ іонів на останній стадії росту нанокластерів можна розрахувати за формулою (6), у яку підставляється значення похідної $(\partial E / \partial t)_{T, \text{OH}^-, [\text{Ag}_n^0]}$, визначеної графічно за кутовим коефіцієнтом нахилу прямої *бв* на графіку залежності ρAg від часу (рис. 3), приймаючи, що $E = 2,303 \cdot (RT/F) \cdot \Delta\rho\text{Ag}$.

Розраховане значення константи швидкості реакції нульового порядку за Ag_2O (k_0) на початковій стадії процесу формування наночастинок (до повного розчинення мікрочастинок Ag_2O) і константи швидкості реакції першого порядку за Ag^+ іоном (k_1) на більш пізніх етапах росту наночастинок (після повного розчинення мікрочастинок Ag_2O) при різних температурах наведені в табл. 1.

Аналіз отриманих значень констант швидкості показав, що швидкість реакції зростає з підвищенням температури, проте ніякого додаткового виходу не спостерігалось при більш високій температурі. Ці дані свідчать про те, що процес може бути легко промотований тепловим механізмом.

Таблиця 1

Константи швидкості для різних стадій формування наночастинок срібла з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину залежно від температури

Table 1

Speed constants for different stages of silver nanoparticles formation using synthetic fulvic acids from quercetin depending on temperature

Початкова стадія			Кінцева стадія		
Константа швидкості нульового порядку $k_0 \cdot 10^7$ (моль \cdot с $^{-1}$)			Константа швидкості першого порядку $k_1 \cdot 10^3$ (с $^{-1}$)		
303 К	313 К	323 К	303 К	313 К	323 К
1,8±0,2	4,3±0,2	12,4±0,3	3,7±0,2	6,4±0,3	8,9±0,2

Відновлення Ag^+ іонів з розчину і ріст наночастинок срібла, комплексно зв'язаних з синтетичними гуміновими речовинами, пов'язані з подоланням енергетичного бар'єру, висоту якого можна розрахувати за рівнянням Арреніуса ($k = A e^{-E_a/RT}$). Значення ентальпії та ентропії активації реакції були розраховані використовуючи рівняння Ейрінга:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger / RT}, \quad (9)$$

де k – константа швидкості реакції, k_B – стала Больцмана ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), T – температура реакції (К), h – стала Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с), R – газова стала ($R = 8,314$ Дж/К \cdot моль), H^\ddagger – ентальпія активації, S^\ddagger – ентропія активації.

Розраховані активаційні параметри для різних стадій формування наночастинок срібла з використанням в ролі відновника і стабілізатора синтетичних гумінових речовин представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Активаційні параметри для різних стадій формування наночастинок срібла з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину

Table 2

Activation parameters for different stages of formation of silver nanoparticles using synthetic fulvic acids from quercetin

Початкова стадія			Кінцева стадія		
E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/К \cdot моль	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/К \cdot моль
87,2±2,6	83,5±1,6	-96,6±3,1	44,2±2,3	40,3±1,6	-155,9±2,6

В кінці синтезу золю срібла майже вся кількість введених Ag^+ іонів була у формі наночастинок, що відображає значну відновну здатність синтетичних фульвокислот з кверцетину.

Аналіз впливу температури на динаміку зміни ρ_{Ag} в системі в процесі синтезу наночастинок срібла показав, що процес відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульватами, незалежно від температури, включає всі, описані вище, стадії. Температура впливає лише на швидкість реакції, прискорюючи перебіг процесу (рис. 4).

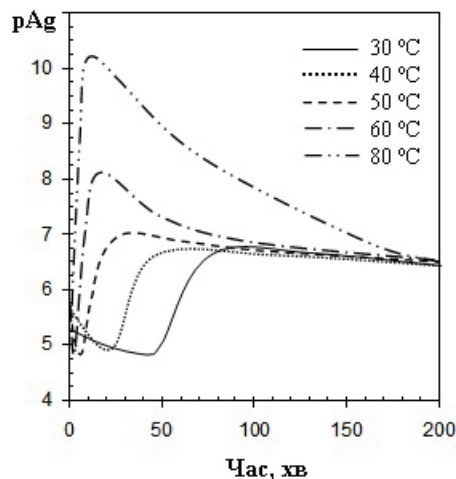


Рис. 4. Потенціометричне дослідження динаміки зміни pAg в процесі синтезу наночастинок срібла при різних температурах

Fig. 4. Potentiometric study of the dynamics change of pAg in the synthesis of silver nanoparticles at different temperatures

Незначне зниження pAg, що відповідає збільшенню концентрації Ag^+ іонів в розчині, спостерігається на кінцевій стадії синтезу наночастинок (ділянка *вг*, рис. 3), причому це зниження виражається сильніше при підвищенні температури синтезу (рис. 4). Причиною даного явища може бути окиснення наночастинок срібла молекулярним киснем. Доказом реальності даного припущення можуть бути результати експерименту проведеного за допомогою відцентрової ультрафільтрації та атомно-абсорбційної спектроскопії, представлені в роботі [12]. Автори роботи [12] показали теоретично і експериментально підтвердили, що при рівноважній з повітрям концентрації O_2 у водному розчині, окиснення наночастинок спостерігається в усьому діапазоні значень рН. Загальне рівняння процесу окиснення включає H^+ іони:



Чутливість наночастинок срібла до атмосферного кисню була також відмічена в роботі [12] на основі спектрофотометричного дослідження формування золю срібла з використанням поліетиленіміну.

Потенціометричне дослідження впливу кисню на кінетику зміни pAg в системі проводили при 30 °C в установці, конструкція якої давала можливість пропускати газ через реакційну посудину. На рис. 5 представлені кінетичні криві синтезу наночастинок срібла в атмосфері азоту та в атмосфері повітря.

