

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 2(78) 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 KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 1 від 23 лютого 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

В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук CVD-КОМПОЗИТИ ТА СОЛЬОВІ РОЗЧИНИ-РОЗПЛАВИ: СХОЖІСТЬ ТА ВІДМІННОСТІ.....	6
В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, О. В. Мозкова, Б. А. Горштейн, В. П. Соболь, Л. В. Садковська ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРИТТІВ З SiO ТА GeO НА ЛЕЙКОСАПФІРІ.....	14
Р. Є. Хома, А. А-А. Еннан, Т. С. Бєньковська, Л. Т. Осадчий, О. Л. Рой БУФЕРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТУ ТА N-АЛКІЛАМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТІВ МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ.....	22
В. М. Повстяной, Т. А. Юрова, О. Н. Речицький, А. А. Крисько АЛЬТЕРНАТИВНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ НОВИХ ГЕТЕРОСИНТОНІВ – ФУНКЦІАЛІЗОВАНИХ ГІПОКСАНТИНОПРИМІДИНІВ	32
А. Ф. Тимчук, А. О. Гросу, А. В. Бабенко ВИВЧЕННЯ СОЛЮБІЛІЗУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ПОЛІМЕР–КОЛОЇДНИХ КОМПЛЕКСІВ, ЩО УТВОРЕНІ АЛЬГІНАТОМ НАТРІЮ ТА ХЛОРИДОМ ГЕКСАДЕЦИЛПРИДИНІЮ	40
О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат, О. М. Рахлицька, О. М. Жуковецька, К. В. Снігур СОРБЦІЯ ІОНІВ ВІСМУТУ(III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СИЛКАГЕЛЯМИ, МОДИФІКОВАНИМИ ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ.....	48
Ю. А. Олексій, О. Ю. Марійчак, Г. М. Розанцев, С. О. Шишканов, С. В. Радіо РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМ K ₂ CrO ₄ – HNO ₃ – KNO ₃ – H ₂ O та K ₂ Cr ₂ O ₇ – NaOH – KNO ₃ – H ₂ O	56
О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат ПОХІДНІ 6,7- ТА 7,8-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПРИЛІО: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ (ОГЛЯД).....	73
О. В. Бучко АНАЛІЗ ПОВЕРХОНЬ ХІРШФЕЛЬДА КРИСТАЛІВ КОМПЛЕКСІВ – ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ MX ₂ – 1,10-ФЕНАНТРОЛІН – GeO ₂ – ЛИМОННА КИСЛОТА (M = Ni, Co; X = Cl, CH ₃ COO).....	89
С. І. Стельмах, В. Є. Кузьмін, Л. М. Огніченко QSPR МОДЕЛІ ДЛЯ ПРОГНОЗУ ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛІВ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДІВ.....	101
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	111

СОДЕРЖАНИЕ

В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук CVD-КОМПОЗИТЫ И СОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ-РАСПЛАВЫ: СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ.....	6
В. Ф. Зинченко, И. Р. Магунов, О. В. Мозговая, Б. А. Горштейн, В. П. Соболев, Л. В. Садковська СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ С SiO И GeO НА ЛЕЙКОСАПФИРЕ.....	14
Р. Е. Хома, А. А.-А. Эннан, Т. С. Беньковская, Л. Т. Осадчий, Е. Л. Рой БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТА И N-АЛКИЛАМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТОВ МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ.....	22
В. М. Повстяной, Т. А. Юрова, А. Н. Речицкий, А. А. Крыско АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НОВЫХ ГЕТЕРОСИНТОНОВ – ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ГИПОКСАНТИНОПИРИМИДИНОВ.....	32
А. Ф. Тымчук, А. О. Гросу, А. В. Бабенко ИЗУЧЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗОВАННЫХ АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ И ХЛОРИДОМ ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ.....	40
А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Д. А. Барбалат, Е. М. Рахлицкая, Е. М. Жуковецкая, К. В. Снигур СОРБЦИЯ ИОНОВ ВИСМУТА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАГЕЛЯМИ, МОДИФИКОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ.....	48
Ю. А. Олексий, А. Ю. Марийчак, Г. М. Розанцев, С. А. Шишканов, С. В. Радио РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМ K ₂ CrO ₄ – HNO ₃ – KNO ₃ – H ₂ O И K ₂ Cr ₂ O ₇ – NaOH – KNO ₃ – H ₂ O.....	56
А. Н. Чеботарев, С. В. Топоров, Д. В. Снигур, Д. А. Барбалат ПРОИЗВОДНЫЕ 6,7- И 7,8-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР).....	73
О. В. Бучко АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА КРИСТАЛЛОВ КОМПЛЕКСОВ – ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ MX ₂ – 1,10-ФЕНАНТРОЛИН – GeO ₂ – ЛИМОННАЯ КИСЛОТА (M = Ni, Co; X = Cl, CH ₃ COO).....	89
С. И. Стельмах, В. Е. Кузьмин, Л. Н. Огниченко QSPR МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗА ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛОВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ.....	101
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	111

CONTENT

V. F. Zinchenko, V. V. Menchuk CVD-COMPOSITES AND SALINE SOLUTIONS-MELTS: SIMILARITY AND DIFFERENCES	6
V. F. Zinchenko, I. R. Magunov, O. B. Mozkova, B. A. Gorshtein, V. P. Sobol', L. V. Sadkovska COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF COATINGS WITH SiO AND GeO ON LEUCOSAPPHIRE	14
R. E. Khoma, A. A.-A. Ennan, T. S. Bienkovska, L. T. Osadchiy, E. L. Roy BUFFER SYSTEMS BASED ON AMINOMETANESULPHONATE AND MONOETHANOLAMMONIUM N-ALKYLAMINOMETHANESULPHONATES	22
V. M. Povstyanoy, T. A. Yuyrova, A. N. Retchitskiy, A. A. Krysko ALTERNATIVE METHODS OF SYNTHESIS OF NOVEL HETEROSYNTHONES – FUNCTIONALIZED HYPOXANTHINE PYRIMIDINES	32
A. F. Tymchuk, A. O. Grossu, A. V. Babenko STUDY OF THE SOLUBILIZING CAPACITY OF POLYMER-COLLOID COMPLEXES FORMED WITH SODIUM ALGINATE AND CHLORIDE HEXADECYLPYRIDINIUM	40
A. N. Chebotarev, D. V. Snigur, D. O. Barbalat, O. M. Rakhlytskaya, O. M. Zhukovetska, K. V. Snihur SORPTION OF BISMUT (III) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SILICAS MODIFIED BY ORGANIC REAGENTS.....	48
Yu. A. Oleksii, O. Yu. Mariichak, G. M. Rozantsev, S. A. Shyshkanov, S. V. Radio EQUILIBRIA PROCESSES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF $K_2CrO_4 - HNO_3 - KNO_3 - H_2O$ AND $K_2Cr_2O_7 - NaOH - KNO_3 - H_2O$ SYSTEMS	56
A. N. Chebotarev, S. V. Toporov, D. V. Snigur, D. A. Barbalat 6,7- AND 7,8-DIHYDROXYBENZOPYRYLIUM DERIVATIVES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND ANALYTICAL APPLICATION (REVIEW).....	73
O. V. Buchko HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF CRYSTALS OF COMPLEXES – PRODUCTS OF REACTION IN SYSTEMS $MX_2 - 1,10$ -PHENANTHROLINE – $GeO_2 - CITRIC ACID (M = Ni, Co; X = Cl, CH_3COO)$	89
S. I. Stelmakh, V. E. Kuz'min, L. M. Ognichenko QSPR MODELS FOR ZETA-POTENTIAL OF NANO-OXIDES PREDICTION.....	101
INFORMATION FOR AUTHORS	101

УДК 539.213.1:546.47/546.221.1:546.289 + 541.13.136

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук²¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net;²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2 Дворянська вул.,
м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

CVD-КОМПОЗИТИ ТА СОЛЬОВІ РОЗЧИНИ-РОЗПЛАВИ: СХОЖІСТЬ ТА ВІДМІННОСТІ

Встановлено певну подібність термодинаміки обмінних реакцій випаровування CVD – композитів типу Германій – халькогенід металу (ZnS), з одного боку, та розчинення речовин у сольовому розплаві – іншого. Обидва процеси є ендотермічними, а суттєву роль у їх перебігові відіграє ентропійна складова вільної енергії. Проте, через відмінність між глибоким вакуумом та сольовим розплавом наявні й відмінності, що полягають у можливості вторинної реакції комплексоутворення у другому випадку, що є неможливим у вакуумі. Суттєве значення у зворотних реакціях конденсації пари на підкладці та осадження мікрочастин при кристалізації з розплаву набувають кінетичні фактори, які є суттєво відмінними у зазначених процесах.

Ключові слова: CVD-композити, сольові розплави, термодинаміка, випаровування й конденсація, розчинення й кристалізація

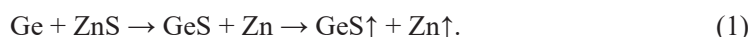
Поняття CVD (Chemical Vapor Deposition, тобто осадження хімічної пари) виникло нещодавно для позначення процесів взаємодії, що відбувається між компонентами газової суміші і призводить до утворення твердого осаду або плівкового покриття. Так, за цим методом одержують сульфід Цинку вельми високої чистоти, причому як вихідні газуваті компоненти використовують H_2S та пару Цинку [1].

Останнім часом розроблено новий варіант цього процесу, так би мовити, «анти CVD», у якому як компоненти застосовують тверді, слабо леткі речовини. Так, ще у минулому сторіччі запропоновано систему Ge-ZnS, яка випаровується конгруентно при певному (1:1) молярному співвідношенні [2]. Згодом було розроблено цілу низку такого роду систем, одним з компонентів яких слугував елементарний Германій, а другим – халькогенід або оксид певного металу (Цинку, Індію, Стануму, Стибію тощо) [3–7]. Було запропоновано механізм термічного випаровування такого роду композитів, які названо CVD – композитами. Справа у тому, що при нагріванні їх за достатньо високої температури та глибокого вакууму відбувається утворення вельми летких продуктів (сполук та простих речовин), які при конденсації на холодних частинах випарної камери утворюють вихідні речовини іншого дисперсного складу [8].

Сольові розчини-розплави відомі достатньо давно, найчастіше – це системи на основі галогенідів (фторидів, хлоридів, бромідів та йодидів) лужних й лужноземельних металів. Значно рідше застосовують як розчинники солі оксигенвмісних кислот, а саме, нітрати, сульфати, карбонати лужних металів та луѓи (NaOH, KOH) тощо. Луѓи та карбонати лужних металів вважаються «гарними» розчинниками, решта – «поганими» [9]. Саме останні привертають найбільшу увагу дослідників, оскільки через незначну розчинність вони більше нагадують розведені водні розчини й ідеальні розчини взагалі.

1 ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСІВ

Як зазначалося вище, одним з найперших CVD – композитів було створено на основі системи Ge-ZnS, яку запропоновано для отримання покриття зі змінним показником заломлення – від 2,2 (ZnS) до 4,0 (Ge). Розглянемо докладніше механізм випаровування CVD – композиту даного складу. Проблема полягає у тому, що умовні температури ($T_p=10^{-5}$ атм.) для складових композиту – Ge(1410 °C) та ZnS(828 °C) є дуже різними. Це мало б призводити (за відсутності хімічної взаємодії між компонентами) до того, що значення тиску насиченої пари Ge було б більшим, ніж у ZnS у $\sim 100\,000$ разів. За таких умов мав би випаровуватися лише ZnS, тоді як Ge мав би залишатися незмінним у випарнику. Однак, експериментально встановлено, що у діапазоні складу від 0 до 45 % мас. Ge відбувається спільне випаровування компонентів. Більш того, при меншому вмісті залишковою фазою є ZnS, а при більшому – Ge. Таким чином, композит поводить себе подібно сполучі певного складу, а саме, ZnS: Ge = 1:1, що відповідає 42,6 %мас. Ge. Отже, логічно випливає висновок про хімічну взаємодію між компонентами композиту за схемою:

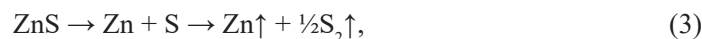


Як показують термодинамічні розрахунки, перший ступінь реакції (1) відбувається з $\Delta G_{298}^{\circ} = +135$ кДж/моль, у той час як реакція (1) в цілому потребує $\Delta G_{298}^{\circ} = +442$ кДж/моль. Отже, обидва процеси є термодинамічно не вигідними і за стандартних умов не мають відбуватися. Проте за умов глибокого вакууму ($P=10^{-5}$ атм.) завдяки ентропійному факторові:

$$T_{\text{ум.}} \Delta S = -RT_{\text{ум.}} \ln K_p \quad (2)$$

реакція стає цілком можливою ($\Delta G \leq 0$).

Більш того, відомо, що випаровування окремого компонента, а саме, ZnS відбувається з цілковитим розкладанням на атоми Zn та S₂ за схемами:



а значення ΔG_{298}° першого ступеня реакції (3) становить +203 кДж/моль (тобто є значно вищим за таке для реакції (1)). Звідси випливає, що $T_{\text{ум.}}$ для CVD – композиту має бути значно нижчим, ніж для ZnS й, звісно, Ge. Значення $T_{\text{ум.}}$ можна розрахувати за рівнянням (2); вони становлять у першому наближенні 577 °C для CVD – композиту та 825 °C для Zn S.

Щось подібне має місце при розчиненні сполук, приміром, фторидів лантанідів у такому «поганому» розчинникові, як розплав еквімолярного складу NaCl–KCl [10]. Дійсно, при розчиненні має працювати відоме ще з часів алхіміків правило «подібне у подібному». Так, CaCl₂ має певною мірою розчинятися у NaCl або KCl і т.ін. через наявність спільного аніону Cl⁻ в їхньому складі. Натомість фториди лантанідів LnF₃, що не містять спільних з компонентами розчинника йонів (Cl⁻ або Na⁺ чи K⁺), в принципі є нерозчинними. Проте, вони більшою чи меншою мірою розчиняються у хлоридному розплаві через перебіг обмінних реакцій, наприклад, такої:



в результаті якої утворюються розчинні сполуки зі спорідненими до розчинника йонами. Розраховані значення ΔG_{973}° обмінних реакцій становлять додатні значення – від +150 до +220 кДж/моль, тобто вони є термодинамічно забороненими. І знову ж таки рушійною силою процесу стає додатковий фактор – ентропійний, тобто:

$$T\Delta S_{\text{розв.}} = -RT\ln K_x, \quad (5)$$

де x – молярна частка розчинної речовини, K_x – константа рівноваги реакції (4), $\Delta S_{\text{розв.}}$ – зміна ентропії при розведенні розчину – розплаву від $x = 1$. Звичайно, значення T має бути таким, за якого розчинник, тобто розплав NaCl-KCl перебуває у рідкому стані (про агрегатний стан фторидів лантанідів не йдеться через значно вищі температури їх плавлення).

Рівняння (5) можна використовувати для розрахунків не умовної температури, як у випадку CVD-композитів, а розчинності фториду металу або якоїсь іншої сполуки як мольної частки відносно усіх компонентів. Значення x у випадку LnF_3 варіюють у межах від $2,2 \cdot 10^{-4}$ для DyF_3 до $2,5 \cdot 10^{-3}$ для LaF_3 . При таких невеличких значеннях x можна нехтувати зміною складу вихідної системи через реакції розчинення.

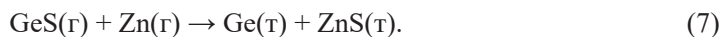
Слід зазначити ще одну відмінність у термодинаміці процесів випаровування CVD-композитів та розчиненні малорозчинних сполук у «поганому» сольовому розплаві-розчинникові. Оскільки у першому випадку середовищем є розріджена атмосфера (вакуум), ймовірність зіткнень й вторинних реакцій при прольоті молекул від випарника до стінок камери й підкладки є вельми незначною. Натомість у сольовому розчині-розплаві середовище становить сам сольовий розплав. Через незначний вміст «молекул» продуктів подвійного йонного обміну їх зіткнення між собою також є малоімовірним, хоча й не з нульовою ймовірністю. Проте, взаємодія (зіткнення) з оточуючими їх «молекулами» розчинника є майже вірогідною (тобто з ймовірністю, близькою до 1). Якщо частинки розчинника й розчинної речовини є схильними до хімічної (донорно-акцепторної) взаємодії, наприклад, KCl та LnCl_3 , вони утворюють комплексні сполуки, наприклад, за схемою:



Оскільки «молекули» LnCl_3 зв'язуються у комплекс, рівновага обмінної реакції (4) зсувається у правий бік, що сприяє зростанню розчинності фториду лантаніду.

2. КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ КОНДЕНСАЦІЇ ПАРИ CVD-КОМПОЗИТУ НА ПІДКЛАДЦІ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР У СОЛЬОВИХ ПЛАВАХ

Кінетику процесів конденсації пари речовин різного складу у загальному вигляді розглянуто в роботах [11,12]. Розглянемо особливості поведінки пари CVD-композиту при конденсації на підкладці на прикладі тієї ж згаданої системи Ge-ZnS. Хімічні реакції, які відбуваються при цьому, можна відобразити схемою:



У випадку конденсації пари ZnS процес можна записати таким чином:



При порівнянні зазначених процесів слід мати на увазі наступне. В обох випадках перед тим, як утворити кристали $\text{ZnS} + \text{Ge}$ або ZnS , слід розірвати зв'язки $\text{Ge}=\text{S}$ першої з молекул або $\text{S}=\text{S}$ – у другій молекули. Енергії розриву цих зв'язків становлять, відповідно, 551 та 425 кДж/моль (при 298 К) [13]. Отже, реакція між молекулами GeS та Zn має йти повільніше, ніж між молекулами Zn та S_2 . Крім того, оскільки $T_{\text{ум.}}$ для композиту Ge-ZnS є значно нижчою, ніж для ZnS , кінетична енергія молекул продуктів дисоціації у першому випадку є також суттєво нижчою, ніж у другому. Як наслідок, реакція (7) має йти повільніше порівняно з (8), що забезпечує більше пересичення пари $\text{GeS}+\text{Zn}$ порівняно з $\text{Zn}+\text{S}_2$. Це, як відомо, сприяє наноструктуруванню першої з систем і, навпаки, побудові кристалічної решітки ZnS . Дійсно, при конденсації пари ZnS на підкладках з будь-якого матеріалу й за будь-якої товщини, як правило, утворюється полікристалічне покриття з найбільш стабільної модифікації ZnS (сфалериту). Натомість при конденсації пари CVD-композиту утворюється рентгеноаморфне покриття [14], що характеризується наявністю на дифрактограмі лише широкого, розмитого гало й відсутністю будь-яких рефлексів. Можливо, що у випадку конденсації пари CVD-композитів значну роль відіграє виключно висока здатність самого германію до утворення аморфних покриттів [15]. Не слід виключати при цьому утворення метастабільних шаруватих гексагональних структур типу германену [16]. Швидким охолодженням (краще – гартуванням) сольових розчинів-розплавів можна «заморозити» частинки розчинної речовини у матриці застиглому сольовому плаву. Ці процеси у загальному вигляді можна записати наступним чином:



Слід зазначити, що ці процеси мають відбуватися у два етапи: а) повільний; б) швидкий. Повільному процесові відповідає зниження температури від заданої до температури кристалізації. У цьому проміжку розчинність LnF_3 у сольовому розплаві знижується поступово, що призводить до утворення й випадання в осад доволі крупних частинок. На їхній поверхні формується захисний шар з йонів $[\text{LnCl}_4]^-$, які перешкоджають злипанню частинок. По досягненні температури повної кристалізації розплаву процес випадання в осад частинок LnF_3 стає лавиноподібним, що сприяє утворенню наночастинок і субмікронних частинок через значне пересичення розчинів, які зберігають свої розміри завдяки захисним оболонкам та застиглому плаву.

Отже, через різні умови конденсації пари CVD-композиту на підкладці й кристалізації наночастинок розчинної речовини у сольовому розплаві вони суттєво різняться між собою. Проте, описані вище риси схожості цих двох типів об'єктів є беззаперечними й потребують уваги дослідників.

ВИСНОВКИ

Випаровування CVD – композитів типу Ge-ZnS у вакуумі та розчинення різних сполук у сольовому розплаві є певною мірою подібними через ендотермічний ха-

рактир і значну роль ентропійної складової. Розчиненню сприяє й комплексоутворення між одним з продуктів обмінної реакції та компонентом сольового розплаву, що відсутнє у випадку випаровування й у чому полягає суттєва відмінність зазначених систем.

При конденсації пари CVD – композиту на підкладці, як і при кристалізації сольового розчину-розплаву суттєву роль, крім термодинамічних параметрів, відіграють кінетичні фактори. Проте, обидва процеси суттєво розрізняються за кінетикою перебігу, а отже структурними параметрами конденсату на підкладці та частинок утвореного осаду в сольовому плаві.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- McCloy J. International development of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide // Proc.of SPIE.–2007.– Vol. 6545.– P. 654503-(1–12).
- Антонович В.П., Стоянова І.В., Винарова Л.І., Кочерба Г.І., Иванова Е.С. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge // Журн. аналит. химии.– 1994.– Т. 49, № 7.– С. 764–768.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Тімухін С.В., Садковська Л.В. Вплив взаємодії у системі ZnSe-Ge на властивості композитів та одержаних з них тонкоплівкових покриттів // Фізика і хімія твердого тіла.– 2012.– Т. 13, № 3.– С. 785–789.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Садковська Л.В. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO–GeO₂ та Ge–GeO₂(SnO₂) // Укр. хім. журн.– 2013.– Т. 79, № 10.– С. 91–95.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р., Мозкова О.В. Оптичні властивості композитів систем EuX (X - S, Se) – Ge та одержаних з них покриттів // Укр. хім. журн.– 2014.– Т. 80, № 1.– С. 15–19.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р., Стоянов А.О. Влияние взаимодействия в системах M₂Se₃ (M–In, Sb)–Ge на свойства тонкопленочных покрытий // Укр. хім. журн.– 2014.– Т. 80, № 8.– С. 96–100.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Стоянова І.В. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі Sb₂S₃–Ge // Фізика і хімія твердого тіла.– 2014.– Т. 15, № 2.– С. 366–371.
- Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболь В.П., Белявіна Н.М. Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD // Фізика і хімія твердого тіла.– 2011.– Т. 12, № 2.– С. 433–437.
- Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тімухін Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография.– Одесса: Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, 2016.– 144 с.
- Зінченко В.Ф., Срьомін О.Г., Вольчак Г.В., Стоянова І.В. Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF₃ (Ln - La+Lu) // Вісник Львівського університету. Серія хімічна.– 2020.– № 61, Ч. 2.– С. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
- Смакула О. Монокристали: вирощування, виготовлення та застосування. За ред. В. Козирського і В. Шендеровського.– Київ: Рада, 2000.– 428 с.
- Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури: Навч. посібник.– Львів: Вид-во Національного університету «Львівська політехніка», 2009.– 580 с.
- Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник / Под общ.ред В. А. Рабиновича. Ленинград: Химия, Ленинградское отд., 1983.– 392 с.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Тімухін С.В. CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла.– 2015.– Т. 16, № 2.– С. 307–315.
- Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O. V. Structural and spectral features of Germanium – based interference optics for infrared range of spectrum // Phys. Chem. Solid State.–2012.– Vol. 13, N1.– P. 197–200.
- Dávila M.E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., and Le Lay G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene // New J. Phys.– 2014.– Vol. 16.– P. 095002.

Стаття надійшла до редакції 29.04.2021

В. Ф. Зинченко¹, В. В. Менчук²

¹Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, 86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

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

CVD-КОМПОЗИТЫ И СОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ-РАСПЛАВЫ: СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ

Рассмотрены общие черты и специфические особенности термодинамики процессов, протекающих при испарении CVD (Chemical Vapor Deposition) – композитов на основе систем германий – халькогенид металла и растворения малорастворимых соединений в солевых расплавах. Суть обоих процессов заключается в протекании обменных реакций между исходными компонентами с образованием легколетучих веществ в первом случае и хорошо растворимых соединений – во втором. Оба процесса являются по своей термохимической сути эндотермическими, а их протеканию способствует энтропийная составляющая, роль которой возрастает с повышением температуры, углублением вакуума в случае CVD – композитов и разбавлением солевого раствора – расплава. Установлены также особенности, обусловленные различием вакуума и солевого расплава по своей природе. Если взаимодействием молекул в разреженном молекулярном паре продуктов испарения практически можно пренебречь, то в солевом растворе-расплаве как в высококонцентрированной системе характерными являются вторичные реакции комплексообразования ионов и молекул растворенного соединения и основных ионов расплава. Последний фактор существенно влияет на растворимость в солевом расплаве благодаря смещению равновесия. Существенное значение в обратных реакциях конденсации пара CVD – композита на подложке и осаждения кристаллов при кристаллизации растворенного вещества из солевого расплава имеют кинетические факторы, которые заметно различаются в обоих процессах. Благодаря гораздо более высокой скорости конденсации пара на подложке достигается более значительное его пресыщение и, соответственно, скорость нуклеации, чем при кристаллизации солевого расплава. Поэтому вероятность наноструктурирования либо полной аморфизации покрытия, полученного из CVD– композита, намного выше, чем для солевого раствора-расплава, у которого способность к образованию наноструктур более ограничена.

Ключевые слова: CVD-композиты, солевые расплавы, термодинамика, испарения и конденсации, растворения и кристаллизация.

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk²

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net;

²I.I. Mechnikov Odessa national university, 2, Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine,
e-mail: menchuk@onu.edu.ua

**CVD-COMPOSITES AND SALINE SOLUTIONS-MELTS:
SIMILARITY AND DIFFERENCES**

The general features and specific peculiarities of the thermodynamics of the processes occurring during the evaporation of CVD (Chemical Vapor Deposition) – composites based on germanium – metal chalcogenide systems and dissolution of poorly soluble compounds in salt melts are considered. The essence of both processes consists in the occurrence of exchange reactions between the initial components with the formation of highly volatile substances in the first case and highly soluble compounds in the second. Both processes are endothermic in their thermochemical essence, and their course is facilitated by the entropy component, the role of which increases with increasing temperature, deepening of the vacuum in the case of CVD composites, and dilution of the saline solution – melt. The peculiarities due to the difference between vacuum and salt melt in nature have also been established. If the interaction of molecules in a rarefied molecular vapor of evaporation products can be practically neglected, then in a salt solution-melt, as in a highly concentrated system, secondary reactions of complexation of ions and molecules of the dissolved compound and the main ions of the melt are characteristic. The latter factor significantly affects the solubility in the salt melt due to the shift in equilibrium. Kinetic factors, which differ significantly in both processes, are essential in the reverse reactions of condensation of a CVD-composite vapor on a substrate and in the deposition of crystals during the crystallization of a solute from a salt melt. Due to the much higher rate of vapor condensation on the substrate, more significant vapor saturation is achieved and, accordingly, the nucleation rate than during crystallization of the salt melt. Therefore, the probability of nanostructuring or complete amorphization of a coating obtained from a CVD-composite is much higher than for a salt solution-melt, in which the ability to form nanostructures is more limited.

Keywords: CVD-composites, salt melts, thermodynamics, evaporation and condensation, dissolution and crystallization

REFERENCES

1. McCloy J. International development of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide. Proc. of SPIE, 2007, vol. 6545, pp. 654503-(1–12).
2. Antonovich V.P., Stoianova I.V., Vinarova L.I., Kocherba G.I., Ivanova E.S. *Determination of the content of chemical forms of the components of the optical material on the ZnS-Ge basis*. J. Analyt. Chem., 1994, vol. 49, no 7, pp. 764–768 (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Timukhin Ye.V., Sadkovska L.V. *Effect of the interaction in system ZnSe-Ge on the properties of composites and obtained from them thin-film coatings*. Phys. Chem. Solid State, 2012, vol. 13, no 3, pp.785–789 (in Ukrainian).
4. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Sadkovska L.V. *Influence of interaction on optical properties of composites of GeO–GeO₂ and Ge–GeO₂(SnO₂) systems*. Ukr. J. Chem., 2013, vol. 79, no 10, pp. 91–95 (in Ukrainian).
5. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Magunov I.R., Mozkova O.V. *Optical properties of composites of systems EuX (X-S, Se)-Ge and the coatings received from them*. Ukr. J. Chem., 2014, vol. 80, no 1, pp. 15–19 (in Ukrainian).
6. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Magunov I.R., Stoyanov A.O. *Interaction influence in systems M₂Se₃ (M–In, Sb)-Ge on properties of thin-film coatings*. Ukr. J. Chem., 2014, vol. 80, no 8, pp. 96–100 (in Russian).
7. Zinchenko V. F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Stoyanov I.V. *Interaction and optical properties of specimens in Sb₂S₃ – Ge system*. Phys. Chem. Solid State, 2014, vol.15, no 2, pp. 366–371 (in Ukrainian).

8. Zinchenko V.F., Kocherba G. I., Magunov I. R., Mozkova O. V., Sobol' V.P., Belayavina N. M. *Optical properties of the thin-film coatings obtained from the ZnS-Ge composites by CVD*. Phys. Chem. Solid State, 2011, vol. 12, no 2, pp. 433–437 (in Ukrainian).
9. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie. V. *Acid-basic properties of inorganic compounds*, Odessa, I. I. Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian).
10. Zinchenko V., Ieriomin O., Volchak G., Stoyanova I. *Spectroscopic study of stiffened saline melts of NaCl-KCl-LnF₃ (Ln-La-Lu) systems*. Visnyk Lvivskoho Universytetu. Seriiia khimichna, 2020, no 61, part 2, pp.394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. (in Ukrainian).
11. Smakula O. *Single crystals: growth, making and application*. Ed. V. Kozyrskyy and V. Shenderovskyy. Kyiv, Rada, 2000, 428 p. (in Ukrainian).
12. Zaiachuk D.M. *Nanotechnologies and nanostructures: manual*. Lviv, National university «Lvivska politehnika», 2009, 580 p. (in Ukrainian).
13. *Properties of inorganic compounds. Directory*. A. I. Iefimov, L. P. Belorukova, I. V. Vasilkova, V. P. Chechev. Ed. V.A. Rabinovich. Leningrad, Khimiia, Leningrad div., 1983, 392 p. (in Russian).
14. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Timukhin Ie.V. *CVD – composites as perspective materials for interference optics of an IR spectrum range (review)*. Phys. Chem. Solid State, 2015, vol. 16, no 2, pp. 307–315 (in Ukrainian).
15. Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O. V. *Structural and spectral features of Germanium – based interference optics for infrared range of spectrum*. Phys. Chem. Solid State, 2012, vol. 13, no 1, pp. 197–200.
16. Dávila M.E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., Le Lay G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. New J. Phys., 2014, vol.16, p. 095002.

УДК 546.282/546.289.535.35

**В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, О. В. Мозкова²,
Б. А. Горштейн², В. П. Соболев², Л. В. Садковська¹**¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net;²Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”, науково-виробничий комплекс, 8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@ukr.net

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРИТТІВ З SiO ТА GeO НА ЛЕЙКОСАПФІРІ

Встановлено причини різкої відмінності адгезії багатошарових покриттів, що містять SiO або GeO спільно з Ge, до пластини лейкосапфіру. Проведено співставлення поведінки ультрамікроскопічних крапель, що утворюються на твердих поверхнях – підкладці або попередньому шарі – при конденсації на лейкосапфірі пари SiO, GeO та Ge. Проведено якісну оцінку співвідношення відповідних крайових кутів змочування зазначеними розплавами, що утворюються у перший момент контакту. З’ясовано, що найменший кут, а, отже, краще змочування спостерігається для розплаву GeO (дещо менше SiO) на Al₂O₃ або Ge; суттєво гірше змочуються поверхні GeO й особливо SiO розплавленим германієм. Таким чином, тонкоплівкові багатошарові покриття, утворені з Ge й GeO на лейкосапфіровій підкладці мають бути суттєво тривкішими у порівнянні з такими для Ge й Si O. Дійсно, багатошарове покриття, що містить SiO, на підкладці з великою поверхнею не витримує зберігання протягом 2–3 місяців й починає відлущуватися, натомість покриття з GeO залишається неушкодженим за 4 роки зберігання. Отже, GeO є перспективним матеріалом для інтерференційної оптики.

Ключові слова: покриття, лейкосапфір, германій, оксиди Силіцію(II) та Германію(II), змочування поверхонь.

Монооксид Силіцію, SiO є широко відомим й вживаним в оптичному приладобудуванні матеріалом для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [1,2]. Проте, дані щодо його технологічних та оптичних властивостей є доволі суперечливими. Так, автори [1] вказують температуру його плавлення у 1705 °С, у той час як умовну температуру (тобто, температуру, за якої відбувається ефективне випаровування з P≈1,33Па) – 1080 °С. Слід зазначити, що SiO є завжди рентгеноаморфним та існує лише в газуватому стані; натомість при конденсації з пари відбувається часткове, залежно від швидкості гартування, диспропорціонування на аморфній силіцій й склуватий діоксид Силіцію [3]. Тому оптичні властивості покриттів з SiO сильно залежать від швидкості випаровування (конденсації) та парціального тиску кисню у вакуумній камері. Так, автори [1] пишуть про показник заломлення у плівковому шарі 1,49–1,9 й область пропускання у межах 0,8–8 мкм. У той же час, в одній і тій же роботі [2] наводяться суперечливі дані: для показника заломлення 1,5 та 1,6 (таблиця) й 1,98 (рисунок) та для області прозорості 0,4–8,0 мкм відповідно. Зрозуміло, що із відтворюваністю оптичних даних для SiO не все гаразд, проте, його досить широко використовують для нанесення покриттів на відносно невеликі за розміром підкладки.

Як зазначалося вище, область прозорості в ІЧ діапазоні покриття із цього матеріалу обмежена валентними коливаннями зв'язків Si–O близько 8 мкм [1,2]. Це не завжди задовольняє вимогам, що висувуються до покриттів, особливо при конструюванні оптики ІЧ технологічних CO₂-лазерів з робочою довжиною хвилі 10.6 мкм. Саме тому пошук аналогічних, але більш «довгохвильових» сполук і композитів на їхній основі є важливою проблемою неорганічної хімії й оптичного матеріалознавства. Останнім часом зростаючу увагу дослідників привертають такі перспективні для ІЧ оптики матеріали, як германій та його сполуки [1,2,4,5]. Серед них слід зазначити монооксид германію (GeO), який за своїми властивостями подібний до Si O. Беручи до уваги більшу атомну масу Ge порівняно з Si (72,6 і 28,1, відповідно), а також більшу довжину (відповідно, 1,62 і 1,51 Å) і меншу енергію дисоціації (відповідно, 654 і 795 кДж/моль) зв'язків Ge–O у порівнянні зі зв'язками Si–O у газоподібному стані [6], слід очікувати на батохромний зсув довгохвильової межі області прозорості (а також збільшення показника заломлення) покриттів з оксидів Германію, якщо виходити з наявності кореляції між властивостями речовини у різних агрегатних станах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Використовували монооксид Силіцію виробництва фірми «Охара» (Німеччина) кваліфікації х.ч. Покриття з SiO на підкладку з лейкосапфіру (Al₂O₃) великого розміру (145x80 мм) наносили термічним випаровуванням (резистивний варіант) у вакуумі з молібденового випарника («човника»). Другий шар поверх першого наносили з германію тим же методом у варіанті електронно-променевого випаровування. Наступним шаром мав би бути шар з SiO або GeO (у останньому варіанті). Результат виявився суперечливим для багатошарового покриття на лейкосапфірі. Якщо оптичні деталі мали незначний розмір, покриття виявляли високі експлуатаційні властивості (як, наприклад, при виготовленні елементів для InAs фотоприймачів). Разючу відмінність проявляли багатошарові покриття, що містили SiO, нанесені на деталі значних розмірів (площею понад 100 см²). Якщо на самому початку їх адгезія до підкладки й одного шару до іншого була цілком задовільною, то вже за термін зберігання 1–2 місяці покриття відлущувалося й втрачало свої функціональні властивості (рис. 1).

Натомість багатошарове покриття аналогічної конструкції, в якому SiO замінено на GeO (рис. 2), витримує й значно довший термін зберігання (понад 4 роки без видимих змін). Частково це явище можна пояснити більшою хімічною активністю SiO (повільно окиснюється за звичайної температури) на повітрі порівняно з GeO (окиснюється лише при підвищеній температурі: за даними [3] – при 500 °C). Проте, це суперечить тому факту, що покриття з SiO добре тримається на невеликих поверхнях. Отже, у даному випадку значну роль відіграють поверхневі явища, які відбуваються на межах поділу покриття – підкладка. Розглянемо ці процеси детальніше.

Суттєву різницю у поведінці покриттів з SiO та GeO можна пояснити значною відмінністю адгезії шарів, що прилягають до підкладки, у даному випадку – з Al₂O₃. Справа у тому, що при конденсації пари на поверхні речовина (SiO або GeO) спочатку утворює не стабільну тверду фазу, а проходить через перехідний

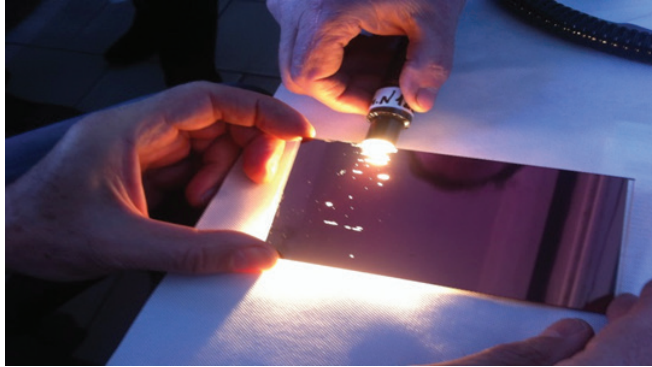


Рис. 1. Зовнішній вигляд пластини зі лейкосапфіру, вкритої багатшаровим покриттям Ge / SiO після зберігання на повітрі протягом 2-х місяців.

Fig. 1. Appearance of a leucosapphire plate coated with a multilayer Ge / SiO coat after air storage for 2 months.

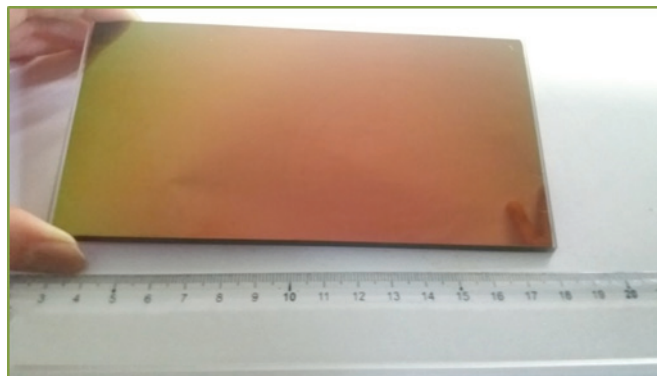


Рис. 2. Зразок з багатшаровим покриттям Ge/GeO на пластині зі лейкосапфіру (відрізаючий фільтр).

Fig. 2. Specimen with Ge/GeO multilayer coating on the plate from leucosapphire (cut-off filter).

стан, що нагадує рідкий – шось на кшталт мікродисперсних крапель. Потім вони об'єднуються й кристалізуються (твердішають) у суцільний покрив чи то у метастабільні сполуки SiO або GeO, чи диспропорціонують, утворюючи аморфну структуру. Отже, стадія квазірідкого стану є важливою, а, може, й визначальною для формування покриття й його механічних властивостей, а саме, адгезії до підкладки. Спробуємо співставити й прогнозувати поверхневі властивості покриттів з SiO та Ge O. Схематичне зображення нанокраплі на поверхні підкладки представлено на рис. 3.

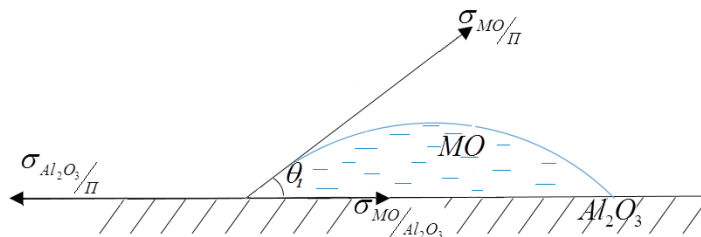


Рис. 3. Схема дії векторів на потрійній межі поділу фаз тверде тіло (Al_2O_3) – рідина (розплав MO) – газ (повітря); М – Si, Ge.

Fig. 3. Scheme of the action of vectors of surface tension on the triple boundary of the phases solid (Al_2O_3) – liquid (molten MO) – gas (air); M – Si, Ge.

Як відомо, умовою рівноваги краплі на твердій поверхні є наступне (рівняння Юнга):

$$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{п}} = \sigma_{\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3} + \sigma_{\text{MO}/\text{п}} \cos \theta, \quad (1)$$

де п – повітря, MO – SiO або GeO, σ – поверхневий (міжфазний) натяг, θ – крайовий кут змочування. Чим меншим є значення θ , тим кращим є змочування твердої поверхні рідиною краплі, а отже й адгезія до підкладки.

Звідси:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{п}} - \sigma_{\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3}) / \sigma_{\text{MO}/\text{п}}, \text{ а } \theta = \arccos \theta. \quad (2)$$

Отже, з рівняння (1) випливає, що для однієї і тієї ж підкладки (Al_2O_3), значення $\cos \theta$ буде тим більшим (а θ – тим меншим), чим меншим є значення $\sigma_{\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ і $\sigma_{\text{MO}/\text{п}}$. У свою чергу, зазначені співвідношення визначаються енергетичними параметрами зв'язків Si–O та Ge–O.