Аналіз отриманих кінетичних кривих формування наночастинок срібла в атмосфері азоту та у присутності кисню повітря не мають принципових відмінностей. Різниця спостерігається лише на кінцевій частині кривої, зокрема, на кривій

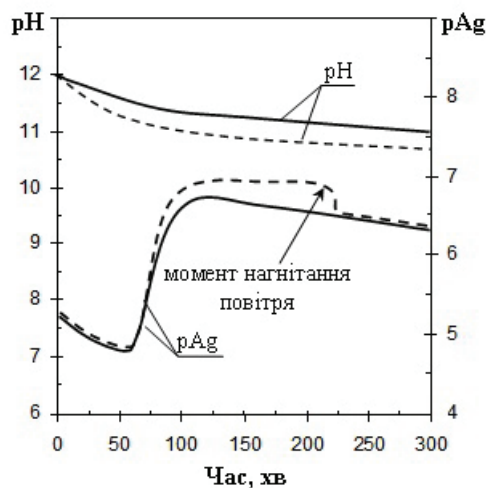


Рис. 5. Потенціометричні криві зміни pAg та pH в процесі синтезу наночастинок срібла: в атмосфері повітря (суцільна лінія) і в атмосфері азоту (пунктирна лінія)

Fig. 5. Potentiometric curves of changes of pAg and pH in the process of synthesis of silver nanoparticles: in air atmosphere (solid line) and in nitrogen atmosphere (dotted line)

отриманій в атмосфері азоту, значення pAg залишається незмінним, в той час як на кривій отриманій в присутності кисню повітря спостерігається поступове зниження pAg . Для перевірки впливу кисню на даний етап формування наночастинок срібла було введено в систему кисень, що привело до різкого зниження pAg . Даний ефект зумовлений взаємодією наночастинок срібла з киснем, що призводить до їх часткового розчинення і, отже, збільшення концентрації Ag^+ іонів в розчині.

Потенціометричним методом було досліджено також вплив концентрації лугу в реакційному середовищі на механізм реакції. Якщо кількість введеного в реакційне середовище лугу дорівнювала кількості необхідній лише для іонізації кислотних груп синтетичних фульвокислот (без надлишку), то значення pH системи складало ~ 7 . В таких нейтральних умовах Ag_2O не утворюється в системі і формування наночастинок срібла відбувається за гомогенним механізмом. На користь такого механізму свідчить і характер потенціометричної кривої витрачання Ag^+ іонів в ході процесу відновлення (рис. 6), на якій відсутня точка мінімуму характерна для гетерогенного процесу формування ядра. Певну особливість має і зміна pH розчину в процесі синтезу, який швидко зменшується майже на 3 одиниці. Гомогенний механізм формування ядер характеризується високим енергетичним бар'єром, про що свідчить дуже повільне підвищення pAg в процесі формування наночастинок срібла.

При достатній кількості лугу формування наночастинок срібла відбувається за гетерогенним механізмом на поверхні *in-situ* сформованих нанокристалів Ag_2O ,

як було показано на рис. 3. Порівняно з гомогенним механізмом утворення ядра, енергетичний бар'єр утворення початкових срібних ядер легко долається в гетерогенному процесі.

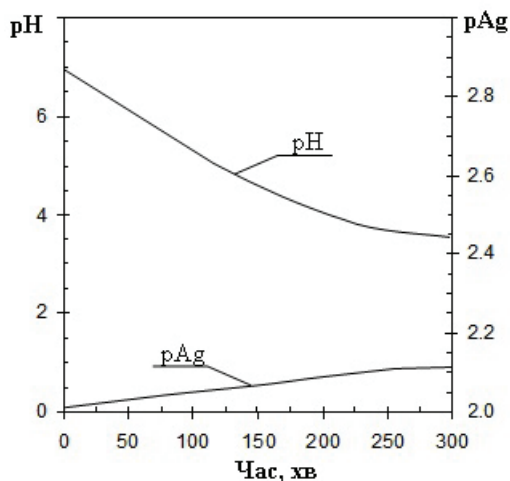


Рис. 6. Потенціометричні криві зміни pH і pAg в процесі синтезу наночастинок срібла при низьких концентраціях луку (pH < 7)

Fig. 6. Potentiometric curves of pH and pAg in the process of synthesis of silver nanoparticlealkali concentrations (pH <7)

ВИСНОВКИ

Синтезовано наночастинок срібла хімічним методом з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину у ролі відновника Ag^+ йонів та стабілізатора утворених наночастинок. Наявність в розчині наночастинок срібла підтверджено наявністю у спектрі поглинання максимуму при 400 нм, що обумовлено явищем поверхневого плазмонного резонансу. Параметри кристалічної ґратки ($a_0 = 4,070 \text{ \AA}$, $d = 0,2352 \text{ нм}$) було розраховано з використанням методу рентгєнівської дифракції. Середній розмір наночастинок, розрахований за формулою Шеррера, становить 28 нм. Показано ефективність використання прямої потенціометрії у дослідженні кінетики та встановлення механізму процесу формування наночастинок срібла. Встановлено, що механізм процесу залежить від pH середовища. Зокрема, при високих значеннях pH реакційного середовища має місце гетерогенний механізм, в той час як при низьких pH – гомогенний. Гетерогенний механізм формування наночастинок срібла характеризується наявністю трьох стадій, зокрема: 1) формування мікрочастинок Ag_2O після змішування реагентів, 2) відновлення Ag^+ йонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину на поверхні утворених мікрочастинок Ag_2O , які є гетерогенними центрами нуклеації (дана ста-

дія описується кінетикою нульового порядку), 3) відновлення Ag^+ іонів з розчину на поверхні наночастинок срібла після повного розчинення мікрочастинок Ag_2O (даний процес описується кінетикою першого порядку по Ag^+).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Song K. C., Lee S. M., Park T. S., Lee B. S. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method // Korean J. Chem. Eng. – 2009. – Vol. 26, N1. – P. 153-155. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0024-y>
2. Yaqoob A. A., Umar K., Ibrahim M. N. M. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications – a review // Appl. Nanosci. – 2020. – Vol. 10. – P. 1369-1378. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01318-w>
3. Krutyakov Yu. A., Kudrinskiy A. A., Olenin A. Yu., Lisichkin G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // Russ. Chem. Rev. – 2008. – Vol. 77, N3. – P. 233-257. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
4. Sal'nikov D. S., Pogorelova A. S., Makarov S. V., Vashurina I. Yu. Silver ion reduction with peat fulvic acids // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, N4. – P. 545-548. <https://doi.org/10.1134/S107042720904003X>
5. Litvin V. A., Minaev B. F. Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity // Spectrochim. Acta, Part A. – 2013. – N108. – P. 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.049>
6. Litvin V. A., Njoh R. A. Quercetin as a precursor in the synthesis of analogues of fulvic acids and their antibacterial properties // Voprosy Khimii i Khim. Tekhnol. – 2021. – N2. – P. 56-64. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-56-64>
7. Bharani M., Karpagam T., Badrinarayanan V., Gayathiri G., Lakshmi Priya K. Synthesis and characterization of silver nano particles from wrightia tinctoria // Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol. – 2012. – Vol. 3, N1. – P. 58-63.
8. Окредметрія. Под общ. ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1975. – С. 291-299.
9. Chumbimuni-Torres K. Y., Bakker E., Wang J. Real-time probing of the growth dynamics of nanoparticles using potentiometric ion-selective electrodes // Electrochem. Commun. – 2009. – Vol. 11, N10. – P. 1964-1967. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.029>
10. Yang J., Yin H., Jia J., Wei Y. Facile synthesis of high-concentration, stable aqueous dispersions of uniform silver nanoparticles using aniline as a reductant // Langmuir. – 2011. – Vol. 27. – P. 5047-5053. <https://doi.org/10.1021/la200013z>
11. Liu J., Hurt R. H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids // Environ. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 44. – P. 2169-2175. <https://doi.org/10.1021/es9035557>
12. Henglein A. Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O_2 , CCl_4 , and some metal ions // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 444-450. <https://doi.org/10.1021/cm970613j>

Стаття надійшла до редакції 24.06.2021

В. А. Литвин, Ю. С. Сметенко, І. О. Озівська

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, кафедра хімії і наноматеріалознавства, бульв. Шевченка 81, Черкаси, 18000, Україна, e-mail: litvin_valentina@ukr.net

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ФУЛЬВАТАМИ

Синтезированы наночастицы серебра в реакции восстановления Ag^+ ионов синтетическими фульвокислотами, полученными из кверцетина. Спектральные и морфологические характеристики полученных наночастиц исследованы методом спектроскопии в видимой области и методом рентгеновской дифракции. Кинетика и механизм формирования наночастиц серебра были исследованы методом потенциометрии, который

позволяет осуществлять непосредственный и непрерывный контроль расхода ионов серебра в процессе синтеза. Установлено, что механизм процесса зависит от pH среды. В частности, при высоких значениях pH реакционной среды имеет место гетерогенный механизм, в то время как при низких pH – гомогенный. Гетерогенный механизм формирования наночастиц серебра характеризуется наличием трех стадий, в частности: 1) формирование микрочастиц Ag_2O после смешивания реагентов; 2) восстановление Ag^+ ионов синтетическими фульвокислотами с кверцетина на поверхности образованных микрочастиц Ag_2O , которые являются гетерогенными центрами нуклеации (данная стадия описывается кинетикой нулевого порядка); 3) восстановление Ag^+ ионов из раствора на поверхности наночастиц серебра после полного растворения микрочастиц Ag_2O (данный процесс описывается кинетикой первого порядка по Ag^+). Рассчитаны активационные параметры для различных стадий формирования наночастиц серебра. Проведено потенциометрическое исследования влияния степени аэрации среды на процесс формирования наночастиц серебра.

Ключевые слова: потенциометрия, наночастицы серебра, синтетические фульвокислоты, механизм, кинетика

V. A. Litvin, Y. S. Smetenko, I. O. Ozivska

Bohdan Khmelnytsky National University, Department of Chemistry and Nanomaterials Science, blvd. Shevchenka 81, Cherkasy, 18000, Ukraine, e-mail: litvin_valentina@ukr.net

POTENTIOMETRIC STUDY OF KINETICS AND MECHANISM FORMATION OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED BY SYNTHETIC FULVATES

Silver nanoparticles are actively studied due to their unique properties and wide use in various fields. In this study, silver nanoparticles were obtained by reacting Ag^+ ions with synthetic fulvic acids derived from quercetin. Synthetic fulvic acids perform a dual function: a reducer of silver ions and a stabilizer of the formed nanoparticles. The presence of silver nanoparticles in the solution is confirmed by the presence of a maximum in the absorption spectrum at 400 nm, which is due to the phenomenon of surface plasmon resonance. The parameters of the crystal lattice were established using the X-ray diffraction method. The average nanoparticle size calculated by the Scherrer formula is 28 nm. The kinetics and mechanism formation of silver nanoparticles were studied by potentiometry, which allows direct and continuous control of the consumption of silver ions in the synthesis process. It is established that the mechanism of the process depends on the pH of the medium. In particular, at high pH values of the reaction medium there is a heterogeneous mechanism, while at low – homogeneous. The heterogeneous mechanism of formation of silver nanoparticles is characterized by the presence of three stages, in particular: 1) formation of Ag_2O microparticles after mixing reagents, 2) reduction of Ag^+ ions by synthetic fulvic acids from quercetin on the surface of formed Ag_2O microparticles, which are heterogeneous nucleation centers. 3) reduction of Ag^+ ions from solution on the surface of silver nanoparticles after complete dissolution of Ag_2O microparticles (this process is described by first-order kinetics by Ag^+). Activation parameters for different stages of silver nanoparticle formation using quercetin fulvic acids were calculated. A potentiometric study of the influence of the degree of aeration of the medium on the kinetics of changes in the pAg system was performed.