Як зазначено вище, енергія зв'язків Ge–O є суттєво нижчою за таку для зв'язків Si–O (відповідно, 654 та 795 кДж/моль у газуватому стані; очевидно, таке ж якісне співвідношення має зберігатися й у рідкому стані). Другим орієнтиром можуть слугувати значення поверхневого натягу розплавів речовин, що містять у собі зазначені зв'язки. Так, за даними [3] величини σ для межі поділу розплав – повітря становлять 690, 296 та 248 мДж/м² для розплавів Al_2O_3 , SiO_2 та GeO_2 за температур, близьких до температур кристалізації. Тут йде мова про оксиди Si(IV) та Ge(IV) саме через те, що монооксиди Силіцію та Германію є метастабільними у конденсованому стані, через що виміри поверхневого натягу для них є неможливими; через це доводиться користуватися аналогією між властивостями нижчих та вищих оксидів елементів. Отже, з наведених вище розсудів випливає, що $\sigma_{\text{SiO}/\text{п}} > \sigma_{\text{GeO}/\text{п}}$. Що стосується значень $\sigma_{\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ та $\sigma_{\text{GeO}/\text{Al}_2\text{O}_3}$, є зрозумілим, що вони є суттєво нижчими за $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{п}}$ через значно сильнішу взаємодію на межі поділу двох оксидних фаз: таким чином, чисельник у рівнянні (1) є додатною величиною. Скоріш за усе, значення $\sigma_{\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ є проміжними між такими для окремих фаз, причому усе

визначається ступенем взаємодії між межуючими фазами. З даних діаграм стану систем $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ відомо про утворення однієї складної сполуки для першої з них та двох сполук – для другої [7]. У нашій роботі [8] на широкому матеріалі даних показано, що GeO_2 володіє дещо сильнішими кислотними властивостями, ніж SiO_2 .

Оскільки у цьому випадку Al_2O_3 виступає як основа, можна зробити висновок, що взаємодія на межі поділу фаз $\text{GeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ також має бути дещо сильнішою, ніж на межі поділу фаз $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (за аналогією). Звідси, співвідношення значень міжфазного натягу має бути таким: $\sigma_{\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3} > \sigma_{\text{GeO}/\text{Al}_2\text{O}_3}$, отже значення чисельника в рівнянні (1) для першої із систем має бути меншим, ніж для другої. Як підсумок, має місце співвідношення: $\cos \theta_1 < \cos \theta_2$, $\theta_1 > \theta_2$, тобто змочування підкладки з Al_2O_3 має бути кращим у випадку GeO , ніж для SiO . При твердінні розплавів, очевидно, усі наведені вище розсуди залишаються в силі.

Розглянемо поверхневі властивості наступних шарів. Через надто великий поверхневий натяг розплавленого германію (біля 600 мДж/м^2), його мікрокраплі на обох поверхнях (МО) будуть мати більш опуклу форму, ніж у попередньому випадку. Схему дії різних векторів на краплю Ge представлено на рис. 4.

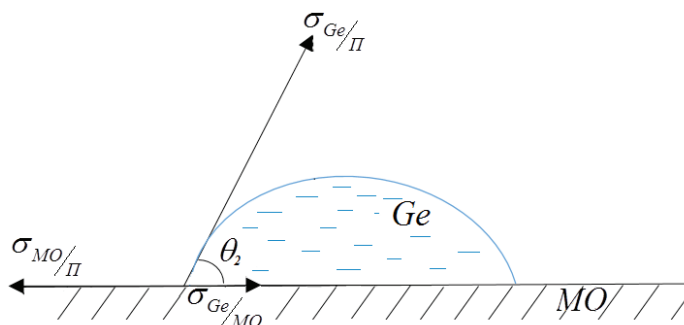


Рис. 4. Схема дії векторів на потрійній межі поділу фаз тверде тіло (МО) – рідина (розплав Ge) – газ (повітря), М – Si , Ge .

Fig. 4. Scheme of the action of vectors at the triple interface solid (MO) – liquid (Ge melt) – gas (air), M – Si , Ge .

У даному випадку рівняння Юнга матиме наступний вигляд:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{MO}/\pi} - \sigma_{\text{Ge}/\text{MO}}) / \sigma_{\text{Ge}/\pi} \quad (3)$$

Проведемо аналіз цього рівняння для твердих поверхонь з SiO та GeO . З наведених вище причин маємо: $\sigma_{\text{SiO}/\pi} > \sigma_{\text{GeO}/\pi}$, проте й $\sigma_{\text{Ge}/\text{SiO}} > \sigma_{\text{Ge}/\text{GeO}}$ через спорідненість GeO до Ge . Отже, значення величин у чисельнику не мають суттєво різнитися для обох твердих поверхонь, а це значить, що величини крайових кутів змочування мають бути достатньо близькими один до одного.

Нарешті, розглянемо змочування поверхні германію мікрокраплями конденсату SiO або GeO . Аналогічним чином, рівняння Юнга можна записати так:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{Ge/n}} - \sigma_{\text{Ge/MO}}) / \sigma_{\text{MO/n}} \quad (4)$$

З попереднього аналізу співвідношення між значеннями поверхневого й міжфазного натягу випливає наступне:

$$\sigma_{\text{SiO/n}} > \sigma_{\text{GeO/n}} \quad \sigma_{\text{Ge/SiO}} > \sigma_{\text{Ge/GeO}} \quad (5)$$

Отже, чисельник у рівнянні (3) є більшим, а знаменник – меншим для крапель GeO порівняно з Si O. Таким чином, $\cos\theta_1(\text{SiO}) < \cos\theta_2(\text{GeO})$, а $\theta_1(\text{SiO}) > \theta_2(\text{GeO})$, тобто GeO змочує поверхню шару з германію краще, ніж Si O. Отже, й у випадку багат шарової структури покриття, що містить шари з GeO, опиняються у вигіднішому стані, ніж такі, вироблені з Si O.

Отже, GeO є новим перспективним матеріалом для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра [9–12].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков В.Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. Кузнецова С.М., Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.
2. Абильтитов Г.А. Гонтарь В.Г., Горохов Ю.А., Колпаков А.А., Майоров В.С., Новицкий Л.А., Рукман Г.И., Сафонов А.Н., Сумерин В.В., Якунин В.П. Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т. 2 / Под общ. ред. Абильтитова Г.А. М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.
3. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатокова Т.Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковальченко М.С., Косолапова Т.Я., Малахов Я.С., Малахов В.Я., Панасюк А.Д., Славута В.И. Ткаченко Н.И. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Изд-во Металлургия, 1978. – 472с.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. – М.: Химия, 1967. – 399 с.
5. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. – 451 с.
6. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
7. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1 / ред. Ф. Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. – 284 с.
8. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П. Особенности кислотно-основных свойств кислородных соединений кремния и германия // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4(64). – С. 45–52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115922](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115922)
9. Зинченко В.Ф., Магунов Р.Л., Мозгова О.В., Нечипоренко Г.В., Стоянова І.В. Вивчення взаємодії у системі GeO-V₂O₃ спектроскопічними методами // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Т. 9, № 2. – С. 163–170.
10. Зинченко В.Ф., Соболев В.П., Магунов І.Р., Мозгова О.В. Моноксид германію – перспективний матеріал інтерференційної оптики інфрачервоного діапазону спектру // Вопросы химии и хим. технол. – 2018. – № 6. – С. 29–33.
11. Зинченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболев В.П., Горштейн Б.А. Матеріал для інтерференційних покриттів. Патент України, № 118882, опубл. 25.03.2019.
12. Зинченко В.Ф., Мозкова О.В., Соболев В.П., Горштейн Б.А., Магунов І.Р. Багат шарове інтерференційне покриття як компонент відрізаючого оптичного фільтра. Патент України, № 127530, опубл. 10.08.2018.

Стаття надійшла до редакції 14.05.2021

В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, О. В. Мозкова²,

Б. А. Горштейн², В. П. Соболев², Л. В. Садковська¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів, 86 Люстдорфська дорога, г. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Казенне підприємство спеціального приборостроєння „Арсенал”, науково-виробничий комплекс, 8 ул. Московська, г. Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@ukr.net

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ С SiO И GeO НА ЛЕЙКОСАПФИРЕ

Установлены причины резкого различия адгезии многослойных покрытий, содержащих SiO или GeO совместно с Ge, к пластине лейкосапфира (Al_2O_3). Проведено сопоставление поверхностных свойств ультрамикроскопических капель, образующихся на твердых поверхностях – подложке или предыдущем слое – при конденсации на лейкосапфире паров SiO, GeO или Ge. Проведена качественная оценка соотношения соответствующих краевых углов смачивания указанными расплавами, образующимися в первый момент контакта.

При оценке значений поверхностного натяжения расплавов SiO и GeO (либо композитов Si–SiO₂ и Ge–GeO₂) исходили из соответствующих величин для SiO₂ и GeO₂, составляющих 296 и 248 мДж/м² вблизи температур кристаллизации. На этом основании установлено, что наименьшее значение краевого угла смачивания, а значит, и наилучшее смачивание наблюдается для расплава GeO (несколько меньше для расплава SiO) на твердой поверхности Al_2O_3 или Ge; существенно слабее должны смачиваться твердые поверхности SiO или GeO (особенно, первая из них) расплавленным германием. Отсюда следует, что тонкопленочные многослойные покрытия, полученные из Ge и GeO на лейкосапфировой подложке, должны обладать значительно большей климатической стойкостью из-за большей адгезии по сравнению с многослойным покрытием из SiO и Ge. Действительно, многослойное покрытие, содержащее SiO на лейкосапфировой подложке с большой поверхностью, выдерживает хранение на воздухе не более 2–3 месяцев и начинает отслаиваться; в то же время покрытие из GeO остается неповрежденным за 4 года хранения. Таким образом, пленкообразующий материал GeO является перспективным для применения в многослойных покрытиях типа отрезающих фильтров в интерференционной оптике ближнего и среднего ИК диапазонов спектра.

Ключевые слова: покрытие, лейкосапфир, германий, оксиды кремния (II) и германия (II), смачивание поверхностей.

V. F. Zinchenko¹, I. R. Magunov¹, O. V. Mozkova²,

B. A. Gorshtein², V. P. Sobol², L. V. Sadkovska¹

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Department of Chemistry of functional inorganic materials, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net;

²Central Design Office "Arsenal", research and production complex, 8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine, e-mail: borisgor@ukr.net

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF COATINGS WITH SiO AND GeO ON LEUCOSAPPHIRE

The reasons for the sharp difference in the adhesion of multilayer coatings containing SiO or GeO together with Ge on a leucosapphire (Al_2O_3) plate have been established. It should be mentioned that Silicon(II) and Germanium(II) oxides are quite stable in the gaseous state and,

contrary, are metastable in condensed state; at high temperature they disproportionate into ultra-dispersed composites of amorphous nature. A comparison is made of the surface properties of ultramicroscopic droplets formed on solid surfaces – a substrate or the previous layer – upon condensation of SiO, GeO, or Ge vapors on leucosapphire. A qualitative assessment of the ratio of the corresponding contact angles of wetting by the indicated melts, formed at the first moment of contact, has been carried out.

In assessing the surface tension of SiO and GeO melts (or Si – SiO₂ and Ge – GeO₂ composites), we proceeded from the corresponding values for SiO₂ and GeO₂, which are 296 and 248 mJ/m² near the crystallization temperatures. On this basis, it was established that the smallest value of the contact angle, and hence the best wetting, is observed for the GeO melt (somewhat less for the SiO melt) on the solid surface of Al₂O₃ or Ge; the solid surface of SiO or GeO (especially, the first of them) with molten germanium should be much weaker wetted. Hence, it follows that thin-film multilayer coatings obtained from Ge and GeO on a leucosapphire substrate should have a significantly higher climatic resistance due to higher adhesion compared to multilayer coatings from SiO and Ge. Indeed, a multilayer coating containing SiO on a leucosapphire substrate with a large surface can withstand storage in air for no more than 2–3 months and begins to peel off; at the same time, the GeO coating remains intact after 4 years of storage. Thus, the GeO film-forming material is a promising one for use in multilayer coatings such as cut-off filters in interference optics of the near and mid-IR spectral ranges.

Keywords: coating, leucosapphire, Germanium, Silicon(II) and Germanium(II) oxides, surface wetting.

REFERENCES

1. Bubis I. Ya., Veydenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznetsov S.M., Lisitsyn Iu.V., Okatov M.A., Petrovskiy G.T., Pridatko G.D., Sergeev L.V., Smirnov V.I., Suykovskaya N.V., Torbin I.D., Chudin B.A. *Directory for optics technologist*. Ed. Kuznetsov S.M., Okatov M.A. Leningrad, Mashinostroeniie, 1983, 414 p. (in Russian).
2. Abil'siitov G.A., Golubev V.S., Gontar' V.G., Gorokhov Iu.A., Kolpakov A.A., Maiorov V.S., Novitskiy L.A., Rukhman G.I., Safonov A.N., Sumerin V.V., Iakunin V.P. *Tekhnologicheskie lazery. Technological Lasers. Directory in two volumes*. Ed. G.A. Abil'siitov. Moscow, Mashinostroeniie, 1991, vol. 2, 436 p. (in Russian)
3. Samsonov G.V., Borisova A.L., Zhidkova T.G., Znatokova T.N., Kaloshina Iu.P., Kiseliova A.F., Kislyy P.S., Koval'chenko M.S., Kosolapova T. Ia., Malakhov Ia.S., Malakhov V. Ia., Panasiuk A.D., Slavuta V.I., Tkachenko N.I. *Physico-chemical properties of oxides. Directory*. Ed. G.V. Samsonov. Moscow, Metallurgiya, 1978, 472 p. (in Russian).
4. Nekrasov B.V. *Bases of General Chemistry*. vol. 2, Moscow, Khimiia, 1967, 399 p. (in Russian)
5. Tananaiev I.V., Shpirt M. Ia. *Chemistry of Germanium*. Moscow, Khimiia, 1967, 451 p. (in Russian)
6. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Properties of inorganic compounds. Directory*. Ed. V.A. Rabinovich. Leningrad, Khimiya Publ. 1983, 392 p. (in Russian)
7. *Diagrams of the state of the systems of refractory oxides*. Directory. Iss.5. Binary systems. Part 1 Ed. F. Ia. Galakhov. Leningrad, Nauka Publ. 1985, 284 p. (in Russian)
8. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P. *Peculiarities of acid-basic properties of Silicon and Germanium oxy-compounds*. *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2017, vol. 22, no 4(64), pp. 45–52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115922](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115922) (in Russian)
9. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozgova O.V., Nechyporenko G.V., Stoianova I.V. *Interaction studying in system GeO-B₂O₃ by spectroscopic methods*. *Phys. Chem. Solid State*, 2018, vol. 9, no 2, pp. 163–170. (in Ukrainian)
10. Zinchenko V.F., Sobol V.P., Magunov I.R., Mozgova O.V. Germanium monoxide as a promising material for interference optics of infra-red spectral range. *Chemistry and chemical technology issues*, 2018, no 6, pp. 29–33. (in Ukrainian)
11. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozkova O.V., Sobol' V.P., Gorshtein B.A. *Material for interference coating*. Patent UA, no 118882, publ. 25.03.2019. (in Ukrainian)
12. Zinchenko V.F., Mozkova O.V., Sobol' V.P., Gorshtein B.A., Magunov I.R. *Multi-layer interference coating as a component of the cutting optical filter*. Patent UA, no 127530, publ. 10.08.2018. (in Ukrainian)

УДК 54–45:547.436.3:547.262–304.2

**Р. Є. Хома^{1,2*}, А. А-А. Еннан¹, Т. С. Беньковська¹, Л. Т. Осадчий¹,
О. Л. Рой²**¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

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

**БУФЕРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ
АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТУ
ТА N-АЛКІЛАМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТІВ
МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ**

Визначені границі рН буферної дії ($pH_{буф}$) розчинів $YNHCH_2SO_3H - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ ($Y = H, CH_3, HOCH_2CH_2, t-C_4H_9$ та $C_6H_5CH_2$) та оцінено їх буферну ємність за моноетаноламіном в інтервалі температур 293–313 К. Для систем з $NH_2CH_2SO_3H$, $CH_3NHCH_2SO_3H$, $HOCH_2CH_2NHCH_2SO_3H$ та $C_6H_5CH_2NHCH_2SO_3H$ (**BzAMSA**) підвищення температури спричинює до зменшення значень рН нижньої границі буферної дії їх розчинів з моноетаноламіном; у випадку $t-C_4H_9NHCH_2SO_3H$ (**t-BuAMSA**) – збільшення вказаної характеристики. Підвищення температури для систем з найбільш гідрофобними *t*-BuAMSA та BzAMSA (порівняно з іншими дослідженими амінометансульфо кислотами) призводить до зниження значень рН верхньої границі буферної дії. Зменшення концентрацій $YNHCH_2SO_3H$ та $NH_2CH_2CH_2OH$ спричинює зсув границь рН буферної дії в більш кислу область. Виявлено характер впливу емпіричної функції, що поєднує їхні кислотно-основні властивості та ліпофільність ($pK_a + \lg P_{ow}$) на концентраційну залежність буферної ємності за МЕА. Показано, що буферна дія досліджених систем зумовлена присутністю, окрім систем $YNH_2CH_2SO_3^+ - YNHCH_2SO_3^-$ та $NH_3^+CH_2CH_2OH - NH_2CH_2CH_2OH$, іонних асоціатів (пар і трійників).

Ключові слова: амінометансульфо кислоти, моноетаноламін, водні розчини, буферна ємність.

Внаслідок специфічних фізико-хімічних властивостей [1–5] та широкого спектру біологічної активності [1, 6–9] амінометансульфо кислота (**AMSA**) та її N-алкіловані похідні (**YAMSA**) знаходять застосування як компонента буферних розчинів Н. Гуда [10–13], що використовуються у медико-біологічних та біохімічних дослідженнях. Етаноламіни, зокрема моноетаноламін (**МЕА**), та їх похідні використовуються у фармації та косметичі для рН-буферизації або приготування емульсій [14].

Як було відзначено [15], перспективним є спільне використання слабоосновного МЕА [16] і слабокислої AMSA (або однієї з YAMSA) [4, 17] у складі буферних розчинів, що, очевидно, дозволить розширити межі рН їх буферної дії та збільшить буферну ємність [18]; зазначені характеристики визначаються іон-молекулярним складом розчинів, константами процесів дисоціації та асоціації, що перебігають у них. У зв'язку з цим метою даної роботи було виявлення факто-

рів, що впливають на буферну ємність та границі рН буферної дії розчинів AMSA (YAMSA) – MEA – H₂O в інтервалі температур 293–313 К, з використанням даних рН-метричного дослідження взаємодії у згаданих розчинах [15].

В результаті обробки експериментальних даних [15] встановлено (табл. 1), що, на відміну від систем YNHCH₂SO₃H – YNHCH₂SO₃K – H₂O [13], в результаті додавання до водних 0,01 М розчинів YNHCH₂SO₃H 0,1 М розчину NH₂CH₂CH₂OH можна отримувати буферні розчини, за допомогою яких можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН (6,8–7,8) у всьому інтервалі досліджених температур (293–313 К). Для систем з AMSA, її N-метильною (MeAMSA), N-(2-гідрокси)етильною (HEAMSA) та N-бензильною (BzAMSA) похідними підвищення температури спричинює зменшення значень рН нижньої границі буферної дії їх розчинів з додаванням MEA (табл. 1); у випадку N-трет-бутильної (t-BuAMSA) похідної навпаки, – збільшення вказаної характеристики. Підвищення температури для систем з найбільш гідрофобними t-BuAMSA та BzAMSA (порівняно з іншими дослідженими амінометансульфоокислотами) призводить до зниження значень рН верхньої границі їх буферної дії. Зменшення концентрацій YAMSA та MEA (рис. 1, табл. 2) спричинює зсув границь рН буферної дії у більш кислу область.

Згідно з даними, представленими у [5], залежності C_{MEA} = f(pH) описуються рівнянням виду (1), параметри якого наведені в табл. 1.

$$C_{\text{MEA}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2 + D_i \cdot \text{pH}^3 \quad (1)$$

У випадку систем YNHCH₂SO₃H – YNHCH₂SO₃K – H₂O залежність C_{КОН} = f(pH) описується поліномом другого порядку [13]:

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

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості амінометансульфоокислот, границі рН буферної дії та параметри рівняння (1) для систем YAMSA – MEA – H₂O при 0,2 ≤ C_{MEA}/C_{YAMSA} ≤ 1,0. C_{MEA}⁰ = 0,1 М, C_{YAMSA}⁰ = 0,01 М

Table 1

Aminomethanesulfonic acids physicochemical properties, buffering range pH limits and the parameters of equation (1) for YAMSA – MEA – H₂O systems at 0,2 ≤ C_{MEA}/C_{YAMSA} ≤ 1,0. C_{MEA}⁰ = 0,1 М, C_{YAMSA}⁰ = 0,01 М

T, K	pK _a [4]	pK _a + lgP _{ow}	pH _{буф}	A _i · 10 ²	B _i · 10 ²	C _i · 10 ⁴	D _i · 10 ⁴	R ²
AMSA (lgP _{ow} = -0,67 [4])								
293	9,68	9,01	5,90–9,25	-20,89	8,027	-101,7	4,348	0,9893
298	9,31	8,64	5,90–9,70	-14,97	5,780	-73,42	3,155	0,9946
303	9,02	8,35	5,55–9,50	-8,241	3,045	-36,29	1,504	0,9958
308	8,88	8,21	5,30–7,40	23,69	-12,05	199,7	-10,61	0,9871

Продовження таблиці 1

T, K	pK _a [4]	pK _a + lgP _{ow}	pH _{буф}	A _i · 10 ²	B _i · 10 ²	C _i · 10 ⁴	D _i · 10 ⁴	R ²
313	8,80	8,13	5,30–8,71	-17,19	6,926	-91,74	4,130	0,9920
MeAMSA (lgP_{ow} = -0,27 [4])								
293	9,80	9,53	7,80–9,70	-505,7	171,6	-1941	73,26	0,9880
298	9,71	9,44	7,60–9,80	-2154	694,0	-7458	267,3	0,9861
303	9,56	9,29	6,70–9,55	-118,1	44,65	-560,0	23,34	0,9860
308	9,34	9,07	6,60–9,65	-90,10	34,41	-435,0	18,24	0,9905
313	8,77	8,50	6,75–9,60	-445,9	153,8	-1769	67,84	0,9817
HEAMSA (lgP_{ow} = -0,71 [4])								
293	9,37	8,66	4,15–8,80	-6,329	2,753	-36,88	1,685	0,9968
298	9,21	8,50	3,80–7,45	4,430	-3,049	67,31	-4,447	0,9941
303	9,02	8,31	3,80–8,45	-1,426	0,592	-6,270	0,3071	0,9895
308	8,67	7,96	3,60–9,80	-2,770	1,286	17,99	0,8952	0,9958
313	8,01	7,30	3,50–9,00	-3,344	1,691	-26,80	1,460	0,9979
t-BuAMSA (lgP_{ow} = 0,57 [4])								
293	10,01	10,58	5,60–9,60	-88,17	32,36	-395,57	16,15	0,9891
298	9,99	10,56	5,80–9,55	-1363	461,9	-5219,6	196,6	0,9856
303	9,93	10,50	6,00–9,50	-247,7	90,42	-1093,7	43,91	0,9808
308	9,42	9,99	6,00–9,45	-554,0	184,4	-2054,8	76,69	0,9819
313	7,56	8,13	6,25–9,30	119,8	-34,06	299,52	-7,623	0,9886
BzAMSA (lgP_{ow} = 1,51 [4])								
293	9,09	10,60	6,25–8,90	-44,60	18,07	-244,5	11,11	0,9909
298	8,97	10,48	5,50–7,80	102,3	-42,23	575,2	-25,73	0,9949
303	8,57	10,08	4,90–7,60	-33,58	15,58	-239,9	12,38	0,9945
308	7,56	9,07	4,30–7,45	8,562	-3,985	59,17	-2,588	0,9976
313	6,25	7,76	4,25–7,30	-17,47	8,686	-143,1	7,952	0,9946

Більш складна залежність $C_{\text{МЕА}} = f(\text{pH})$, на відміну від $C_{\text{КОН}} = f(\text{pH})$ [13], очевидно, зумовлена у системах з МЕА додатковим утворенням іонних трійників (рівняння 3–5) та пар (рівняння 6, 7) [15].

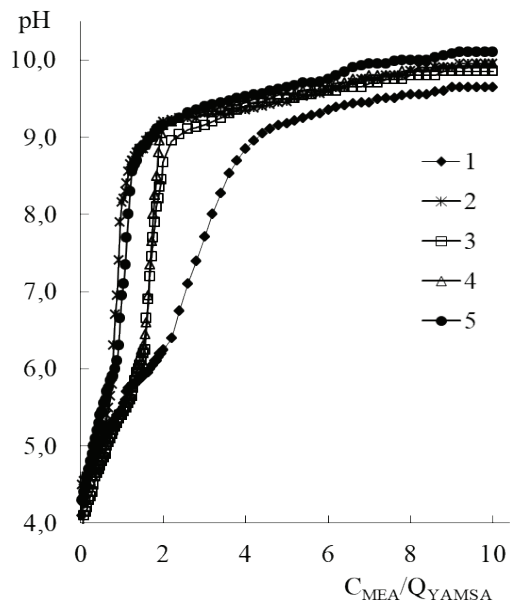


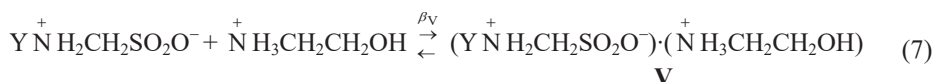
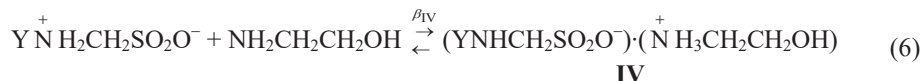
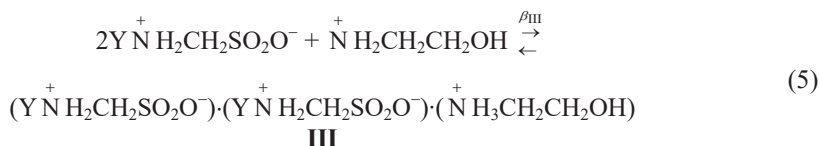
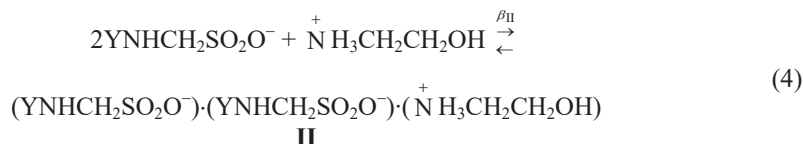
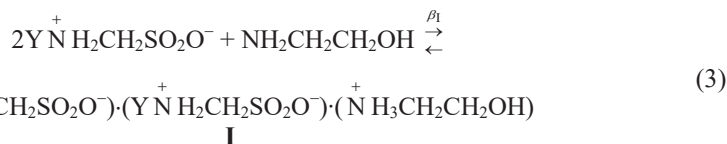
Рис. 1. рН-метричні криві титрування водних розчинів AMSA та її N-похідних водним розчином MEA при 293 К.

Fig. 1. pH-metric curves of titration of AMSA and its N-derivatives aqueous solutions by MEA aqueous solution at 293 K.

$V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0,001$ М;
 $C_{MEA}^0 = 0,01$ М.

YAMSA: AMSA (1); MeAMSA (2); HEAMSA (3); *t*-BuAMSA (4); BzAMSA (5).

У випадку гідрофільних амінометансульфокислот ($\lg P_{ow} < 0$), коли значення емпіричної функції, що поєднує їхню кислотність та ліпофільність ($pK_a + \lg P_{ow}$), потрапляє в межі $pH_{\text{буф}}$, коефіцієнт A_i рівняння (1) набуває від'ємних значень; якщо



$pK_a + \lg P_{ow}$ більше значення рН верхньої границі буферної дії, то $A_i > 0$ (табл. 1). Для гідрофобного *t*-BuAMSA навпаки: коли $pK_a + \lg P_{ow}$ вище значення рН верхньої границі буферної дії, то $A_i < 0$. Для досліджених буферних систем YAMSA – MEA – H₂O ($C_{MEA}^0 = 0,1$ М, $C_{YAMSA}^0 = 0,01$ М) коефіцієнти рівняння (1) зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (8) – (10).

$$B_i = 207,78 - 0,3272 \cdot A_i; R^2 = 0,9989; n = 20 \quad (8)$$

$$C_i = -45,049 + 0,0357 \cdot A_i; R^2 = 0,9953; n = 20 \quad (9)$$

$$D_i = 2,7334 - 0,0013 \cdot A_i; R^2 = 0,9886; n = 20 \quad (10)$$

Залежності $C_{MEA} = f(\text{pH})$, показані на рис. 1, описуються рівнянням (1), параметри якого наведено у табл. 2; коефіцієнт D_i дорівнює нулю. Для вивчених систем YAMSA – MEA – H₂O при $C_{MEA}^0 = 0,01$ М, $C_{YAMSA}^0 = 0,001$ М коефіцієнти рівняння (1) A_i , B_i та C_i зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (11) та (12).

$$B_i = -4,4316 - 0,408 \cdot A_i; R^2 = 0,9982; n = 5 \quad (11)$$

$$C_i = 1,0724 + 0,0414 \cdot A_i; R^2 = 0,9913; n = 5 \quad (12)$$

Таблиця 2

Границі рН буферної дії та параметри рівняння (1)

для систем YAMSA – MEA – H₂O при 293 К

$$C_{MEA}^0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М, } C_{YAMSA}^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М. } 0,2 \leq C_{MEA}^0 / C_{YAMSA}^0 \leq 1,0$$

Table 2

Buffering range pH limits and the parameters of equation (1)

for YAMSA – MEA – H₂O systems at 293 K

$$C_{MEA}^0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М, } C_{YAMSA}^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М. } 0,2 \leq C_{MEA}^0 / C_{YAMSA}^0 \leq 1,0$$

YAMSA	pH _{буф}	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R ²
AMSA	4,25–5,40	72,46	-35,14	4,306	0,9959
MeAMSA	4,55–6,95	-91,35	32,81	-2,734	0,9926
HEAMSA	4,10–5,30	-9,662	-0,023	0,6357	0,9985
<i>t</i> -BuAMSA	4,40–5,30	-84,91	29,22	-2,209	0,9931
BzAMSA	4,40–6,10	0,7152	-3,030	0,6984	0,9968

Зіставлення даних роботи [15] з результатами розрахунків (рис. 2) показало, що, коли буферна дія розчинів з гідрофільними AMSA та HEAMSA зумовлена присутністю, окрім систем $YNH_2CH_2SO_3^- - YNHCH_2SO_3^-$ [13] та $NH_3CH_2CH_2OH - NH_2CH_2CH_2OH$, негативно заряджених іонних трійників II і нейтрально заряджених іонних пар IV, то положенням перших ефектів (мінімумів) на диференційних рН-метричних кривих титрування відповідають екстремуми на графічних залежностях $\pi = f(C_{MEA}^0 / Q_{YAMSA})$. При цьому вигляд графічної залежності визначається знаком коефіцієнту D_i в рівнянні (1): $D_i > 0$ зумовлює увігнутість, а $D_i < 0$ – випуклість (рис. 2а, 2в).

Шляхом диференціювання рівняння (1) отримано вираз (рівняння 13) для розрахунку буферної ємності (π , М) за $NH_2CH_2CH_2OH$ розчинів YAMSA – MEA – H₂O.

$$\pi = \frac{dC_{MEA}}{dpH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot pH + 3 \cdot D_i \cdot pH, \quad (13)$$

Отримані результати для досліджених систем з AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *t*-BuAMSA та VzAMSA представлені на рис. 2.

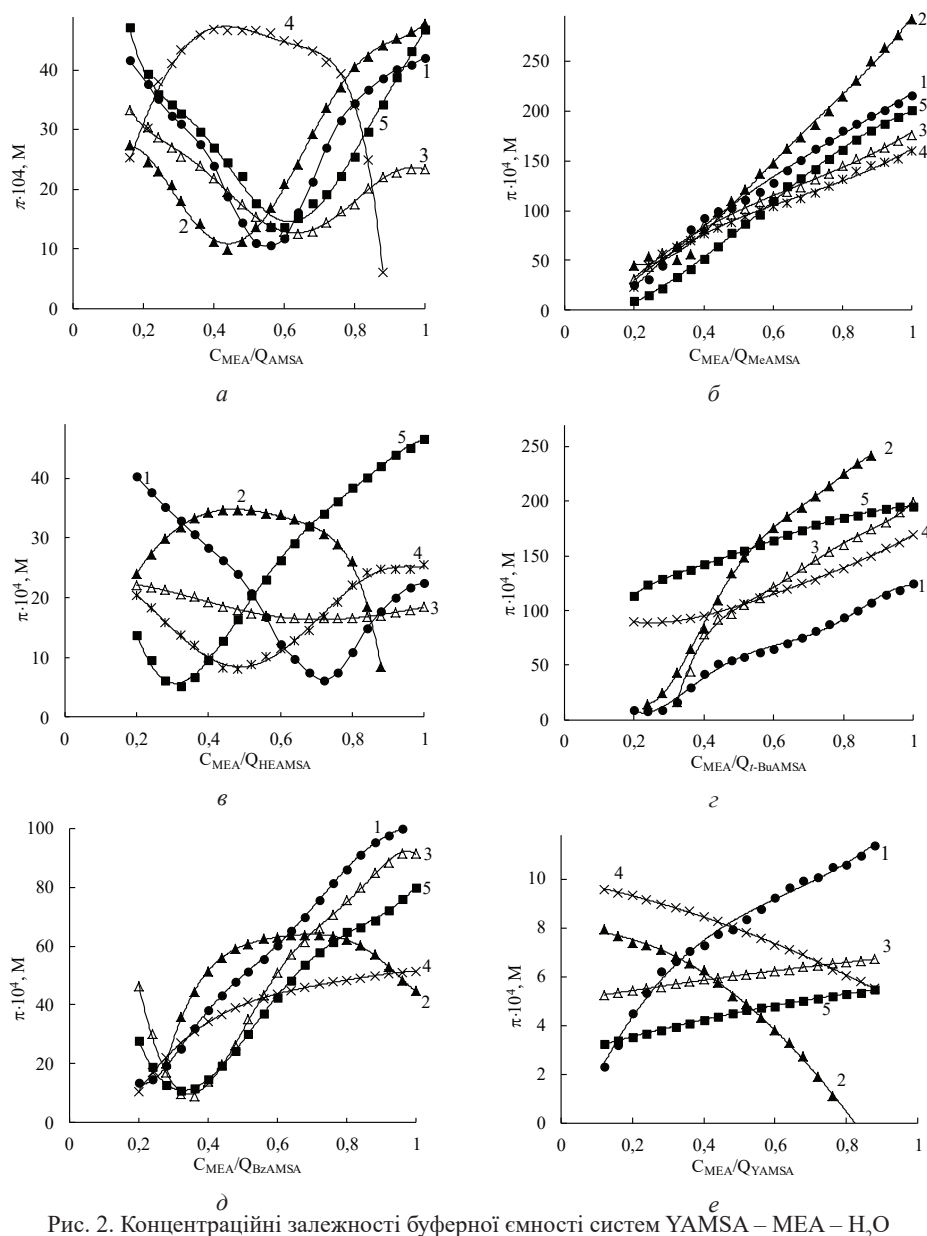


Рис. 2. Концентраційні залежності буферної ємності систем YAMSA – MEA – H₂O

Fig. 2. Buffer capacity concentration dependencies of YAMSA – MEA – H₂O systems Y – H (a, 1e); CH₃ (б, 2e); HOCH₂CH₂ (в, 3e); (CH₃)₃C (г, 4e); C₆H₅CH₂ (д, 5e). T, K: 293–1a-1d, e; 298–2a-2d; 303–3a-3d; 308–4a-4d; 313–5a-5d. C_{YAMSA} = 0,01 M (a-d); 0,001 M (e); C_{MEA} = 0,1 M (a-d); 0,01 M (e).

Буферна дія розчинів MeAMSA – MEA – H₂O спостерігається у концентраційному діапазоні існування нейтрально заряджених іонних трійників **III** та позитивно заряджених іонних пар **V**. Для системи з *t*-BuAMSA буферна дія спричинена існуванням асоціатів **II** та **IV** (при 293–303 К) або **III** (308 і 313 К). При цьому буферна ємність змінюється симбатно із співвідношенням $C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}}$ (рис. 2б, 2с) без явно виражених екстремумів на залежностях $\pi = f(C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}})$. Буферна дія розчинів VzAMSA – MEA – H₂O зумовлена наявністю асоціатів **II** та **IV** (рис. 2д).

Необхідно відзначити, що концентраційна та температурна залежності буферної ємності систем YNHCH₂SO₃H – NH₂CH₂CH₂OH – H₂O набагато складніші, ніж систем YNHCH₂SO₃H – YNHCH₂SO₃K – H₂O [13] та NH₂CH₂COOH – NH₂CH₂COOK – H₂O [17]. Заміна амінометансульфонату калію на MEA спричинює зсув границь рН буферної дії в кислу область та підвищує буферну ємність отриманих систем. Отримані дані щодо буферних властивостей систем YNHCH₂SO₃H – NH₂CH₂CH₂OH – H₂O рекомендується використовувати в хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Grygorenko O.O., Biiitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. // *Tetrahedron*. – 2018. – Vol. 74, N13. – P. 1355–1421. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
2. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотансульфокислота – вода. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
3. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотансульфокислоты. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63–68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
4. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 К. // *Журн. физич. химии*. – 2017. – Т. 91, № 1. – С. 79–82. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>
5. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates // *Укр. хім. журн.* – 2020. – Т. 86, № 11. – С. 51–64. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
6. Гридіна Т.Л., Хома Р.Е., Еннан А.А.-А., Федчук А.С., Грузевський О.А. Дослідження протимікробної активності амінометансульфокислот щодо штамів *Staphylococcus aureus* із різним рівнем чутливості до антибіотиків. // *Запорозький мед. журн.* – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 234–239. <http://dx.doi.org/10.14739/2310-1210.2019.2.161502>
7. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Еннан А.А., Гридіна Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Ракинов И.М., Владыка А.С. Синтез, антиоксидантная и противогриппозная активность аминотансульфокислот // *Хим.-фарм. журн.* – 2019. – Т. 53, № 5. – С. 65–68. <https://doi.org/10.1007/s11094-019-02016-w>
8. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Sniach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(n-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. // *Питання хімії та хімічн. технол.* – 2019. – № 6. – С. 255–262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
9. Патент України на корисну модель UA 136213. МПК C07C309/00 N-Алкіловані похідні амінометансульфокислоти як антиоксиданти / Хома Р.Е., Еннан А.А., Длубовський Р.М. № u201901783; заявл. 21.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15.
10. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acid storelated compounds in the Good buffer series. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 6, N31. <https://doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовський Р.М. Аминотансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66–75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)

12. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N39. – P. 30989–31003. <https://doi.org/10.1039/c4ra15453c>
13. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В. Аминометансульфонатная и алкіламінометансульфонатные буферные системы. // Укр. хім. журн. – 2019. – Т. 85, № 9. – С. 3–16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
14. Fiume M.M., Heldreth B.A., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A. Safety Assessment of Ethanolamine and Ethanolamine Salts as Used in Cosmetics. // Int. J. Toxicol. – 2015. – Vol. 34, N2. – P. 84S-98S. <https://doi.org/10.1177/1091581815596439>
15. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Длубовский Р.М., Ишков Ю.В., Беньковская Т.С., Рахлицкая Е.М. Равновесные процессы в растворах $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 4. – С. 495–505. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040010>
16. Asuero A. Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria. // Critical Rev. Anal. Chem. – 2007. – Vol. 37, N4. – P. 269–301. <http://dx.doi.org/10.1080/10408340701266238>
17. Хома Р.Е., Чеботарев О.М., Будько Л.С., Осадчий Л.Т. Буферні розчини на основі гліцину // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1. – С. 109–122. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551)

Стаття надійшла до редакції 18.05.2021

Р.Е. Хома^{1,2*}, А. А.-А. Эннан¹, Т.С. Беньковская^{1,2},
Л.Т. Осадчий¹, Е.Л. Рой²

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

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

*email: rek@onu.edu.ua

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТА И N-АЛКИЛАМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТОВ МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ

Определены границы pH буферного действия ($\text{pH}_{\text{буф}}$) растворов $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ($Y = \text{H}, \text{CH}_3, \text{НОСН}_2\text{CH}_2, t\text{-C}_4\text{H}_9$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) и оценена их буферная емкость (π) по моноэтанолламину (МЕА) в интервале температур 293–313 К. Для систем с аминометансульфонокислотой (АМСА), ее N-метил, N-гидроксиэтил (HEAMSA) и бензил (BzAMSA) производными повышение температуры приводит к уменьшению значений pH нижней границы буферного действия их растворов с моноэтанолламином; в случае N-трет-бутиламинметансульфонокислоты (t-BuAMSA) – к увеличению указанной характеристики. Повышение температуры для систем с наиболее гидрофобными t-BuAMSA и BzAMSA (по сравнению с другими исследованными аминометансульфонокислотами) приводит к понижению значений pH верхней границы буферного действия. Понижение концентрации $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ приводит к смещению границ pH буферного действия в более кислую область.