Keywords: potentiometry, silver nanoparticles, synthetic fulvic acids, mechanism, kinetics

REFERENCES

1. Song K. C., Lee S. M., Park T. S., Lee B. S. *Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method*. Korean J. Chem. Eng., 2009, vol. 26, no 1, pp. 153-155. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0024-y>
2. Yaqoob A.A., Umar K., Ibrahim M.N.M. *Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications – a review*. Appl. Nanosci, 2020, no 10, pp. 1369-1378. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01318-w>
3. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A. Yu., Lisichkin G.V. *Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects*. Russ. Chem. Rev., 2008, vol. 77, no 3, pp. 233-257. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
4. Sal'nikov D.S., Pogorelova A.S., Makarov S.V., Vashurina I. Yu. *Silver ion reduction with peat fulvic acids*. Russ. J. Appl. Chem., 2009, vol. 82, no 4, pp. 545-548. <https://doi.org/10.1134/S107042720904003X>
5. Litvin V.A., Minaev B.F. *Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity*. Spectrochim. Acta, Part A., 2013, no 108, pp. 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.049>
6. Litvin V.A., Njoh R.A. *Quercetin as a precursor in the synthesis of analogues of fulvic acids and their antibacterial properties*. Voprosy Khimii i Khim. Tekhnol., 2021, no. 2, pp. 56-64. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-56-64>
7. Bharani M., Karpagam T., Badrinarayanan V., Gayathiri G., Lakshmi Priya K. *Synthesis and characterization of silver nano particles from wrightia tinctoria*. Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol., 2012, vol. 3, no 1, pp. 58-63.
8. *Oxredmetry*. Ed. B.P. Nikolsky, Leningrad, Khimiya, 1975, pp. 291-299. (in Russian)
9. Chumbimuni-Torres K.Y., Bakker E., Wang J. *Real-time probing of the growth dynamics of nanoparticles using potentiometric ion-selective electrodes*. Electrochem. Commun., 2009, vol. 11, no 10, pp. 1964-1967. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.029>
10. Yang J., Yin H., Jia J., Wei Y. *Facile synthesis of high-concentration, stable aqueous dispersions of uniform silver nanoparticles using aniline as a reductant*. Langmuir, 2011, vol. 27, pp. 5047-5053. <https://doi.org/10.1021/la200013z>
11. Liu J., Hurt R.H. *Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids*. Environ. Sci. Technol., 2010, vol. 44, pp. 2169-2175. <https://doi.org/10.1021/es9035557>
12. Henglein A. *Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O₂, CCl₄ and some metal ions*. Chem. Mater., 1998, vol. 10, pp. 444-450. <https://doi.org/10.1021/cm970613j>

УДК: 544.7:543.5:543.64

**О. М. Гузенко, О. М. Жуковецька, Д. М. Мукієнко, В. В. Шаповаленко,
О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

СОРБЦІЯ ЕРИТРОЗИНУ СИЛІКАГЕЛЕМ, МОДИФІКОВАНИМ БРОМІДОМ ЦЕТИЛПІРИДИНІО

Отримано сорбенти на основі силікагелю L 40/100, модифікованого бромідом цетилпіридинію. Вивчено і оптимізовано умови сорбції еритрози́ну з розбавлених водних розчинів запропонованим сорбентом. Показано, що використання модифікованого силікагелю дозволяє ефективно (>95%) вилучати еритрозин з водних розчинів. В оптимальних умовах сорбції визначена сорбційна ємність модифікованих сорбентів за еритрози́ном. Досліджено десорбцію еритрози́ну з поверхні силікагелю, модифікованого бромідом цетилпіридинію. Показано, що при використанні розчинів сульфатної кислоти, натрій гідроксиду та дистильованої води, десорбція не відбувається.

Ключові слова: модифіковані силікагелі, бромід цетилпіридинію, еритрозин, сорбція.

Харчові барвники – це сполуки, які використовуються для придання, підсилення або відновлення забарвлення харчових продуктів. Однак, в залежності від концентрації синтетичні барвники можуть виявляти канцерогенні, мутагенні або алергенні властивості [1-4]. На сьогоднішній день для визначення харчових синтетичних барвників широко застосовують спектрофотометричні, хроматографічні, електрофоретичні та інші методи [5-10]. У свою чергу, основною проблемою при визначенні харчових барвників є складність їх вилучення з аналізованих зразків. Для цього запропоновані різні екстракційні методи, наприклад рідинна екстракція із висоловванням та міцелярна екстракція [11, 12]. На наш погляд, не менш зручним методом виділення цільового компоненту може бути сорбція, яка дозволяє поєднати високу ефективність процесу концентрування з широким вибором сорбентів, їх доступністю та можливістю поєднання з методами детектування аналітичного сигналу, наприклад із спектроскопією дифузного відбиття [13-16].

В продовження наших попередніх досліджень, присвячених сорбційному концентруванню азобарвників (кармаозину, тартазину та інших) [17], а також трифенілметанових барвників (діамантовго синього FCF та патентованого синього V) [18] в представлений роботі розглянуто особливості сорбції ксантенового барвника еритрози́ну силікагелем (СГ), модифікованим бромідом цетилпіридинію (ЦПВr).

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

У роботі використовували вихідні розчини еритрози́ну з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, які отримували шляхом розчинення точної наважки еритрози́ну у дистильованій воді. Робочі розчини з меншими концентраціями готували відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. Для отримання модифікованого сорбенту використовували силікагель L 40/100. В якості модифікатору – розчин цетилпіридинію броміду з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Електронні

спектри поглинання в області 380÷780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 і 3 см. Спектри дифузного відбиття у інфрачервоній області реєстрували за допомогою спектрофотометру Perkin-Elmer Frontier FT-IR Spectrometer. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63-07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонімірі І-160, відградуваному за стандартними рН-буферними розчинами.

Методика адсорбційної модифікації СГ L 40/100 бромідом цетилпіридинію. На аналітичних вагах зважують 10 г сорбенту і поміщають в конічну колбу. Додають 100 мл розчину цетилпіридиній броміду з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М, закорковують та поміщають в апарат для струшування АБУ-6с на 60 хвилин. Після цього сорбент фільтрують, промивають дистильованою водою до нейтральної реакції, контролюючи індикаторним папером та висушують.

Методика дослідження сорбційного вилучення еритрозину. На аналітичних вагах зважують 0,1 г модифікованого силікагелю і поміщають наважки в конічні колби. В ряд мірних колб місткістю 50 мл вносять по 1,8 мл розчину барвника з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, додають ~10 мл дистильованої води та встановлюють значення рН розчину в діапазоні від 2 до 9 (Δ рН = 1) та розбавляють до мітки. Розчини кількісно переносять в конічні колби, закорковують та струшують різні часові проміжки (15-60 хвилин).

Після закінчення сорбції сорбент відділяють від рівноважного розчину фільтруванням. Перші порції фільтратів (~2 мл) відкидають. Рівноважну концентрацію еритрозину визначають спектрофотометрично.

Відсоток сорбції розраховують за формулою:

$$S = \frac{c_{\text{вих}} - c_{\text{рівн}}}{c_{\text{вих}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де $c_{\text{вих}}$ – концентрація барвника в сорбційному розчині, моль/л; $c_{\text{рівн}}$ – рівноважна концентрація.

Десорбцію еритрозину з поверхні модифікованого сорбенту проводили 1-50 мл розчинів хлороводневої, сульфатної, нітратної і оцтової кислот (0,1-1,0 моль/л), гідроксиду натрію і амонію (0,1-1,0 моль/л), а також водним і аміачним розчинами додецилсульфата натрію (0,001-0,01 моль/л). Розчин десорбата фільтрують крізь тefлоновий фільтр і визначають оптичну густину та концентрацію еритрозину. Ступінь десорбції обчислюють аналогічно ступеню сорбції.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою підтвердження модифікації поверхні вихідного силікагелю ЦПВr, отримано ІЧ-спектри дифузного відбиття зразків не модифікованого і модифікованого сорбентів. Зареєстровані смуги поглинання валентних коливань силікоксанових зв'язків $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ при 1050 см^{-1} та смуги при 3750 см^{-1} , які можна віднести до валентних коливань поверхневих силанольних груп. Додатковим підтвердженням щодо модифікації силікагелю можуть служити смуги поглинання при 750 і 850 см^{-1} , які відповідають деформаційним коливанням СН зв'язків піридинового кільця, а смуга при 1600 см^{-1} – валентним коливанням С = N зв'язків.

Для оптимізації умов сорбційного вилучення еритрози́ну досліджено вплив часу, витрати сорбенту та кислотності середовища на вилучення барвника (рис. 1).

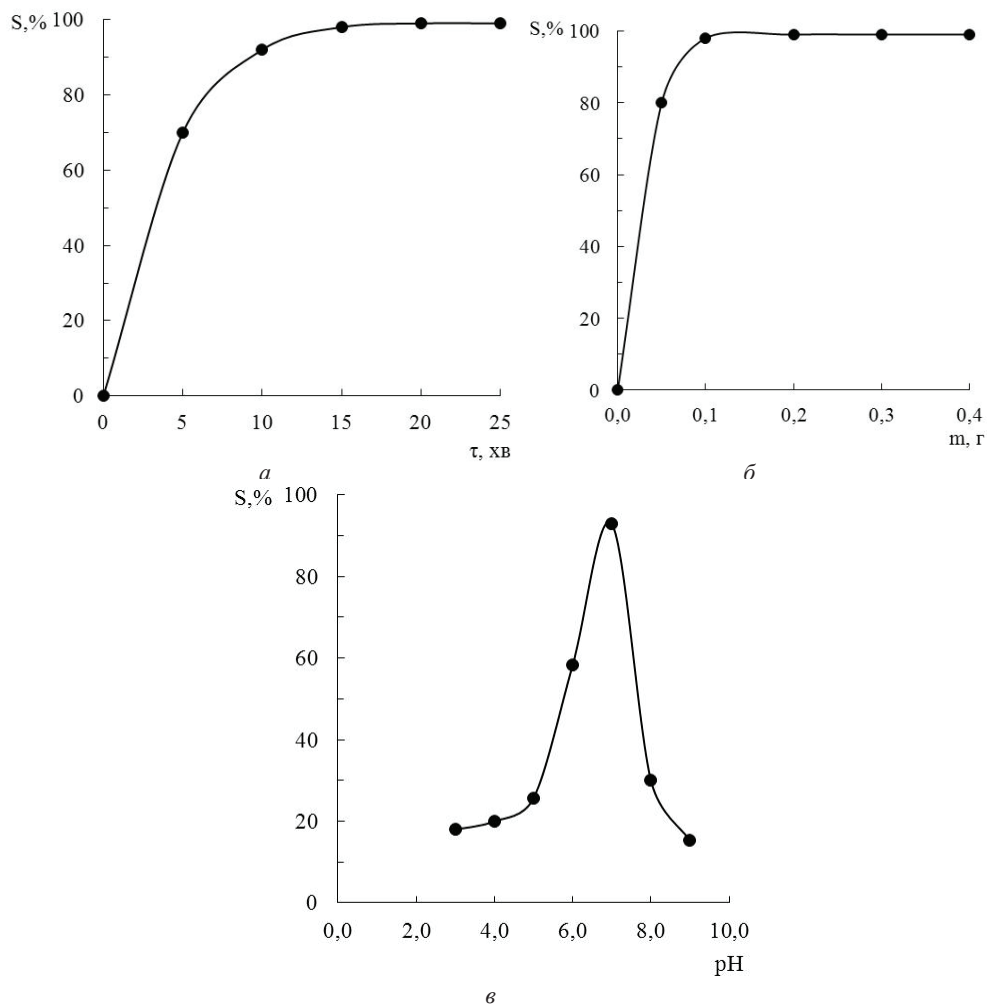


Рис. 1. Залежність ступеню сорбції еритрози́ну силікагелем, модифікованим ЦПВг від: часу контакту фаз (τ , хв.) – а; маси наважки сорбенту (m_s , г) – б; кислотності середовища рН – в.

Fig. 1. Dependence of the erythrosine degree of sorption by silica gel modified with CPBr on: phase contact time (τ , min.) – а; mass of the sorbent sample (m_s , g) – б; pH – в.

З рис. 1 видно, що кількісного вилучення еритрози́ну (понад 95%) можна досягти при проведенні сорбції в статичному режимі при рН 7, наважці сорбенту 0,1 г впродовж 15 хв.

Для дослідження механізму сорбційного вилучення еритрозину силікагелем, модифікованим ЦПВr, при оптимізованих умовах, отримано ізотерми сорбції в діапазоні температур 20-65 °С (рис. 2).