Выявлен характер влияния эмпирической функции, объединяющей их кислотно-основные свойства и липофильность ($\text{pK}_a + \lg P_{\text{ов}}$), на концентрационную зависимость буферной емкости по МЕА. Показано, что буферное действие исследованных систем обусловлено присутствием, кроме систем N-алкіламонийметансульфонат – N-алкіламінометансульфонат и 2-гидроксиэтиламоний – моноэтанолламин, ионных ассоциатов (пар и тройников). Положение экстремумов на графических

$\pi = f(C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}})$ зависимостях для систем с гидрофильными AMSA и HEAMSA совпадает с положением первых минимумов на дифференциальных кривых титрования $dpH/dV = f(C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}})$. Замена аминотансульфоната калия на MEA приводит к смещению границ pH буферного действия в более кислую область и повышает буферную емкость полученных систем.

Ключевые слова: аминотансульфонокислоты, моноэтаноламин, водные растворы, буферная емкость.

**R. E. Khoma^{1,2*}, A. A.-A. Ennan¹, T. S. Bienkovska^{1,2}, L. T. Osadchiy¹,
E. L. Roy²**

¹Physico-Chemical Institute for the Protection of the Environment and Human of MES of Ukraine and NAS of Ukraine, st. Preobrazhenskaya 3, Odessa, 65082, Ukraine

²Mechnikov Odessa National University,
st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, Ukraine, 65082;

*email: rek@onu.edu.ua

BUFFER SYSTEMS BASED ON AMINOMETANESULPHONATE AND MONOETHANOLAMMONIUM N-ALKYLAMINOMETHANESULPHONATES

The limits of the pH buffering action (pH_{buff}) of $YNHCH_2SO_3H - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ solutions ($Y = H, CH_3, HOCH_2CH_2, t-C_4H_9$ and $C_6H_5CH_2$) were determined and their buffer capacity (π) for monoethanolamine (MEA) was estimated in the temperature range 293–313 K. For systems with aminomethanesulfonic acid (AMSA), its N-methyl, N-hydroxyethyl (HEAMSA) and N-benzyl (BzAMSA) derivatives, an increase in temperature leads to a decrease in the pH values of the lower limit of the buffering action of their solutions with monoethanolamine; in the case of N-*tert*-butylaminomethanesulfonic acid (*t*-BuAMSA) – to an increase in the specified characteristic. An increase in temperature for systems with the most hydrophobic *t*-BuAMSA and BzAMSA (in comparison with other studied aminomethanesulfonic acids) leads to a decrease in the pH values of the upper limit of the buffer action. A decrease in the $YNHCH_2SO_3H$ and $NH_2CH_2CH_2OH$ concentration leads to a shift in the boundaries of the pH of the buffering action to a more acidic region.

The nature of the influence of the empirical function, combining their acid-base properties and lipophilicity ($pK_a + \lg P_{\text{ow}}$), on the concentration dependence of the buffer capacity according to MEA was revealed. It is shown that the buffering effect of the studied systems is due to the presence, in addition to the systems N-alkylammoniummethanesulfonate – N-alkylaminomethanesulfonate and 2-hydroxyethylammonium – monoethanolamine, ionic associates (pairs and triples). The position of the extrema on the graphical $\pi = f(C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}})$ dependencies for systems with hydrophilic AMSA and HEAMSA coincides with the position of the first minima on the differential titration curves $dpH/dV = f(C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}})$. Substitution of MEA to potassium aminomethanesulfonate leads to a shift in the pH buffering action to a more acidic region and increases the buffer capacity of the resulting systems.

Keywords: aminomethanesulfonic acids, monoethanolamine, aqueous solutions, buffer capacity.

REFERENCES

1. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. *Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds*. Tetrahedron, 2018, vol. 74, no 13, pp. 1355–1421. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
2. Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acid – water system*. Visn. Odes. nac. univ. Him. 2013, vol. 18, no 3, pp. 89–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
3. Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acids N-derivatives*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63–68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
4. Khoma R.E. *Thermodynamics of the Dissociation of Aminomethanesulphonic Acid and its N-Substituted Derivatives in Aqueous Solutions at 293–313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76–79. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
5. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. *Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates*. Ukr. Chem. J. 2020., vol. 86, no 11, pp. 51–64. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
6. Hrydina T.L., Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Fedchuk A.S., Hruzevskiy O.A. *Investigations of the antimicrobial activity of aminomethanesulfonic acids against strains of Staphylococcus aureus with different antimicrobial susceptibility*. Zaporozhye Med. J., 2019, vol. 21, no 2, pp. 234–239. <http://dx.doi.org/10.14739/2310-1210.2019.2.161502> (in Ukrainian)
7. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. *Synthesis and Antioxidant and Anti-Influenza Activity of Aminomethanesulfonic Acids*. Pharm. Chem. J., 2019, vol. 53, no 5, pp. 436–439. <https://doi.org/10.1007/s11094-019-02016-w>
8. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Sniach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(n-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii., 2019, no 6, pp. 255–262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
9. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M. *N-Alkilovani pohidni aminometansul'fokislotti jak antioksidanti*. Patent UA no 136213. publ. 12.08.2019. (in Ukrainian)
10. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. *Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acid storelated compounds in the Good buffer series*. Beilstein J. Org. Chem., 2010, vol. 6, no 31. <https://doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovskiy R.M. *Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2015, vol. 20, no 3, pp. 66–75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
12. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. *(Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review*. RSC Adv., 2015, vol. 5, no 39, pp. 30989–31003. DOI: 10.1039/c4ra15453c
13. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V. *Aminomethanesulfonic and alkylaminomethanesulfonic buffer systems*. Ukr. Chem. J., 2019, vol. 85, no 9, pp. 3–16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16> (in Russian)
14. Fiume M.M., Heldreth B.A., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A. *Safety Assessment of Ethanolamine and Ethanolamine Salts as Used in Cosmetics*. Int. J. Toxicol., 2015, vol. 34, no 2, pp. 84S-98S. <https://doi.org/10.1177/1091581815596439>
15. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhitskaya E.M. *Equilibrium processes in $AlkNHCH_2SO_3H - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ solutions*. Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91, no 4, pp. 583–592. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040010>
16. Asuero A. *Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria*. Critical Rev. Anal. Chem., 2007, vol. 37, no 4, pp. 269–301. <http://dx.doi.org/10.1080/10408340701266238>
17. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Bud'ko L.S., Osadchiy L.T. *Buffer solutions based on glycine*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 1, pp. 109–122. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551) (in Ukrainian)

УДК 547.83

В. М. Повстяной¹, Т. А. Юрова¹, О. Н. Речицький², А. А. Крисько³¹Херсонський національний технічний університет, Бериславське шосе 23, Херсон, 73000; e-mail: vpovst@gmail.com²Херсонський державний університет, вул. Університетська 27, Херсон, 73000; e-mail: a.rechitskiy@gmail.com³Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080; e-mail: peptides@physchem.od.ua**АЛЬТЕРНАТИВНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ НОВИХ
ГЕТЕРОСИНТОНІВ – ФУНКЦІАЛІЗОВАНИХ
ГІПОКСАНТИНОПІРИМІДИНІВ**

Апробовані різні умови та запропоновано оптимальний метод синтезу нового варіанту реакційноздатних гетеросинтонів. Молекули останніх складаються з двох базових гетероциклів – дигідропіримідинового і гіпоксантинового, пов'язаних метиленовим містком в положеннях С6 та С1 відповідно. Наявність естерної групи при С5 дигідропіримідинового циклу та атом хлору при С2 гіпоксантинового фрагменту молекули дозволяє віднести отримані структури до перспективних синтонів для синтезу нових конденсованих піримідинових і ксантинових систем.

Ключові слова: дигідропіримідини, гіпоксантин, алкілування, реакційноздатні гіпоксантинопіримідини, біологічна активність.

Інтерес до вивчення похідних дигідропіримідину (ДГПМ) і ксантину обумовлений їх високою фізіологічною активністю широкого спектру дії [1–3]. Відомо, що похідні ДГПМ мають протипухлинні [4,5], противірусні, антибактеріальні та протизапальні властивості [6]. Похідні ксантину також проявляють широкий спектр біологічної активності, серед яких спостерігаються протисудомні [7], протипухлинні [8] та інші [9,10] ефекти. Поєднання вищевказаних гетероциклічних фрагментів в одній молекулі може привести як до посилення традиційних для них, так і появи нових видів біологічної активності. Раніше нами були отримані інтермедіати, які складаються із функціоналізованих ДГПМ, пов'язаних метиленовим містком із галогензаміщеними похідними теофіліну (**A**, схема 1), 3-метилксантину (**B**) та імідазолу (**C**) і була відзначена їх здатність вступати в реакції з *N*-нуклеофілами з утворенням різних продуктів як відкритого, так і циклічного типів [11–13].

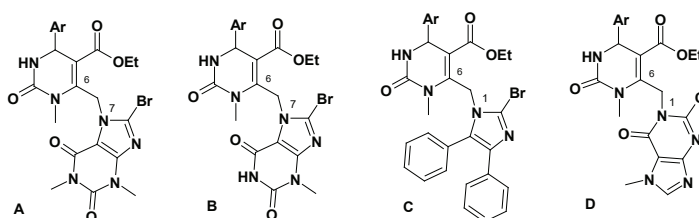


Схема 1. Бігетероциклічні функціоналізовані інтермедіати A-D

Scheme 1. Diheterocyclic functionalized intermediates A-D

Метою даної роботи був пошук оптимальних умов отримання нового варіанту гетероциклічного продукту на основі ДГПМ і гіпоксантину (**D**).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розчинники кваліфікації «ч» були використані без додаткового очищення. Температуру плавлення вимірювали на приладі ПТП, швидкість нагріву: 4 °С в хвилину. ТШХ виконували на пластинках «Silufol UV-254» в системі бензол-етилацетат, 1:5 з проявом в УФ-діапазоні світла.

Спектри ¹H і ¹³C ЯМР записані на приладі Bruker Avance DRX (робоча частота 400 MHz) в розчині DMSO-d₆ (99,9 %), внутрішній стандарт TMS, при температурі 25 °С. Дослідження методом хромато-мас-спектрометрії проводили на рідинному хроматографі Agilent, оснащеному УФ-детектором із діодною матрицею і мас-детектором в умовах: колонка C18 розмірами 30 x 4,6 мм з розміром частинок 1,8 мкм; рухома фаза: вода + 0,1 % мурашиної кислоти – ацетонітрил + 0,1 % мурашиної кислоти, змінюється градієнтно від 100 % до 0 % води; швидкість потоку 2,9 мл/хв.

Загальні методи синтезу етил 6-((2-хлоро-7-метил-6-оксо-6,7-дигідро-1H-пурин-1-іл)метил)-1-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилатів (10a-c).

Метод I: до розчину 1 ммоль 2-хлоро-7-метилгіпоксантину (**8**) в 15 мл диметилформаміду додають 1 ммоль NaOH, розчиненого в 3 мл дистильованої води. Розчин перемішують за температурою 50 °С 20 хвилин, додають 1 ммоль відповідного 6-бромометил-ДГПМ (**5a, b**) та витримують на киплячій водяній бані 150 хвилин при постійному перемішуванні. Після охолодження реакційну суміш виливають в 100 мл води зі льодом. Осад, що утворюється фільтрують, промивають ацетоном, висушують при температурі 60 °С протягом 24 годин.

Метод II: в 30 мл абсолютного етанолу розчиняють 1 ммоль металічного натрію, додають 1 ммоль 2-хлоро-7-метилгіпоксантин (**8**), та кип'ятять 10–15 хвилин до розчинення **8**. Розчин охолоджують до кімнатної температури, додають 1 ммоль відповідного 6-бромометил-ДГПМ (**5a, b**), кип'ятять 4 години. Реакційну суміш оброблюють за методом I.

Метод III: суміш 1 ммоль 1-калій-2-хлоро-7-метилгіпоксантину (**9**) та 1 ммоль відповідного 6-бромометил-ДГПМ (**5a-c**) кип'ятять в 30 мл абсолютного етанолу 4 години. Після охолодження реакційну суміш упарюють до ½ об'єму, охолоджують до 0–4 °С. Осад, що випав фільтрують, промивають ацетоном, висушують при температурі 60 °С протягом 24 годин.

Етил 6-((2-хлоро-7-метил-6-оксо-6,7-дигідро-1H-пурин-1-іл)метил)-1-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (10a): осад білого кольору, т.пл. 211–213 °С, кристалізують із суміші диметилформамід-вода в співвідношенні 1:1, вихід продукту 0,74 г (82 %, метод III). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 1.09 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 3.14 (s, 3H), 3.99–4.11 (m, 3H + 2H), 5.21 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 5.52, 5.71 (ABq, J_{AB} = 15.4 Hz, 2H), 7.25–7.31 (m, 1H), 7.31–7.34 (m, 4H), 8.14 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 9.15 (s, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 13.72, 29.81, 35.20, 41.88, 52.98, 60.51, 107.75, 113.39, 126.53 (2C), 127.66, 128.51 (2C), 136.85, 143.12, 143.85, 148.30, 152.45, 156.98, 161.50, 164.73; ВЕЖХ/МС: m/z = 457.2 [M]⁺.

Етил 6-((2-хлоро-7-метил-6-оксо-6,7-дигідро-1H-пурин-1-іл)метил)-1-метил-2-оксо-4-(4-метилфеніл)-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (**10b**): осад білого кольору, т.пл. 260 °С, кристалізують із суміші диметилформамід-вода в співвідношенні 1:1, вихід продукту 0,75 г (80 %, метод III). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 1.09 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 2.27 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 3.99–4.11 (3H + 2H), 5.17 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 5.51, 5.70 (ABq, J_{AB} = 15.2 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.21 (m, 2H), 8.08 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 9.12 (s, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 13.74, 20.65, 29.80, 35.20, 41.87, 52.63, 60.49, 107.86, 113.37, 126.45 (2C), 129.03 (2C), 136.85, 140.20, 143.73, 148.30, 152.49, 157.02, 161.58, 164.76; ВЭЖХ/МС: m/z = 471.2 [M]⁺.

Етил 6-((2-хлоро-7-метил-6-оксо-6,7-дигідро-1H-пурин-1-іл)метил)-1-метил-2-оксо-4-(4-хлорофеніл)-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (**10c**): осад білого кольору, т.пл. 215–217 °С, кристалізують із суміші етанол-диметилформамід-вода в співвідношенні 1:1:2, вихід продукту 0,87 г (88 %, метод III). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 1.08 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 3.13 (s, 3H), 3.99–4.09 (m, 3H + 2H), 5.21 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 5.52, 5.68 (ABq, J_{AB} = 15.7 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 9.14 (s, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 13.72, 29.85, 35.21, 41.91, 52.37, 60.57, 107.15, 113.37, 128.45 (2C), 128.55 (2C), 132.24, 136.91, 142.10, 144.24, 148.28, 152.27, 157.01, 161.58, 164.57; ВЭЖХ/МС: m/z = 491.2 [M]⁺.

Сполуки **10a, b** отримані за методами I–III та їхні проби змішення мають однакові температури плавлення.

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Молекула цільового бігетероциклу (**D**, схема 1) складається з двох базових гетерокілець – дигідропіримідинового та гіпоксантинового. Запропонований нами метод синтезу нового типу гетеропродукту полягає у реакції алкілювання гіпоксантинового фрагменту в положення 1 6-бромометилпохідними ДГПМ (**5a-c**, схема 2). ДГПМ складові отримували конденсацією Біджинеллі за традиційних умов [14], з наступним бромуванням 6-метилпохідних (**4a-c**) за методом Цигейнера [15].

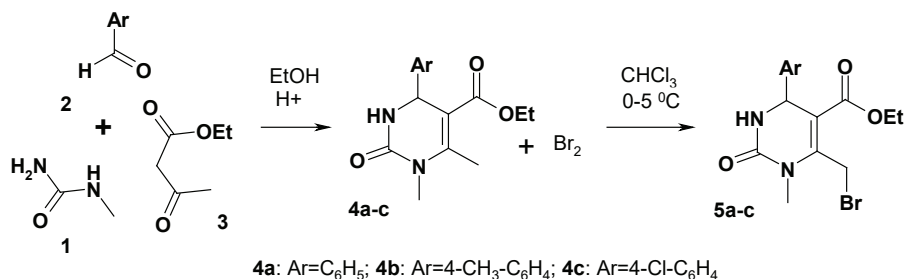


Схема 2. Формування дигідропіримідин складової бігетероциклу

Scheme 2. Formation of dihydropyrimidine moiety of the diheterocycle

Другий білдинг-блок – 2-хлоро-7-метилгіпоксантин (**8**, схема 3) отримували з теоброміну (**6**) за відомими методиками [16], хлоруючи на першій та частково гідролізуючи проміжний 2,6-дихлоро-7-метилпурин (**7**) на другій стадії.

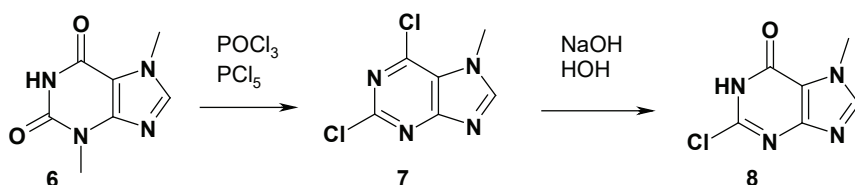


Схема 3. Формування гіпоксантин складової бігетероциклу

Scheme 3. Formation of hypoxanthine moiety of the diheterocycle

Цільові біцикли (**10a, b**, схема 4) отримані взаємодією еквімолекулярних кількостей вихідних продуктів (**5a, b, 8**, схема 4) в диметилформаміді, в лужному середовищі, впродовж 150 хвилин при температурі реакційної суміші 100 °С (метод I, схема 4). Вихід продуктів 26 % (для **10a**) і 33 % (для **10b**) відповідно. При кип'ятінні вихідних реагентів в абсолютному етанолі, з використанням еквімолекулярної кількості етилату натрію, виходи цільових продуктів збільшилися до 38 % (для **10a**) і 42 % (для **10b**, метод II, схема 4) відповідно.

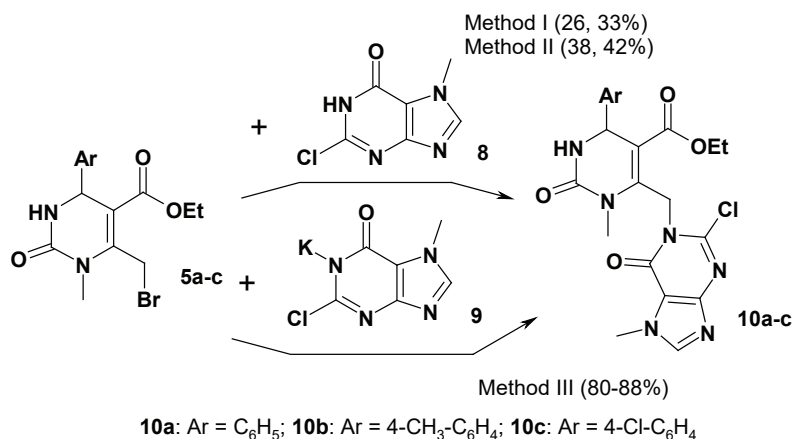


Схема 4. Методи отримання гіпоксантинопіримідинів 10a-c

Scheme 4. Methods of synthesis of hypoxanthinepyrimidines 10a-c

Необхідно відзначити, що досягти максимального виходу (до 88 %) продуктів (**10a-c**) нам вдалося при використанні в якості гіпоксантин складової, замість 2-хлоро-7-метилгіпоксантину (**8**, схема 4), його калієвої солі (**9**, метод III). Остання, з кількісним виходом, виділяється після розчинення вихідного

2-хлоро-7-метилгіпоксантину в водному розчині КОН, з подальшим додаванням двократного надлишку ацетону (за об'ємом реакційного середовища) (схема 5).

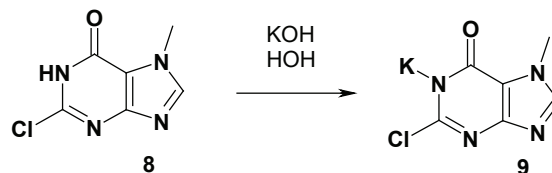


Схема 5. Отримання 1-калій-2-хлоро-7-метилгіпоксантину

Scheme 5. Synthesis of 1-potassium-2-chloro-7-methylhypoxanthine

Таким чином, нами апробовані методи синтезу і запропоновано оптимальний спосіб отримання нового варіанту біоактивних гетероциклічних інтермедіатів. Наявність естерної групи і рухомого атома хлору в різних фрагментах молекули дозволяє віднести отримані структури до перспективних синтонів для синтезу нових конденсованих піримідинових і ксантинових систем.

Будова вперше синтезованих біциклів (**10a-c**) підтверджена методами ВЕРХ/МС, ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Kappe C. O.* Biologically active dihydropyrimidones of the Biginelli-type – a literature survey // *Eur. J. Med. Chem.* – 2000. – Vol. 35. – P. 1043–1052. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(00\)01189-2](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(00)01189-2)
2. *Anderson P. C., Mecozzi S.* Unusually Short RNA Sequences: Design of a 13-mer RNA that Selectively Binds and Recognizes Theophylline // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, N15. – P. 5290–5291. <https://doi.org/10.1021/ja0432463>
3. *Stavric B.* Methylxanthines: Toxicity to humans // *Food Chem. Toxicol.* – 1988. – Vol. 25. – P. 541–565. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(88\)90007-5](https://doi.org/10.1016/0278-6915(88)90007-5)
4. *Sarli V., Huemmer S., Sunder-Plassmann N., Mayer Th., Giannis A.* Synthesis and Biological Evaluation of Novel Eg5 Inhibitors // *Chem. Bio. Chem.* – 2005. – Vol. 6. – P. 2005–2013. <https://doi.org/10.1002/cbic.200500168>
5. *Müller C., Gross D., Sarli V.* Inhibitors of kinesin Eg5: antiproliferative activity of monastrol analogues against human glioblastoma cells // *Cancer Chemother Pharmacol.* – 2007. – Vol. 59. – P. 157–164. <https://doi.org/10.1007/s00280-006-0254-1>
6. *Kappe C. O.* 100 Years of the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis // *Tetrahedron.* – 1993. – Vol. 49. – P. N32. – P. 6937–6963. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)87971-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(01)87971-0)
7. *Drabczynska A., Müller Ch., Schumacher B., Hinz S., Karolak-Wojciechowska J., Michalak B., Pekala E., Kiec-Kononowicz K.* Tricyclicoxazolo[2,3-f]purinediones: potenciesadenosinereceptorlig and sandanticonvulsants // *Bioorg. Med. Chem.* – 2004. – Vol. 12. – P. 4895–4908. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.06.043>
8. *Zimmer H., Mettalia J., Atchley R.* Potential Anticancer Compounds. III. Synthesis of Some 8-Substituted Caffeines and Theophyllines // *Ohio J. Sci.* – 1963. – Vol. 63, N3. – P. 97–102.
9. *Brackett L. E., Shamim M. T., Daly J. W.* Activities of caffeine, theophylline and enprofylline analogs as tracheal relaxants // *Biochem. Pharmacol.* – 1990. – Vol. 39. – P. 1897–1904. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(90\)90607-M](https://doi.org/10.1016/0006-2952(90)90607-M)
10. *Ingvast-Larsson C., Vet J.* Relaxant effects of theophylline and clenbuterol on tracheal smooth muscle from horse and rat in vitro // *J. Vet. Pharmacol Ther.* – 1991. – Vol. 14. – P. 310–316. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2885.1991.tb00841>
11. *Lebedyeva I. O., Povstyanoy V. M., Ryabitskii A. B., Panasyuk O., Ivahnenko E., Lozova V. P., Markevich I., Allakhverdova S., Povstyanoy M. V.* Theophyllinylpyrimidine Scaffolds Undergo Intramolecular Cyclization

- Reactions to Form 1,3-Diazepines and Imidazopurines // Eur. J. Org. Chem.–2013.– P. 4594–4606. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201300360>
12. Lyubashov P.P., Povstyanoy V.M., Krysko A.A., Plotkin A., Lovett I., Povstyaniy M.V., Lebedyeva I.O. Functionalized Diphenyl-Imidazo-Pyrimidines // J. Heterocyclic Chem.– 2018.– Vol. 55, N1.– P. 276–281. <https://doi.org/10.1002/jhet.3044>
 13. Юрова Т.А., Крыско А.А., Повстяной В.М. Взаимодействие функционализированных ксантинопиридинонов с бензил(β-оксиэтил)гидразинами // Вестник ОНУ. Химия.– 2019.– Т. 24, № 4.– С. 80–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185569](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185569)
 14. Biginelli P. Aldehyde-Urea Derivatives of Aceto- and Oxaloacetic Acids // Gazzetta Chim. Italiana.– 1893.– Vol. 23.– P. 360–413.
 15. Zigeuner, G., Hamberger, H., Blaschke, H. et al. Über Heterocyclen, 12. Mitt.: Zur Bromierung der 2-Oxo-6-methyltetrahydroпyrimidine // Monatsh. Chem.– 1966.– Vol. 97.– P. 1408–1421. <https://doi.org/10.1007/BF00902591>
 16. Fischer E. Synthese des Heteroxanthine ur. xanthins // Chem. Ber.– 1897.–Vol. 30, N3.– P. 2400–2415. <https://doi.org/10.1002/cber.18970300305>

Стаття надійшла до редакції 16.03.2021

В. М. Повстяной¹, Т. А. Юрова¹, А. Н. Речицкий², А. А. Крыско³

¹Херсонский национальный технический университет, Бериславское шоссе 23, Херсон, 73000; e-mail: vprovst@gmail.com

²Херсонский государственный университет, ул. Университетская 27, Херсон, 73000; e-mail: a.rechitskiy@gmail.com

³Физико-химический институт им. О. В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080; e-mail: peptides@physchem.od.ua

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НОВЫХ ГЕТЕРОСИНТОНОВ – ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ГИПОКСАНТИНОПИРИМИДИНОВ

Известно, что производные дигидропиримидина и ксантина обладают физиологической активностью широкого спектра действия. Сочетание указанных гетероциклических фрагментов в одной молекуле может привести как к усилению известных для них, так и проявлению новых видов биологической активности.

Ранее нами получены интермедиаты, которые фрагментно состоят из функционализированных дигидропиримидинов, связанных метиленовым мостом с галогензамещенными производными теофиллина, 3-метилксантина и имидазола, а также отмечена их способность вступать в реакции с *N*-нуклеофилами с образованием различных продуктов взаимодействия как открытого, так и циклического типов. Целью данной работы был поиск оптимальных условий получения нового типа гетероциклического продукта на основе дигидропиримидина и гипоксантина, соединенных метиленовым мостом в положениях 6 и 1 соответственно. Предложенный нами метод заключается в реакции алкилирования гипоксантиносоставляющей бицикла в положение С1 6-бромметилпроизводными дигидропиримидина. Следует отметить, что последние могут быть модифицированы в широком диапазоне за счет использования различных ароматических альдегидов на стадии формирования дигидропиримидинового цикла – реакции Биджинелли, что и обуславливает структурное разнообразие целевых продуктов. Нами апробированы различные условия и определен оптимальный метод получения целевых бициклов, который заключается в кипячении эквимолекулярных количеств исходных бромметилзамещенных дигидропиримидинов и 1-калий-2-хлор-7-метилгипоксантина

в среде абсолютного этанола в течение 240 минут. Сложноэфирная группа при С5 дигидропиримидинового и атом хлора при С2 гипоксантинового фрагментов молекулы позволяют отнести полученные структуры к перспективным синтонам для дальнейшего синтеза новых конденсированных пиримидиновых и ксантиновых систем. Строение впервые синтезированных соединений подтверждено методами ВЭЖХ/МС, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: дигидропиримидины, гипоксантин, алкилирование, реакционноспособные гипоксантинопиримидины, биологическая активность.

V. M. Povstyanoy¹, T. A. Yurova¹, A. N. Retchitskiy², A. A. Krysko³

¹Kherson National Technical University, Berislav's'ke Highway 24, Kherson 73008, Ukraine; e-mail: vpovst@gmail.com

²Kherson State University, Universitetskaya Str. 27, Kherson, 73000 Ukraine; e-mail: a.rechitskiy@gmail.com

³A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine, 86 Lustdorfskaya doroga, 65080, Odessa; e-mail: peptides@physchem.od.ua

ALTERNATIVE METHODS OF SYNTHESIS OF NOVEL HETEROSYNTONES – FUNCTIONALIZED HYPOXANTHINE PYRIMIDINES

It has been known that derivatives of dihydropyrimidine and xanthine possess the physiological activity of the wide spectrum of action. The combination of the specified heterocyclic fragments within one molecule can lead to the increase of its known types of biological activity as well as to the discovery of novel types of activity.

We have previously reported the synthesis of intermediates, which consist of functionalized dihydropyrimidines, connected via a methylene bridge with the halogen substituted derivatives of the ophylline, 3-methylxanthine and imidazole. It was also observed that these compounds would react with N-nucleophiles with the formation of various branched and cyclic products. The aim of this work was to determine the optimal conditions for obtaining heterocyclic products as a result of conjugation of bromomethyldihydropyrimidine and hypoxanthine at the positions C6 and C1 via a methylene bridge.

It is important to note, that the latter can be widely modified by using structurally diverse aromatic aldehydes during the synthesis of dihydropyrimidine core by using Biginelli reaction, which explains structural diversity of the reaction products. After having tried various reaction conditions, we have concluded that the optimal method for obtaining the products entailed keeping equimolar ratios of bromomethyl substituted dihydropyrimidines and 1-potassium-2-chloro-7-methylhypoxanthine in dry ethanol for 4 hours. The ester group at the C5 of dihydropyrimidine ring and a chlorine leaving group at C2 of hypoxanthine fragments of the molecule allow to consider these structures as pro missing synthons for farther synthesis of condensed pyrimidine and xanthine systems.

The structures of novel compounds have been confirmed with the methods such as HPLC/MS, ¹H, and ¹³C NMR spectroscopy.

Keywords: dihydropyrimidines, hypoxanthine, alkylation, reactive hypoxanthinopyrimidines, biological activity.

REFERENCES

1. Kappe C.O. *Biologically active dihydropyrimidones of the Biginelli-type – a literature survey*. Eur. J. Med. Chem., 2000, vol. 35, pp. 1043–1052. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(00\)01189-2](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(00)01189-2)
2. Anderson P.C., Mecozi S. *Unusually Short RNA Sequences: Design of a 13-mer RNA that Selectively Binds and Recognizes Theophylline*. J. Am. Chem. Soc., 2005, vol. 127, no 15, pp. 5290–5291. <https://doi.org/10.1021/ja0432463>
3. Stavric B. *Methylxanthines: Toxicity to humans*. Food Chem. Toxicol., 1988, vol. 25, pp. 541–565. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(88\)90007-5](https://doi.org/10.1016/0278-6915(88)90007-5)
4. Sarli V., Huemmer S., Sunder-Plassmann N., Mayer Th., Gianni A. *Synthesis and Biological Evaluation of Novel Eg5 Inhibitors*. Chem. Bio. Chem., 2005, vol. 6, pp. 2005–2013. <https://doi.org/10.1002/cbic.200500168>
5. Müller C., Gross D., Sarli V. *Inhibitors of kinesin Eg5: antiproliferative activity of monastrol analogues against human glioblastoma cells*. Cancer Chemother Pharmacol., 2007, vol. 59, pp. 157–164. <https://doi.org/10.1007/s00280-006-0254-1>
6. Kappe C.O. *100 Years of the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis*. Tetrahedron, 1993, vol. 49, no 32, pp. 6937–6963. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)87971-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(01)87971-0)
7. Drabczynska A., Müller Ch., Schumacher B., Hinz S., Karolak-Wojciechowska J., Michalak B., Pekala E., Kiec-Kononowicz K. *Tricyclic oxazolo[2,3-f]purinediones: potency as adenosine receptor ligands and anticonvulsants*. Bioorg. Med. Chem., 2004, vol. 12, pp. 4895–4908. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.06.043>
8. Zimmer H., Mettalia J., Atchley R. *Potential Anticancer Compounds. III. Synthesis of Some 8-Substituted Caffeines and Theophyllines*. Ohio J. Sci., 1963, vol. 63, no 3, pp. 97–102.
9. Brackett L.E., Shamim M.T., Daly J.W. *Activities of caffeine, theophylline and enprofylline analogs as tracheal relaxants*. Biochem. Pharmacol., 1990, vol. 39, pp. 1897–1904. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(90\)90607-M](https://doi.org/10.1016/0006-2952(90)90607-M)
10. Ingvast-Larsson C., Vet J. *Relaxant effects of theophylline and clenbuterol on tracheal smooth muscle from horse and rat in vitro*. J. Vet. Pharmacol Ther., 1991, vol. 14, pp. 310–316. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2885.1991.tb00841>
11. Lebedyeva I.O., Povstyanoy V.M., Ryabitskii A.B., Panasyuk O., Ivahnenko E., Lozova V.P., Markevich I., Allakhverdova S., Povstyanoy M.V. *Theophyllinylpyrimidine Scaffolds Undergo Intramolecular Cyclization Reactions to Form 1,3-Diazepines and Imidazopyrimines*. Eur. J. Org. Chem., 2013, pp. 4594–4606. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201300360>
12. Lyubashov P.P., Povstyanoy V.M., Krysko A.A., Plotkin A., Lovett I., Povstyanoy M.V., Lebedyeva I.O. *Functionalized Diphenyl-Imidazo-Pyrimidines*. J. Heterocyclic Chem., 2018, vol. 55, no 1, pp. 276–281. <https://doi.org/10.1002/jhet.3044>
13. Yuyrova T.A., Krysko A.A., Povstyanoy V.M. *Reaction of functionalized xanthinepyrimidines with benzyl(β -oxyethyl)hydrazines*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2019, vol. 24, no 4, pp. 80–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185569\(in Russian\)](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185569(in Russian))
14. Biginelli P. *Aldehyde-Urea Derivatives of Aceto- and Oxaloacetic Acids* // Gazzetta Chim. Italiana, 1893, vol. 23, pp. 360–413.
15. Zigeuner, G., Hamberger, H., Blaschke, H. et al. *Über Heterocyclen, 12. Mitt.: Zur Bromierung der 2-Oxo-6-methyltetrahydropyrimidine*. Monatsh. Chem., 1966, vol. 97, pp. 1408–1421. <https://doi.org/10.1007/BF00902591>
16. Fischer E. *Synthese des Heteroxanthine ur. xanthins*. Chem. Ber., 1897, vol. 30, no 3, pp. 2400–2415. <https://doi.org/10.1002/cber.18970300305>

УДК 544.722.1

А. Ф. Тимчук, А. О. Гросу, А. В. БабенкоОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua**ВИВЧЕННЯ СОЛЮБІЛІЗУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ПОЛІМЕР – КОЛОЇДНИХ КОМПЛЕКСІВ, ЩО УТВОРЕНІ АЛЬГІНАТОМ НАТРІЮ ТА ХЛОРИДОМ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІЮ**

Розглянуто системи, що містять поверхнево-активні речовини та біополімери на прикладі катіонних поверхнево-активних речовин та альгінату натрію. Експериментально досліджено реологічні та поверхнево-активні властивості систем. Встановлено, що присутність в розчині протилежно заряджених поверхнево-активних речовин суттєво впливає на гідродинамічні властивості альгінату натрію. Відбувається утворення в розчині асоціатів або полімер-колоїдних комплексів, що суттєво змінює їх солубілізаційну здатність до аполярних речовин.

Ключові слова: хлорид гексадецилпіридинію, альгінат натрію, асоціат, полімер-колоїдний комплекс, солубілізація.

Розвиток нових промислових та фармацевтичних технологій приводить до зростання інтересу до таких природних полімерів, як солі альгінової кислоти, пектин, хітин, хітозан. Широке застосування водорозчинних полімерів-поліелектролітів пов'язане з їх біологічними властивостями – біосумісністю, здатністю до біодеградації, низькою токсичністю, доступністю сировини [1]. Особливі властивості альгінату натрію сприяють розвитку технології його отримання та поширення областей використання. Висока вологоутримуюча здатність, біорозкладання, відсутність токсичності дозволяють використовувати його в складі матеріалів біотехнологічного та фармакологічного призначення. Завдяки своїм унікальним властивостям, альгінат натрію застосовується в фармакології, медицині, біотехнології, харчовій і парфумерній промисловості, сільському господарстві, водообробці і водопідготовці.

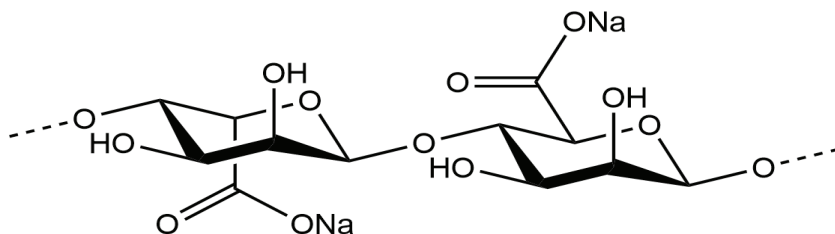
Області використання активної полімерної матриці можна розширити завдяки отриманню композиційних матеріалів або гідрогелів. [2–4]. Це самоорганізовані системи на основі міцелоутворюючих ПАР і поліелектролітів, які широко використовуються для вирішення практичних завдань в медицині, косметології, нафтовидобутку, очищення води та інших областях.

Вивчення солубілізуючої здатності комплексів поліелектролітів природного походження з катіонними поверхнево-активними речовинами є метою даного дослідження.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Альгінова кислота та її солі відносяться до гетерополімерів, збудовані із залишків β -D-мануранової та α -L-гулуранової кислот, з'єднаних 1→4-глікозидними зв'язками. Це структурний компонент клітинних стінок червоних, коричневих, зелених водоростей. В даний час найбільшими виробниками альгінатів є

Сполучені Штати Америки, Великобританія, Норвегія, Канада, Японія, Франція та Китай. Структурна формула альгінату натрію (АН):



Для отримання комплексів використовували катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР) – хлориди гексадецилпіридинію (ХГДП). Солі піридинію володіють антимікробною активністю, простота їх синтезу, наявність сировини, стійкість при зберіганні роблять хлорид алкілпіридинію перспективним для виробництва і застосування в різних галузях промисловості. В якості солюбілізаторів використовували алкани нормальної будови: декан, додекан, тетрадекан.

Для віскозиметричних досліджень використовували віскозиметр капілярний скляний типу ВПЖ-2, Діаметр капіляра становив 0,73 мм. Вимірювання проводили по три рази в кожному досліді при температурі 20°C. Вимірювали в'язкість розчинів АН, ПАР з концентрацією від $1,38 \cdot 10^{-4}$ до $10,40 \cdot 10^{-4}$ моль/л з додаванням 5 мл альгінату натрію вихідної концентрації $1,86 \cdot 10^{-4}$ осн-моль/л. Похибка вимірювання в'язкості 0,2 %. Поверхневий натяг досліджуваних розчинів вимірювали методом Вільгельмі. Для вивчення солюбілізації використовували фотоколориметричний метод (довжина хвилі 540 нм, товщина шару 5 см).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для характеристики властивостей досліджуваних систем користувалися різними способами вираження в'язкості: відносна в'язкість, питома в'язкість, приведена в'язкість. Відносна в'язкість є мірою зміни в'язкості розчину η в порівнянні з в'язкістю чистого розчинника η_0 , або відповідним часом протікання:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

Питома в'язкість розраховували за рівнянням:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2)$$

Для розрахунку приведеної в'язкості використовували рівняння:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \quad (3)$$

Середньов'язкісну молекулярну масу альгінату натрію визначали за рівнянням Марка-Куна-Хаувінка, з використанням характеристичної в'язкості:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (4)$$

Характеристичну в'язкість визначали методом екстраполяції концентраційної залежності приведеної в'язкості в 0,1 М розчині хлориду натрію. В рівнянні (4) K та α – емпіричні константи, K – коефіцієнт, пов'язаний з молекулярною будовою полімеру і температурою, що має постійне значення для певного полімеру в конкретному розчиннику, дорівнює $7,5 \cdot 10^{-5}$; α – константа, визначена експериментально в роботі [1]. Середньов'язкісна молекулярна маса альгінату натрію в розчині хлориду калію, розрахована за даними віскозиметрії, склала 640000 а.е.м.

Для опису взаємодії макромолекул альгінату натрію з розчинником, для оцінки форми макромолекули визначали K' за рівнянням Хаггінса:

$$\frac{\eta_{num}}{C} = [\eta] + K'[\eta^2]C, \quad (5)$$

де C – концентрація; K' – віскозиметрична константа Хаггінса, що характеризує форму макромолекул в розчині. Константу Хаггінса визначали графічно, вона склала 0,6. Це відповідає формі пухкого клубка.

На підставі віскозиметричних досліджень було розраховано гідродинамічні параметри досліджуваних систем.

Середньоквадратичну відстань між кінцівками молекул розраховували за формулою:

$$\bar{h} = \left(\frac{[\eta] \cdot \bar{M}}{\Phi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

де \bar{M} – середньов'язкісна молекулярна маса полімеру; $[\eta]$ – характеристична в'язкість; Φ – константа для ідеальних розчинників $2,86 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Для визначення середньоквадратичного радіусу використовували рівняння [5]:

$$\bar{R} = \left(\frac{\bar{h}^2}{6} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

Об'єм макромолекули в розчині розраховували за рівнянням:

$$\varphi_M = \frac{[\eta] \cdot \bar{M}}{N_A}, \quad (8)$$

Гідродинамічні параметри макромолекул альгінату натрію (табл. 1) у зрівнянні з більш жорсткими макромолекулами, наприклад, хітозану, відповідають конформації пухкого клубка. Стан АН визначається величиною рН середовища і температурою. Підвищення температури призводить до порушення структури ланцюга, її руйнування і подальшого зниження в'язкості незалежно від рН. При температурі 293К макромолекула знаходиться в більш упорядкованому стані, в лужному середовищі відбувається зміна її конформації, в результаті чого в'язкість закономірно підвищується. Пояснюється це тим, що в лужному середовищі макромолекула набуває надлишковий негативний заряд, відбувається відштовхування однойменних карбоксильних груп в ланках ланцюга, при цьому макромолекула набуває розгорнуту конфігурацію. В'язкість збільшується.

У кислому середовищі альгінат натрію має практично нульовий заряд в результаті протонування карбоксильних груп, молекула набуває конформацію пухкого клубка з найменшим значенням в'язкості. Це співвідноситься з літературними даними, згідно до яких, ізоелектричний стан макромолекули альгінату спостерігається в області рН 5,5–6,0 [2]. Описаний стан макромолекули в розчині підтверджується нашими розрахунками.

Взаємодія поверхнево-активних катіонів з карбоксильними групами АН призводить спочатку до утворення асоціатів, потім полімер-колоїдних комплексів. Асоціація в результаті електростатичної взаємодії активних груп посилюється гідрофобною взаємодією вуглеводневих фрагментів молекул ПАВ між собою і з альгінатною матрицею, в результаті чого асоціація переходить в утворення полімер-колоїдного комплексу [6].

Зниження відносної і приведеної в'язкості свідчить про згортання макромолекул поліелектролітів в результаті екранування їх зарядів іонами ПАВ. Різне зниження в'язкості спостерігається при невисоких значеннях співвідношення компонентів АН: ХГДП (n), значно менші, ніж стехіометричне. (після n = 0,06). Процес протікає повільно, протягом декількох діб відбувається падіння в'язкості розчинів до значень близьких до чистого розчинника, що говорить про досягнення глобулярної конформації макромолекулами.

Таблиця 1

Гідродинамічні параметри макромолекул

Table 1

Hydrodynamic parameters of macromolecules

Система	$K \cdot 10^{-4}$	α	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	\bar{h} , нм	\bar{R} , нм	$\varphi_m \cdot 10^{20}$, м ³
ХТЗ-Н ₂ О	3,50	0,76	12,00	37,00	15,00	16,00
АН-Н ₂ О	0,75	1,00	0,64	2,30	1,10	7,00
АН-ПАВ-Н ₂ О	0,75	1,00	0,64	0,90	0,80	0,48

Процес утворення полімер-колоїдного комплексу підтверджують дослідження поверхневої активності систем ГДПХ-АН. Альгінат натрію є менш поверхнево-активною речовиною, ніж ПАВ, знижує поверхневий натяг розчинів до 65 мН/м. Асоціати виявляють більш високу поверхневу активність, ніж їх складові компоненти. Знижують поверхневий натяг до 35 мН/м. Утворені асоціати за своєю природою більш гідрофобні, отже, мають кращу сорбційну активність. Поверхнева активність асоціатів збільшується також у значному часовому інтервалі від 1 до 5 діб. Очевидно, це пов'язано не тільки з процесом асоціації, а й зі зміною конформації макромолекул, що вступили у взаємодію з ПАВ (табл. 1). В системах АН-ХГДП реалізується оптимальне співвідношення між щільністю заряду та гнучкістю макромолекул. В зрівнянні з АН параметри макромолекул \bar{h} , \bar{R} , φ_m у системах АН-ХГДП зменшуються на порядок, що підтверджує зменшення розміру флокул за рахунок згортання макромолекул. Цей процес відбувається в результаті нейтралізації негативних зарядів активних груп макромолекули вдовж полімерного ланцюга за рахунок взаємодії з поверхнево-активними катіонами

ХГДП. Посилюється гідрофобною взаємодією вуглеводневих радикалів ПАР з утворенням гідрофобних областей за рахунок міцелоутворення (так зване, кооперативне зв'язування), що підтверджується солюбілізацією алканів.

Для досліджень солюбілізуючої здатності були обрані алкани нормальної будови – декан, додекан, тетрадекан, що мають низьку розчинність у воді.

Процес солюбілізації проводили шляхом рухомого насичення систем ПАР-ПЕ органічним нерозчинним у воді солюбілізатором протягом 24 годин з перервою при температурі від 293 до 318 К. Після закінчення процесу надлишок (несолюбілізовану частину алканів) відокремлювали за допомогою ділильної воронки. Солюбілізацію визначали за ступенем каламутності системи. Крапку перетину на залежностях оптичної густини від концентрації солюбілізатору позначали за солюбілізуючу здатність.

Процес солюбілізації розглядали аналогічно розподілу компонента-солюбілізатора між двома фазами – макроскопічною водною (розчин, що містить залишкову кількість індивідуальних макромолекул) і мікроскопічною органічною (міцелярна фаза полімер-колоїдного комплексу) [5].

Зміну вільної енергії процесу солюбілізації розраховували за рівнянням:

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln K_p, \quad (9)$$

де K_p – константа розподілу солюбілізатора.

Тепловий ефект солюбілізації ΔH_s^0 розраховували графічно по тангенсу кута нахилу прямолінійної залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Зміну ентропії в процесі солюбілізації розраховували за рівнянням:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (10)$$

За температурними залежностями солюбілізації були розраховані термодинамічні параметри процесу, що дозволило оцінити зміну вільної енергії зв'язування солюбілізатора і встановити механізм процесу.

Дослідження показали, що рН впливає на процес солюбілізації. Найбільш ефективно вона протікає в лужному середовищі. Факт цілком зрозумілий тим, що значення рН визначає конформацію макромолекули альгінату натрію і сумарний заряд вздовж ланцюга. Лужна область – найбільш сприятлива для асоціації АН та ХГДП, тому максимум солюбілізуючої здатності спостерігається в області рН 8–9. Також впливає на солюбілізацію склад розчину. Чим більше полімеру в системі, тим ефективніше протікає кооперативне зв'язування вдовж макроланцюгу з утворенням гідрофобних областей. Процес солюбілізації в досліджуваних системах можна пояснити проникненням алканів в неполярні області, які утворюються в результаті кооперативного зв'язування молекул ГДПХ з макромолекулами АН. Термодинамічні параметри процесу солюбілізації наведені в табл. 2.

У всьому досліджуваному інтервалі температур спостерігаються невеликі негативні величини зміни вільної енергії солюбілізації (13–22) кДж/моль, що

підтверджує гідрофобну взаємодію компонентів у вуглеводневому вмісті міцели. Це відповідає найбільш повному знищенню контактів вода-алкан. Зміна ентальпії сольобілізації алканів невелика (8–11) кДж/моль, має позитивне значення, тобто процес відбувається з поглинанням теплоти. Позитивне та досить велике значення зміни ентропії (до 100 Дж/моль) компенсує позитивну зміну ентальпії, тим самим забезпечує негативне значення зміни вільної енергії. Все це говорить про те, що процес сольобілізації є ентропійним, тобто його рушійна сила – позитивна зміна ентропії.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри сольобілізації алканів в системі ГДПХ-АН

Table 2

Thermodynamic parameters of solubilization of alkanes in the system GDPC-AN

Температура, К	$-\Delta G_s^0$, кДж/моль	$-\Delta H_s^0$, кДж/моль	$-\Delta S_s^0$, кДж/моль К
Декаан			
298	15,34	11,48	0,090
308	16,24		0,091
318	22,03		0,104
Додекаан			
298	14,18	9,66	0,080
308	15,23		0,081
318	21,87		0,099
Тетрадекаан			
298	13,96	8,69	0,076
308	14,68		0,076
318	20,01		0,090

Зростання зміни ентропії пояснюється тим, що наявність алканів сприяє процесу структуроутворення води (утворення додаткових водневих зв'язків) [5,7]. В результаті цього навколо вуглеводнів утворюються оболонки, які руйнуються при розчиненні вуглеводнів в міцелі, що супроводжується поглинанням теплоти.

Аналіз термодинамічних параметрів процесу сольобілізації алканів в системі ГДПХ-АН показав, що процес протікає по фізичному механізму і супроводжується переходом системи в термодинамічно більш ймовірний стан, коли сольобілізат проникає у внутрішні гідрофобні ділянки, що виникають уздовж макромолекулярного ланцюга альгінату натрію.

Таким чином, утворення полімер-колоїдних комплексів призводить до згортання макромолекули та виникнення гідрофобних областей вздовж макроланцюгу, що підтверджує зменшення середньоквадратичної відстані між кінцівками, середньоквадратичного радіусу та об'єму макромолекул практично на порядок. Самоорганізація систем АН-ГДПХ є позитивним фактором в процесі сольобілізації алканів, що відбувається за рахунок гідрофобної взаємодії та має ентропійну природу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хотимченко Ю. С., Ковалев В. В., Савченко О. В., Зиганшина О. А. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов – полисахаридов бурых водорослей // Биология моря. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 151–162
2. Skjak-Braek G., Espevik T. Application of alginate gels in biotechnology and Biomedicine // Carbohydr. Eur. – 1996. – Vol. 14, N19. – P. 237–242.
3. Kshirsagar N. A. Drug delivery systems // Indian J. Pharmacol. – 2000. – Vol. 4, N32. – P. 54–61.
4. Pandey R., Khuller G. K. Chemotherapeutic potential of alginate-chitosan microspheres as anti-tubercular drug carriers // J. Antimicrob. Chemother. – 2004. – Vol. 53, N4. – P. 635–640. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh139>
5. Измайлова В. М., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. – М.: Наука, 1974. – 268 с.
6. Тимчук А. Ф. Механізм утворення комплексів в системі поверхнево-активна речовина – поліелектроліт // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 3(101). – С. 49–54.
7. Абрамзон А. А., Боброва Л. Е., Зайченко Л. П., Шукин Е. Д. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. – Л.: Хімія, 1984. – 392 с.

Стаття надійшла до редакції 01.06.2021

А. Ф. Тимчук, А. О. Гросу, А. В. Бабенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

ИЗУЧЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗОВАННЫХ АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ И ХЛОРИДОМ ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ

Рассмотрено поведение систем, содержащих поверхностно-активные вещества и биополимеры на примере катионных поверхностно-активных веществ и альгината натрия. Экспериментально исследованы реологические и поверхностно-активные свойства систем. Установлено, что присутствие в растворе противоположно заряженных поверхностно-активных веществ существенно влияет на свойства альгината натрия, в связи с тем, что в растворе образуются ассоциаты или полимер-коллоидных комплексы. Их образование существенно влияет на сольубилизирующую способность по отношению к аполярным жидкостям.

Ключевые слова: хлорид гексадецилпиридиния, альгинат натрия, ассоциат, полимер-коллоидный комплекс, сольубилизация.

A. F. Tymchuk, A. O. Grossu, A. V. Babenko

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

STUDY OF THE SOLUBILIZING CAPACITY OF POLYMER- COLLOID COMPLEXES FORMED WITH SODIUM ALGINATE AND CHLORIDE HEXADECYLPYRIDINIUM

It was examined the behavior of systems which contain surfactants and biopolymers is considered by the example of cationic surfactants and sodium alginate. The rheological and surface-active properties of the systems have been experimentally investigated. It was found that the presence of oppositely charged surfactants in the solution significantly affects the

properties of sodium alginate, due to the fact that associates or polymer-colloidal complexes are formed in the solution. Their formation significantly affects the solubilizing ability in relation to non-polar liquids.

Hydrodynamic parameters of macromolecules of sodium alginate in comparison with macromolecules of chitosan correspond to the conformation of the loose ball. The state of the SN is determined by the pH of the medium and temperature. The increase in temperature leads to a violation of the structure of the chain, its destruction and a subsequent decrease in viscosity. At a temperature of 293K, the macromolecule is in a more ordered state. In the alkaline environment there is a change in the conformation of the macromolecule. As a result of this change, the viscosity naturally increases. This is explained by the fact that in an alkaline environment, the macromolecule acquires an excess negative charge, there is a repulsion of the carboxyl groups of the same name in the chain links. The macromolecule acquires an expanded configuration. The viscosity increases. In acidic environment, sodium alginate has almost zero charge as a result of protonation of carboxyl groups. The molecule acquires the conformation of a loose ball with the lowest value of viscosity. The isoelectric state of the alginate macromolecule is observed in the pH range of 5.5 to 6.0. The described state of the macromolecule in solution is confirmed by our calculations.

The interaction of surface-active cations with carboxyl groups of SN leads first to the formation of associates, then to polymer-colloidal complexes. The association as a result of electrostatic interaction of active groups is enhanced by the hydrophobic interaction of hydrocarbon fragments of surfactant molecules with each other and with the alginate matrix. The association ends with the formation of a polymer-colloidal complex

Keywords: hexadecylpyridinium chloride, sodium alginate, associate, polymer-colloidal complex, solubilization.

REFERENCES

1. Hotimchenko Y. S., Koval'ov V.V., Savchenko O. V., Ziganshina O. A. *Fiziko – himichni vlastivosti, fiziologichna aktivnist' i zastosuvannya al'ginativ – polisaharidiv burih vodorostej*. *Biologiya morya*, 2001, vol. 27, no 3, pp. 151–162. (in Russian)
2. Skjak-Braek G., Espevik T. *Application of alginate gels in biotechnology and Biomedicine*. *Carbohydr. Eur.*, 1996, vol. 14, no 19, pp. 237–242.
3. Kshirsagar N. A. *Drug delivery systems*. *Indian J. Pharmacol.*, 2000, vol. 4, no 32, pp. 54–61.
4. Pandey R., Khuller G.K. *Chemotherapeutic potential of alginate – chitosan microspheres as anti – tubercular drug carriers*. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2004, vol. 53, no 4, pp. 635–640. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh139>
5. Izmajlova V.M., Rebinder P.A. *Strukturoobrazovanie v belkovyh sistemah*. Moscow, Nauka, 1974, 268 p. (in Russian)
6. Timchuk A.F. *Mekhanizm utvorenniya kompleksiv v sistemi poverhnevo-aktivna rehovina – polielektrolit*. *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*, 2015, no 3(101), pp. 49–54. (in Russian)
7. Abramzon A.A., Bobrova L.E., Zajchenko L.P., Shchukin E.D. *Poverhnostnye yavleniya i poverhnostno-aktivnye veshchestva*. Leningrad, Himiya, 1984, 392 p. (in Russian)

УДК: 543.4:535.6

**О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат, О. М. Рахлицька,
О. М. Жуковецька, К. В. Снігур**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: alexch@ukr.net**СОРБЦІЯ ІОНІВ ВІСМУТУ(III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ
СИЛКАГЕЛЯМИ, МОДИФІКОВАНИМИ ОРГАНІЧНИМИ
РЕАГЕНТАМИ**

Отримано сорбенти на основі силікагелю L 40/100, модифікованого 4-(2-піриділазо)резорцином, 1-(2-піридазо)нафтолом-2, пірокатехіновим фіолетовим і N, N-діетилдитіокарбаматом натрію. Вивчено і оптимізовано умови сорбції Вісмуту(III) з розбавлених водних розчинів запропонованими сорбентами. Показано, що використання модифікованих силікагелів дозволяє ефективно (95–98 %) вилучати Ві(III) з розведених водних розчинів. В оптимальних умовах сорбції визначена ємність модифікованих сорбентів по відношенню до Ві(III). Встановлено, що модифікування силікагеля призводить до істотного (в 2–3 рази) збільшення ємності отриманих сорбентів за Ві(III) в порівнянні з вихідним силікагелем, що пов'язано з процесами комплексоутворення на поверхні. Показано, що Ві(III) кількісно десорбується з поверхні немодифікованого силікагелю розчинами сірчаної та азотної кислот, а у випадку модифікованих силікагелів ступінь десорбції невелика і не перевищує 35 %.

Ключові слова: модифіковані силікагелі, 4-(2-піриділазо)резорцин, 1-(2-піридазо)нафтол-2, пірокатехіновий фіолетовий, N, N-діетилдитіокарбамат натрію, вісмут(III).

Відомо [1], що одним із способів підвищення чутливості в практиці хімічного аналізу є попереднє концентрування. Серед існуючих методів розділення і концентрування особливу увагу привертає сорбція завдяки різноманітності природних і синтетичних сорбентів, простоті виконання, екологічності, а також ефективності самого процесу сорбції. У ряді випадків використання сорбційного концентрування мікрокомпонентів з розбавлених або багатокомпонентних розчинів дозволяє поліпшити метрологічні характеристики комбінованих методів аналізу, а також розширити число визначуваних речовин і коло об'єктів аналізу [1]. Інтерес викликають модифіковані сорбенти, які можна швидко і просто одержувати нековалентною іммобілізацією органічних аналітичних реагентів на поверхні. З одного боку, сорбційне концентрування, в поєднанні з вимірюванням аналітичного сигналу на поверхні, дозволяє на кілька порядків знизити межу виявлення визначуваних компонентів, а з іншого, на основі сорбентів, модифікованих хромофорними реагентами, можливе створення тест-систем для візуально-кольориметричного експрес-аналізу об'єктів навколишнього середовища [2]. Особливе місце серед сорбентів займають кремнійвмісні матеріали, такі як силікагелі (СГ), аеросили і сілохроми, що мають достатню хімічну, термічну і механічну стійкість та є білими, що особливо важливо при створенні тест-методик з візуальним детектуванням.

У різних галузях промисловості широке застосування знайшли сполуки Ві(III), які потрапляючи з промисловими стоками в води різних категорій, стають екоотоксикантами. До того ж вісмут добувають з руд, з дуже малим його вмістом [3],

а отже, виникає необхідність розробки комбінованих методик визначення Ві(III) та способів його відділення від макрокомпонентів і супутніх елементів. Поряд з інверсійно-вольтамперометричними [4, 5], атомно-абсорбційними і атомно-емісійними [6, 7] методами визначення Ві(III), не втрачає свого значення і спектрофотометрія [8]. Для спектрофотометричного визначення Ві(III) запропоновані різні органічні реактиви: гетероциклічні азобарвники – 4-(2-піридилазо)резорцин (ПАР) і 1-(2-піридиллазо)нафтол-2 (ПАН), трифенілметанові барвники, наприклад, пірокатехіновий фіолетовий (ПФ), похідні карбамінової кислоти – N, N-диетилдитіокарбамат (ДДТК) та інші [8–10]. Таким чином, розробка високочутливих і разом з тим простих, недорогих і доступних комбінованих сорбційно-спектроскопічних методик визначення Ві(III) в об'єктах різної природи, а також для експрес-аналізу в варіанті візуальної кольорометрії залишається актуальним завданням аналітичної хімії.

Виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає в отриманні твердофазних реагентів на основі силікагелів, модифікованих 4-(2-піридилазо)резорцином, 1-(2-піридилазо)нафтолом-2, пірокатехіновим фіолетовим та N, N-диетилдитіокарбаматом, а також вивчення їх можливостей для сорбційного концентрування Ві (III) з розбавлених водних розчинів.

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

У роботі використовували вихідні розчини $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, які отримували шляхом розчинення точної наважки металічного вісмуту в нітратній кислоті. Робочі розчини з меншими концентраціями готували відповідним розведенням стандартних розчинів безпосередньо перед застосуванням.

В якості кремнеземної матриці для отримання модифікованого сорбенту використовували силікагель L 40/100.

Методика адсорбційної модифікації СГ L 40/100 органічними реагентами.

Для модифікації СГ L 40/100 застосовували органічні реактиви: ПАР, ПАН, ПФ й ДДТК. В хімічні стакани, з 2 г силікагелю в кожному, додавали по 20 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ацетонових розчинів органічних реагентів і струшували протягом 6–8 годин при кімнатній температурі. Отримані таким чином модифіковані сорбенти фільтрували, відмивали від надлишку реагенту дистильованою водою і висушували при кімнатній температурі в вакуум-ексикаторі. Кількість органічного реагенту в фазі сорбенту обчислювали за формулою:

$$Q = \frac{(n_{\text{вих.}} - n_{\text{рівн.}})}{m}, \text{ моль/г}$$

де $n_{\text{вих.}}$ – кількість органічного реагенту в вихідному розчині, моль; $n_{\text{рівн.}}$ – кількість органічного реагенту в рівноважному розчині, моль.

Оптичну густина розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63–07 в парі з хлорсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1М3 на іонімірі І-130.

Методика дослідження сорбції Ві(III). В стакани місткістю 50 мл вносили 1,5–2,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$, встановлювали певне значення рН (2–8)

додаванням розчинів HNO_3 і NaOH , розбавили дистильованою водою до об'єму 25 мл і пропускали отриманий розчин через фільтр «синя стрічка» з 0,1 г сорбенту. Залишкову концентрацію іонів Vi(III) в фільтраті визначали спектрофотометрично з ксиленоловим оранжевим [11].

Ступінь сорбції (S , в %) і кількість Vi(III) в фазі сорбенту (Q , моль/г) розраховували за такими формулами:

$$S = \frac{C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}}}{C_{\text{вих.}}} \cdot 100, \%$$

$$Q = \frac{(C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}})}{m \cdot 1000} \cdot V_{\text{сорб.}}, \text{ моль/г}$$

де $C_{\text{вих.}}$ – початкова концентрація Vi(III) , моль/л;
 $C_{\text{зал.}}$ – рівноважна концентрація Vi(III) , моль/л;
 $V_{\text{сорб.}}$ – об'єм сорбційного розчину, мл;
 m – маса сорбенту, г.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для вивчення сорбції Vi(III) , поряд з немодифікованим СГ, нами використовувалися адсорбційно модифіковані органічними реагентами сорбенти: СГ–ПАР, СГ–ПАН, СГ–ПФ та СГ–ДДТК. Відомо [8–10], що обрані органічні реагенти взаємодіють з Vi(III) в розчинах, утворюючи комплексні сполуки складу $\text{Vi:ПАР} = 1:2$; $\text{Vi:ПАН} = 1:1$; $\text{Vi:ПФ} = 1:1$; $\text{Vi:ДДТК} = 1:3$. Значення кількостей реагенту в фазі сорбенту наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Деякі характеристики модифікованих силікагелів

Table 1

Some characteristics of modified silica gels

Модифікований сорбент	СГ–ПАР	СГ–ПАН	СГ–ПФ	СГ–ДДТК
$Q \cdot 10^5$, моль/г	4,4	2,7	2,8	9,9

З табл. 1 видно, що спостерігаються відмінності в значеннях кількостей сорбованих реагентів на 1г силікагелю, які обумовлені відмінністю розмірів ділянок поверхні силікагелю, екранованих молекулами реагентів при їх планарному моношаровому розташуванні.

Вивчено вплив кислотності середовища в інтервалі рН 2÷8 на сорбцію Vi(III) (рис. 1).

Як видно з рис. 1 хід кривих $S = f(\text{pH})$ є подібним, однак, ступінь сорбції Vi(III) на модифікованих сорбентах значно вище. Так, для СГ оптимальним є інтервал рН 4 ÷ 6, при цьому ступінь сорбції становить $S \approx 23\text{--}24\%$; для СГ–ПАР – рН 3÷6 ($S \approx 72\text{--}75\%$); для СГ–ПАН – рН 4 ($S \approx 98\text{--}99\%$); для СГ–ПФ і СГ–ДДТК рН 6÷8 ($S \approx 97\text{--}98\%$).

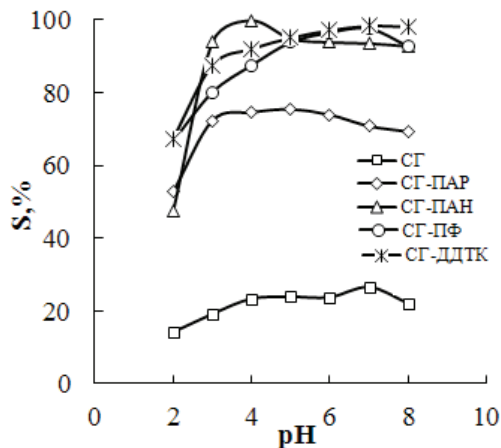


Рис. 1. Залежність ступеня сорбції Ві(III) силікагелями від кислотності середовища;
 $C_{\text{Ві(III)}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г.

Fig. 1. Sorption efficiency of Bi (III) by silicas depending on pH;
 $C_{\text{Bi(III)}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $m_{\text{sorb}} = 0,1$ g.

За оптимальних умов сорбції в інтервалі концентрацій Ві(III) $(0,8 \div 9,6) \cdot 10^{-5}$ моль/л визначена ємність досліджуваних сорбентів по відношенню до Ві(III) (табл. 2).

Таблиця 2

Ємності немодифікованого і модифікованих силікагелів за Ві(III)

Table 2

Unmodified and modified silica gels capacities for Bi (III)

$C_{\text{вх.}} \cdot 10^{-5}$ моль/л	СГ рН = 5,0		СГ-ПАР рН = 5,0		СГ – ПАН рН = 4,0		СГ – ПФ рН = 6,0		СГ-ДІТК рН = 6,0	
	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г
0,8	0	0,20	0	0,20	0	0,20	0	0,2	0	0,2
2,0	0,282	0,43	0,014	0,50	0,076	0,48	0,134	0,47	0,046	0,49
4,0	1,686	0,48	0,043	0,99	0,076	0,98	0,282	0,93	0,076	0,98
6,0	2,185	0,49	0,076	1,48	0,105	1,47	0,431	1,39	0,225	1,44
8,0	2,587	0,49	2,01	1,50	0,134	1,97	0,522	1,87	0,373	1,91
8,8	2,936	0,49	2,61	1,55	0,880	1,98	1,086	1,93	1,120	1,92
9,6	3,247	0,49	3,83	1,55	1,68	1,98	1,78	1,96	1,895	1,93

Як видно з табл. 2 модифікування силікагелю призводить до істотного (в 2–3 рази) збільшення ємності отриманих сорбентів по Ві(III) в порівнянні з вихідним СГ, що, безсумнівно, пояснюється процесами комплексоутворення на поверхні. Для підтвердження цього, вивчена десорбція Ві(III) з поверхні вихідного і модифікованих сорбентів розчинами мінеральних кислот (рис. 2).

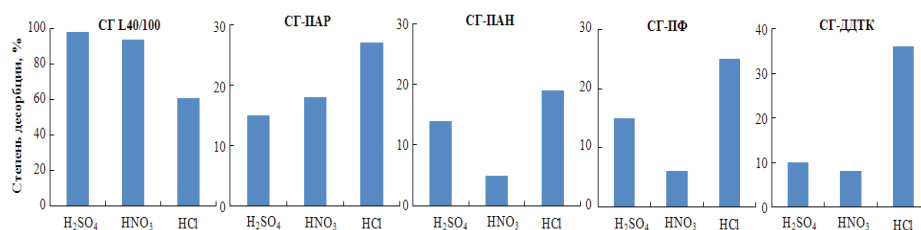


Рис. 2. Десорбція Ві(III) з поверхні силікагелів розчинами мінеральних кислот: 1М H₂SO₄, 6М HNO₃, 4М HCl.

Fig. 2. Desorption of Bi (III) from the surface of silicas by mineral acids solutions: 1M H₂SO₄, 6M HNO₃, 4M HCl.

Як видно з рис. 2, Ві (III) кількісно десорбується з поверхні немодифікованого СГ розчинами сірчаної та азотної кислот. Слід зазначити, що елюююча здатність соляної кислоти дещо менше (60 %), що ймовірно пов'язано з утворенням помірно міцних хлоридних комплексів Ві(III), які утримуються на поверхні сорбенту. У разі модифікованих СГ, ступінь десорбції невелика і не перевищує 35 %.

Таким чином, отримано сорбенти на основі силікагелю, модифікованого 4-(2-піриділазо)резорцином, 1-(2-піридазо)нафтолом-2, пірокатехіновим фіолетовим та N, N-диетилдитіокарбаматом. Вивчено і оптимізовано умови сорбції вісмуту (III) з розбавлених водних розчинів запропонованими сорбентами. Показано, що використання модифікованих силікагелів дозволяє ефективно (95–98 %) вилучати Ві(III) з розчинів. В оптимальних умовах сорбції визначена ємність модифікованих сорбентів по відношенню до Ві(III) та встановлено, що модифікування силікагелю призводить до істотного (в 2–3 рази) збільшення ємності отриманих сорбентів в порівнянні з вихідним силікагелем, що пов'язано з процесами комплексоутворення на поверхні. Показано, що Ві(III) кількісно десорбується з поверхні немодифікованого СГ розчинами сірчаної та азотної кислот. У разі модифікованих силікагелів ступінь десорбції невелика і не перевищує 35 %.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982.– 288 с.
2. Золотов Ю.А., Амелин В.Г., Иванов В.М. Тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002.– 304 с.
3. Norman N. C. Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Springer, 1998.– 484 p.
4. Kolpakova N.A., Glyzina T.S. Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores // J. Anal. Chem.– 2009.– Vol. 64, N12.– P. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>

5. *Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T.* Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet // *Talanta*.– 2007.– Vol. 71, N1.– P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>
6. *Candir S., Narin I., Soylak M.* Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination // *Talanta*.– 2008.– Vol. 77, N1.– P. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>
7. *Манишлин В. И., Винокурова Е. К., Дорошенко А. И.* Определение сурьмы и висмута в пробах серебряных припоев атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом с применением гидридного генератора непрерывного // *Методы и объекты хим. анализа*.– 2009.– Т. 4, № 2.– С. 127–129.
8. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.– 711 с.
9. *Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B.* Adsorption and determination of bismuth with 4-(2-pyridylazo) resorcinol on a fibrous ion exchanger // *J. Anal. Chem.*– 2010.– Vol. 65, N6.– P. 577–581. <https://doi.org/10.1134/S1061934810060055>
10. *Иванов В. М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982.– 230 с.
11. *Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Дубовый В.П.* Особенности комплексообразования ксиленолового оранжевого с Bi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах // *Аналитика и контроль*.– 2016.– Т. 20, № 3.– С. 218–224. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2016.20.3.007>

Стаття надійшла до редакції 24.05.2021

**А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Д. А. Барбалат, Е. М. Рахлицкая,
Е. М. Жуковецкая, К. В. Снигур**

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

СОРБЦИЯ ИОНОВ ВИСМУТА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАГЕЛЯМИ, МОДИФИКОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Получены сорбенты на основе силикагеля L 40/100, модифицированного 4-(2-пиридилазо)резорцином, 1-(2-пирилазо)нафтолом-2, пирокатехиновым фиолетовым и N, N-диэтилдитиокарбаматом натрия. Изучены и оптимизированы условия сорбции Висмута (III) из разбавленных водных растворов предложенными сорбентами. Показано, что использование модифицированных силикагелей позволяет эффективно (95–98%) извлекать Bi(III) из разбавленных водных растворов. В оптимальных условиях сорбции определена емкость модифицированных сорбентов по отношению к Bi(III). Установлено, что модифицирование силикагеля приводит к существенному (в 2–3 раза) увеличению емкости полученных сорбентов по Bi(III) в сравнении с исходным силикагелем, что связано с процессами комплексообразования на поверхности. Показано, что Bi(III) количественно десорбируется с поверхности немодифицированного силикагеля растворами серной и азотной кислот, а в случае модифицированных силикагелей степень десорбции небольшая и не превышает 35%.

Ключевые слова: модифицированные силикагели, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, 1-(2-пирилазо)-нафтол-2, пирокатехиновый фиолетовый, N, N-диэтилдитиокарбамат натрия, висмут (III).

**A. N. Chebotarev, D. V. Snigur, D. O. Barbalat, O. M. Rakhlytskaya,
O. M. Zhukovetska, K. V. Snihur**

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

SORPTION OF BISMUTH (III) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SILICAS MODIFIED BY ORGANIC REAGENTS

In current paper, adsorbents based on silica L 40/100 modified with 4-(2-pyridylazo)resorcinol, 1-(2-pyrylazo)naphthol-2, pyrocatechol violet and sodium N, N-diethyldithiocarbamate were obtained. Adsorbents were modified by non-covalent immobilization of organic analytical reagents on the silica surface. It is noted that the preparation of such adsorbents is fast and easy to manufacture. The conditions of Bismuth (III) adsorption from dilute aqueous solutions by the proposed adsorbents are studied and optimized. The optimal values of the medium acidity for the effective Bismuth (III) preconcentration by the proposed adsorbents based on silica modified with organic analytical reagents have been established. It is shown that the use of modified silicas allows efficient (95–98%) removal of Bismuth (III) from dilute aqueous solutions. Under optimal adsorption conditions, the capacity of modified adsorbents is determined. It is established that the modification of silica leads to a significant (2–3 times) increase in the capacity of the obtained sorbents by Bismuth (III) in comparison with the unmodified silica, which is associated with the processes of complexation on the surface. The desorption of Bismuth (III) from the surface of unmodified and modified silicas by solutions of mineral acids has been studied. It is shown that Bi(III) is quantitatively desorbed from the surface of unmodified silicas by solutions of sulfuric and nitric acids, and in the case of modified silicas the degree of desorption is small and does not exceed 35%. The data obtained can then be used to develop a test system for determination of Bismuth (III) via corresponding colorimetric scales or for quantitative solid phase extraction and adsorption-spectroscopic quantification of Bismuth (III) in some real samples.

Keywords: modified silica gels, 4-(2-pyridylazo)resorcinol, 1-(2-pyrylazo)naphthol-2, pyrocatechol violet, sodium N, N-diethyldithiocarbamate, bismuth (III).

REFERENCES

1. Zolotov Yu.A., Kuzmin N. M. *Koncentrirovaniye mikroelementov* [Concentration of trace elements]. Moscow, Khimiya, 1982, 288 p. (*in Russian*)
2. Zolotov YU.A., Amelin V. G., Ivanov V. M. *Test-metody analiza* [Test-metods of analysis]. Moscow, Yeditorial URSS, 2002, 304 p. (*in Russian*)
3. Norman N. C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer, 1998, 484 p.
4. Kolpakova N.A., Glyzina T. S. *Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores*. J. Anal. Chem., 2009, vol. 64, no 12, pp. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>
5. Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T. *Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet*. Talanta, 2007, vol. 71, no 1, pp. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>
6. Candir S., Narin I., Soylak M. *Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination*. Talanta, 2008, vol. 77, no 1, pp. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>

7. Manshilin V. I., Vinokurova Ye.K., Doroshenko A.I. *Opredeleniye sur'my i vismuta v probakh serebryanykh priroyev atomno-emissionnyy s induktsionnoy plazmoy metodom s primeneniyyem gidridnogo generatora nepreryvnogo*. *Metody i ob'yekty khim. analiza*, 2009, vol. 4, no 2, pp. 127–129. (in Russian)
8. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize: per. s pol'sk.* [Methods spectrophotometry in the UV and visible range in inorganic analysis] Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p. (in Russian)
9. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. *Adsorption and determination of bismuth with 4-(2-pyridylazo) resorcinol on a fibrous ion exchanger*. *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no 6, pp. 577–581. <https://doi.org/10.1134/S1061934810060055>
10. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya*. [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds] Mocsow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian)
11. Chebotarev A.N., Snigur D. V., Dubovyy V.P. *Osobennosti kompleksoobrazovaniya ksilenolovogo oranzhevogo s Bi(III) i yego spektrofotometricheskoye opredeleniye v farmatsevticheskikh preparatakh*. *Analitika i kontrol'*, 2016, vol. 20, no 3, pp. 218–224. (in Russian) <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2016.20.3.007>

УДК 546.766: 544.354.5

Ю. А. Олексій¹, О. Ю. Марійчак¹, Г. М. Розанцев¹, С. О. Шишканов²,
С. В. Радіо^{1,*}¹ Донецький національний університет імені Василя Стуса, факультет хімії,
біології і біотехнологій, кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії,
вул. 600-річчя, 21-215А, Вінниця, 21027, Україна

* radio@donnu.edu.ua

² Embion Technologies S.A., En Courta-Rama 10, 1163 Etoy VD, Switzerland**РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМ
K₂CrO₄ – HNO₃ – KNO₃ – H₂O та K₂Cr₂O₇ – NaOH – KNO₃ – H₂O**

Методами рН-потенціометричного титрування, математичного моделювання та спектрофотометрії в УФ і видимій області досліджено рівноваги у водних розчинах систем CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O та Cr₂O₇²⁻ – OH⁻ – H₂O за різних іонних сил (I(KNO₃) = 0,2–1,0 моль/л). Встановлено, що в розчині CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O відбуваються процеси утворення дихромат- та гідрохромат-аніонів і гідролітичне перетворення дихромат-аніону на гідрохромат-аніон, для яких методом Ньютона (quasi-Newton, програма CLINP 2.1) розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги. Методом Пітцера (Pitzer) вперше розраховано термодинамічні константи рівноваги процесів утворення гідрохромат-аніону HCrO₄⁻ (lgK₁⁰ = 6,94), дихромат-аніону Cr₂O₇²⁻ (lgK₂⁰ = 15,49) з іонів CrO₄²⁻ та H⁺, а також логарифм константи рівноваги взаємоперетворення дихромат-аніону на гідрохромат-аніон (lgK₃⁰ = -1,61). Математичним моделюванням та спектрофотометрією в УФ і видимій області показано, що склад частинок у розчинах Cr₂O₇²⁻ – OH⁻ – H₂O є ідентичним до систем CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O. Встановлено, що експериментальні залежності рН = f(Z) можна надійно відтворити реакціями гідролізу дихромат-аніону до гідрохромат-аніону та подальшою нейтралізацією до хромат-аніону з константами рівноваги, розрахованими для процесів у розчинах CrO₄²⁻ – H⁺ – H₂O за аналогічних іонних сил.

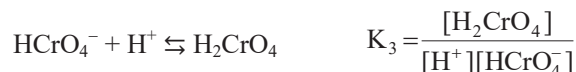
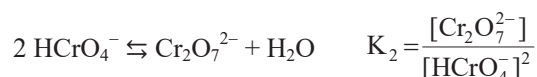
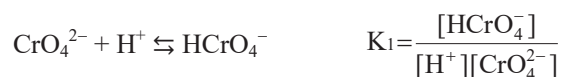
Ключові слова: Хром(VI), хромат-аніон, іонні рівноваги, моделювання рівноваг, метод Пітцера, термодинамічна константа.

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ

Для оксоаніонів d-елементів VI групи властиве утворення в підкисленому розчині різних за складом та будовою поліоксоаніонів. Вольфрам (VI) та Молібден (VI) мають дуже обширну хімію октаедрично координованих поліоксометалатів. Відомо [1–2], що ортовольфрамат-аніон залежно від кислотності розчину (Z = v(H⁺) / v(XO₄²⁻), v(H⁺) та v(XO₄²⁻) – мольні кількості вихідних речовин нітратної або хлоридної кислоти та A₂XO₄ (A = Na або K, X = Cr, Mo, W) може перетворюватися на ізополівольфрамат-аніони різного складу: W₆O₂₀(OH)₂⁶⁻ (Z = 1,00), H_xW₁₂O₄₀(OH)₂^{(10-x)-} (Z = 1,17–1,42), HW₇O₂₄⁵⁻ (Z = 1,29), W₁₂O₃₈(OH)₂⁶⁻ (Z = 1,50), H_xW₁₂O₃₈(OH)₂^{(6-x)-} (Z > 1,50) W₁₀O₃₂⁴⁻ (Z = 1,60).

Відмічають [3–4], що склад частинок для Молібдену (VI) у розчині відрізняється від ізополіаніонів Вольфраму (VI): HMoO₄⁻ (Z = 1,00), H₂MoO₄ (Z = 2,00), Mo₂O₇²⁻ (Z = 1,00), HMo₃O₁₁³⁻ (Z = 1,00), Mo₆O₁₉²⁻ (Z = 1,67), Mo₇O₂₄⁶⁻ (Z = 1,14), HMo₇O₂₄⁵⁻ (Z = 1,29), H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ (Z = 1,43), Mo₈O₂₆⁴⁻ (Z = 1,50), HMo₈O₂₆³⁻ (Z = 1,63), Mo₁₂O₃₇²⁻ (Z = 1,83), H₇Mo₂₄O₇₈⁵⁻ (Z = 1,79), Mo₃₆O₁₁₂⁸⁻ (Z = 1,78).

Хімія поліаніонів Хрому(VI) є значно більш обмеженою, що обумовлено меншим розміром Cr(VI) у порівнянні з Mo(VI) та W(VI). Розмірний фактор призводить також до того, що максимальне координаційне число Cr(VI) за Оксигеном дорівнює 4. Відомо декілька ізополіхроматів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$), але всі вони побудовані зі з'єднаних вершинами тетраедрів $[\text{CrO}_4]$. Ці аніони існують доволі обмежено в розчині й легко піддаються гідролізу до CrO_4^{2-} та HCrO_4^- [5–6]. У свою чергу, в [5] відмічають існування для Хрому(VI) семи частинок, які можуть утворюватися в розчині за різних значень pH: хромат CrO_4^{2-} , дихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, гідрохромат HCrO_4^- , дигідрохромат H_2CrO_4 , гідродихромат HCr_2O_7^- , тетрахромат $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, трихромат $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Було зазначено, що останні три частинки не існують у розчинах із $\text{pH} > 0$ або за $C_{\text{Cr(VI)}} < 1$ моль/л. Так, при відповідному підкисленні процес полімеризації хромат-іонів іде з утворенням $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (сполуки темно-червоного кольору) та $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ (коричнево-червоний колір), а потім утворюється кристалічний CrO_3 . Враховуючи це, найчастіше у водних розчинах присутні частинки CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- та H_2CrO_4 , між якими можливі взаємоперетворення, які описуються наступними схемами та константами:



Проте, на сьогодні немає спільної думки щодо значення таких констант, оскільки їх значення, знайдені за результатами pH-потенціометричних та спектрофотометричних досліджень, досить суттєво різняться (табл. 1).