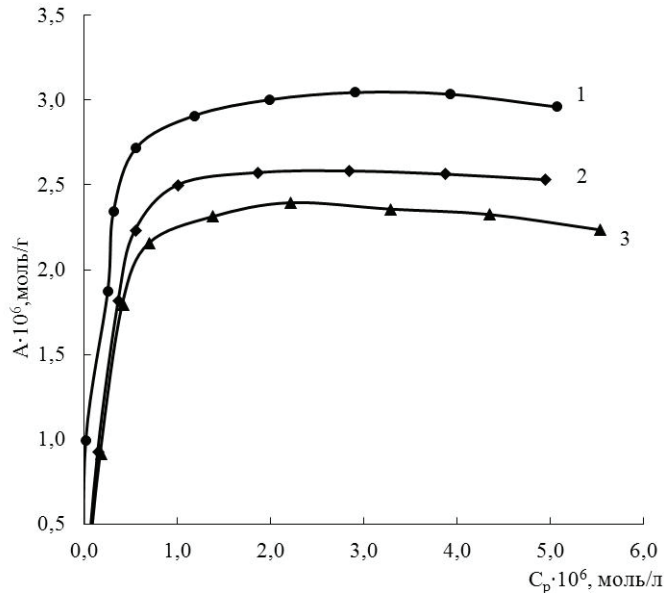


Рис. 2. Ізотерми сорбції еритрозину СГ, модифікованим ЦПВr при різних температурах: 1-20 °С; 2-45 °С; 3-65 °С.

Fig. 2. Sorption isotherms of erythrosine on silica gel modified by CPBr at different temperatures: 1-20 °C; 2-45 °C; 3-65 °C.

Як видно з рис. 2, ізотерму сорбції, отриману при 20 °С можна віднести до Н-типу за класифікацією Джайлза [19], що свідчить про високу спорідненість сорбату до поверхні сорбенту. З підвищенням температури ізотерма набуває L-типу. Це можна пояснити утворенням агрегатів еритрозину при підвищенні температури, що є достатньо типовим процесом для ксантенових барвників [20]. Останнє може супроводжуватися частковим блокуванням адсорбційних центрів на поверхні модифікованого силікагелю, що обумовлює зменшення числових значень величини адсорбції з $3,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/г при підвищенні температури з 20 до 65 °С (таблиця).

Для визначення термодинамічних параметрів досліджуваної системи отримані ізотерми сорбції лінеризували (рис. 3) в координатах рівняння Ленгмюра [21]:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{1}{A_\infty \beta} + \frac{C_p}{A_\infty}, \quad (2)$$

де A – сорбція, моль/г; A_∞ – гранична сорбція, моль/г; C_p – рівноважна концентрація сорбату, моль/л; β – константа адсорбційної рівноваги, г/моль.

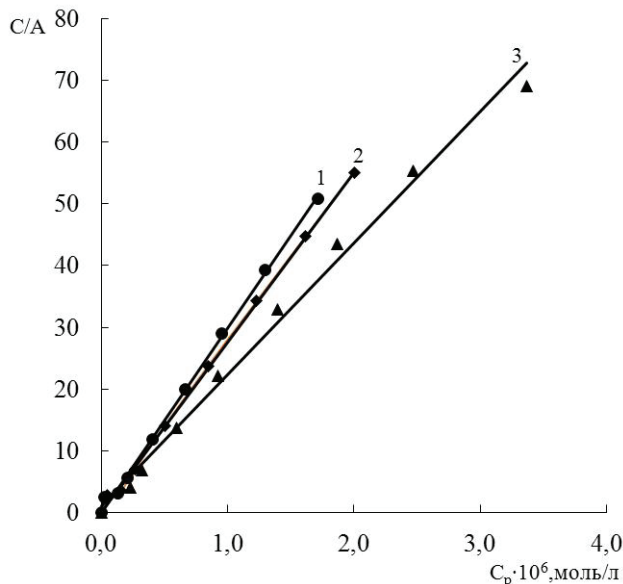


Рис. 3. Лінеаризовані в координатах рівняння Ленгмюра ізоТЕРМИ сорбції еритрозина силікагелем, модифікованим ЦПВr при різних температурах: 1-20 °C; 2-45 °C; 3-65 °C.

Fig. 3. Linearized in the coordinates of the Langmuir equation isotherms of sorption of erythrosine by silica gel modified with CPBr at different temperatures: 1-20 °C; 2-45 °C; 3-65 °C.

Опрацюванням даних наведених на рис. 3 знаходили числові значення константи адсорбційної рівноваги (K) та граничної адсорбції, що дозволило розрахувати термодинамічні параметри досліджуваної системи (табл.).

Таблиця

Адсорбційні та термодинамічні характеристики системи

Table

Adsorption and thermodynamic characteristics of the system

T, °C	$K \cdot 10^{-8}$	A_{∞} , мкмоль/г	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
20	94.82	3,0	-43,79	-29,82	-43,96
45	48.94	2,8	-43,79	-29,29	-49,53
65	34.16	2,3	-43,79	-26,25	-51,92

Значення теплового ефекту ($\Delta H^{\circ} < 0$) вказують на помітний вплив фізичних взаємодій при формуванні моношару на поверхні модифікованого сорбенту, проте, помірно низькі значення ΔH свідчать про реалізацію іонообмінних процесів, які відбуваються на первинному етапі формування адсорбційного шару. Величини вільної енергії Гіббса вказують на самочинний характер сорбції, що обумовлено електростатичним притяганням аніонної форми еритрозину позитивно зарядже-

ною поверхнею сорбенту. Негативні значення ентропії вказують на встановлення порядку в системі, що співпадає з наведеним вище міркуванням про переважно хімічну природу сорбції.

На підтвердження наведених міркувань, досліджено десорбцію еритрозиу з поверхні силікагелю, модифікованого ЦПВг. Встановлено, що розчини кислот (хлороводневої, сульфатної, нітратної і оцтової) практично не десорбують еритрозин з модифікованої ЦПВг поверхні силікагелю. В роботах [17, 18] запропоновані методики десорбції азо- та трифенілметанових барвників, заснованих на використанні аніонних поверхнево-активних речовин. У даній роботі в якості елюенту використаний амоніачний розчин натрій додецилсульфату, який кількісно десорбує еритрозин з поверхні модифікованого силікагелю. Цей факт можна пояснити тим, що в амоніачних розчинах (рН ~ 10) додецилсульфат натрію існує в практично повністю дисоційованій формі, що сприяє десорбції еритрозиу з поверхні СГ внаслідок заміщення аніонів еритрозиу додецилсульфат-аніонами і утворенню нових іонних асоціатів на поверхні сорбенту.