Таблиця 1

Значення констант рівноваги, визначені за результатами pH-потенціометричних та спектрофотометричних досліджень

Table 1

Values of equilibrium constants determined by the results of pH-potentiometric and spectrophotometric studies

$\lg K_1$	$\lg K_2$	T, C°	Метод визначення	Джерело
5,73	1,51	25	Спектрофотометрія	[5]
5,89 ± 0,02 5,91 ± 0,01	2,20 ± 0,02 2,18 ± 0,08	25	Потенціометрія Спектрофотометрія	[6]
6,52	1,20	25	Потенціометрія	[7]
6,55	1,60	25	Потенціометрія	[8]

У роботі методом рН-потенціометричного титрування досліджено взаємодію у водних розчинах систем $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ з подальшою математичною обробкою результатів (програми CLINP 2.1, Pitzer) і проведено моделювання стану іонів і розрахунок термодинамічних констант рівноважних перетворень. Крім цього, для підтвердження запропонованих гіпотез поведінки іонів Cr(VI) в розчині використано метод спектрофотометрії в УФ і видимій області.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Характеристика та стандартизація вихідних речовин. Під час проведення досліджень було використано такі вихідні речовини: калію хромат K_2CrO_4 (ч. д. а., $C = 0,4749$ моль/л), калію дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч. д. а., $C = 0,2445$ моль/л), нітратна кислота HNO_3 (х. ч., $C = 0,05$ моль/л); натрію гідроксид NaOH (ч. д. а., $C = 0,05$ моль/л), сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., $C = 0,1014$ моль/л), натрію тетраборат (ч, перекристалізована сіль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Точну концентрацію розчину солі Мора встановлювали відповідно [9] безпосередньо перед використанням, знаходячи співвідношення між стандартним розчином калію дихромату й розчином солі Мора. Під час стандартизації солі Мора використовували захисну суміш Кнопа [10].

Розчин фенілантранілової кислоти $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NHC}_6\text{H}_5$ готували відповідно [10] розчиненням 0,2 г речовини в 30–40 мл води під час нагрівання, додаючи 0,2 г безводного Na_2CO_3 . Після розчинення розводили водою до 100 мл, фільтрували та переносили до крапельниці з темного скла для запобігання окиснення під дією світла. Окиснена форма фенілантранілової кислоти – червоно-фіолетова, відновлена – безбарвна.

Розчин калію дихромату готували розчиненням 44,2 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч. д. а.) у 300 мл дистильованої води. Після чого встановлювали точну концентрацію ($C = 0,2445$ моль/л, $C_{\text{Cr}} = 0,4890$ моль/л) за допомогою окисно-відновного титрування стандартизованим розчином солі Мора [9]. Розчин калію хромату готували розчиненням 29,2 г K_2CrO_4 (ч. д. а.) у 300 мл дистильованої води. Після чого встановлювали точну концентрацію ($C = 0,4749$ моль/л) за допомогою окисно-відновного титрування стандартизованим розчином солі Мора ($\delta = 0,8\%$) [9]. Розчини з меншою концентрацією Хрому (VI) ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л) для рН-потенціометричних досліджень готували розведенням стандартизованих розчинів.

Розчин нітратної кислоти ($C = 0,05$ моль/л; для створення необхідної кислотності під час синтезу) готували з концентрованої HNO_3 (х. ч.). Точну концентрацію встановлювали титруванням наважки натрію тетраборату ($\delta = 0,5\%$) [10]. Для стандартизації використовували перекристалізований декагідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ч), вміст води в якому встановлювали гравіметрично за втратою маси після прожарювання за 773 К [10].

Розчин натрію гідроксиду готували розчиненням наважки NaOH (ч. д. а.) в дистильованій воді. Точну концентрацію ($C_{\text{NaOH}} = 0,4648$ моль/л) встановлювали за допомогою кислотно-основного титрування стандартизованим розчином нітратної кислоти, точку еквівалентності фіксували візуально за зміною кольору індикатору метилроту з жовтого на червоний [10]. Для рН-потенціометричного титрування вихідний розчин NaOH розводили дистильованою водою до $C_{\text{NaOH}} = 0,05$ моль/л.

Розчини натрію гідроксиду зберігали в щільно закритих поліетиленових банках для запобігання зміни концентрації луку внаслідок поглинання CO_2 або вилугування скла.

Іонну силу (I , моль/л) під час рН-потенціометричних досліджень взаємодій у системах $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ створювали введенням розрахованої кількості розчину калію нітрату KNO_3 (ч. д. а.) ($C = 2,00$ моль/л).

Насичений водний розчин калію хлориду KCl (ос.ч. 5–4) використовували для заповнення хлоридсрібного електроду.

рН-потенціометричне титрування. Вимірювання значень рН (похибка 0,04 од. рН) проводили на іономері лабораторному И-160 за $298 \pm 0,5$ К. Індикаторним електродом був селективний по відношенню до іонів Гідрогену скляний електрод марки ЭСЛ 63–07Ср з координатами ізопотенціальної точки $\text{pH}_i = 7,0 \pm 0,3$ рН, допоміжним – хлоридсрібний електрод Ag/AgCl , нас.р-н KCl марки ЭВЛ-1М3, потенціал якого за 293 К складає 202 ± 2 мВ відносно нормального водневого електроду. Незначні відхилення температур компенсували занурювальним термокомпенсатором ТКА-7.1. Калібрування електродної системи здійснювали за допомогою зразкових буферних розчинів калію тетраоксалату $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рН 1,68), калію гідрофталату $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (рН 4,01), натрію тетраборату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рН 9,18).

УФ-Вид.– спектроскопія. Для підтвердження результатів моделювання використано метод спектрофотометрії в УФ і видимій області. Аналіз стану іонів Хрому(VI) у розчинах проводили за допомогою двопробеневого спектрофотометру Specord 200 (Analytik Jena) у діапазоні $\lambda = 200\text{--}800$ нм. Для досліджень використовували розчини хромату та дихромату з $C_{\text{Cr}} = 3,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л, враховуючи сильне поглинання більш концентрованих розчинів. Запис спектрів здійснено відносно дистильованої води у кварцових кюветах із товщиною поглинаючого шару 10 мм.

Методика математичного моделювання за допомогою програми CLINP 2.1 та методу Пітцера. Для аналізу результатів експерименту було проведено математичне моделювання за допомогою програми CLINP 2.1 (метод quasi-Newton) [11].

Вихідними даними для побудови математичних моделей рівноважних процесів у розчинах були одержані в результаті рН-потенціометричних вимірювань значення активності іонів Гідрогену $a(\text{H}^+)$, які перераховували у величини рівноважних концентрацій $[\text{H}^+]$, користуючись математичним апаратом теорії Дебая–Гюккеля (рівняння 1–3) [12]:

$$a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{a(\text{H}^+)}{\gamma_i} \quad (2)$$

$$\lg \gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} - b_i \cdot I - c_i \cdot I^{3/2}, \quad (3)$$

де A – стала, значення якої залежить від температури розчину й відносної діелектричної проникності розчинника (за 298 К величина $A = 0,5092$); z_i – число зарядів, що несе іон « i » ($i = \text{H}^+$ або OH^-); B – стала, яка включає значення температури й відносної діелектричної проникності (за 25 °С величина $B = 0,03286$); a_i – радіус іонної атмосфери, що визначає відстань найбільшого зближення іонів (іонний параметр) ($a_{\text{H}^+} = 8,02$ нм; $a_{\text{OH}^-} = 1,34$ нм); b_i й c_i – параметри, які враховують хімічну природу іонів ($b_{\text{H}^+} = 9,2 \cdot 10^{-2}$; $b_{\text{OH}^-} = 11,3 \cdot 10^{-2}$; $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 0$); I – іонна сила розчину (моль/л), яку знаходили за формулою 4 [12]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (C_j z_j^2) = \frac{1}{2} [C_{\text{K}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot (-1)^2] = C_{\text{KNO}_3} \quad (4)$$

Побудова математичної моделі рівноважної системи за програмою CLINP 2.1 зводилася до послідовного пошуку адекватної моделі в вигляді закону діючих мас на основі фізико-хімічних вимірювань. Для кожної точки кривої $\text{pH} = f(Z)$ знаходили різницю (5):

$$\Delta_k = [\text{H}^+]^{(p)} - [\text{H}^+]^{(e)}, \quad (5)$$

де $[\text{H}^+]^{(p)}$ та $[\text{H}^+]^{(e)}$ – розрахунково уточнені та експериментальні значення рівноважної концентрації іонів Гідрогену відповідно. Та за всією залежністю $\text{pH} = f(Z)$ мінімізовано функціонал U (рівняння 6) [13]:

$$U = \sum_{k=1}^N F(w_k \Delta_k^2), \quad (6)$$

де w_k – статистична вага k -го вимірювання (рівняння 7), пов'язана з оцінкою дисперсії $S^2(\Delta_k)$; F – деяка функція; N – кількість точок досліджуваної серії, $k = 1, 2, \dots, N$.

$$w_k = \frac{1}{S^2(\Delta_k)} = \frac{1}{([\text{H}^+]_k^{(e)})^2} \cdot \frac{1}{S_f^2}, \quad (7)$$

де $S(\Delta_k)$ – середнє квадратичне відхилення Δ_k .

Відносну похибку S_f вимірювання pH приймали рівною 0,05. Моделі вважали адекватними, якщо виконувалася нерівність 8 [11–13]:

$$\chi_e^2 = S_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha), \quad (8)$$

де S_0^2 – залишкова дисперсія (рівняння 9); $\chi_f^2(\alpha)$ – критерій статистичного розподілу для f ступенів вільності при заданому рівні значимості δ ($\delta = 0,05$) [13].

$$S_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2 \quad (9)$$

Для більшої наочності відповідності результатів моделювання із експериментальними даними розраховували Q – суму квадратів відхилень між розрахованими й експериментальними значеннями рН за всією кривою титрування (рівняння 10):

$$Q = \sum_{k=1}^N (\Delta \text{pH}_k)^2 = \sum_{k=1}^N (\text{pH}_k^{(p)} - \text{pH}_k^{(e)})^2 \quad (10)$$

Іонний добуток води розраховували за формулою 11:

$$K_w = \frac{K_w^0}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}, \quad (11)$$

де $K_w^0 = 1,00 \cdot 10^{-14}$ (за 298 К) [14]; γ_{H^+} та γ_{OH^-} – знайдені за рівнянням 3 середні коефіцієнти активності йонів H^+ та OH^- , які враховують іонну силу розчину, яка була створена калію нітратом.

В ході математичного моделювання з довірчою ймовірністю 95 % було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення частинок у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, які склали хімічну модель. Обчислений набір $\lg K_c$ для різних значень іонної сили розчину було використано для розрахунку логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$, який було проведено за методом Пітцера (Pitzer) [15–17], рекомендованим IUPAC для таких процедур [17–18]. Значення $\lg K^0$ знаходили екстраполяцією лінійної залежності $\lg K_c = f(\mu)$ на нульове значення іонної сили μ (моль/кг). Для подібної екстраполяції використовували значення іонної сили μ , виражене через молярну концентрацію C_m фонового електроліту (рівняння 12).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (C_{mj} Z_j^2) = \frac{1}{2} [C_{\text{mK}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{mNO}_3^-} \cdot (-1)^2] = C_{\text{mKNO}_3} \quad (12)$$

Перерахунок $C(\text{KNO}_3)$ на C_m проводили за формулою 13:

$$C_m = \frac{C(\text{KNO}_3)}{\rho - \frac{C(\text{KNO}_3) \cdot M(\text{KNO}_3)}{1000}}, \quad (13)$$

де ρ – експериментально виміряна густина розчину, яку визначали ареометрами (денсиметрами) загального призначення (ГОСТ 1300–74).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментально одержані залежності $\text{pH} = f(Z_{\text{H}^+})$, де $Z_{\text{H}^+} = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{Cr(VI)})$ ($\nu(\text{H}^+)$ та $\nu(\text{Cr(VI)})$ – кількості вихідних речовин HNO_3 та K_2CrO_4 відповідно, моль), для розчинів $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ за різних іонних сил ($I = 0,2-1,0$ моль/л) мають однаковий характер (рис. 1а). Так само однаковий характер мають залежності $\text{pH} = f(Z_{\text{OH}^-})$, де $Z_{\text{OH}^-} = \nu(\text{OH}^-)/\nu(\text{Cr(VI)})$ ($\nu(\text{OH}^-)$ та $\nu(\text{Cr(VI)})$ – кількості вихідних речовин

NaOH та Хрому(VI) у $K_2Cr_2O_7$ відповідно, моль), для системи $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ за різних іонних сил ($I = 0,2-1,0$ моль/л) (рис. 1с). Саме ці залежності й було взято в якості вихідних для проведення математичного моделювання. Побудова математичної моделі хімічних процесів у системі зводилась до послідовного пошуку такого набору реакцій утворення різних хромат-аніонів, котрий у вигляді закону дії мас та рівняння матеріального балансу адекватно описав би експериментально одержані залежності $pH = f(Z)$.

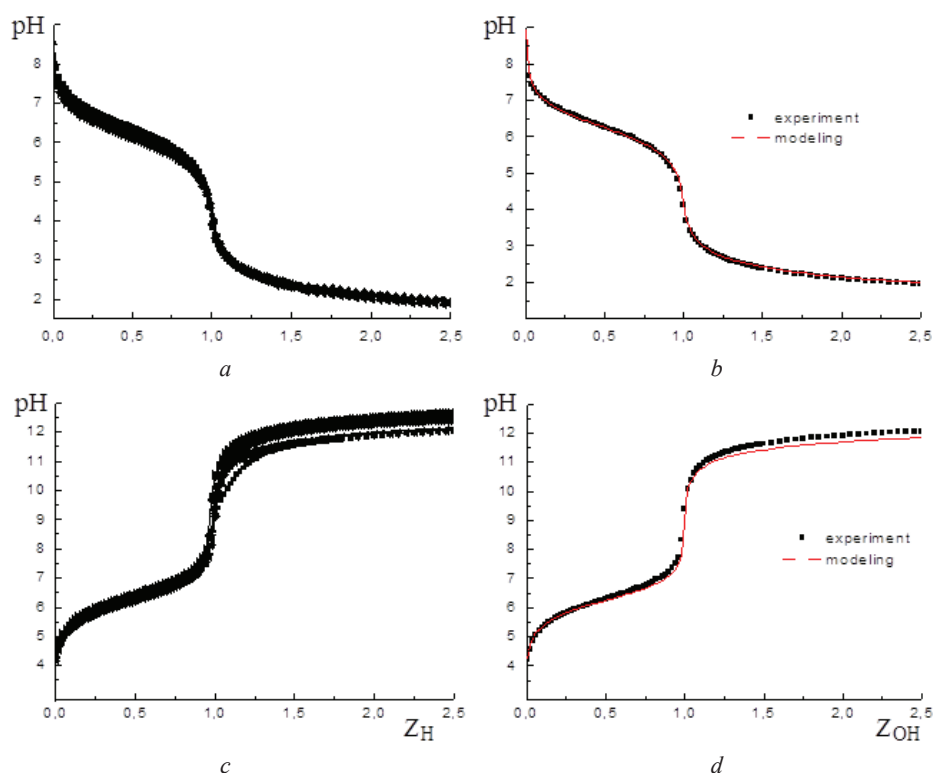


Рис. 1. Криві титрування: (а) в системі $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ для всіх I ; (б) співставлення експериментально одержаної (точки) та розрахунково уточненої (лінія) залежностей $pH = f(Z_H)$ у випадку $I(KNO_3) = 0,3$ моль/л; (с) у системі $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ для всіх I ; (д) співставлення експериментально одержаної (точки) та розрахунково уточненої (лінія) залежностей $pH = f(Z_{OH})$ у випадку $I(KNO_3) = 0,3$ моль/л.

Fig. 1. Titration curves: (a) in the system $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ($C_{Cr} = 0,01$ mol/l) for all ionic strengths; (b) comparison of experimentally obtained (point) and calculated (line) dependences for $I(KNO_3) = 0,3$ mol/l; (c) in the system $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ ($C_{Cr} = 0,01$ mol/l) for all ionic strengths; (d) comparison of experimentally obtained (point) and calculated (line) dependences for $I(KNO_3) = 0,3$ mol/l.

Для цього спочатку формували сукупність найбільш імовірних реакцій, а потім проводили послідовну оптимізацію моделей із збереженням в їх складі лише тих реакцій утворення Cr(VI)-вмісних аніонів, які зменшували відхилення між розрахунково уточненими й експериментальними значеннями рН за всією кривою титрування. У процесі моделювання намагалися досягти того, щоб уточнені значення рН розбігались із експериментальними на величину не більше за ± 0.12 од. рН у кожній точці титрування.

Співставлення експериментально одержаної (точки) та розрахованої (лінія) кривих титрування в системах $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л) наведено на рис. 1b, d.

До складу моделі, яка дозволила повністю відтворити експериментально одержані значення рН в системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, входили реакції утворення гідрохромат- (HCrO_4^-) та дихромат-аніонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), для яких в результаті моделювання з довірчою ймовірністю 95 % було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги (табл. 2).

Слід зазначити, що моделі виявилися нечутливими до включення до їх складу реакцій утворення три- ($\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$) та тетрахромат-аніонів ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Останнє дуже добре узгоджується з літературними даними [6, 8] для розведених розчинів Хрому(VI).

Таблиця 2

Логарифми концентраційних констант рівноваги реакцій в системі



Table 2

Logarithms of concentration constants of equilibria for reactions in the system



lgK _c для реакції за іонної сили I, моль/л						
0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- \quad K_1 = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}$						
6,32	6,09	6,09	6,01	6,03	5,94	5,90
$2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad K_2 = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}$						
14,53	14,00	13,86	13,86	13,67	13,57	13,71

За розрахованими константами рівноваги побудовано діаграми розподілу аніонів залежно від Z розчину (рис. 2).

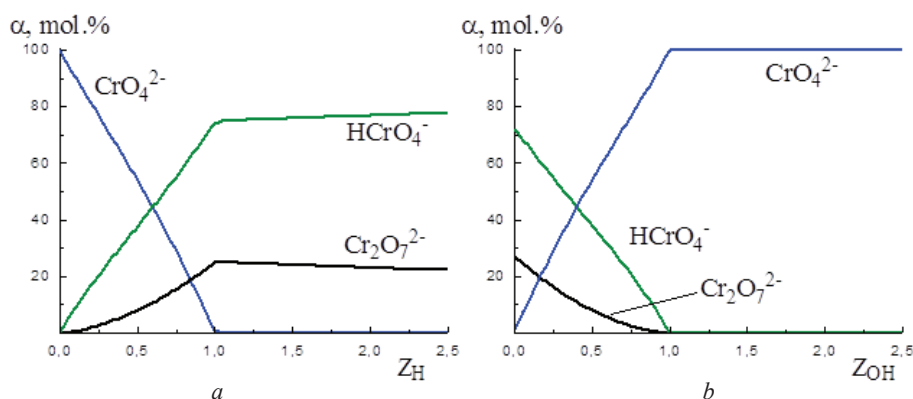


Рис. 2. Діаграми розподілу аніонів: (а) у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л); (б) у системі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ моль/л; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л).

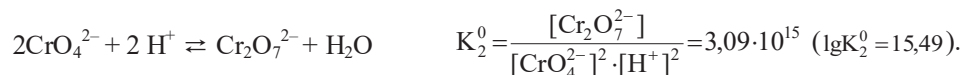
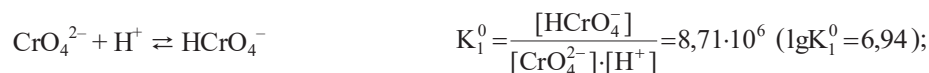
Fig. 2. Diagrams of anions distribution: (a) in the system $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ mol/l; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ mol/l); (b) in the system $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cr}} = 0,01$ mol/l; $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ mol/l).

З аналізу залежності $\alpha = f(Z_{\text{H}})$ (рис. 2а) можна бачити, що під час підкислення вихідного розчину калію хромату відбувається паралельне утворення гідрохромат- та дихромат-аніонів. Слід зазначити, що максимальний вміст $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (~20 мол. %) досягається за кислотності $Z = 1,0-1,1$, а подальше підкислення приводить до його гідролітичного перетворення на гідрохромат-аніон:

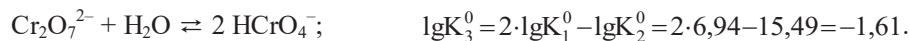


Розраховані методом quasi-Newton логарифми концентраційних констант рівноваги для різних значень іонної сили було використано для розрахунку термодинамічних констант $\lg K^0$ рівноваги реакцій утворення HCrO_4^- та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з CrO_4^{2-} та H^+ . Величини $\lg K^0$ розраховано методом Пітцера (Pitzer) шляхом екстраполяції лінійних залежностей $\lg K_c$ на нульове значення іонної сили $\mu(\text{KNO}_3)$ (рис. 3).

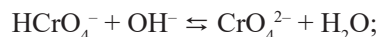
Отже, методом Пітцера було розраховано логарифми термодинамічних констант рівноваги для реакцій у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$:



Одержані величини дозволяють розрахувати константу гідролітичного перетворення дихромат-аніону на гідрохромат, яке спостерігається в розчині за $Z_{\text{H}} > 1,0$:



Для системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ можна бачити, що на кривій титрування з досягненням співвідношення $\text{OH}^- : \text{Cr(VI)} = 1 : 1$ спостерігається стрибок (рис. 1 *b, d*), який може відповідати депротонуванню продукту гідролізу дихромат-аніону в розчині згідно з реакцією:



тому, виходячи з експериментально одержаних значень рН, була підібрана модель, основу якої складала саме ця реакція.

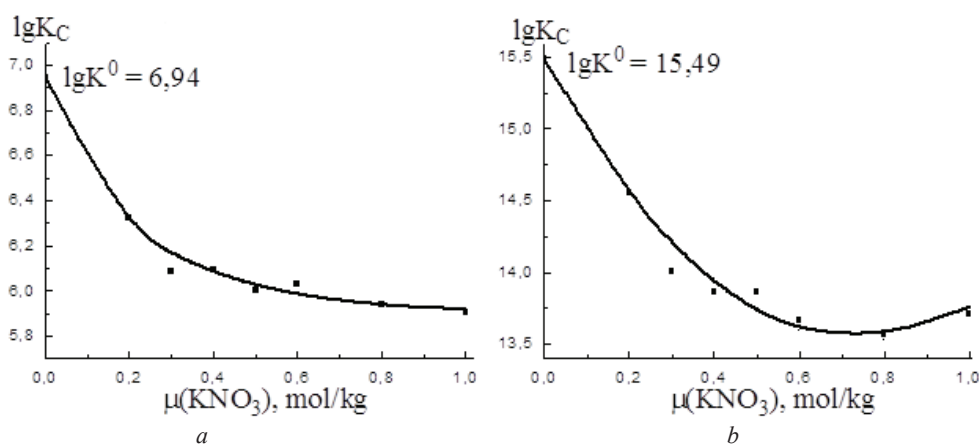


Рис. 3. Залежності $\lg K_c$ від іонної сили $\mu(\text{KNO}_3)$ для реакцій:
(*a*) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$; (*b*) $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 3. Dependences of $\lg K_c$ vs. ionic strength μ for reactions:
(*a*) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$; (*b*) $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Під час моделювання взаємодій у системі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ до програми CLINP 2.1 було введено матрицю стехіометрії, яка відповідала процесам перетворення вихідного дихромат-аніону з відповідними константами, перерахованими з моделей системи $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 3).

Величини $\lg K_4$ та $\lg K_5$ під час моделювання було зафіксовано, тобто їх значення не змінювалися, а задавалися значеннями констант K_1 та K_2 , які було перераховано для відповідних іонних сил у системі $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$. Отримані моделі дуже добре описали експериментальні дані (рис. 1*d*): відношення суми квадратів відхилень до кількості точок титрування за $I(\text{KNO}_3) = 0,3$ моль/л не перебільшувало 0,027, що не перевищує похибки експериментального визначення рН у розчинах ($\pm 0,04$ од. рН).

За розрахованими константами рівноваги було побудовано діаграми розподілу аніонів в системі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ залежно від лужності розчину Z_{OH} (рис. 2*b*). З аналізу залежності $\alpha = f(Z_{\text{OH}})$ можна бачити, що за $Z_{\text{OH}} = 0$ частка $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ стано-

Таблиця 3

Логарифми концентраційних констант рівноваги реакцій в системі
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$

Table 3

Logarithms of concentration constants of equilibria for reactions in the system
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$

lgK _c для реакції за іонної сили I, моль/л						
0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
$0,5 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- \quad K_4 = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{0,5}}, \quad \lg K_4 = \frac{2\lg K_1 - \lg K_2}{2}$						
-0,95	-0,91	-0,84	-0,92	-0,81	-0,85	-0,96
$0,5 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad K_5 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{0,5}}, \quad \lg K_5 = \frac{-\lg K_2}{2}$						
-7,27	-7,00	-6,93	-6,93	-6,84	-6,79	-6,86

виль близько 30 %, а HCrO_4^- – 70 %. Це пояснюється гідролізом дихромат-іону до гідрохромат-аніону за реакцією:



За подальшого додавання лугу відбувається перетворення гідрохромат-аніону на хромат-аніон: $\text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Для підтвердження результатів моделювання використано метод спектрофотометрії в УФ і видимій області. Для досліджень було використано шість контрольних розчинів із $C_{\text{Cr}} = 3,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л: розчин I містив лише K_2CrO_4 ; розчин II містив тільки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; розчин III містив K_2CrO_4 із фоновим електролітом KNO_3 , що відповідало точці $Z_{\text{H}} = 0$ на кривих титрування (рис. 1a, b); розчин IV містив $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ із фоновим електролітом KNO_3 та доданим до $Z_{\text{OH}} = 1,00$ розчином NaOH , що відповідало стрибку на кривих титрування за цієї лужності (рис. 1c, d); розчин V містив $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ із фоновим електролітом KNO_3 , що відповідало точці $Z_{\text{OH}} = 0$ на кривих титрування (рис. 1c, d); розчин VI містив K_2CrO_4 із фоновим електролітом KNO_3 та доданим до $Z_{\text{H}} = 1,00$ розчином HNO_3 , що відповідало стрибку на кривих титрування за цієї Z (рис. 1a, b). Спектри поглинання зазначених розчинів Хрому(VI) приведено на рис. 4.

Як добре видно з наведених даних, спектри поглинання зображені на рис. 4c та 4d, так само як 4e та 4f, мають між собою однаковий вигляд, оскільки положення λ максимального поглинання в цих парах розчинів майже збігаються. Слід також зазначити, що на спектрах розчинів рис. 4b, 4e та 4f в області $\lambda \sim 410\text{--}510$ нм присутнє плече, що може бути обумовлене поглинанням присутнім в розчині аніоном $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, який зумовлює помаранчевий відтінок забарвлення таких розчинів.

Отримані методом спектрофотометрії в УФ і видимій області дані однозначно свідчать про адекватність запропонованих за результатами математичного моделювання моделей поведінки іонів Cr(VI) у розчині. Розрахований за допомогою

програми CLINP 2.1 розподіл іонів у аналогічних розчинах (табл. 4) дає такі ж самі результати, тобто системи $K_2CrO_4 - KNO_3 - H_2O$ (рис. 4c) та $K_2Cr_2O_7 - KNO_3 - NaOH - H_2O$ ($Z_{OH} = 1,00$; рис. 4d) мають однаковий розподіл іонів Cr(VI); те ж саме можна сказати й про склад систем $K_2Cr_2O_7 - KNO_3 - H_2O$ (рис. 4e) та $K_2CrO_4 - KNO_3 - HNO_3 - H_2O$ ($Z_H = 1,00$; рис. 4f).

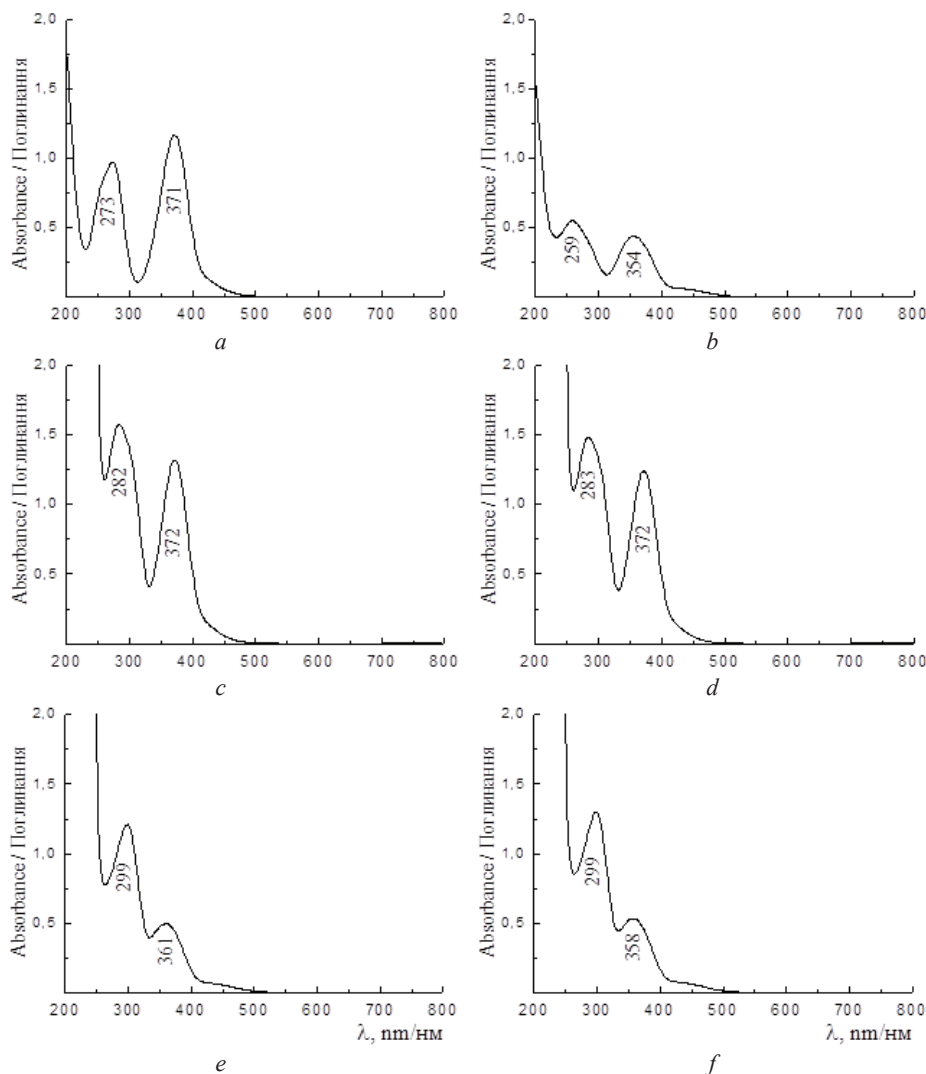


Рис. 4. Спектри поглинання розчинів Cr(VI): (a) $CrO_4^{2-} - H_2O$; (b) $Cr_2O_7^{2-} - H_2O$; (c) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (d) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - NaOH - H_2O$ ($Z_{OH}=1$); (e) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (f) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - HNO_3 - H_2O$ ($Z=1$).

Fig. 4. Absorption spectra for Cr(VI) solutions: (a) $CrO_4^{2-} - H_2O$; (b) $Cr_2O_7^{2-} - H_2O$; (c) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (d) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - NaOH - H_2O$ ($Z_{OH}=1$); (e) $Cr_2O_7^{2-} - KNO_3 - H_2O$; (f) $CrO_4^{2-} - KNO_3 - HNO_3 - H_2O$ ($Z=1$).

Таблиця 4

Співставлення результатів УФ-Вид.-спектроскопії
та математичного моделювання

Table 4

Comparison of UV-VIS. spectroscopy and mathematical modeling results

№	Вихідні компоненти	λ_{\max} , нм	Склад розчину за результатами моделювання, α , мол. %		
			HCrO_4^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}
I	$\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	273, 371			
II	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	259, 354			
III	$\text{CrO}_4^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	282, 372	1	0	99
IV	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ($Z_{\text{OH}} = 1,00$)	283, 372	1	0	99
V	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	299, 361	83	16	1
VI	$\text{CrO}_4^{2-} - \text{KNO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($Z_{\text{H}} = 1,00$)	299, 358	74	25	1

ВИСНОВКИ

Методами рН-потенціометричного титрування, математичного моделювання та спектрофотометрії в УФ і видимій області досліджено рівновагу у водних розчинах $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ з $C(\text{Cr(VI)}) = 0,01$ моль/л та різних іонних сил ($I = 0,2-1,0$ моль/л). Встановлено, що в розчині $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ відбуваються процеси утворення дихромат- та гідроромат-аніонів та гідролітичне перетворення дихромату на гідрохромат, для яких методом Ньютона (quasi-Newton, програма CLINP 2.1) розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги. Методом Пітцера (Pitzer) розраховано логарифми термодинамічних констант рівноваги утворення гідрохромат-аніона ($\lg K^0 = 6,94$) і дихромат-аніона ($\lg K^0 = 15,49$) з CrO_4^{2-} та H^+ , а також гідролізу дихромат-аніона на гідрохромат-аніон ($\lg K^0 = -1,61$). Математичним моделюванням та УФ-Вид.-спектроскопією показано, що склад частинок у розчинах $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ є ідентичним до систем $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$. Експериментальні дані можна надійно відтворити реакціями гідролізу дихромат-аніону до гідрохромат-аніону та подальшою нейтралізацією до хромат-аніону з константами рівноваги, розрахованими для процесів розчинах $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ за аналогічних іонних сил.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Timofeeva E. V., Tsirlina G. A., Petrii O. A.* Formation of Rechargeable Films on Platinum in Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates // Russ. J. Electrochem. – 2003. – Vol. 39, N7. – P. 716–726. <https://doi.org/10.1023/A:1024869801164>
2. *Poimanova E. Y., Radio S. V., Belousova E. E., Rozantsev G. M., Panyushkin V. T.* Isopoly Tungstate Anions in Water–Dimethyl Sulfoxide Solutions // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 63, N9. – P. 1243–1250. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090127>

3. Prasad S., Leite V.D., de Santana R.A.C., Brito J.B. Electrometric Investigations on Formation of Lanthanum Molybdates as a Function of pH // J. Braz. Chem. Soc.– 2004.– Vol. 15, N2.– P. 246–252. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000200014>
4. Gumerova N.I., Rompel A. Polyoxometalates in solution: Speciation under spotlight // Chem. Soc. Rev.– 2020.– Vol. 49, № 21.– P. 7568–7601. <https://doi.org/10.1039/D0CS00392A>
5. Fournier-Salaün M.C., Salaün P. Quantitative determination of hexavalent chromium in aqueous solutions by UV-Vis spectrophotometer // Centr. Europ. J. Chem.– 2007.– Vol. 5, N4.– P. 1084–1093. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0038-4>
6. Sasaki Y. Equilibrium Studies on Polyanions. The First Steps of Acidification of Chromate Ion in 3 M NaClO₄ Medium at 25 °C // Acta Chem. Scand.– 1962.– Vol. 16, N3.– P. 719–734.
7. Campos V., Büchler P.M. Removal of chromate from drinking water using powder carbon steel // Environ. Geol.– 2005.– N47 – P. 926–930. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1222-5>
8. Palmer D.A., Wesolowski D., Mesmer R.E. A potentiometric investigation of the hydrolysis of chromate (VI) ion in NaCl media to 175 °C // J. Solution Chem.– 1987.–Vol. 16, N6.– P. 443–463. <https://doi.org/10.1007/BF00648595>
9. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу.– М: Химия, 1966.– 1112 с.
10. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.– М.: Наука, 1964.– 400 с.
11. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения.– Харьков: Фолио, 2000.– 288 с.
12. Комарь Н. П. Химическая метрология. Том 1. Гомогенные ионные равновесия.– Харьков: Вища школа, 1983.– 208 с.
13. Мерный С. А., Коняев С. Д., Холин Ю. В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа // Вісник Харк. ун-ту. Хімія.– 1998.– № 2 (420).– С. 112–120.
14. Гороневский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии.– К.: Наук. думка, 1987.– 606 с.
15. Pitzer K.S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // J. Phys. Chem.–1973.– Vol. 77, N19.– P. 2300–2308. <https://doi.org/10.1021/j100638a009>
16. Бугаевский А. А., Холин Ю. В., Коняев Д. С., Красовицкий А. В. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера // Журн. общей химии.– 1998.– Т. 68, № 5.– С. 753–757.
17. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations. Anal. Bioanal. Chem.– 2002.– Vol. 374.– P. 796–805. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1547-9>
18. Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K., Baucke F.G.K., Brett C.M.A., Camoes M.F., Milton M.J.T., Mussini T., Naumann R., Pratt K.W., Spitzer P., Wilson G.S. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). Pure Appl. Chem.– 2002.– Vol. 74, N11.– P. 2169–2200. <https://doi.org/10.1351/pac200274112169>

Стаття надійшла до редакції 01.06.2021

Ю. А. Олексій¹, А. Ю. Марійчак¹, Г. М. Розанцев¹, С. А. Шишканов²,
С. В. Радіо¹

¹ Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, факультет химии, биологии и биотехнологий, кафедра неорганической, органической и аналитической химии, ул. 600-летия, 21-215А, Винница, 21027, Украина

² Embion Technologies S.A., En Courta-Rama 10, 1163 Etoy VD, Switzerland

РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМ $K_2CrO_4 - HNO_3 - KNO_3 - H_2O$ И $K_2Cr_2O_7 - NaOH - KNO_3 - H_2O$

Методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и спектрофотометрии в УФ и видимой области исследованы равновесия в водных растворах систем $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ и $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ при различных ионных силах ($I(KNO_3) = 0,2-1,0$ моль/л). Установлено, что в растворе $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ происходят процессы образования дихромат- и гидрохромат-анионов и гидролитическое превращение дихромата в гидрохромат, для которых методом Ньютона (quasi-Newton, программа CLINP 2.1) рассчитаны логарифмы концентрационных констант равновесия. Методом Питцера (Pitzer) впервые рассчитаны логарифмы термодинамических констант равновесия процессов образования гидрохромат-аниона $HCrO_4^-$ ($\lg K_1^0 = 6,94$), дихромат-аниона $Cr_2O_7^{2-}$ ($\lg K_2^0 = 15,49$) из ионов CrO_4^{2-} и H^+ , а также логарифм константы равновесия взаимопревращения дихромат-аниона в гидрохромат-анион ($\lg K_3^0 = -1,61$). Математическим моделированием и спектрофотометрией в УФ и видимой области показано, что состав частиц в растворах $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ является идентичным системе $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$. Установлено, что экспериментальные данные можно надежно описать реакциями гидролиза дихромат-аниона до гидрохромат-аниона и дальнейшей нейтрализацией до хромат-аниона с константами равновесия, рассчитанными для процессов в растворах $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ при аналогичных ионных силах.

Ключевые слова: Хром(VI), хромат-анион, ионные равновесия, моделирование равновесий, метод Питцера, термодинамическая константа

Yu. A. Oleksii¹, O. Yu. Mariichak¹, G. M. Rozantsev¹, S. A. Shyshkanov²,
S. V. Radio¹

¹ Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Biology, and Biotechnology, Department of Inorganic, Organic and Analytical Chemistry, vul. 600-richchia, 21-215A, Vinnytsia, 21027, Ukraine

² Embion Technologies S.A., En Courta-Rama 10, 1163 Etoy VD, Switzerland

EQUILIBRIA PROCESSES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF $K_2CrO_4 - HNO_3 - KNO_3 - H_2O$ AND $K_2Cr_2O_7 - NaOH - KNO_3 - H_2O$ SYSTEMS

The equilibria processes in aqueous solutions of $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ and $Cr_2O_7^{2-} - OH^- - H_2O$ systems were studied by pH-potentiometric titration, mathematical modeling and UV-Vis. spectroscopy. It was established that in the $CrO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ systems with acidity $Z_H = \nu(H^+)/\nu(Cr(VI)) = 0-2.5$ the processes of dichromate and hydrochromate anion formation and hydrolytic conversion of dichromate to hydrochromate take place, for which the logarithms of the equilibrium concentration constants were calculated by the quasi-Newton method (CLINP 2.1 software; 95 % confidence probability). The calculated values of the logarithms of the concentration equilibrium constants $\lg K_c$ reliably agree with the literature data. The calculated $\lg K_c$ were used to build of chromium(VI) anions distribution diagrams depending on Z_H , and

Z_{OH} in solutions. For the first time, by the Pitzer method the thermodynamic equilibria constants of hydrochromate HCrO_4^- ($\lg K_1^0 = 6,94$), the dichromate anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\lg K_2^0 = 15,49$) formation processes from the CrO_4^{2-} and H^+ ions, and the logarithm of equilibrium constant of the interconversion of the dichromate anion to the hydrochromate anion ($\lg K_3^0 = -1,61$) were calculated. Mathematical modeling and UV-Vis. spectroscopy show that the composition of anions in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ solutions with alkalinity $Z_{\text{OH}} = \nu(\text{OH}^-)/\nu(\text{Cr(VI)}) = 0-2.5$ is identical to $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ systems. It is established that the experimental dependencies $\text{pH} = f(Z)$ for the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ system can be reliably reproduced by hydrolysis reactions of dichromate anion to hydrochromate anion and by subsequent neutralization to chromate anion with equilibrium constants calculated for processes in $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ solutions with same ionic strengths. The quantitative composition of chromium(VI) solutions was confirmed qualitatively by UV-Vis. spectroscopy.

Key words: Chromium(VI), chromate anion, ionic equilibria, modeling of equilibria, Pitzer method, thermodynamic constant

REFERENCES

1. Timofeeva E.V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. *Formation of Rechargeable Films on Platinum in Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates*. Russ. J. Electrochem. 2003, vol. 39, no 7, pp. 716–726. <https://doi.org/10.1023/A:1024869801164>
2. Poimanova E. Y., Radio S. V., Belousova E. E., Rozantsev G. M., Panyushkin V. T. *Isopoly Tungstate Anions in Water-Dimethyl Sulfoxide Solutions*. Russ. J. Inorg. Chem. 2018, vol. 63, no 9, pp. 1243–1250. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090127>
3. Prasad S., Leite V.D., de Santana R.A.C., Brito J.B. *Electrometric Investigations on Formation of Lanthanum Molybdates as a Function of pH*. J. Braz. Chem. Soc. 2004, vol. 15, no 2, pp. 246–252. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000200014>
4. Gumerova N.I., Rompel A. *Polyoxometalates in solution: Speciation under spotlight*. Chem. Soc. Rev. 2020, vol. 49, no 21, pp. 7568–7601. <https://doi.org/10.1039/D0CS00392A>
5. Fournier-Salaün M.C., Salaün P. *Quantitative determination of hexavalent chromium in aqueous solutions by UV-Vis spectrophotometer*. Centr. Europ. J. Chem. 2007, vol. 5, no 4, pp. 1084–1093. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0038-4>
6. Sasaki Y. *Equilibrium Studies on Polyanions. The First Steps of Acidification of Chromate Ion in 3 M NaClO₄ Medium at 25 °C*. Acta Chem. Scand. 1962, vol. 16, no 3, pp. 719–734.
7. Campos V., Büchler P.M. *Removal of chromate from drinking water using powder carbon steel*. Environ. Geol. 2005, no 47, pp. 926–930. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1222-5>
8. Palmer D.A., Wesolowski D., Mesmer R.E. *A potentiometric investigation of the hydrolysis of chromate (VI) ion in NaCl media to 175 °C*. J. Solution Chem. 1987, vol. 16, no 6, pp. 443–463. <https://doi.org/10.1007/BF00648595>
9. Gillebrand V.F., Lendel' G.E., Brayt G.A., Gofman D.I. *Prakticheskoye rukovodstvo po neorganicheskomu analizu* [Applied Inorganic Analysis]. Moscow, Khimiya, 1966, 1112 p. (in Russian)
10. Korostelev P.P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimiko-analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]. Moscow, Nauka, 1964, 400 p. (in Russian)
11. Kholin Yu. V. *Kolichestvennyy fiziko-khimicheskyy analiz kompleksobrazovaniya v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheski modifitsirovannykh kremnezemov: sodержatel'nyye modeli, matematicheskiye metody i ikh prilozheniya* [Quantitative physicochemical analysis of complexation in solutions and on the surface of chemically modified silicas: meaningful models, mathematical methods and their applications]. Kharkov: Folio, 2000, 288 p. (in Russian)
12. Komar N.P. *Khimicheskaya metrologiya. Gomogennyye ionnyye ravnovesiya* [Chemical metrology. Vol. 1. Homogeneous ionic equilibria]. Kharkov, Vyshcha shkola, 1983, pp. 23–24. (in Russian)
13. Merny S.A., Konyaev S.D., Kholin Yu. V. *Robastnoye otsenivaniye parametrov v zadachakh kolichestvennogo fiziko-khimicheskogo analiza* [Robust estimation of parameters in problems of quantitative physicochemical analysis]. Bulletin of Kharkov University. Chemistry. 1998, no 2 (420), pp. 112–120. (in Russian)
14. Goronovsky I. T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E. F. *Kratkiy spravochnik po khimii* [A short guide to chemistry]. Kyiv, Naukova Dumka, 1987, 606 p. (in Russian)

15. Pitzer K.S., Mayorga G. *Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent*. J. Phys. Chem. 1973. vol. 77, no 19, pp. 2300–2308. <https://doi.org/10.1021/j100638a009>
16. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V., Konyaev D.S., Krasovitskii A.V. *Approksimatsiya i predraschet zavisimosti konstant ravnovesiya reaktsiy v rastvorakh ot sostava i kontsentratsii solevogo fona s pomoshch'yu metoda Pitsera* [Approximation and Prediction by Pitzer's Method of Equilibrium Constants of Reactions in Solutions, as Influenced by the Composition and Concentration of Supporting Electrolyte]. Russ. J. Gen. Chem. 1998, vol. 68, no 5, pp. 753–757. (in Russian)
17. Meinrath G. *Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations*. Anal. Bioanal. Chem. 2002, vol. 374, pp. 796–805. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1547-9>
18. Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K., Baucke F.G.K., Brett C.M.A., Camoes M.F., Milton M.J.T., Mussini T., Naumann R., Pratt K.W., Spitzer P., Wilson G.S. *Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)*. Pure Appl. Chem. 2002, vol. 74, no 11, pp. 2169–2200. <https://doi.org/10.1351/pac200274112169>

УДК 543.4:543.06:543.05

О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

ПОХІДНІ 6,7- ТА 7,8-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ (ОГЛЯД)

Робота присвячена огляду класу органічних аналітичних реагентів похідних 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: узагальнено дані щодо шляхів їх препаративного синтезу, фізико-хімічних властивостей, стану у розчинах та аналітичного застосування. Відзначено вплив природи аніону-протиіону на фізико-хімічні та спектрофотометричні характеристики похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Проаналізовано шляхи кислотно-основних перетворень у водних розчинах похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Показано, що похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію здатні до комплексоутворення з низкою р-, d- та f-елементів (Cu(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Ge(IV), La(III), підгрупа титану, Bi(III), Mo(VI), W(VI) та інші) й узагальнено інформацію щодо їх складу, будови і аналітичних характеристик. Відзначено, що з застосуванням похідних 6,7-дигідроксибензопірилію розроблено методики для прямого спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення Ga(III), In(III), Tl(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI), Ge(IV), Bi(III), Cu(II). Відмічено, що комплекси похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Mo(VI) та Cu(II) ефективно вилучаються в міцелярну фазу тритону X-100, що покладено в основу високочутливих комбінованих спектрофотометричних та атомно-абсорбційних методів визначення цих металів. Простота цілеспрямованого синтезу похідних 6,7-дигідроксибензопірилію відкриває шляхи їх використання в якості аналітичних реагентів в комбінованих міцелярно-екстракційних та мікроекстракційних методиках визначення ряду р- та d-елементів зі спектрофотометричним або атомно-абсорбційним детектуванням.

Ключові слова: орто-дигідроксихроменолої, фізико-хімічні властивості, спектрофотометрія, комплексоутворення.

В аналітичній практиці важливе місце займають різноманітні органічні аналітичні реагенти (ОАР) [1]. Багатогранність властивостей ОАР надає ряд загально-відомих переваг, а області їх використання не обмежуються лише виявленням та кількісним визначенням, оскільки вони застосовуються також для розділення та концентрування, розчинення, осадження, маскування тощо.

Серед чисельної кількості ОАР: триоксифлуорони, реагенти групи арсеназо, комплекси, о-гідроксиазосполуки тощо, уваги заслуговують солі 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які скорочено називають о-діоксихроменолої (о-ДОХ). Використання похідних о-ДОХ в аналітичній практиці почалося в кінці 50-х – на початку 60-х років минулого століття. Перші згадки про синтез о-ДОХ були в роботах Вавзонек С. [1,2] і Бусева О. І. [3], а використовувати їх в аналітичній практиці вперше запропоновано одеськими вченими Полукетовим Н. С. і Кононенко Л. І. для фотометричного визначення германію, цирконію і гафнію [4,5]. Пізніше о-ДОХ застосовували для екстракційно-фотометричного визначення молібдену та деяких інших елементів [6]. Зокрема є повідомлення про результати вивчення взаємодії 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (6,7-ДФДОХ) з рядом рідкіс-

ноземельних елементів [7]. Також були синтезовані та вивчені як фотометричні реагенти інші 2,4-заміщені о-ДОХ [8].

Мета даної роботи полягає в узагальненні даних щодо цілеспрямованого синтезу похідних 6,7- та 7,8-дигідроксibenзопірилію, дослідження їх фізико-хімічних властивостей, стану у розчинах та застосування в аналітичній практиці.

Синтезувати о-ДОХ можна декількома шляхами, зазвичай користуються реакцією поліфенолів з відповідними 1,3-біфункціональними карбонільними сполуками (рис. 1) в оцтовокислому середовищі [8,9–13].

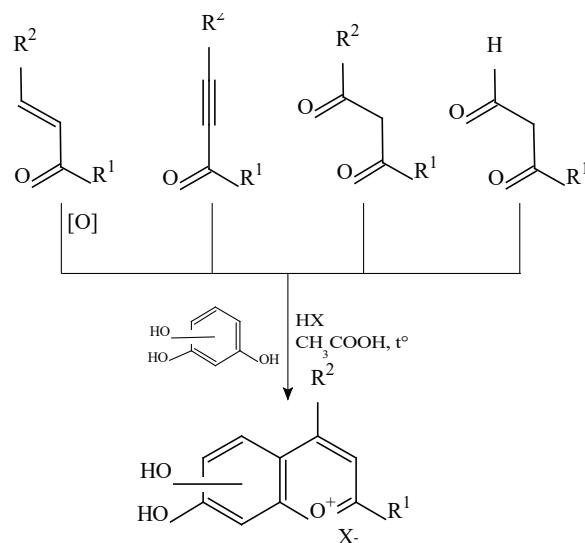


Рис. 1. Загальна схема синтезів о-ДОХ з різних прекурсорів, де R^1 , R^2 = Alk, Ar, Het, H та інші, HX – сильна кислота ($\text{HCl}_{\text{газ}}$, HBr, HClO_4 чи інші).

Fig. 1. General scheme for synthesis of studied reagents from different precursors, where R^1 , R^2 = Alk, Ar, Het, H etc., HX is a strong acid (HCl_{gas} , HBr, HClO_4 etc.).

Якщо в якості поліфенолу брати флороглюцин, в результаті одержують 5,7-дигідроксibenзопірилієві похідні, в яких гідроксигрупи знаходяться в мета-положенні, а при використанні гідроксигідрохінону та пірогалолу утворюються відповідно 6,7- та 7,8-дигідроксibenзопірилієві сполуки.

Синтезовані фторопохідні 6,7-дигідроксихроменолу, а саме, хлориди 2-метил-, 2-теноїл-, 2-трифторметил-, 2-феніл-4-трифторметил-6,7-дигідроксibenзопірилію [9], а також галогенопохідні 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ) з атомами хлору і бром у положенні 4 фенільного кільця [10].

Фізичні властивості та хіміко-аналітичні характеристики о-ДОХ

Солі о-диоксихроменолів – це кристалічні речовини, які мають жовтий, червоний, рідше фіолетовий чи темно-коричневий колір. Хлориди 2,4-диметильних похідних легко розчинні у воді, солі дифенільних похідних погано розчиняються в воді, краще розчиняються в етанолі, ацетонітрилі, дуже добре розчинні в диме-

тилсульфоксиді та диметилформаміді, такі розчини мають яскраве забарвлення. Більшість солей о-ДОХ не розчинні в неполярних розчинниках (гексан, бензол, етери).

В роботі [11] досліджено вплив природи аніону на розчинність, сольватохромію та спектральні характеристики солей МФДОХ. Для солей з аніонами: Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , PF_6^- визначена розчинність в воді, метанолі, етанолі та ацетонітрилі. Знайдені кореляції, що встановлюють зв'язок між термохімічними радіусами аніонів і розчинністю в полярних протонних розчинниках (наприклад, в воді, рис. 2), а також між термохімічними радіусами аніонів та співвідношенням інтенсивності характеристичних смуг поглинання в ІЧ-діапазоні (рис. 3).

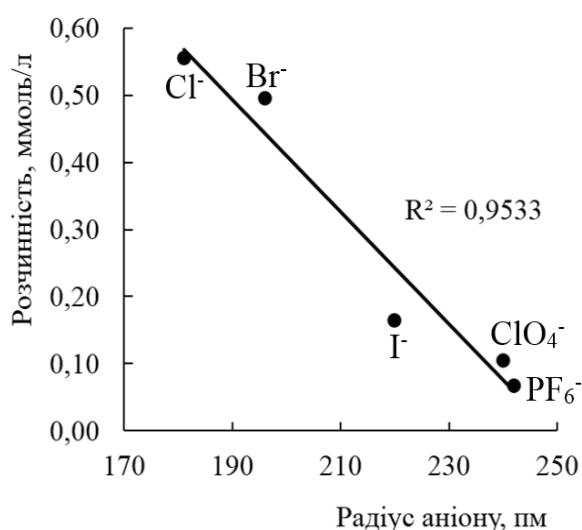


Рис. 2. Залежність розчинності солей МФДОХ в воді від радіусу аніону

Fig. 2. Solubility MePhDOCh salts in water depending on the radii of anions

Як видно з рис. 2 зі збільшенням термохімічного радіусу аніону розчинність солей МФДОХ зменшується лінійно в воді $R^2=0,95$, подібна тенденція спостерігається також для метанолу ($R^2=0,94$) і етанолу ($R^2=0,85$).

Цікаво відзначити вплив аніонів на інтенсивність С–О та С–С смуг бензопірилієвого циклу в ІЧ спектрі: при переході від Cl^- до PF_6^- із збільшенням радіуса аніону інтенсивність смуги при $1623\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ зменшується відносно смуги при $1596\text{--}1602\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Цей ефект може бути пов'язаний зі зміною локалізації заряду в пірилієвому циклі, а отже, зі зміною полярності катіону бензопірилію, що в свою чергу впливає на розчинність відповідних солей.

Для хлориду МФДОХ у розчинах спиртів в електронних спектрах світлопоглинання спостерігається батохромний зсув у порівнянні з водним розчином на $10\text{--}13\text{ нм}$, але для ізопропанольних розчинів – гіпсхромний на 16 нм . Молярний коефіцієнт світлопоглинання більше в полярних протонних розчинниках (вода

і спирти) ніж в апротонних розчинниках. Природа аніону практично не впливає на положення максимуму поглинання. Серед аніонів найбільше значення молярного коефіцієнту поглинання мають розчини гексафторфосфату МФДОХ, що, можливо, пов'язано зі слабокоординуючими властивостями даного аніону і дозволяє більш ефективно сольватувати катіон МФДОХ [11].

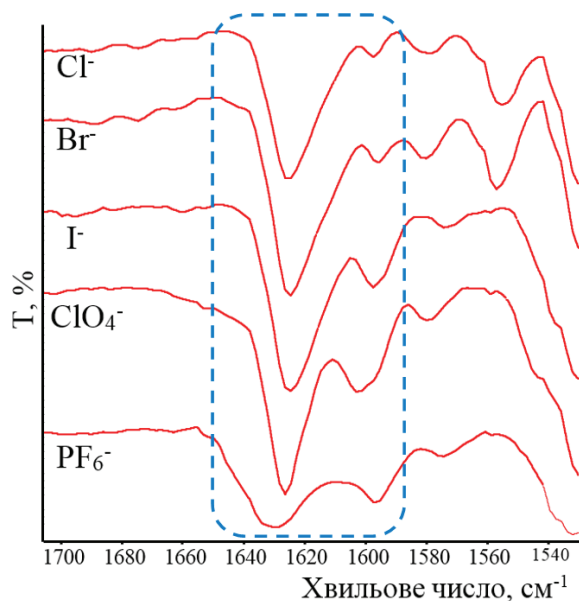


Рис. 3. Зміна інтенсивності смуг в ІЧ-спектрах солей МФДОХ

Fig. 3. Changes of the bands intensity in IR-spectra of MePhDOCh salts

У спектрах поглинання о-ДОХ в діапазонах від 8М H_2SO_4 до рН 13 і від 4 М НСІ до 13 знайдено по чотири смуги [12,13], для 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилію (КДХ) – п'ять смуг [14].

Спектрофотометричні характеристики (λ_{max} і ϵ) різних форм похідних о-діоксихроменолів використовують для їх ідентифікації та визначення ступеня чистоти. В табл. 1 наведені спектрофотометричні характеристики деяких похідних ДОХ. Встановлено, що на відміну від інших о-ДОХ, КДХ утворює ще одну аніонну форму – двозарядний аніон, що пов'язано з депротонізацією карбоксильної групи, яка є аналітико-активною та центром можливої взаємодії реагенту з поверхнево-активними речовинами.

В водних і водно-етанольних розчинах, в залежності від рН змінюється забарвлення о-ДОХ [1–3, 12], а отже о-ДОХ можуть відігравати роль кислотно-основних індикаторів, що мають три різнозабарвлені форми залежно від рН розчину. Така поведінка цих реагентів пояснюється низкою кислотно-основних перетворень о-ДОХ в розчинах.

Таблиця 1

Спектрофотометричні характеристики хлоридів 6,7-ДОХ

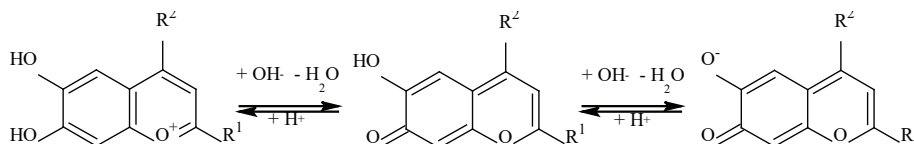
Table 1

Spectrophotometric characteristics of some reagents

Реагент	pH	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (рН)
КДХ	4–1M HCl	460	1,24 (0,7)
	1,0–3,0	440	1,36 (1,1)
	4,5–7,9	475	1,18 (4,1)
	8,0–13,0	490	0,94 (11,2)
СДХ	4–1M HCl	440	1,63 (0,5)
	0,5–3,0	426	1,90 (1,2)
	4,5–9,5	462	1,70 (4,7)
	10,0–12,5	480	1,25 (11,5)
ТОХ	3–1 M HCl	466	1,34 (0,5)
	5,0–6,0	434	1,48 (1,2)
	4,0–8,0	484	1,24 (4,5)
	8,5–13,0	500	1,02 (11,3)

КДХ – 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилію хлорид; СДХ – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3-сульфофеніл)бензопірилію хлорид; ТОХ – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3'-гідроксифеніл)бензопірилію хлорид

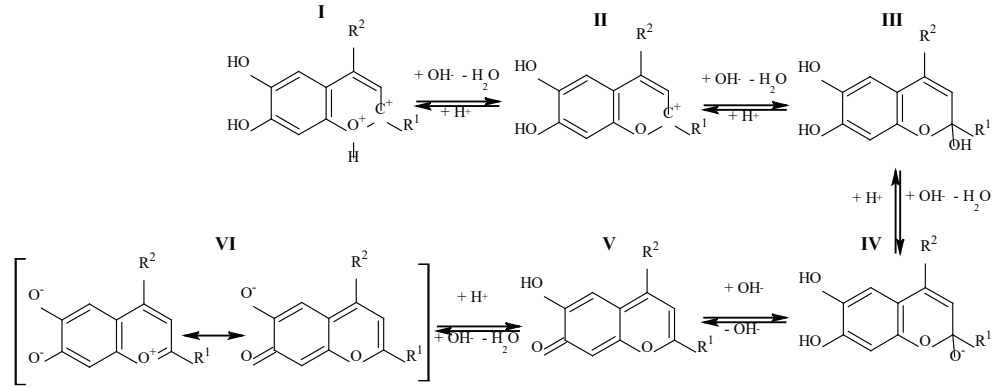
Раніше, при вивченні спектрів поглинання 2,4-дифенільних і 2,4-диметильних [15–18] і деяких інших 2,4-заміщених [12, 19–22] 6,7- і 7,8-діоксихроменолів було виявлено, що ці сполуки існують у вигляді трьох забарвлених форм:



При рН 2 сполуки знаходяться у вигляді бензопірилієвих катіонів, зі збільшенням рН від 2 до 5 відбувається утворення псевдооснови у результаті гідратації і наступної іонізації сполук. Псевдооснова (бензопіранол) є енергетично нестійкою формою, яка легко перетворюється в ангідрооснову з відщепленням молекули води. В області рН 6–10 відбувається іонізація ангідрооснови з утворенням аніона ангідрооснови.

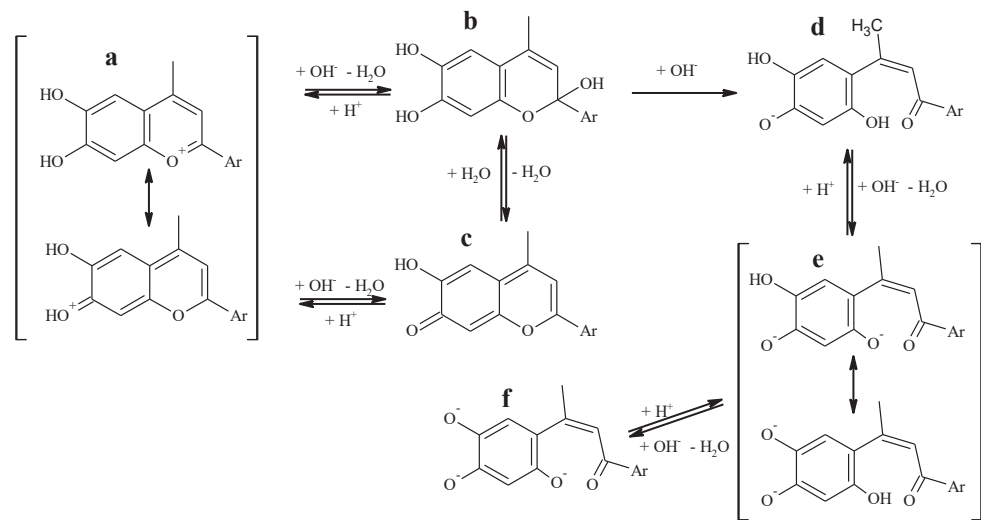
В роботах [14, 18, 22] з використанням кольорометричного методу вивчені кислотно-основні рівноваги в розчинах ряду похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилія і визначені відповідні константи іонізації їх функціональних груп. Запропоновано ймовірні схеми рівноваги і діаграми розподілу іонно-молекулярних форм реагентів в залежності від рН середовища. Показано, що за цим методом можна визначати константи протонування і гідроксилування барвників.

Запропоновано [9, 23] уточнену схему кислотно-основних рівноваг у розчинах о-ДОХ:



I – двозарядний катіон барвника, II – катіон барвника, III – псевдооснова, IV – аніон псевдооснови, V – ангідроснова, VI – аніон ангідроснови

Найбільш детальному вивченню стану о-ДОХ у розчинах, на прикладі МФДОХ, 4'-СІМФДОХ, 4'-ВгМФДОХ, присвячено роботу [10]. Кислотно-основні властивості цих барвників у розчинах були вивчені за допомогою методів спектрофотометрії та кольориметрії, а також із залученням DFT-розрахунків. На основі розрахунків іонно-молекулярної рівноваги в розчинах досліджуваних о-ДОХ запропоновано розширену схему кислотно-основних рівноваг:



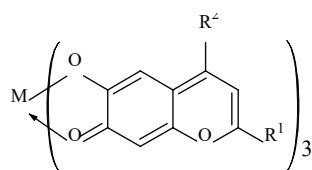
a – катіон барвника; b – псевдооснова; c – ангідроснова; d – аніон халкону; e – двозарядний аніон халкону, f – тризарядний аніон халкону.

Спектрофотометричні характеристики комплексів о-ДОХ з катіонами багатозарядних металів

Опубліковано ряд статей, в яких повідомлялося про вивчення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації [13, 14], електронної структури і властивостей [24], вивчення інфрачервоних спектрів деяких о-ДОХ та їх комплексів з іонами металів [25].

Були проведені дослідження взаємодії іонів металів III–VI груп Періодичної системи Д. І. Менделєєва з представниками о-ДОХ. Так, автори [26] повідомляли про розробку методики екстракційно-фотометричного визначення індію за допомогою 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (6,7-ДФДОХ). Розроблено методики визначення галію і титану в лікувальних грязях [27, 28], вивчено взаємодію 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксібензопірилію з іонами металів, які легко гідролізуються, в присутності поверхнево-активних речовин [29].

При вивченні комплексоутворення о-діоксихроменолів з тривалентними іонами (індієм, галієм, талієм) показано [30–32], що у кислому середовищі в межах рН 3 координуючими катіонами служать In^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} . Катіон металу заміщує в молекулі ліганду протон. Методом електроміграції встановлено, що комплекси в цьому випадку є електронейтральними, а лігандом служить аніон ангідрооснови. На основі таких даних запропоновано наступну будову комплексної сполуки, яка утворюється, для трьохвалентних іонів з о-ДОХ:



Дослідженням комплексів індію [26] і галію [34], що екстрагуються, встановлено, що вони мають таку ж будову, як і комплекси з тими ж реагентами, які утворюються в водному розчині. Будова комплексів підтверджена методом ІЧ-спектроскопії.

Екстракти комплексів галію з 6,7-ДФДОХ підкорюються закону Бера в інтервалі 0,07–0,7 мкг/мл при концентрації ДОХ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а значення ϵ , за методом Комаря, становить $6,0 \cdot 10^4$ (при оптимальному рН 2,5 та $\lambda_{\text{max}} = 545$ нм).

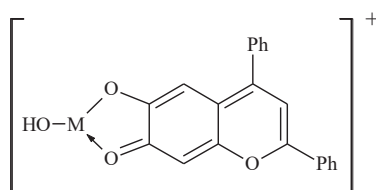
З застосуванням 6,7-ДФДОХ розроблено екстракційно-фотометричний метод визначення індію та галію в сплавах і рудах. Чутливість метода складає $5 \cdot 10^{-4}\%$ і $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ відповідно, з наважкою аналізованої проби від 0,1 до 2,0 г.

Похідні о-ДОХ є одними з найкращих реагентів для спектрофотометричного визначення Ge. Германій з о-ДОХ утворює по два комплекси з співвідношенням M: L = 1:3 при рН 3 і 1:2 при рН 5. В. А. Назаренко із співробітниками показали [34], що координуючим іоном в першому випадку виступає катіон Ge^{4+} , а в другому – $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, які заміщують в молекулі ліганду по одному протону. В комплексах GeL_3^+ , координуючий аніон має будову ортодифенолу, в комплексах GeL_2 – ортооксихінону. При екстракції комплексу хлороформом, відбувається таутомерне

перетворення ліганду з ортофенольної в ортооксихінонну форму, але не змінюється співвідношення Ge: L.

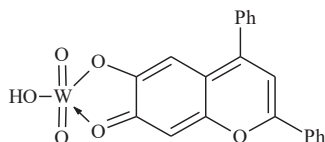
У випадку цирконію та гафнію зі всіма досліджуваними реактивами (6,7- та 7,8-ДМДОХ, 6,7- та 7,8-ДФДОХ) утворюються сполуки, в яких на один атом металу приходить дві молекули о-ДОХ. Молекули комплексної сполуки, які утворюються, є електронейтральними. Константи утворення забарвлених комплексів цирконію та гафнію відповідно дорівнюють $5,59 \cdot 10^{10}$ та $1,70 \cdot 10^{10}$ [5].

Вивчено будову сполук РЗЕ з 6,7-ДФДОХ. Співвідношення компонентів у комплексі – 1:1. Встановлено, що в реакцію вступають іони MOH^{2+} з витісненням одного протону з молекули ліганду і утворенням комплексу складу:



Катіонний характер комплексів, які утворюються, підтверджується сорбцією забарвлених сполук РЗЕ (La, Lu, Y) на катіоніті КУ-2 у Na-формі [7].

Результати по вивченню хелатів вольфраму, показали [35], що координуючим іоном вольфраму при взаємодії з о-ДОХ є однозарядний катіон WO_2OH^+ . Будову комплексу вольфраму з 6,7-ДФДОХ можна представити формулою:

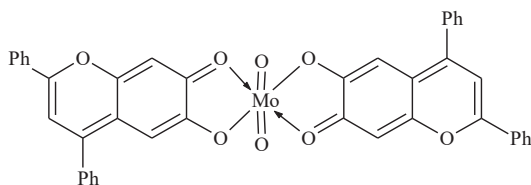


Авторами [36] вивчена взаємодія іонів Ti (IV) з хлоридом 6,7-діокси-2-метил-4-трифторметилбензопірилієм (ТФДОХ). Встановлено, що при рН 2,5 склад комплексів Ti(IV): ТФДОХ = 1:2, сольватні числа за етанолом 4 і за хлороформом 6. Розраховано константи стійкості $(1-2,8) \cdot 10^7$ та молярні коефіцієнти поглинання світла екстрактів $\epsilon = 4,7 \cdot 10^4$, знайдені межі виконання закону Бера та розроблено методику екстракційно-фотометричного визначення титану в стандартних розчинах тетраклориду титану в інтервалі 0,45–0,1 мкг/мл з відносною похибкою 0,9–2,0 %.

Танцюрою Г. Ф. зі співробітниками було запропоновано методику визначення галію та титану в мулових грязях [27] та титану в лікувальних грязях [28]. Групою Г. Ф. Танцюри описано [21] синтез ряду похідних ДОХ, які містять сильні кислотні групи -COOH (КДХ), -SO₃H (СДХ), -ОН (ТОХ) та вивчено їх взаємодію з молібденом (VI). У роботі [29] вивчено вплив кПАР на комплексоутворення КДХ з Мо(VI). Комплекси з КДХ було вивчено в присутності та за відсутності цетилпіридиній броміду (ЦП). Комплекс Мо (VI): КДХ утворюється при рН = 3,5;

$\lambda_{max} = 510$ нм і співвідношенні компонентів 1:2. Молярний коефіцієнт поглинання складає $4,02 \cdot 10^4$. В присутності ЦП комплекс утворюється при $pH = 1-2,5$; $\lambda_{max} = 525$ нм і $\epsilon = 7,01 \cdot 10^4$. Співвідношення компонентів 1:2:2.

Значна увага була прикута до використання різних органічних реагентів для визначення іонів Мо (VI). При вивченні комплексоутворення 2,4-диметильних і 2,4-дифенільних о-ДОХ з молібденом показано, що в кислому середовищі реагенти утворюють стійку сполуку з катіоном молібдену Мо: L=1:2. Структуру комплексу молібдену з 6,7-ДФДОХ представлено наступною формулою:



Так, співробітниками кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова вивчені [37] особливості комплексоутворення Мо(VI) і W(VI) з рядом алкіл-, феніл-, 4-карбоксі- і трифторметил-похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. Встановлені хіміко-аналітичні характеристики та склад отриманих комплексів (1:2). За сукупністю спектрофотометричних даних наведено ймовірний механізм комплексоутворення. З'ясовано, що у випадку 6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-тієнілбензопірилію утворення комплексів протікає ступінчато, а найбільш стійким виявляється комплекс із стехіометрією 2:2.

Досліджено умови взаємодії ДФДОХ з іонами Ві(III) та їхнього спектрофотометричного визначення в фармацевтичних препаратах [38]. Вивчено особливості утворення комплексів вісмуту (III) з хлоридом 6,7-ДФДОХ і встановлено, що в досліджуваній хімічній системі утворюється два комплекси різної стехіометрії. При pH 1,9 реалізується комплекс складу 1:2 ($\lambda = 510$ нм, $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$), а при pH 4,6 комплекс складу 1:1 ($\lambda = 550$ нм, $\epsilon = 3,1 \cdot 10^4$). На основі результатів спектрофотометричних досліджень запропоновано механізм утворення комплексів в розчинах. У кислому середовищі (pH 1,9) координуючим іоном є $Bi(OH)^{2+}$, а координуваним лігандом – ортодифенольна форма реагенту. При pH 4,6 координуючим іоном є $Bi(OH)_2^+$, а реагент вступає в реакцію в формі ангідрооснови. Як аналітична форма рекомендований комплекс складу 1:2, для якого закон Бера виконується в діапазоні концентрацій вісмуту 0,30–6,30 мкг/мл. Нижня межа виявлення становить 0,03 мкг/мл, а межа кількісного визначення – 0,32 мкг/мл. Розроблено проста, експресна і чутлива методика визначення вісмуту в фармацевтичних препаратах з відносною похибкою не більше 2 %.

Вивчені оптимальні умови взаємодії іонів Ga(III) та In(III) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію: встановлено оптимальне значення $pH = 6$, вміст етанолу 20 об. %, порядок зливання компонентів та час утворення (10 хв.) комплексів. Встановлено склад комплексів в водно-етанольних розчинах з співвідношенням М: МФДОХ = 1:3. Розраховані значення молярного коефіцієнту поглинання методом Комаря, запропоновано рівняння реакції і ймовірна фор-

мула комплексу. Встановлені інтервали підпорядкування закону Бера. Розраховані показники чутливості вивчених аналітичних форм: мінімальні концентрації для Ga – 0,02 мкг/мл, In – 0,08 мкг/мл [39].

Досліджені умови утворення та екстракції комплексу Cu(II) з хлоридом МФДОХ [40]. Комплекс має склад 1:2 ($\lambda = 540$ нм, $\varepsilon = 3,0 \cdot 10^4$) при оптимальному значенні рН 4,5. Ізоаміловий спирт є найефективнішим екстрагентом, а екстракційна рівновага досягається за одну хвилину, тоді як оптимальне співвідношення органічної та водної фаз становить 1:5. Екстракційно-спектрофотометрична методика визначення Cu(II) з допомогою МФДОХ проста і відрізняється високою чутливістю – межа виявлення складає 0,007 мкг/мл, а межа кількісного визначення – 0,023 мкг/мл. Калібрувальний графік є лінійним ($R^2 = 0,99$) в діапазоні 0,02–0,96 мкг/мл. Запропонована методика була апробована для аналізу зразків води [40].

Результати дослідження комплексоутворення високовалентних металів з о-діоксихроменоломи дозволили розробити низку комбінованих спектрофотометричних методик визначення металів з використанням рідинно-рідинної екстракції [41,42] та мікроекстракції [43], міцелярної екстракції з термічно- або реагентно-ініційованим утворенням міцелярної фази тритону X-100 [43–46]. Також було застосовано міцелярно-екстракційне вилучення комплексів з подальшим атомно-абсорбційним детектуванням [46]. Наведені методи дозволяють суттєво знизити межі виявлення та визначення, підвищити селективність, залишаючись при цьому простими у виконанні, експресними та екологічно привабливими.

ВИСНОВОК

Простота синтезу, а також чистота продукту похідних о-ДОХ, дає змогу модифікації, введенням різноманітних замісників та функціональних груп, як в фенольну, так і в дикарбонільну компоненти і відкриває можливість для направленої синтезу та одержання широкого спектру сполук зі специфічними властивостями в рамках потреб обраних методів. о-ДОХ є чутливими ОАР для визначення катіонів металів і можливістю поєднання з різноманітними методами розділення-концентрування та спектрофотометричним детектуванням аналітичного сигналу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вавзонек С. Гетероциклические соединения. Изд-во иностр. лит., 1954. – 650 с.
2. Ненищеску К.Д. Органическая химия. Изд-во иностр.лит., 1962. – 862 с.
3. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. Изд-во МГУ, 1972. – 245 с.
4. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. Фотометрическое определение германия при помощи о-диоксихроменолов // Журн. аналит. химии. – 1960. – Т. 15, № 1. – С. 61–67.
5. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. Применение о-диоксихроменолов для колориметрического определения циркония и гафния // Укр. хим. журн. – 1960. – Т. 26, № 2. – С. 246–251.
6. Бусев А.И., Чжан Фань. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена при помощи хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия // Журн. аналит. химии. – 1961. – Т. 16, № 5. – С. 578–584.
7. Полуэктов Н.С., Санду М.А. Взаимодействие редкоземельных элементов с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом // Журн. аналит. химии. – 1969. – Т. 24, № 10. – С. 885–887.
8. Оленович Н.Л., Танцюра Г.Ф., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. Синтез и свойства некоторых о-диоксихроменолов // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 43, № 8. – С. 885–887.

9. Снигур Д.В., Чеботарев А.Н., Барбалат Д.А., Щербакова Т.М. Синтез и химико-аналитические характеристики фторсодержащих производных хлорида 6,7-дигидроксibenзопірилія // Укр. хим. журн. – 2018. – Т. 84, № 5. – С. 50–55.
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // Tetrahedron – 2020. – Vol. 76, N42. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
11. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts // Russ. J. Gen. Chem. – 2020. – Vol. 90, N4. – P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
12. Танцюра Г.Ф., Глінська Л.Я., Харченко Л.П. Синтез і властивості деяких триоксхроменолів // Укр. хім. журн. – 1989. – Т. 55, № 10. – С. 1082–1085.
13. Топоров С.В., Сотуленко Е.Л. Физико-химико-аналитические исследования системы «металл-диоксхроменол» в водных и водно-органических растворах. Сообщение 1. Кислотно-основные свойства хлорида-6,7-диокси-2-метил-4-трифторметилбензопірилія, его спектрофотометрические характеристики и константы ионизации. // Сб. трудов научн.-прак. конф. «Качество и безопасность. Вопросы менеджмента, методологии, тенденций развития производственного анализа веществ и материалов» Одесса, 2009. – С. 64–68.
14. Танцюра Г.Ф., Плавецька Т.Г. Использование в спектрофотометрии, синтез и свойства некоторых производных о-диоксхроменолов // Журн. аналит. химии – 1985. – Т. 40, № 2. – С. 228–231.
15. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Гаврильченко А.И. 6,7-диокси-4-метил-2-фенилбензопіриліий хлорид // Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТХИМ ИРЕА – 1978. – № 4. – С. 21–22.
16. Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Танцюра Г.Ф., Менищикова О.П. Визначення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації деяких о-діоксхроменолів // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 12. – С. 1327–1329.
17. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. Синтез і властивості деяких о-діоксхроменолів // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 8. – С. 883–884.
18. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Танцюра Г.Ф. Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-диоксхроменолов // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30, № 8. – С. 1611–1614.
19. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. 6,7-Диокси-4-метил-2-(3'-нитрофенил)-бензопіриліий хлорид // Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТХИМ ИРЕА – 1981. – С. 17.
20. Танцюра Г.Ф. 6,7-Диокси-4-карбоксил-2-фенилбензопіриліий хлорид. Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТЭХИМ ИРЕА. – 1982. – № 3. – С. 17.
21. Танцюра Г.Ф., Плавецька Т.Г. Использование в спектрофотометрии, синтез и свойства некоторых производных о-диоксхроменолов // Журн. аналит. химии – 1985. – Т. 40, № 2. – С. 228–231
22. Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Танцюра Г.Ф., Менищикова О.П. Визначення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації деяких похідних о-діоксхроменолів // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 12. – С. 1327–1329.
23. Снигур Д.В., Чеботарев А.Н., Бевзюк Е.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксibenзопірилія в растворах // Вест. Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2017. – С. 193–198.
24. Грекова И.М., Базилевич Ф.Ф. Электронная структура и свойства о-диоксхроменолов // Журн. физич. химии. – 1978. – Т. 52, № 6. – С. 1388–1391.
25. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л. ИЧ-спектри о-диоксхроменолів та їх комплексів // Укр. хім. журн. – 1981. – Т. 47, № 1. – С. 105–107.
26. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Чабанова В.И. Экстракционно-фотометрическое определение индия с помощью хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопірилія // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 12. – С. 2346–2350.
27. Танцюра Г.Ф., Никителова Е.М., Экбаль А.К. Определение галлия и титана (IV) с карбоксилдиоксхроменолом в иловых глинах // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, № 2. – С. 179–182.
28. Никителова Е.М., Экбаль А.К., Танцюра Г.Ф., Гаврильченко А.И. Определение титана(IV) в лечебных глинах // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 45, № 5. – С. 839–841.
29. Танцюра Г.Ф., Денисенко В.П., Экбаль А.К., Савенко Г.И. Взаимодействие 6,7-диокси-2-фенил-4-карбоксилбензопірианола с некоторыми легкогидролизующимися ионами металлов в присутствии поверхностно-активных веществ // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 5. – С. 515–518.