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості процесу сорбційного вилучення еритрозиу силікагелем, модифікованим бромідом цетилпіридинію. Встановлено, що кількісне вилучення барвника ($S \geq 95\%$) досягається впродовж 15 хв при рН 7 та наважці модифікованого сорбенту 0,1 г. Визначені основні термодинамічні та кількісні показники сорбції, які дозволяють рекомендувати використовувати модифікований сорбент для кількісного вилучення еритрозиу з розведених водних розчинів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Elbann K., Sarhan O. M., Khider M., Elmogy M., Abulreesh H. H., Shaaban M. R.* Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats // *J. Food Drug Anal.* – 2017. – Vol. 25. – P. 667-680. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.01.005>
2. *Yamjala K., Nainar M. S., Ramisetty N. R.* Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review // *Food Chem.* – 2016. – Vol. 192. – P. 813-824. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>
3. *Coman V., Copaciu F.* Analysis of Dyes and Inks // *Instr. Thin-Layer Chromatogr.* – 2015. – P. 555-588. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417223-4.00020-0>
4. *Amin K.A., Abdel Hameid H., Abd Elsttar A.H.* Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats // *Food Chem. Toxicol.* – 2010. – Vol. 48, N10. – P. 2994-2999. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.039>
5. *Andrade F.I.d., Guedes M.I.F., Vieira G.P., Mendes F.N.P., Rodrigues P.A.S., Maia C.S.C., Ávila M.M.M., Ribeiro L.d.M.* Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC // *Food Chem.* – 2014. – Vol. 157. – P. 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.100>
6. *Bento W., Lima B., Paim A.* Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC // *Food Chem.* – 2015. – Vol. 183. – P. 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.050>
7. *Ni Y., Wang Y., Kokot S.* Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics // *Talanta.* – 2009. – Vol. 78, N2. – P. 432-441. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.11.035>
8. *Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M.* Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration // *Food Chem. Toxicol.* – 2011. – Vol. 49, N5. – P. 1183-1187. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.02.013>
9. *Giovine L.D., Bocca A.P.* Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis // *Food Control.* – 2003. – Vol. 14, N3. – P. 131-135. [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(02\)00055-5](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(02)00055-5)
10. *Kartsova L.A., Alekseeva A.V., Khmel'nitskii I.K., Komissarchik S.M., Nyanikova G.G. and Berezkin V.G.* Electromigration Methods in the Determination of Synthetic Food Dyes // *J. Anal. Chem.* – 2009. – Vol. 64, N12. – P. 1264-1269. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120119>

11. Razmara R.S., Daneshfar A., Sahrai R. Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid–liquid extraction // J. Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 17, N3. – P. 533-536. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.028>
12. El-Shahawi M.S., Hamza A., Al-Sibaai A.A., Bashammakh A.S., Al-Saidi H.M. A new method for analysis of sunset yellow in food samples based on cloud point extraction prior to spectrophotometric determination // J. Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – Vol. 19, N2. – P. 529-535. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.008>
13. Dotto G.L., Pinto L.A.A., Hachicha M.A., Knani S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment // Food Chem. – 2015. – Vol. 171. – P. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.098>
14. Dotto G.L., Pinto L.A.A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic // Carbohydr. Polym. – 2011. – Vol. 84, N1. – P. 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.028>
15. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze Sh., Ang H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review // Adv. Colloid Interface Sci. – 2014. – Vol. 209. – P. 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
16. Ramazanova G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. Adsorption of Sunset Yellow FCF Food Dye from aqueous solutions and its determination by diffuse reflectance spectroscopy // J. Anal. Chem. – 2015. – Vol. 70, N6. – P. 685-690. <https://doi.org/10.1134/S1061934815060131>
17. Bevziuk K., Chebotarev A., Koicheva A., Snigur D. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride // Monatsh. Chem. – 2018. – Vol. 149, N12. – P. 2153-2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>
18. Чеботарєв А.Н., Бєвзюк Е.В., Рахлицька Е.М., Снигур Д.В. Особенности сорбционного извлечения некоторых пищевых красителей силикагелем модифицированным хлоридом цетилпиридиния // Укр. хим. журн. – 2018. – Т. 84, № 7. С. 60-67.
19. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // J. Chem. Soc. – 1960. – N0. – P. 3973-3993 p. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>
20. Giles C.H., Smith D., Huitson A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm // J. Colloid Interface Sci. – 1974. – Vol. 47, N3. – P. 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
21. Ягдовский В.Д. Адсорбция. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2015. – 216 с.

Стаття надійшла до редакції 30.08.2021

**Е. М. Гузенко, Е. М. Жуковецкая, Д. М. Мукиенко, В. В. Шаповаленко,
А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

СОРБЦИЯ ЭРИТРОЗИНА СИЛИКАГЕЛЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ БРОМИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ

Получены сорбенты на основе силикагеля L 40/100, модифицированного бромидом цетилпиридиния. Изучены и оптимизированы условия сорбции эритрозина из разбавленных водных растворов предложенным сорбентом. Показано, что использование модифицированного силикагеля позволяет эффективно (>95%) извлекать эритрозин из водных растворов. В оптимальных условиях сорбции определена сорбционная емкость модифицированных сорбентов по эритрозину. Исследована десорбцию эритрозина с поверхности силикагеля, модифицированного бромидом цетилпиридиния. Показано, что при использовании растворов серной кислоты, гидроксида натрия и дистиллированной воды, десорбция не происходит.

Ключевые слова: модифицированные силикагели, бромид цетилпиридиния, эритрозин, сорбция.