30. *Базилевич А.А., Оленович Н.Л., Назаренко В.А.* Спектрофотометрическое исследование взаимодействия галлия с о-диоксихроменоломи // Ж. аналит. химии. – 1973. – Т. 28, № 10. – С. 2047–2050.
31. *Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Дира О.А.* Спектрофотометрическое исследование взаимодействия индия с о-диоксихроменоломи // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 11. – С. 2287–2289.
32. *Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Романько В.П.* Спектрофотометрическое изучение взаимодействия таллия(III) с хлоридом 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31, № 12. – С. 2353–2356.
33. *Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Биденко Н.П.* Экстракционно-фотометрическое определение галлия при помощи хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия // Журн. аналит. химии. – 1976, Т. 31, № 11. – С. 2120–2124.
34. *Назаренко В.А., Макринич Н.И.* Исследование химизма реакций многовалентных элементов с органическими реагентами // Ж. аналит. химии. – 1970. – Т. 25, № 4. – С. 719–727.
35. *Полуэктова Е.Н.* Диоксихроменолы как фотометрические реагенты на вольфрам // Журн. аналит. химии. – 1966. – Т. 21, № 2. – С. 187–190.
36. *Топоров С.В., Сотуленко Е.Л.* Физико-химико-аналитические исследования системы «металл-диоксихроменол» в водных и водно-органических растворах. Сообщение 2. Взаимодействие хлорида 6,7-диокси-2-метил-4-трифторметил-бензопирилия с ионами титана (IV) в водных и неводных растворах // Сб. трудов научн.-прак. конф. «Качество и безопасность. Вопросы менеджмента, методологии, тенденций развития производственного анализа веществ и материалов», Одесса, 2009. – С. 76–81.
37. *Барбалат Д., Чеботарьов О., Михайлова А., Снігур Д.* Комплексоутворення Мо(VI) та W(VI) з деякими флуоромісними похідними хлориду 6,7-дигідрокси-бензопирилію в розчинах // XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017», Львів, 2017. – С. А19.
38. *Чеботарєв А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С.* Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Вi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах // Вопр. химии и хим. технологии. – 2017. – Т. 1, № 110. – С. 36–42.
39. *Топоров С., Барбалат Д., Кожокару М., Снігур Д.* Спектрофотометричне дослідження взаємодії іонів галію (III) та індію (III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопирилію // XIX наукова конференція «Львівські хімічні читання-2019». Львів, 2019. – С. 116.
40. *Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Demchuk A.V., Barbalat D.A., Snigur D.V.* Extraction-Spectrophotometric Determination of Cu(II) with 6,7-Dihydroxy-4-Methyl-2-Phenylbenzopyrylium Chloride in Waters of Various Categories // J. Water Chem. Technol. – 2019. – Vol. 41. – P. 170–174. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19030068>
41. *Klochkova A., Barbalat D.A., Chebotarev A.M., Snigur D.V.* Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination // J. Iranian Chem. Soc. – 2020. Vol. 18, N1. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
42. *Chebotarev A.N., Klochkova A., Dubovyi V.P., Snigur D.V.* Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination // Acta Chim. Slovenica. – 2020. – Vol. 67, N4. – P. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
43. *Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Klochkova A.* Room temperature cloud point extraction: An application to preconcentration and spectrophotometric determination of copper(II) // J. Serbian Chem. Soc. – 2019. – Vol. 85, N1. – P. 89–96. <https://doi.org/10.2298/JSC190212087S>
44. *Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V.* Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // Microchem. J. – 2018. – Vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
45. *Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V.* A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination // Chem. Pap. – 2021. – Vol. 75. – P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
46. *Snigur D.V., Dubovyi V.P., Chebotarev A.N.* Atomic-Absorption Determination of Copper(II) in Water Samples after Its Cloud-Point Extraction Preconcentration // Moscow University Chem. Bulletin. – 2020. – Vol. 75, N6. P. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>

Стаття надійшла до редакції 20.05.2021

А. Н. Чеботарев, С. В. Топоров, Д. В. Снигур, Д. А. Барбалат
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

ПРОИЗВОДНЫЕ 6,7- И 7,8-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

Работа посвящена обзору класса органических аналитических реагентов производных 6,7- и 7,8-дигидроксибензопирилия. Обобщены данные о путях их препаративного синтеза, физико-химических свойствах, состоянию в растворах и аналитическом применении. Отмечено влияние природы аниона-противоиона на физико-химические и спектрофотометрические характеристики производных 6,7-дигидроксибензопирилия. Проанализированы пути кислотно-основных превращений в водных растворах производных 6,7-дигидроксибензопирилия. Показано, что производные 6,7- и 7,8-дигидроксибензопирилия способны к комплексообразованию с рядом p-, d- и f-элементов (Cu(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Ge(IV), La(III), подгруппа титана, Bi(III), Mo(VI), W(VI) и другие) и обобщена информация об их составе, строении и аналитических характеристиках. Отмечено, что с использованием производных 6,7-дигидроксибензопирилия разработаны методики для прямого спектрофотометрического и экстракционно-фотометрического определения Ga(III), In(III), Tl(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI), Ge(IV), Bi(III), Cu(II). Отмечено, что комплексы производных 6,7-дигидроксибензопирилия с Mo(VI) и Cu(II) эффективно извлекаются мицеллярной фазой тритона X-100, что положено в основу высокочувствительных комбинированных спектрофотометрических и атомно-абсорбционных методов их определения. Простота целенаправленного синтеза производных 6,7-дигидроксибензопирилия открывает пути к их использованию в разработке комбинированных мицеллярно-экстракционных и микроэкстракционных со спектрофотометрическим или атомно-абсорбционным детектированием методик определения ряда p- и d-элементов.

Ключевые слова: орто-дигидроксихроменолы, физико-химические свойства, спектрофотометрия, комплексообразование.

A. N. Chebotarev, S. V. Toporov, D. V. Snigur, D. A. Barbalat
Odessa I. I. Mechnikov National University,
65082, Odessa, Dvoryanskaya st., 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

6,7- AND 7,8-DIHYDROXYBENZOPYRYLIUM DERIVATIVES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND ANALYTICAL APPLICATION (REVIEW)

The present review is devoted to a class of organic analytical reagents 6,7- and 7,8-dihydroxybenzopyrylium derivatives: their synthetic pathways, physicochemical properties, state in solutions, and analytical applications are described. Anion nature influence on spectral characteristics and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives was noted. Pathways of acid-base transformations in aqueous solutions of 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives were described. It has been shown that derivatives of 6,7- and 7,8-dihydroxybenzopyrylium are capable for complexation with a number of p-, d-, and f-elements (Cu (II), Ga (III), In (III), Tl (III), Ge (IV), La (III), titanium subgroup, Bi (III), Mo (VI), W (VI) and others). Information on their composition, structure and analytical characteristics is

summarized. It is noted that with the 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives the simple and highly sensitive methods for the direct spectrophotometric and extraction-photometric determination of Ga(III), In(III), Tl(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI), Ge(IV), Bi(III), Cu(II) have been developed. It is noted that 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives complexes with Mo(VI) and Cu(II) are effectively extracted by Triton X-100 micellar phase, which forms the basis for highly sensitive combined spectrophotometric and atomic absorption methods for their determination. The simplicity of targeted synthesis of 7,8- and 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives opens the way to their use in the development of combined cloud point extraction and liquid-liquid microextraction with spectrophotometric or atomic absorption detection methods for the determination of a number of p- and d-elements.

Keywords: ortho-dihydroxychromenols, physicochemical properties, spectrophotometry, complexation.

REFERENCES

1. Vavzonek S. *Heterocyclic compounds*: Izd-vo Inostr. Lit., 1954, 650 p. (in Russian)
2. Nenicecu K. D. *Organic chemistry*. Izd-vo Inostr. Lit., 1962, 862 p. (in Russian)
3. Busev A. I. *Sintez novykh organicheskikh reagentov dlya neorganicheskogo analiza*. Izd-vo MGU, 1972, 245 p. (in Russian)
4. Kononenko L. I., Poluektov N. S. *Fotometricheskoye opredeleniye germaniya pri pomoshchi o-dioksikhromenolov*. Zh. analit. Khimii, 1960, vol. 15, no 1, pp. 61–67. (in Russian)
5. Kononenko L. I., Poluektov N. S. *Primeneniye o-dioksikhromenolov dlya kolorimetricheskogo opredeleniya tsirkoniya i gafniya*. Ukr. khim. zhurn., 1960, vol. 26, no 2, pp. 246–251. (in Russian)
6. Busev A. I., Chzhan Fan'. *Ekstraksionno-fotometricheskoye opredeleniye molibdena pri pomoshchi khlorida 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii, 1961, vol. 16, no 5, pp. 578–584. (in Russian)
7. Poluektov N. S., Sandu M. A. *Vzaimodeystviye redkozemel'nykh yelementov s 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiranolom*. Zhurn. analit. khimii, 1969, vol. 24, no 10, pp. 885–887. (in Russian)
8. Olenovich N. L., Tantsyura G. F., Galanets' Z. G., Gavril'chenko A. I. *Sintez i svoystva nekotorykh o-dioksikhromenolov*. Ukr. khim. zhurn., 1977, vol. 43, no 8, pp. 885–887. (in Russian)
9. Snigur D. V., Chebotarov A. N., Barbalat D. A., Shcherbakova T. M. *Sintez i khimiko-analiticheskiye kharakteristiki forsoderzhashchikh proizvodnykh khlorida 6,7-digidroksibenzipiriliya*. Ukr. khim. zhurn., 2018, vol. 84, no 5, pp. 50–55. (in Russian)
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
11. Barbalata D. A., Chebotarev A. N., Snigur D. V. *Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts*. Russ. J. Gen. Chem., 2020, vol. 90, no 4, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
12. Tantsyura H. F., Hlins'ka L. YA., Kharchenko L. P. *Sintez i vlastyosti deyakykh tryoksikhrominolv*. Ukr. khim. zhurn., 1989, vol. 55, no 10, pp. 1082–1085. (in Ukrainian)
13. Toporov S. V., Sotulenko Ye. L. *Fiziko-khimiko-analiticheskiye issledovaniya sistemy «metall-dioksikhromenol» v vodnykh i vodno-organicheskikh rastvorakh. Soobshcheniye 1. Kislotno-osnovnyye svoystva khlorida-6,7-dioksi-2-metil-4-trifortometilbenzopiriliya, yego spektrofotometricheskiye kharakteristiki i konstanty ionizatsii*. Sb. trudov nauchn.-prak. konf. «Kachestvo i bezopasnost'. Voprosy menedzhmenta, metodologii, tendentsiy razvitiya proizvodstvennogo analiza veshchestv i materialov» Odessa, 2009, pp. 64–68. (in Russian)
14. Tantsyura G. F., Plavetskaya T. G. *Ispol'zovaniye v spektrofotometrii, sintez i svoystva nekotorykh proizvodnykh o-dioksikhromenolov*. Zhurn. analit. khimii, 1985, vol. 40, no 2, pp. 228–231. (in Russian)
15. Tantsyura G. F., Olenovich N. L., Bazilevich A. A., Gavril'chenko A. I. *6,7-dioksi-4-metil-2-fenilbenzopiriliy khlorigid*. Reaktiv i osobochistyye veshchestva, ref. sb. NIITKHIM IREA, 1978, no 4, pp. 21–22. (in Russian)
16. Olenovych N. L., Halanets' Z. H., Tantsyura H. F., Menshchykova O. P. *Vyznachennya spektrofotometrychnykh kharakterystyk i konstant ionizatsiyi deyakykh o-dioksikhromenolv*. Ukr. khim. zhurn., 1977, vol. 43, no 12, pp. 1327–1329. (in Ukrainian)
17. Tantsyura H. F., Olenovych N. L., Halanets' Z. H., Havryl'chenko A. I. *Sintez i vlastyosti deyakykh o-dioksikhromenolv*. Ukr. khim. zhurn., 1977, vol. 43, no 8, pp. 883–884. (in Ukrainian)

18. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Tantsyura G.F. *Spektrofotometricheskiye kharakteristiki i konstanty ionizatsii nekotorykh o-dioksikhromenolov*. Zhurn. analit. khimii, 1975, vol. 30, no 8, pp. 1611–1614. (in Russian)
19. Tantsyura G.F., Olenovich N.L., Galanets' Z.G., Gavril'chenko A.I. *6,7-dioksi-4-metil-2-(3'-nitrofenil)-benzopiriliy khlорid*. Reaktivy i osobo chistyye veshchestva, ref. sb. NIITKHIM IREA, 1981, 17 p. (in Russian)
20. Tantsyura G.F. *6,7-Dioksi-4-karboksil-2-fenilbenzopiriliy khlорid*. Reaktivy i osobo chistyye veshchestva, ref. sb. NIITEKHIM IREA, 1982, no 3, 17 p. (in Russian)
21. Tantsyura G.F., Plavetskaya T.G. *Ispol'zovaniye v spektrofotometrii, sintez i svoystva nekotorykh proizvodnykh o-dioksikhromenolov*. Zhurn. analit. khimii, 1985, vol. 40, no 2, pp. 228–231. (in Russian)
22. Olenovych N.L., Halanets' Z.H., Tantsyura H.F., Menshykova O.P. *Vyznachennya spektrofotometrychnykh kharakterystyk i konstant ionizatsiyi deyakyykh pokhidnykh o-dioksykhrominolv*. Ukr. khim. zhurn., 1977, vol. 43, no 12, pp. 1327–1329. (in Ukrainian)
23. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevzyuk Ye.V. *Tsvetometricheskoye izucheniye kislотно-osnovnykh svoystv nekotorykh khlорidov 6,7 digidroksibenzipiriliya v rastvorakh*. Vest. Moskovskogo un-ta. Ser. 2. Khimiya., 2017, pp. 193–198. (in Russian)
24. Grekova I.M., Bazilevich F.F. *Elektronnaya struktura i svoystva o dioksikhromenolov*. Zhurn. fizich. Khimii, 1978, vol. 52, no 6, pp. 1388–1391. (in Russian)
25. Tantsyura H.F., Olenovych N.L. *ICH-spektry o-dyoksykhrominolv ta yikh kompleksiv*. Ukr. khim. zhurn., 1981, vol. 47, no 1, pp. 105–107. (in Ukrainian)
26. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Chabanova V.I. *Ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye indiya s pomoshch'yu khlорida 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii, 1977, vol. 32, no 12, pp. 2346–2350. (in Russian)
27. Tantsyura G.F., Nikipelova Ye.M., Ekbal' A.K. *Opredeleniye galliya i titana (IV) s karboksildioksikhromenolom v ilovykh gryazyakh*. Ukr. khim. zhurn., 1989, vol. 55, no 2, pp. 179–182. (in Russian)
28. Nikipelova Ye.M., Ekbal' A.K., Tantsyura G.F., Gavril'chenko A.I. *Opredeleniye titana(IV) v lechebnykh gryazyakh*. Zhurn. analit. khimii, 1988, vol.45, no5, pp. 839–841. (in Russian)
29. Tantsyura H. F., Denysenko V.P., Ékbal' A. K., Savenko H.I. *Vzayemodiya 6,7 dioksy-2-fenil-4-karboksybenzopiranolа z deyakymy lehko hidrolizuyushchymysya ionamy metaliv v prysutnosti poverkhnеvo-aktyvnykh rehovyn*. Ukr. khim. zhurn., 1987, vol. 53, no 5, pp. 515–518. (in Ukrainian)
30. Bazilevich A.A., Olenovich N.L., Nazarenko V.A. *Spektrofotometricheskoye issledovaniye vzaimodeystviya galliya s o-dioksikhromenolami*. Zhurn. analit. khimii., 1973, vol. 28, no 10, pp. 2047–2050. (in Russian)
31. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Dira O.A. *Spektrofotometricheskoye issledovaniye vzaimodeystviya indiya s o-dioksikhromenolami*. Zhurn. analit. khimii., 1974, vol. 29, no 11, pp. 2287–2289. (in Russian)
32. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Roman'ko V.P. *Spektrofotometricheskoye izucheniye vzaimodeystviya talliya(III) s khlорidom 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii., 1976, vol. 31, no 12, pp. 2353–2356. (in Russian)
33. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Bidenko N.P. *Ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye galliya pri pomoshchi khlорida 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii., 1976, vol. 31, no 11, pp. 2120–2124. (in Russian)
34. Nazarenko V.A., Makrinich N.I. *Issledovaniye khimizma reaktsiy mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami*. Zhurn. analit. khimii., 1970, vol. 25, no 4, pp. 719–727. (in Russian)
35. Poluektova Ye.N. *Dioksikhromenoly kak fotometricheskiye reagenty na vol'fram*. Zhurn.analit.khimii., 1966, vol. 21, no 2, pp. 187–190. (in Russian)
36. Toporov S.V., Sotulenko Ye.L. *Fiziko-khimiko-analiticheskiye issledovaniya sistemy «metall-dioksikhromenol» v vodnykh i vodno-organicheskikh rastvorakh. Soobshcheniye 2. Vzaimodeystviye khlорida-6,7-dioksi-2-metil-4-trifortometil-benzopiriliya s ionami titana (IV) v vodnykh i nevodnykh rastvorakh*. Sb. trudov nauchn.-prak. konf. «Kachestvo i bezopasnost'». Voprosy menedzhmenta, metodologii, tendentsiy razvitiya proizvodstvennogo analiza veshchestv i materialov», Odessa, 2009, pp. 76–81. (in Russian)
37. Barbalat D., Chebotar'ov O., Mykhaylova A., Snihur D. *Kompleksoutvoren-nya Mo(VI) ta W(VI) z deyakymy fluorovmismnymy pokhidnymy khlорydu 6,7-dyhidroksy-benzopirilyu v rozchynakh*. XVI Naukova konferentsiya «L'viv'ski khimichni chytannya – 2017», L'viv, 2017, p. A19. (in Ukrainian)
38. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Barbalat D.A., Plyuta K.V., Koycheva A.S. *Kompleksoobrazovaniye 6,7-digidroksi-2,4-difenilbenzopiriliya s Bi(III) i yego spektrofotometricheskoye opredeleniye v farmatsevticheskikh preparatakh*. Vopr. khimii i khim. tekhnologii, 2017, vol. 1, no 110, pp. 36–42. (in Russian)

39. Toporov S., Barbalat D., Kozhokaru M., Snihur D. *Spektrofotometrychne doslidzhennya vzayemodiyi ioniv haliyu (III) ta indiyu (III) z perkloratom 6,7-dihidroksy-2-fenil-4-metylbezopyryliyu*. XIX naukova konferentsiya «L'vivs'ki khimichni chytannya-2019». L'viv, 2019, p. 116. (in Ukrainian)
40. Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Demchuk A.V., Barbalat D.A., Snigur D.V. *Extraction-Spectrophotometric Determination of Cu(II) with 6,7-Dihydroxy-4-Methyl-2-Phenylbenzopyrylium Chloride in Waters of Various Categories*. J. Water Chem. Technol., 2019, vol. 41, pp. 170–174. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19030068>
41. Klochkova A., Barbalat D.A., Chebotarev A.M., Snigur D.V. *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. J. Iranian Chem. Soc., 2020, vol. 18, no 1. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
42. Chebotarev A.N., Klochkova A., Dubovyi V.P., Snigur D.V. *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chim. Slovenica, 2020, vol. 67, no 4, pp. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
43. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Klochkova A. *Room temperature cloud point extraction: An application to preconcentration and spectrophotometric determination of copper(II)*. J. Serbian Chem. Soc. 2019, vol. 85, no 1, pp. 89–96. <https://doi.org/10.2298/JSC190212087S>
44. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V. *Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI)*. Microchem. J. 2018, vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
45. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V. *A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination*. Chem. Pap. 2021, vol. 75. pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
46. Snigur D.V., Dubovyi V.P., Chebotarev A.N. *Atomic-Absorption Determination of Copper(II) in Water Samples after Its Cloud-Point Extraction Preconcentration*. Moscow University Chem. Bulletin., 2020. vol. 75, no 6, pp. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>

УДК 541.49:546.814:546.289

О. В. Бучко

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

**АНАЛІЗ ПОВЕРХОНЬ ХІРШФЕЛЬДА КРИСТАЛІВ
КОМПЛЕКСІВ – ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ
MX₂-1,10-ФЕНАНТРОЛІН – GeO₂ – ЛИМОННА КИСЛОТА
(M = Ni, Co; X = Cl, CH₃COO)**

Методом поверхонь Хіршфельда охарактеризовано міжмолекулярні взаємодії у координаційних сполуках катіон-аніонного типу [Ni(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (I), [Co(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (II), [Co(H₂O)₂(phen)₂][Ge(Cit)₂]·4H₂O (III). Встановлено, що найбільший вклад у поверхні Хіршфельда аніонів вносять водневі зв'язки Н...О/О...Н, а взаємодії С...Н/Н...С є менш значними. При аналізі відсоткового внеску різних контактів катіонів в кристалах показано, що домінуючими є зв'язки Н...Н та С...Н/Н...С, а вклад взаємодій Н...О/О...Н та С...С є значно меншим. На підставі розрахунку об'єму та площі поверхні порожнин у кристалах I–III виявлено, що великих порожнин у каркасах досліджених сполук немає.

Ключові слова: поверхні Хіршфельда, водневі зв'язки, германій, кобальт, нікель, координаційні сполуки, лимонна кислота.

Площа поверхні молекули використовується при вирішенні різноманітних задач фізики, хімії і молекулярної біології, зокрема, при аналізі міжмолекулярних контактів і упаковок молекул, описів процесів сорбції, оцінюванні біологічної активності молекул, прогнозуванні транспорту лікарських речовин і ін. [1]. Одним з найбільш ефективних та часто застосовуваних квантово-хімічних методів, що дозволяє кількісно оцінити поверхні молекул, охарактеризувати водневі зв'язки, π-π стекінг взаємодії в структурах є метод поверхонь Хіршфельда [2–7].

Метод поверхонь Хіршфельда являє собою унікальний спосіб обробки інформації, що міститься в молекулярній кристалічній структурі, у вигляді повнокольорової карти, свого роду «відбитків пальців» міжмолекулярних взаємодій в кристалі. В межах методу молекули розглядаються як цілісні структури, що дозволяє візуалізувати тривимірну картину тісних контактів у кристалі, а також розрахувати розміри порожнин.

В ході систематичного дослідження на кафедрі прикладної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І. І. Мечникова було синтезовано ряд різнометално-змішанолігандних комплексів германію(IV) та 3d-металів з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном [8–13], для комплексів купруму та цинку було встановлено особливості міжмолекулярних взаємодій методом поверхонь Хіршфельда [12, 13].

Виявлено, що в системах MX₂ – phen – GeO₂ – H₄Cit (M = Ni, Co; X = Cl, CH₃COO; phen – 1,10-фенантролін; H₄Cit – лимонна кислота) утворюються координаційні сполуки складу [Ni(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (I), [Co(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (II), [Co(H₂O)₂(phen)₂][Ge(Cit)₂]·4H₂O (III) [9–11]. Метою даної роботи є характерис-

тика міжмолекулярних взаємодій в сполуках I–III методом Хіршфельда, аналіз та порівняння ролі водневих зв'язків у формуванні їх структур, а також визначення та розрахунок об'ємів порожнин в кристалах.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сполуки I–III раніше були виділені за розробленими методиками та охарактеризовані сукупністю методів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії [9–11]. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів згідно даних рентгеноструктурного аналізу задепоновано в Кембріджський банк структурних даних CCDC: 1854034 (I), 1515838 (II), 1869581 (III) (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Отримані координаційні сполуки представляють собою комплекси катіон-аніонного типу, що відрізняються складом, будовою катіону і формою аніону (рис. 1).

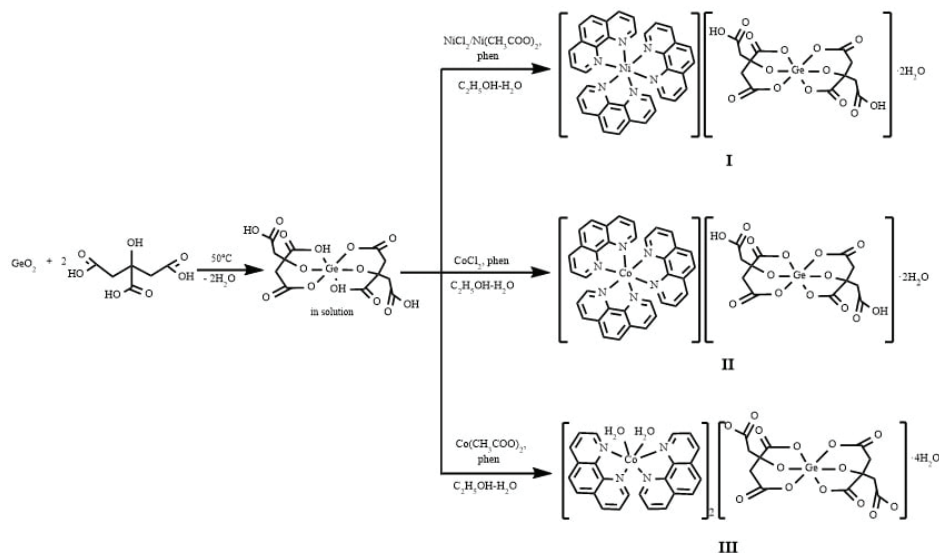


Рис. 1. Схема синтезу координаційних сполук I–III

Fig. 1. Scheme of synthesis of coordination compounds I–III

Поверхні Хіршфельда, 2D-графіки відбитків пальців та поверхні порожнин було створено за допомогою програми CrystalExplorer 17.5 [14].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно результатів рентгеноструктурного аналізу [9] в сполуці I присутній біс(цитрато)германатний аніон $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ та катіони $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ А (впорядкований) та В, в якому одна молекула phen розташована у двох положеннях. При

цьому аніони, катіони та молекули води утворюють шари трьох типів, що чергуються: 1) шари, що містять лише аніони; 2) шари, що містять катіони типу А; 3) шари, що складаються з катіонів типу В.

Проведений аналіз міжмолекулярних взаємодій методом поверхонь Хіршфельда (рис. 2) показав, що аніони об'єднуються між собою за рахунок двох місткових молекул води. Одна молекула води з'єднується за рахунок двох атомів гідрогену з карбонільним атомом Оксигену вільної карбоксильної і атомом Оксигену депротонованої карбоксильної групи, координованої до Ge. Атом Оксигену цієї ж молекули води з'єднується водневим зв'язком з другою містковою молекулою води, атом Оксигену який пов'язаний, в свою чергу, з атомом Гідрогену бензенового кільця молекули 1,10-фенантроліну. Атом Гідрогену цієї ж молекули води утворює біфуркатний водневий зв'язок з карбонільним атомом Оксигену координованої карбоксилатної групи і атомом Карбону цієї ж групи.

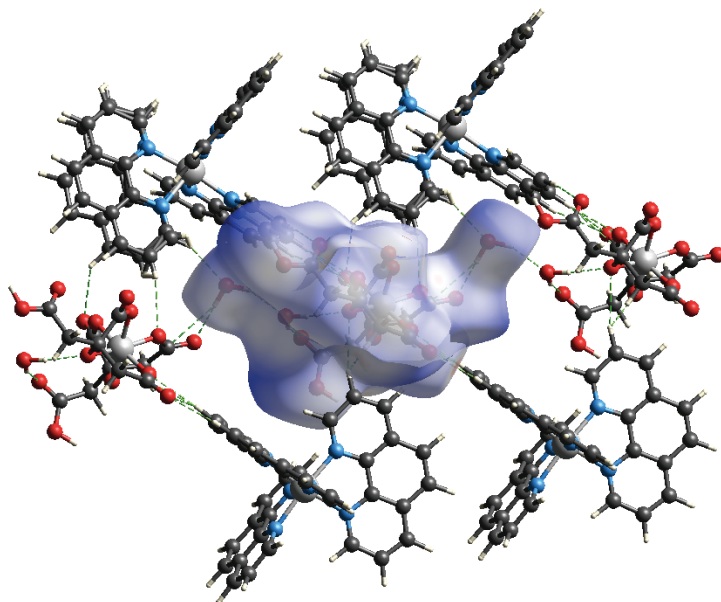


Рис. 2. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки I

Fig. 2. Hirshfeld surface visualization for anion of compound I

В кристалічній упаковці I катіони типу В в межах одного шару (рис. 2) утворюють між собою водневі зв'язки C-H...C. Спостерігається також утворення водневих зв'язків між комплексними катіонами та аніонами. Атоми Оксигену карбонільних, що входять до складу вільної карбоксильної і депротонованої карбоксилатної групи, координованої до Ge, утворюють біфуркатний водневий зв'язок з атомами Гідрогену бензенових кілець молекул рhen комплексних катіонів типу А і В.

Сполука **II**, також складається з біс(цитрато)германатного аніону $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ та двох типів катіонів $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ [10], система водневих зв'язків в ній подібна до **I** (рис. 3). У структурі **II** аніони, катіони та молекули води також утворюють почергові шари, як у **I**. Аніони в шарах пов'язані міжмолекулярним водневим зв'язком $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$.

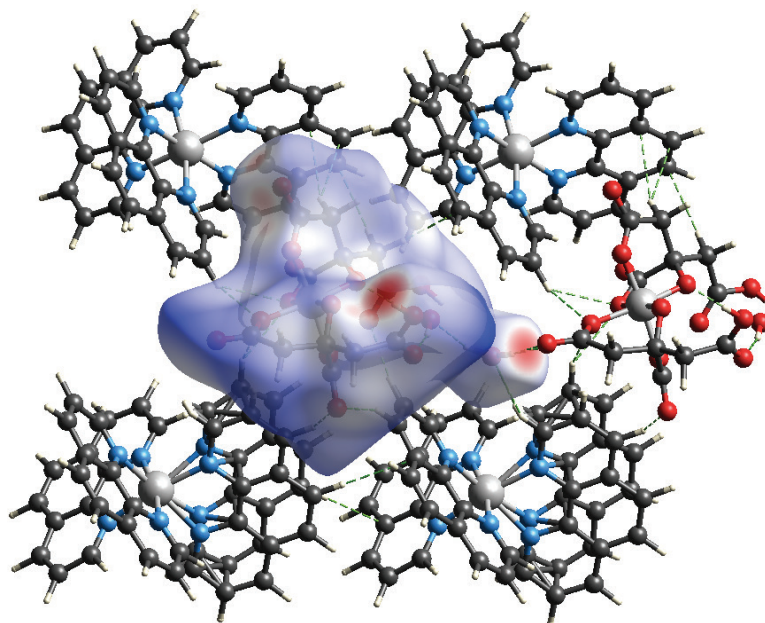


Рис. 3. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки **II**

Fig. 3. Hirshfeld surface visualization for anion of compound **II**

На відміну від сполук **I** і **II**, до складу комплексу **III** входить біс(цитрато)германатний аніон $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$ з повністю депротонованою формою лимонної кислоти і комплексний катіон складу $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ [11].

Встановлено, що у кристалі **III** комплексні аніони і катіони пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками з участю двох молекул води, координованих до Co : одна з них приймає участь у зв'язку з атомом Гідрогену бензенового кільця молекули 1,10-фенантроліну наступного комплексного катіону в шарі, а друга зв'язується безпосередньо з атомом Оксигену вільної депротонованої карбоксилатної групи цитратного ліганду (рис. 4). Вказаний атом Оксигену одночасно утворює водневий зв'язок з атомом Гідрогену бензенового кільця молекули 1,10-фенантроліну. Додатково комплексні аніони зв'язані між собою в шарах водневими зв'язками за допомогою чотирьох місткових молекул кристалізаційної води.

Тривимірні картини міжмолекулярних контактів у кристалах **I–III** (рис. 2–4) демонструють переважний вклад більш слабких і довших зв'язків (сині та світлі ділянки) порівняно з короткими контактами (червоні ділянки).

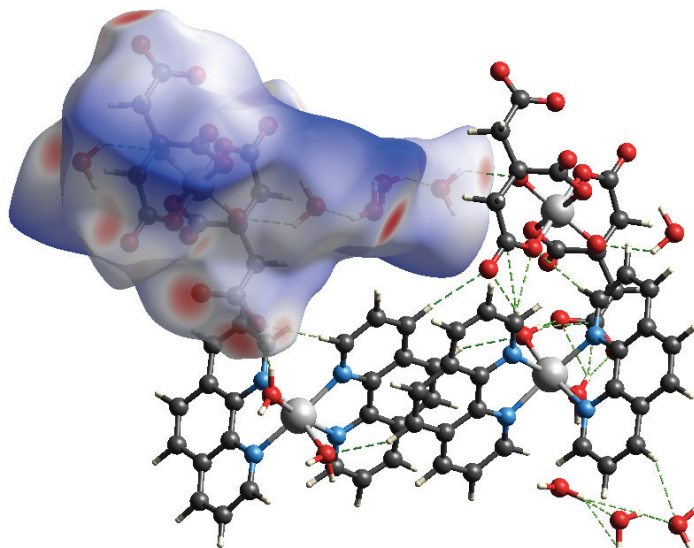


Рис. 4. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки III

Fig. 4. Hirshfeld surface visualization for anion of compound III

Для встановлення відсоткового вкладу різних міжмолекулярних зв'язків побудовано 2D-графіки відбитків пальців аніонів I–III (рис. 5).

В результаті аналізу та узагальнення графіків «відбитків пальців» для комплексних аніонів та катіонів побудовано діаграми вкладу різних типів взаємодій у сполуках I–III (рис. 6).

Встановлено, що найбільший вклад у поверхні Хіршфельда аніонів вносять зв'язки Н...О/О...Н (57,8 % (I), 59,6 % (II), 63,9 % (III)), Н...Н (28,2 % (I), 24,9 % (II), 31,4 % (III)). У той же час взаємодії С...Н/Н...С є менш значними (9,6 %, 11,2 % та 3,2 % для I, II, III відповідно).

Розрахований відсотковий вклад різних міжмолекулярних зв'язків катіонів в кристалах показав, що на відміну від аніонів в них переважають контакти Н...Н (37,9 % (IA), 38,6 % (IB), 36,2 % (IIA і IIB), 38,8 % (III)), а внесок Н...О/О...Н значно менший (26,5 % (IA і IB), 28,3 % (IIA), 24,5 % (IIB), 26,2 % (III)). При цьому взаємодія С...Н/Н...С є більш значною, ніж в аніонах (24,8 % (IA), 27,2 % (IB), 25,6 % (IIA), 26,2 % (IIB), 21,3 % (III)). Слід відзначити, що катіони утворюють також зв'язки С...С (в середньому 5,5 %), вклад яких в аніонах менше 1 %. Переважний вміст контактів Н...Н та С...С катіонів в кристалах I–III є цілком очікуваним через наявність молекул 1,10-фенантроліну з трьома конденсованими ароматичними кільцями.

Сполуки I–III є тривимірними каркасами, в яких можна виділити порожнини і канали вздовж кристалографічної осі *a*. Поверхні порожнин сполуки I–III розраховані для елементарної комірки, типове значення становить 0,002 а. о. (рис. 7).

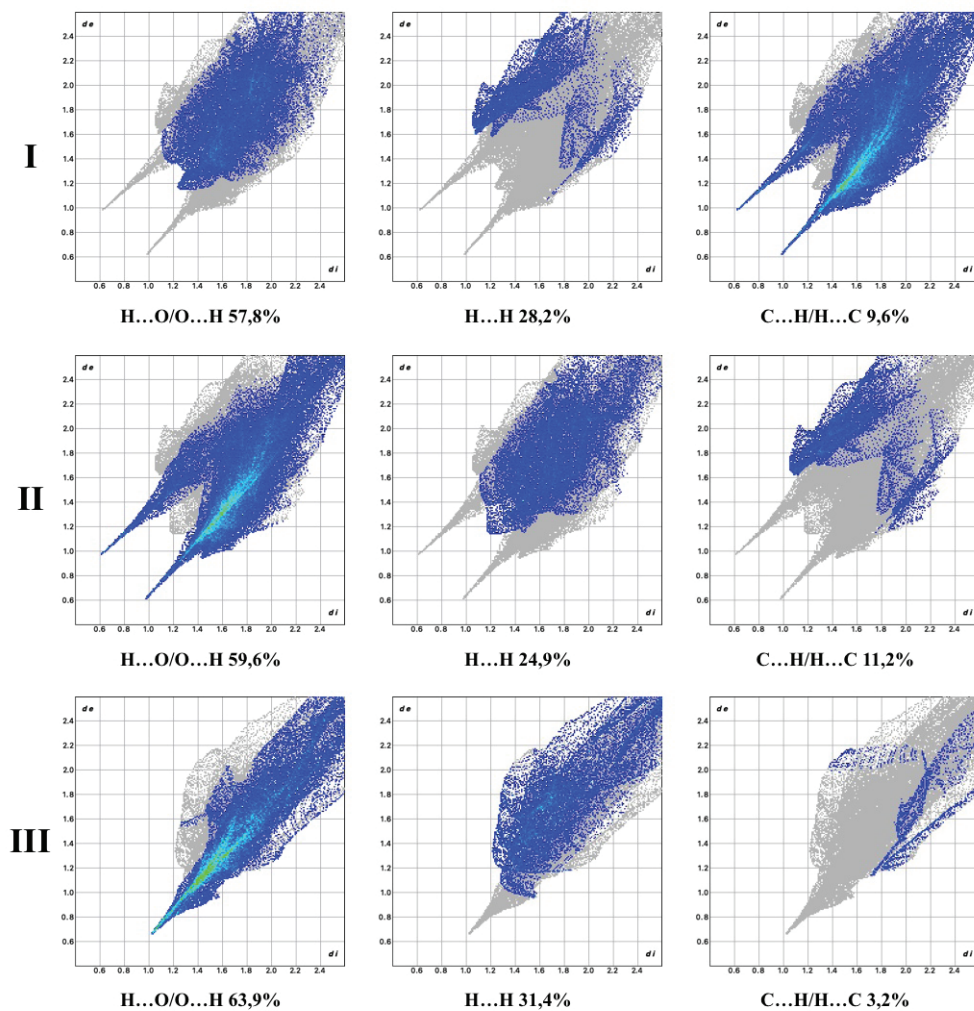


Рис. 5. Графіки «відбитків пальців» комплексних аніонів I–III з виділеними контактами H...O/O...H, H...H, C...H/H...C

Fig. 5. Fingerprint plots of complex anions I–III with H...O/O...H, H...H, C...H/H...C contacts

Визначено, що об'єм порожнин кристалів сполук складає відповідно 751,74 (I), 778,21 (II) та 423,23 (III) Å³, а площа поверхні 1772,28 (I), 1821,36 (II) та 628,38 (III) Å². Загальний об'єм порожнин в I становить 15 %, в II –15,7 %, а в III – 22,4 %, отже, великі порожнини у каркасах досліджених сполук відсутні.

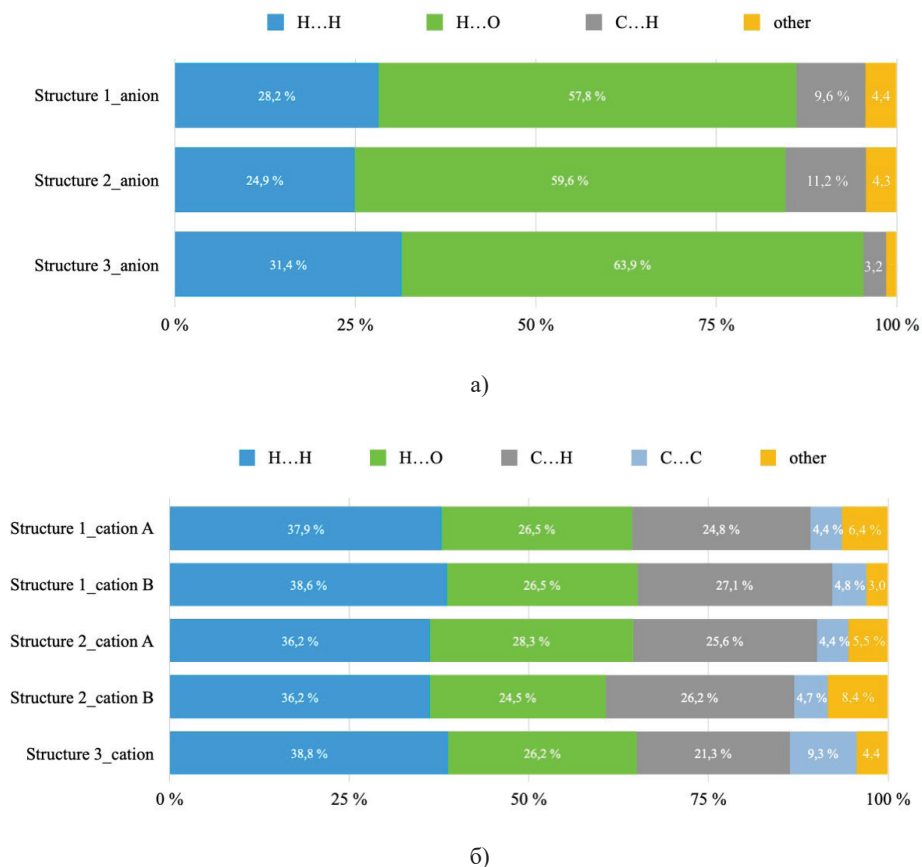


Рис. 6. Вклад різних типів взаємодій у поверхню Хіршфельда аніонів (а) та катіонів (б) в сполуках I–III.

Fig. 6. Percentage contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts of anions (a) and cations (б) for molecules I–III

Таким чином, аналіз міжмолекулярних взаємодій за допомогою поверхонь Хіршфельда показав домінуючу роль водневих міжмолекулярних взаємодій Н...О/О...Н та контактів Н...Н, і найменший вклад С...Н/Н...С та С...С для всіх сполук. Цікавим є встановлений факт відсутності π - π стекинг взаємодії між ароматичними кільцями 1,10-фенантроліна в катіонах досліджених сполук, що спостерігалось раніше в комплексі такого типу $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8, 13].

Одержані дані щодо наявності певних видів водневих міжмолекулярних взаємодій у різнометально-змішанолігандних $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), а також розраховані об'єми порожнин їх кристалів важливі при прогнозуванні застосування даних сполук у якості біоактивних субстанцій та ефektorів ферментів.