**O. M. Guzenko, O. M. Zhukovetska, D. M. Mukienko, V. V. Shopovalenko,
A. N. Chebotarev, D. V. Snigur**
Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

SORPTION OF ERYTHROSINE ONTO SILICA GEL MODIFIED BY CETYLPYRIDINIUM BROMIDE

In the current paper, adsorbent based on silica gel L 40/100 modified with cetylpyridinium bromide was obtained. The presence of cetylpyridinium cations on the silica gel surface was confirmed by the diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy method. The sorption conditions of erythrosine from dilute aqueous solutions with the proposed sorbent were studied and optimized. It is shown that the use of modified silica gel allows efficient (>95%) extraction of erythrosine from aqueous solutions. Under optimal sorption conditions (pH 7, sorbent dosage 0.1 g and sorption time is 15 min), the sorption capacity of modified erythrosine sorbents was determined. It is shown that, with increasing temperature, a change in the isotherm type from the H-type to the L-type is observed. This change can be explained by the aggregation of erythrosin in solution, which is a competitive sorption process. It was shown that adsorption isotherms were well described by the Langmuir equation. Thermodynamic studies have made it possible to establish the spontaneous sorption. The desorption of erythrosine from the surface of silica gel modified with cetylpyridinium bromide was studied. It is shown that when using solutions of sulfuric acid, sodium hydroxide and distilled water, desorption does not occur. It was shown that the most effective eluent is solution of sodium dodecylsulfate in alkaline medium, and desorption of erythrosine occurs due to the destruction of ion pairs of dye anions with cetylpyridinium cations fixed on the surface. The data obtained can then be used to develop a test system for determination of erythrosine via corresponding colorimetric scales or for quantitative solid phase extraction and adsorption-spectroscopic quantification of erythrosine in some real samples.

Key words: modified silica gels, cetylpyridinium bromide, erythrosine, sorption.

REFERENCES

1. Elbann K., Sarhan O. M., Khider M., Elmogy M., Abulreesh H. H., Shaaban M. R. *Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats*. J. Food Drug Anal., 2017, vol. 25, pp. 667-680. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.01.005>
2. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. *Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review*. Food Chem., 2016, vol. 192, pp. 813-824. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>
3. Coman V., Copaciu F. *Analysis of Dyes and Inks*. Instr. Thin-Layer Chromatogr., 2015, pp. 555-588. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417223-4.00020-0>
4. Amin K.A., Abdel Hameid II H., Abd Elsttar A.H. *Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats*. Food Chem. Toxicol., 2010, vol. 48, no 10, pp. 2994-2999. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.039>
5. Andrade F.I.d., Guedes M.I.F., Vieira G.P., Mendes F.N.P., Rodrigues P.A.S., Maia C.S.C., Ávila M.M.M., Ribeiro L.d.M. *Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC*. Food Chem., 2014, vol. 157, pp. 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.100>
6. Bento W., Lima B., Paim A. *Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC*. Food Chem., 2015, vol. 183, pp. 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.050>
7. Ni Y., Wang Y., Kokot S. *Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics*. Talanta., 2009, vol. 78, no 2, pp. 432-441. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.11.035>
8. Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M. *Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration*. Food Chem. Toxicol., 2011, vol. 49, no 5, pp. 1183-1187. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.02.013>

9. Giovine L.D, Bocca A.P. *Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis*. Food Control, 2003, vol. 14, no 3, pp. 131-135. [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(02\)00055-5](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(02)00055-5)
10. Kartsova L.A., Alekseeva A.V., Khmel'nitskii I.K., Komissarchik S.M., Nyanikova G.G. and Berezkin V.G. *Electromigration Methods in the Determination of Synthetic Food Dyes*. J. Anal. Chem., 2009, vol. 64, no 12, pp. 1264-1269. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120119>
11. Razmara R.S., Daneshfar A., Sahrai R. *Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid-liquid extraction*. J. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, vol. 17, no 3, pp. 533-536. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.028>
12. El-Shahawi M.S., Hamza A., Al-Sibaai A.A., Bashammakh A.S., Al-Saidi H.M. *A new method for analysis of sunset yellow in food samples based on cloud point extraction prior to spectrophotometric determination*. J. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, vol. 19, no 2, pp. 529-535. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.008>
13. Dotto G.L., Pinto L.A.A., Hachicha M.A., Knani S. *New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment*. Food Chem., 2015, vol. 171, pp. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.098>
14. Dotto G.L., Pinto L.A.A. *Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic*. Carbohydr. Polym., 2011, vol. 84, no 1, pp. 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.028>
15. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze Sh., Ang H.M. *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Adv. Colloid Interface Sci., 2014, vol. 209, pp. 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
16. Ramazanov G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. *Adsorption of Sunset Yellow FCF Food Dye from aqueous solutions and its determination by diffuse reflectance spectroscopy*. J. Anal. Chem., 2015, vol. 70, no 6, pp. 685-690. <https://doi.org/10.1134/S1061934815060131>
17. Bevziuk K., Chebotarev A., Koicheva A., Snigur D. *Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride*. Monatsh. Chem., 2018, vol. 149, no 12, pp. 2153-2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>
18. Chebotarev A.N., Bevziuk E.V., Rahlickaya E.M., Snigur D.V. *Osobennosti sorbcionnogo izvlecheniya nekotoryh pishchevyh krasitelej silikagelem modifitsirovannym hloridom cetilpiridiniya*. Ukr. him. zhurn., 2018, vol. 84, no 7, pp. 60-67. (in Russian)
19. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc., 1960, N0, pp. 3973-3993 p. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>
20. Giles C.H., Smith D., Huitson A. *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm*. J. Colloid Interface Sci., 1974, vol. 47, no 3, pp. 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
21. Yagodovskij V.D. *Adsorbciya*. Moscow, Binom, Laboratoriya znanij, 2015, 216 p. (in Russian)

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 РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

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

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

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

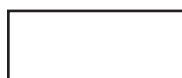
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

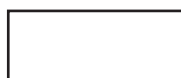
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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

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



a



б

Рис. Підпис рисунку.

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

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід 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, і др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка* производственных сточных вод / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *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-сульфофосфорной кислотой 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: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u).

Збірки

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

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

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

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

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

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

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

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

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

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

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

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

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 30.09.2021 р. Формат 70x108/16.
Ум. друк. арк. 8,05. Тираж 100 прим. Зам. № 2364.

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