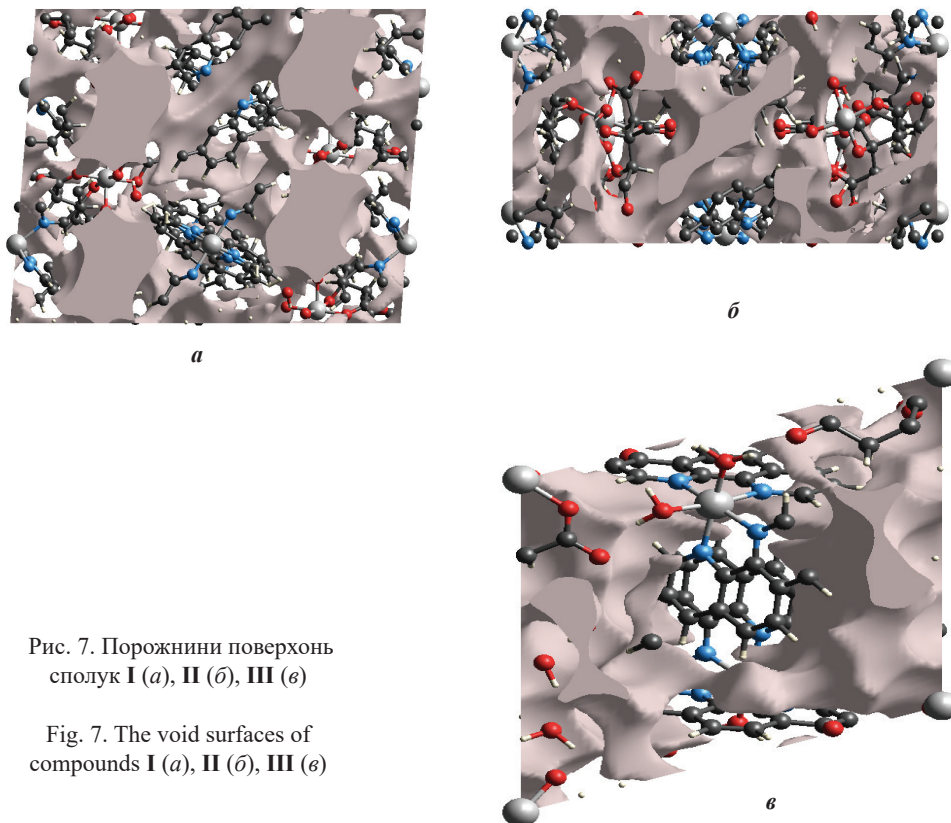


Рис. 7. Порожнинні поверхонь сполук I (а), II (б), III (в)

Fig. 7. The void surfaces of compounds I (a), II (б), III (в)

Автор висловлює подяку завідувачу відділу рентгеноструктурних досліджень та квантової хімії ім. О.В. Шишкіна к.х.н. Шишкіній Світлані Валентинівні та молодшому науковому співробітнику, к.х.н. Дьяконенко Вікторії Володимирівні (Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України) за проведені рентгеноструктурні дослідження.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Prokaeva M.A., Baburin I.A., Serezhkin V.N. On methods to determine the surface areas of molecules // J. Struct Chem. – 2009. – Vol. 50, N5. – P. 867–872. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0129-5>
2. Ruiz A., Perez H., Morera-Boado C., Almagro L., da Silva C. C.P., Ellena J., de la Vega J. M.G., Martínez-Álvarez R., Suárez M., Martín N. Unusual hydrogen bond patterns contributing to supramolecular assembly: conformational study, Hirshfeld surface analysis and density functional calculations of a new steroid derivative // Cryst. Eng. Comm. – 2014. – Vol. 16, N33. – P. 7802–7814. <https://doi.org/10.1039/C4CE00709C>
3. Seyfi S., Alizadeh R., Ganji Masoud D., Amani V. Polymorphism of Palladium(II) complexes: crystal structure determination, luminescence properties, Hirshfeld surface analyses and DFT/TD-DFT studies // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4, N20. – P. 6209–6218. <https://doi.org/10.1002/slct.201900804>
4. Ivachtchenko A.V., Mitkin O.D., Kravchenko D.V., Kovalenko S.M., Shishkina S.V. et al. Synthesis, X-ray crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and molecular docking study of novel inhibitor of hepatitis B:

- methyl 4-fluoro-3-(morpholinosulfonyl)benzo[b]thiophene-2-carboxylate // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5, N11. – P. e02738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02738>
5. Praveen S., Ranjeet K., Ashish K. T. Hydrogen bonding framework in imidazole derivatives: Crystal structure and Hirshfeld surface analysis // *Eur. J. Chem.* – 2020. – Vol. 11, N1. – P. 50–59. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.1.50-59.1945>
 6. Padma D., Gauri D.B., Puneet S. Trans A₂B₂ Porphyrins: Synthesis, crystal structure determinations and Hirshfeld surface analysis // *ChemistrySelect*. – 2020. – Vol. 5, N24. – P. 7298–7309. <https://doi.org/10.1002/slct.202001052>
 7. Tojiboev A., Zhurakulov S., Englert U., Wang R. et al. Hirshfeld Surface Analysis and Energy Framework for Crystals of Quinazoline Methylidene Bridged Compounds // *Proc.* – 2020. – Vol. 62, N1. – P. 1–9. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062001>
 8. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Shishkina S.V., Dyakonenko V.V. Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations: (Hphen)[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O], where H Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // *J. Struct. Chem.* – 2017. – Vol. 58, N3. – P. 532–538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
 9. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis and crystal structure of bis(citrato)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation // *Chem. J. Moldova*. – 2018. – Vol. 13, N2. – P. 56–62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
 10. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Synthesis, thermal stability, and structure of dis(citrato)germanates: [Co(Phen)₃][Ge(HCit)₂·2H₂O], [Fe(Phen)₃][Ge(HCit)₂·4H₂O] (H₃Cit = citric acid, phen = 1,10-phenanthroline) // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2017. – Vol. 43, N8. – P. 505–511. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
 11. Марцінко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Сейфулліна І.І., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В. Модифікація бис(цитрато)германатів з гексааквакатионами кобальта(II) і марганца(II) 1,10-фенантроліном // *Вопросы химии и хим. технологи.* – 2018. – N6(121). – С. 49–55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>
 12. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface // *J. Mol. Struct.* – 2021. – Vol. 1237. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
 13. Чебаненко О.А., Бучко О.В., Афанасенко Е.В., Сейфулліна І.І., Марцінко О.Е. Визначення ролі водневих зв'язків у формуванні кристалів купрум(II) 1,10-фенантролін гідроксикарбоксилатогерманатів методом поверхонь Хіршфельда // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2021. – Т. 26, № 5. – С. 85–96. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226142](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226142)
 14. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // *J. Appl. Cryst.* – 2021. Vol. 54, N3. – P. 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>

Стаття надійшла до редакції 03.05.2021

О. В. Бучко

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

**АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА КРИСТАЛЛОВ
КОМПЛЕКСОВ – ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМАХ MX_2 -1,10-ФЕНАНТРОЛИН – GeO_2 –
ЛИМОННАЯ КИСЛОТА ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$)**

Методом поверхностей Хиршфельда охарактеризованы межмолекулярные взаимодействия в координационных соединениях катион-анионного типа $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**). Установлено, что наибольший вклад в поверхности Хиршфельда анионов вносят связи $\text{H} \dots \text{V} / \text{O} \dots \text{H}$ (57,8 % (**I**), 59,6 % (**II**), 63,9 % (**III**)), $\text{H} \dots \text{H}$ (28,2 % (**I**), 24,9 % (**II**), 31,4 % (**III**)). В то же время взаимодействия $\text{C} \dots \text{H} / \text{H} \dots \text{C}$ менее значительны (9,6 %, 11,2 % и 3,2 % для **I**, **II**, **III**, соответственно). Рассчитанный процентный вклад различных межмолекулярных связей катионов в кристаллах показал, что в отличие от анионов в них преобладают контакты $\text{H} \dots \text{H}$ (37,9 % (**IA**), 38,6 % (**IB**), 36,2 % (**IIA** и **IIB**), 38,8 % (**III**)), а вклад $\text{H} \dots \text{V} / \text{O} \dots \text{H}$ значительно меньший (26,5 % (**IA** и **IB**), 28,3 % (**IIA**), 24,5 % (**IIIB**), 26,2 % (**III**)). В то же время взаимодействия $\text{C} \dots \text{H} / \text{H} \dots \text{C}$ более значительны, чем у анионов (24,8 % (**IA**), 27,2 % (**IB**), 25,6 % (**IIA**), 26,2 % (**IIIB**), 21,3 % (**III**)). Для катионов характерно наличие связей $\text{C} \dots \text{C}$ (в среднем 5,5 %), вклад которых у анионов менее 1 %. Определено, что объем пустот в кристаллах соединений **I–III** составляет 751,74 (**I**), 778,21 (**II**) и 423,23 (**III**) \AA^3 , а площадь поверхности 1772,28 (**I**), 1821,36 (**II**) и 628,38 (**III**) \AA^2 . Общий объем пустот (15 % в **I**, 15,7 % в **II**, 22,4 % в **III**) свидетельствует об отсутствии больших полостей в каркасах исследованных соединений. Таким образом, анализ межмолекулярных взаимодействий методом поверхностей Хиршфельда показал доминирующую роль водородных межмолекулярных взаимодействий $\text{H} \dots \text{O} / \text{O} \dots \text{H}$ и контактов $\text{H} \dots \text{H}$, и незначительный вклад связей $\text{C} \dots \text{H} / \text{H} \dots \text{C}$ и $\text{C} \dots \text{C}$ для всех изученных соединений. Также зафиксировано отсутствие π - π стэкинг взаимодействия между ароматическими кольцами 1,10-фенантролина в катионах комплексов **I–III**.

Ключевые слова: поверхности Хиршфельда, водородные связи, германий, кобальт, никель, координационные соединения, лимонная кислота.

O. V. Buchko

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

**HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF CRYSTALS OF
COMPLEXES – PRODUCTS OF REACTION IN SYSTEMS
 MX_2 -1,10-PHENANTHROLINE – GeO_2 – CITRIC ACID
($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$)**

Intermolecular interactions in the coordination compounds of cation-anionic type $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**) were characterized using Hirshfeld surface analysis. It was established that the biggest contribution in the Hirshfeld surface of anions have been made by the bonds $\text{H} \dots \text{V} / \text{O} \dots \text{H}$ (57,8 % (**I**), 59,6 % (**II**), 63,9 % (**III**)), $\text{H} \dots \text{H}$ (28,2 % (**I**), 24,9 % (**II**), 31,4 % (**III**)). At

the same time interactions C ... H / H ... C are less significant (9,6 %, 11,2 % and 3,2 % for **I**, **II**, **III**, respectively). The calculated percentage contribution of different intermolecular interactions of cations in the crystals showed, that, unlike the anions, contacts H ... H (37,9 % (**IA**), 38,6 % (**IB**), 36,2 % (**IIA** и **IIB**), 38,8 % (**III**)) play dominating role, while contribution of H ... B / O ... H is less (26,5 % (**IA** and **IB**), 28,3 % (**IIA**), 24,5 % (**IIB**), 26,2 % (**III**)). Furthermore, interactions C ... H / H ... C are more significant than in anions (24,8 % (**IA**), 27,2 % (**IB**), 25,6 % (**IIA**), 26,2 % (**IIB**), 21,3 % (**III**)). It is typical for cations to have C ... C bonds (5,5 % in average) that give contribution less than 1 %. It was determined that voids volume in the crystals of compounds **I–III** is 751,74 (**I**), 778,21 (**II**) and 423,23 (**III**) Å³ and surface area is 1772,28 (**I**), 1821,36 (**II**) and 628,38 (**III**) Å². The total volume of the voids (15 % in **I**, 15,7 % in **II**, 22,4 % in **III**) testifies the lack of big cavities in the frames of the studied compounds. Thereby analysis of intermolecular interactions with the help of Hirshfeld surface analysis showed the dominating role of hydrogen bonds H ... O / O ... H and contacts H ... H, and minor contribution of C ... H / H ... C and C ... C bonds for all studied compounds. The absence of π - π stacking interactions between aromatic rings of 1,10-phenanthroline in the cations of complexes **I–III** was also pointed out.

Keywords: Hirshfeld surfaces, hydrogen bonds, germanium, cobalt, nickel, coordination compounds, citric acid.

REFERENCES

1. Prokaeva M.A., Baburin I.A., Serezhkin V.N. *On methods to determine the surface areas of molecules*. J. Struct. Chem., 2009, vol. 50, no 5, pp. 867–872. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0129-5>
2. Ruiz A., Perez H., Morera-Boado C., Almagro L., da Silva C.C.P., Ellena J., de la Vega J.M.G., Martínez-Álvarez R., Suárez M., Martín N. *Unusual hydrogen bond patterns contributing to supramolecular assembly: conformational study, Hirshfeld surface analysis and density functional calculations of a new steroid derivative*. Cryst. Eng. Comm., 2014, vol. 16, no 33, pp. 7802–7814. <https://doi.org/10.1039/C4CE00709C>
3. Seyfi S., Alizadeh R., Ganji Masoud D., Amani V. *Polymorphism of Palladium(II) complexes: crystal structure determination, luminescence properties, Hirshfeld surface analyses and DFT/TD-DFT studies*. ChemistrySelect., 2019, vol. 4, no 20, pp. 6209–6218. <https://doi.org/10.1002/slct.201900804>
4. Ivachtchenko A.V., Mitkin O.D., Kravchenko D.V., Kovalenko S.M., Shishkina S.V. et al. *Synthesis, X-ray crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and molecular docking study of novel inhibitor of hepatitis B: methyl 4-fluoro-3-(morpholinosulfonyl)benzo[b]thiophene-2-carboxylate*. Heliyon., 2019, vol. 5, no 11, pp. e02738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02738>
5. Praveen S., Ranjeet K., Ashish K.T. *Hydrogen bonding framework in imidazole derivatives: Crystal structure and Hirshfeld surface analysis*. Eur. J. Chem., 2020, vol. 11, no 1, pp. 50–59. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.1.50-59.1945>
6. Padma D., Gauri D.B., Puneet S. *Trans A₂B₂ Porphyrins: Synthesis, crystal structure determinations and Hirshfeld surface analysis*. ChemistrySelect., 2020, vol. 5, no 24, pp. 7298–7309. <https://doi.org/10.1002/slct.202001052>
7. Tojiboev A., Zhurakulov S., Englert U., Wang R. et al. *Hirshfeld Surface Analysis and Energy Framework for Crystals of Quinazoline Methylidene Bridged Compounds*. Proc., 2020, vol. 62, no 1, pp. 1–9. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062001>
8. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Shishkina S.V., D'yakonenko V.V. *Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations: (Hphen)[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O], where H Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 532–538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
9. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and crystal structure of bis(citrato)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation*. Chem. J. Moldova., 2018, vol. 13, no 2, pp. 56–62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
10. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Synthesis, thermal stability, and structure of dis(citrato)germanates: [Co(Phen)]₂[Ge(HCit)₂·2H₂O], [Fe(Phen)]₂*

- [Ge(HCit)₂]-4H₂O* (*H₄Cit* = citric acid, *phen* = 1,10-phenanthroline). *Rus. J. Coord. Chem.*, 2017, vol. 43, no 8, pp. 505–511. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
11. Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Seifullina I. I., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. *Modification of bis(citrato)germanates with hexaaquacations of cobalt(II) and manganese(II) by 1,10-phenanthroline*. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, no 6(121), pp. 49–55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55> (in Russian)
 12. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. *Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface*. *Journal of Molecular Structure*, 2021, vol. 1237, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
 13. Chebanenko E.A., Buchko O.V., Afanasenko E.V., Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Hydrogen bonds in the formation of copper(II) 1,10-phenanthroline hydroxycarboxylatogermanate crystals using hirshfeld surface analysis*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2021, vol. 26, no 5, pp. 85–96. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226142](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226142) (in Ukrainian)
 14. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. *CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals*. *J. Appl. Cryst.*, 2021, vol. 54, no 3, pp. 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>

УДК 544.165:54.31:004.94

С. І. Стельмах, В. Є. Кузьмін, Л. М. ОгніченкоОдеський національний університет ім. І. І. Мечникова, кафедра органічної та фармацевтичної хімії, вул. Преображенська, 24, Одеса, 65026, Україна.
E-mail: s.i.stelmakh@gmail.com**QSPR МОДЕЛІ ДЛЯ ПРОГНОЗУ ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛІВ
НАНОЧАСТИНОК ОКСИДІВ**

Набір даних з експериментально визначеним дзета-потенціалом, що складався з 14 наночастинок оксидів різного розміру, було використано для розрахунку дескрипторів SiRMS та кросс-дескрипторів методу «рідкої краплі». Побудовано ефективну QSPR модель ($R^2 = 0.88$, $R^2_{\text{test}} = 0.81$). Прогностичну здатність моделі перевірено за допомогою зовнішнього тестування ($R^2_{\text{test}} = 0.84$), для чого використано окрему вибірку даних з 5 оксидів. Моделі інтерпретовано та відображена можливість задовільного прогнозування дзета-потенціалу.

Ключові слова: QSPR моделювання, наночастинок, дзета-потенціал, SiRMS, liquid drop.

На протязі останніх років стає дедалі більше сфер використання наночастинок (далі – НЧ) оксидів. Як відомо, такі об'єкти можуть знайти особливо широке застосування в клінічній діагностиці і практиці. Наприклад, можливо їх застосування в якості транспортних агентів, клінічних маркерів, сигнальних систем, агентів адресної доставки лікарських засобів і т. д. [1].

Однак ефективне застосування НЧ оксидів на практиці ускладнене через цитотоксичність таких об'єктів. Ця цитотоксичність пов'язана не тільки з виділенням токсичних металів з НЧ в біологічне середовище, але також з ефектами, обумовленими фізико-хімічними параметрами: розміром і поверхневим зарядом частинок [2]. Відомо, що індукована зміна поверхневих зарядів є одним з факторів, які змінюють загальну токсичність НЧ [3].

Для характеристики фізико-хімічних параметрів НЧ використовується велика кількість методів і технік. Однією з найважливіших характеристик є поверхневий заряд. Величина поверхневого заряду НЧ на практиці характеризується значенням дзета-потенціалу (ζ) [4].

В роботі [5] була відображена користь цих даних для опису цілого ряду властивостей НЧ. Дзета-потенціал є визначальним параметром для агрегаційних властивостей, взаємодій частинок з середовищем і їхньої електростатичної стабільності [6].

Вимірювання дзета-потенціалу зазвичай супроводжується використанням утиліт і програмного забезпечення, які суттєво спрощують такі процеси, проте існує ряд труднощів, а саме: великі інтервали похибок в даних розмірів НЧ, велика залежність від умов експерименту (розчинник, рН, іонна сила розчину, температура), часта відсутність зазначення умов експерименту в публікаціях.

Комп'ютерне моделювання може бути використане для прогнозу різноманітних властивостей НЧ і розуміння зв'язків структура-властивість.

Завдання кожної комп'ютерної моделі (Quantitative Structure-Activity Relationship, Quantitative Structure-Property Relationship, Quantitative Nanostructure-Activity Relationship) – встановити кількісні відношення між молекулярними дескрип-

торами і конкретною властивістю (наприклад, цитотоксичність / біоактивність). Однак існують певні труднощі, що перешкоджають проведенню результативного QSPR-моделювання НЧ. Наприклад, пошук якісної бази даних із заданими властивостями виявився трудомістким: багато даних виявилися неточними, неповними або уривистими. Очевидно, що якість експериментальних даних безпосередньо залежить від багатьох факторів: лабораторного устаткування, організації внутрішнього розпорядку, навичок дослідників, тощо. Внаслідок порушень алгоритмів роботи з початковими потоками даних виникають помилки та спотворення даних, що часто потребує проведення додаткових процедур з «курації» даних. Відсутність інформації про фізичні умови проведення процедури виміру заданої властивості НЧ також стало причиною бракування таких баз даних.

Метою цієї роботи є демонстрація ефективності розроблених нами дескрипторних систем – фрагментного 1D-представлення неорганічних сполук [7] та методу «рідкої краплі» [7] для вирішення QSPR завдань щодо дзета-потенціалів нанооксидів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Набір даних

Процеси відбору і так званої «курації» даних є одними з найважливіших етапів під час проведення будь-яких досліджень, що будуються на статистичному моделюванні. Основні та найчастіші помилки при QSPR-моделюванні виникають саме через застосування помилкових або неточних даних.

Об'єктами дослідження були оксиди, що мали щонайменше три експериментально виміряні властивості: дзета-потенціал, номінальний розмір (далі – НР) НЧ та гідродинамічний радіус (далі – ГР).

Для формування вибірки було проведено збір максимально повних даних з різних джерел, основою стала публікація [3] з найбільшою чисельністю записів, після чого проведена їх корекція, включаючи перевірку за декількома джерелами (оригінальними публікаціями), виправлення і видалення помилкових та неповних даних. Основну вибірку даних було доповнено додатковими записами [5].

При підготовці вибірки даних для побудови моделей QSPR, відбиралися лише ті оксиди, які мали три або більше експериментальних вимірів досліджуваної властивості.

Наступним етапом стала перевірка і корекція вхідних даних досліджуваних НЧ. Був проведений моніторинг значень дзета-потенціалів у вихідних публікаціях та базах даних, виявлені та виправлені вочевидь помилкові дані.

Явні експериментальні викиди, значення досліджуваної властивості яких суттєво різнилися з діапазоном значень властивостей елементів вибірки аналогічних їм по природі (напр., дзета-потенціал $\zeta = -20.2$ мВ при діапазоні 30.3–43.0 мВ у групі з семи НЧ Al_2O_3), були додатково проаналізовані, використовуючи геометричні параметри (такі як НР, НЧ та ГР) та виключені з вибірки даних через невідповідність основному тренду параметрів.

На цьому етапі, з початкових 99 записів [3, 5] для 27 НЧ, у вибірці внаслідок проведення процедур корекції даних, нарахувалось 77 записів для 16 НЧ (Al_2O_3 , CeO_2 , CuO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , In_2O_3 , La_2O_3 , NiO , Sb_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2).

Надалі, з вибірки були вилучені дані, до яких у оригінальних публікаціях не наведено або наведено не в повному обсязі фізико-хімічні параметри та умови вимірів досліджуваної величини та сформовано вибірку, що нараховує 14 НЧ та 37 відповідних записів досліджуваної величини (табл. 1) з вимірами при рН=7.

Таблиця 1
Значення експериментальних та розрахованих параметрів НЧ оксидів
для досліджуваної вибірки

Table 1

Observed and predicted values for parameters of oxide NP set

НЧ	$\zeta_{\text{експ}}$ (мВ)	$\zeta_{\text{розра}}$ (мВ)	НР (нм)	ГР (нм)	НЧ	$\zeta_{\text{експ}}$ (мВ)	$\zeta_{\text{розра}}$ (мВ)	НР (нм)	ГР (нм)
Al ₂ O ₃	39.2	39.6	11.4	94.7	Sb ₂ O ₃	-35.3	-27.2	11.8	147.6
Al ₂ O ₃	38	39.2	13.56	312.6	SiO ₂	-8.1	-23.4	15	809.7
Al ₂ O ₃	43	38.0	30	210	SiO ₂	-31.8	-21.4	13.5	113.4
CeO ₂	26.5	27.8	13.0	200.7	SiO ₂	-29.8	-25.7	20	1230
CeO ₂	21.4	27.3	18.3	197.6	SnO ₂	-21.1	-23.1	15	264.9
CuO	37.4	13.9	23.1	171.7	TiO ₂	-13.5	-14.7	12.2	171
CuO	17	20.5	12.5	130	TiO ₂	-19.4	3.9	12.6	166
CuO	7.6	20.2	12.8	263.3	TiO ₂	15	3.7	10	116
CuO	24.4	18.9	28	285	TiO ₂	7.09	-0.1	16	1500
Fe ₂ O ₃	-22.8	-15.9	30	942	WO ₃	-45.2	-54.2	10.6	62.8
Fe ₂ O ₃	-11.2	-16.5	20	1565	WO ₃	-61.3	-53.4	16.6	176.6
Fe ₂ O ₃	-2.1	-10.6	12.3	144.7	WO ₃	-54.4	-55.2	15.9	545.5
Fe ₃ O ₄	-17.7	-10.1	20	685	ZnO	-10.8	2.3	20	161.3
Fe ₃ O ₄	-2.1	-8.2	12	198.4	ZnO	16.4	9.7	30	501
La ₂ O ₃	54.3	54.1	24.6	672.9	ZnO	0.02	7.8	20	759
NiO	13.3	16.3	30	1634	ZnO	28.8	9.4	22.6	204.5
NiO	27.6	25.2	13.1	228	ZnO	-15.0	9.3	13	413
NiO	26	24.6	14	399	ZrO ₂	-6.9	-4.2	27	2337
Sb ₂ O ₃	-24.2	-25.2	20.8	124.7					

З метою оцінки прогнозуючої здатності QSPR-моделей, з бази даних «Cancer Nanotechnology Laboratory» [8], була сформована вибірка для проведення зовнішнього тестування, що нараховувала 8 записів по 5 наноксидам (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри НЧ оксидів для зовнішнього тестування

Table 2

Parameters of oxide NP set for external testing			
НЧ	$\zeta_{\text{експ}}$ (мВ)	НР (нм)	ГР (нм)
CuO	31	42	220
Fe ₂ O ₃	-17.3	29	1580
Fe ₃ O ₄	1.8	30	200
SiO ₂	47.9	60	218
SiO ₂	-30.94	60	1000
SiO ₂	-27.34	60	99
SiO ₂	-25.68	60	114
TiO ₂	5.9	63	300

Дескриптори

Для виконання задачі з QSPR-модельовання нами використовувались наступні типи дескрипторів:

1. Дескриптори 1D рівня розраховувались із використанням підходу симплексного представлення неорганічних сполук [7]. Цей підхід базується на врахуванні кількості різних комбінацій атомів (від одиниць до чотирьох), які включені в «brutto» або емпіричну формулу (формулу Хілла). У той же час атоми характеризуються мітками, що відображають їх положення в періодичній системі елементів, електро-негативність та інші легко інтерпретовані характеристики.

2. Дескриптори, що характеризують атоми елементу у оксиді: заряд ядра атома елементу (Z), потенціал іонізації (I_p) та дескриптори, розраховані на основі геометричних характеристик НЧ (радіус Вігнера-Зейтца, кількість молекул у нанокластері, площа поверхні, тощо). Ці геометричні дескриптори базуються на моделі «рідкої краплі», яка дозволяє припустити що найбільш ймовірною формою НЧ є сферична крапля [7].

Крім індивідуальних дескрипторів використовувались парні крос-дескриптори (добуток величин різних пар дескрипторів), які характеризують вплив на властивість, що вивчається, ефекту взаємодії різних структурних факторів сполук.

Початковий набір структурних параметрів становив 696 дескрипторів, з них 276 дескрипторів першої групи, 20 – другої групи. Набір парних крос-дескрипторів було побудовано на основі дескрипторів другої групи і нараховував 400 параметрів.

Побудова QSPR моделей

Зважаючи на велику кількість отриманих структурних параметрів, для побудови моделей застосовувався метод машинного навчання PLS [9] (часткових найменших квадратів), що дозволяє зменшувати оброблювану структурну інформацію до невеликої кількості латентних змінних.

PLS- рівняння може бути представлено як

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i x_i,$$

де Y – досліджувана властивість, b_i – регресійні коефіцієнти PLS, x_i – значення i -го дескриптора, N – загальне число дескрипторів.

Для оцінки найдійності побудованих моделей та здатності до задовільного прогнозу було проведено процедуру п'ятикратного перехресного затвердження. Для цього основну вибірку було поділено на п'ять репрезентативних тестових підвбірок однакового розміру (20% сполук). Для кожної тестової підвбірки решта сполук (80%) використовується як навчальна підвбірка, у результаті чого натреновуються та випробовуються п'ять моделей.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У результаті побудови консенсусної PLS QSPR моделі було задіяно 106 дескрипторів, які склали 2 латентні змінні. Співвідношення між спрогнозованими на спостережуваними значеннями досліджуваної властивості можна проаналізувати за допомогою табл. 1 та рис. 1.

У табл. 3 наведені параметри з максимальним відносним внеском в розрахункове значення досліджуваної властивості.

Жирним шрифтом виділено групи, в які входять атоми в залежності від того, в який діапазон зміни значень певної властивості вони потрапляють.

При розрахунку 1D дескрипторів для диференціації атомів використовувалися наступні атомні характеристики:

- номер групи – максимальне значення головного квантового числа: від 1 до 18
 $1 = A < 2 = B < 3 = C < 4 = D < 5 = E < 6 = F < 7 = G < 8 = H < 9 = I < 10 = J < 11 = K < 12 = L < 13 = M < 14 = N < 15 = O < 16 = P < 17 = Q < 18 = R$;
- ступінь окиснення – інтервали значень: $A < +2 = B < +3 = C < +4 = D < +6 = E$;
- заряд ядра – діапазон зміни значень на інтервали: $A < 25 \leq B < 45 \leq C < 65 \leq D$;
- внесок атомів у йонність парних взаємодій атомів: $A < 0.5 \leq B < 1.0 \leq C < 2.0 \leq D < 3.0 \leq E$;
- Ван дер Ваальсові взаємодії: притягання $A < 50 \leq B < 100 \leq C < 250 \leq D < 400 \leq E < 650 \leq F < 2000 \leq G$, відштовхування $A < 20000 \leq B < 32000 \leq C < 50000 \leq D < 100000$.

Відповідно до концепції Л. Полінгу, йонність парних взаємодій (VI) для атомів A і B характеризує ступінь полярності, яка залежить від різниці електронегативностей пар атомів, що беруть участь у взаємодії:

$$VI(A-B) = 1 - \exp [-0.25 (X_A - X_B)^2],$$

де X_A та X_B – електронегативність A та B, відповідно. Далі, значення VI розподіляється між атомами, що утворюють цю пару – $VI(A) = VI(B) = 0,5 (VI(A-B))$.

Таблиця 3

Параметри з максимальними внесками

Table 3

High contribution parameters

Дескриптор	Внесок (%)
(йонний радіус за Бокієм) ²	8.97
кількість двійок J, P , які диференційовані за номером групи періодичної системи (максимальне значення головного квантового числа: від 1 до 18)	5.09
кількість четвірок A, C, C, C , зважених за електронною поляризованістю	4.83
кількість одиниць D , зважених за ступенем окиснення	4.54
кількість одиниць B , зважених за Ван дер Ваальсовими взаємодіями (притягання)	4.38
потенціал іонізації металу	3.77
кількість четвірок C, C, C, C , зважених за Ван дер Ваальсовими взаємодіями (притягання)	3.49
кількість трійок C, P, P , які диференційовані за номером групи періодичної системи	3.18
(йонний радіус за Бокієм)·(радіус Вігнера-Зейца)	3.12
кількість одиниць A , зважених за внеском атомів у йонність парних взаємодій атомів	3.12
кількість одиниць C , зважених Ван дер Ваальсовими взаємодіями (відштовхування)	2.82
(потенціал іонізації металу)·(атомний радіус)	2.09
густина оксиду	2.07
кількість двійок K, P , які диференційовані за номером групи періодичної системи	2.05
(електронегативність металу) ²	1.91
(F-поверхня молекул)·(атомний радіус металу)	1.88
(густина оксиду)·(йонний радіус за Бокієм)	1.84
кількість двійок B, D , зважених за Ван дер Ваальсовими взаємодіями (відштовхування)	1.78
кількість трійок O, O, P , які диференційовані за номером групи періодичної системи	1.77
(атомний радіус металу)·(z –заряд йону металу)	1.41
кількість одиниць A , зважених за електронною поляризованістю	1.36
(ковалентний індекс йону металу)·(F-поверхня молекул)	1.35
кількість одиниць H , які диференційовані за номером групи періодичної системи	1.30
кількість одиниць B , зважених за зарядами ядер атомів	1.27
кількість одиниць C , зважених за зарядами ядер атомів	1.23
(номінальний розмір)·(F-поверхня молекул)	1.18
(електронегативність металу)·(потенціал іонізації металу)	1.10
кількість одиниць D , зважених за Ван дер Ваальсовими взаємодіями (відштовхування)	1.03
кількість одиниць E , зважених за ступенем окиснення	1.02
кількість двійок A, C , зважених за електронною поляризованістю	1.02

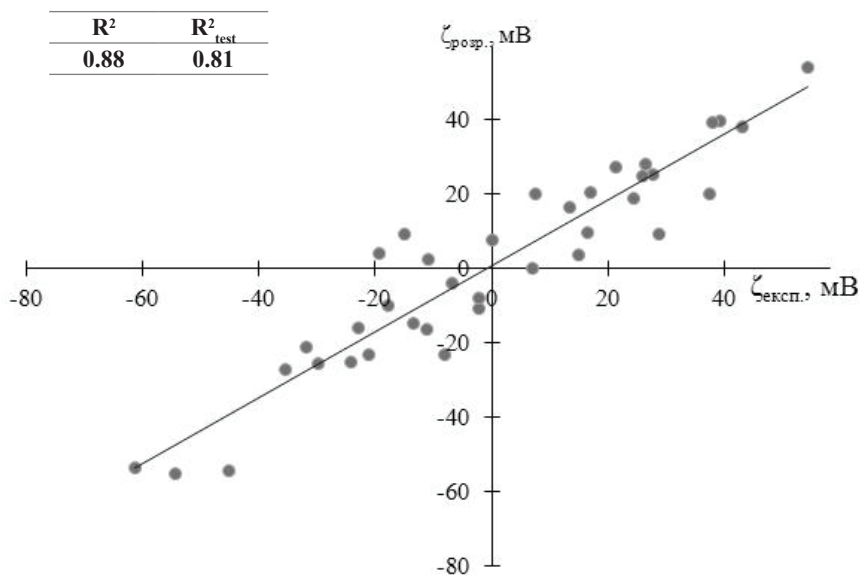


Рис. 1. Спостережувані/спрогнозовані значення дзета-потенціалів

Fig. 1. Observed/predicted zeta-potential values

Таким чином, для всіх атомів парних взаємодій отримуємо усереднені значення. Потім для кожного атому молекули підсумовуються усі усереднені значення його внесків у йонність парних взаємодій.

Загальний внесок групи дескрипторів з максимальними відносними внесками склав ~80%. Інтерпретація моделі проводилась застосовуючи цю групу дескрипторів та було виявлено, що внесок дескрипторів розподілився між індивідуальними дескрипторами та крос-дескрипторами і становить 46% та 54% відповідно. Це свідчить про важливість урахування ефектів взаємодії структурних факторів. Внесок комбінаторних дескрипторів першої групи склав 59%, а другої групи дескрипторів – 41% (дескрипторів рідкої краплі – 29%, дескрипторів, що характеризують атом металу – 12%).

За допомогою Williams plot [10] було виявлено, що одна з НЧ WO_3 та La_2O_3 не входять у межі області застосовності побудованої QSPR моделі, що свідчить про неможливість прогнозу досліджуваної властивості для даних сполук.

Додатково для оцінки прогнозуєної здатності QSPR-моделі, була використана зовнішня вибірка даних, де представлені 8 записів по 5 оксидам, що не використовувалася при побудові моделей. Співвідношення між спрогнозованими на спостережуваними значеннями досліджуваної властивості зовнішньої тестової вибірки можна проаналізувати за допомогою рис. 2. Підтвердження прогнозування в межах області застосовності побудованої QSPR моделі було здійснене за допомогою Williams plot.

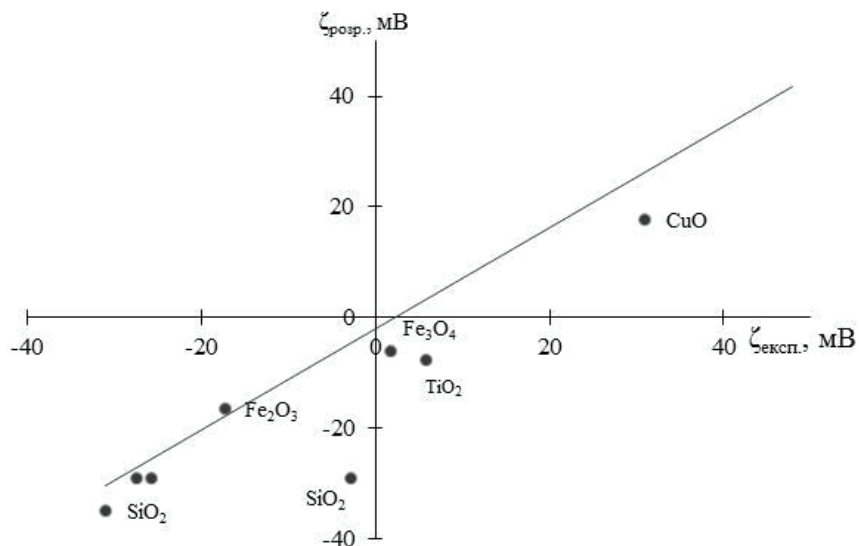


Рис. 2. Спостережувані/спрогнозовані значення дзета-потенціалів для зовнішньої тестової вибірки

Fig. 2. Observed/predicted zeta-potential values for external test set

ВИСНОВКИ

У результаті проведеної роботи вдалося побудувати QSPR модель на 1D рівні представленні молекулярної структури неорганічних сполук за допомогою комбінаторних дескрипторів із задовільною здатністю прогнозування дзета-потенціалів наночастинок оксидів. При цьому вклад парних крос-дескрипторів, що відображають ефекти сумісного впливу, склав більше 50%. Виявлено, що найбільш впливовими параметрами є характеристики, що відображають природу оксидів, серед яких максимальний вклад мають параметри електростатичних взаємодій.

Автори висловлюють щире подяку член-кореспонденту НАН України М. О. Мчедлов-Петросяну за проведені консультації та допомогу з проведенням процедур «курації» даних.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Salata O. Applications of nanoparticles in biology and medicine. // J. Nanobiotechnol.– 2004.– Vol. 2, N3. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-2-3>
2. Sukhanova A., Poly S., Bozrova S., Lambert É., Ewald M., Karaulov A., Molinari M., Nabiev I. Nanoparticles With a Specific Size and Surface Charge Promote Disruption of the Secondary Structure and Amyloid-Like Fibrillation of Human Insulin Under Physiological Conditions. // Front. Chem.– 2019.– Vol. 7.– An. 480. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00480>
3. Toropov A.A., Sizochenko N., Toropova A. P., Leszczynski J. Towards the Development of Global Nano-Quantitative Structure-Property Relationship Models: Zeta Potentials of Metal Oxide Nanoparticles. // Nanomater. (Basel).– 2018.– Vol. 8, N4.– An 243. <https://doi.org/10.3390/nano8040243>
4. Chen L., Fu X., Li J. Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of trypsin based on anti-aggregation of 4-mercaptopyridine-functionalized silver nanoparticles: An optical sensing platform toward proteases. // Nanoscale.– 2013.– Vol. 5, N13.– P. 5905–5911. <https://doi.org/10.1039/C3NR00637A>

5. Mikolajczyk A, Gajewicz A, Rasulev B., Schaeublin N., Maurer-Gardner E., Hussain S., Leszczynski J., Puzyn T. Zeta Potential for Metal Oxide Nanoparticles: A Predictive Model Developed by a Nano-Quantitative Structure–Property Relationship Approach // Chem. Mater.– 2015.– Vol. 27, N7.– P. 2400–2407. <https://doi.org/10.1021/cm5044406a>
6. Wyrzykowska E., Mikolajczyk A., Sikorska C., Puzyn T. Development of a novel in silico model of zeta potential for metal oxide nanoparticles: a nano-QSPR approach. // Nanotechnol.– 2016.– Vol. 27, N44. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/44/445702>
7. Kuz'min V., Artemenko A., Ognichenko L., Hromov A., Kosinskaya A., Stelmakh S., Sessions Z.L., Muratov E. N. Simplex representation of molecular structure as universal QSAR/QSPR tool. // Struct. Chem.– 2021.– Vol. 32.– P. 1365–1392. <https://dx.doi.org/10.1007/s11224-021-01793-z>
8. <https://cananolab.nci.nih.gov/caNanoLab/>
9. Rännar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S. A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and fewer objects. Part 1: Theory and algorithm. // J. Chemom.– 1994.– Vol. 8, N2.– P. 111–125. <https://doi.org/10.1002/cem.1180080204>
10. Meloun M., Militku J., Hill M., Brereton R. G. Crucial problems in regression modelling and their solutions. // Analyst.– 2002.– Vol. 127, N4.– P. 433–450. <https://doi.org/10.1039/B110779H>

Стаття надійшла до редакції 04.05.2021

С. И. Стельмах, В. Е. Кузьмин, Л. Н. Огниченко

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, кафедра органической и фармацевтической химии, ул. Преображенская, 24, Одесса, 65026, Украина.
E-mail: s.i.stelmakh@gmail.com

**QSPR МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗА ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛОВ
НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ**

Набор данных с экспериментально определенными значениями дзета-потенциала, состоящий из 37 записей по 14 наночастицам оксидов разного размера, был использован для расчета дескрипторов SiRMS и кросс-дескрипторов метода «жидкой капли». Построена эффективная консенсусная QSPR модель ($R^2 = 0.88$, $R^2_{\text{test}} = 0.81$). Прогностическая способность модели проверена с помощью внешнего тестирования ($R^2_{\text{test}} = 0.84$), для чего использовалась отдельная выборка данных из 5 оксидов. Модели интерпретированы и отражена возможность удовлетворительного прогнозирования дзета-потенциала.

Ключевые слова: QSPR моделирование, наночастицы, дзета-потенциал, SiRMS, liquid drop.

S. I. Stelmakh, V. E. Kuz'min, L. M. Ognichenko

Odesa Mechnikov National University, Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry, Preobrazhenska str., 24, Odesa, 65026, Ukraine.
E-mail: s.i.stelmakh@gmail.com

**QSPR MODELS FOR ZETA-POTENTIAL OF NANO-OXIDES
PREDICTION**

Nano-QSPR modeling often requires considering variety of factors, if neglected, may lead to erroneous result of the study. Frequently, the data turned out to be inaccurate, incomplete, or fragmentary. Obviously, the quality of experimental data directly depends on many factors: laboratory equipment, organization of internal regulations, skills of researchers, and so on. As a result of violations of algorithms and protocols of initial data streams processing – there are

errors and distortions of data, that is why performing a solid multistep data-curation process is crucial for such procedures. Data curation procedure was performed and approximately 60% was rejected (due to various errors, incomplete or absent records for physicochemical parameters or conditions of performed experiment), followed up by using zeta-potential value dataset for 37 various sizes nanoparticles of 14 metal oxides for calculation of 1D SiRMS descriptors as well as «liquid drop» model cross-descriptors. An efficient consensus model was built ($R^2 = 0.88$, $R^2_{\text{test}} = 0.81$). Predictive power ($R^2 = 0.84$) of the model was tested using an external set of 5 nano-oxides and the possibility of satisfactory zeta-potential prediction was shown. Prediction of zeta-potential value within domain applicability of obtained QSPR model confirmed using a Williams plot. The interpretation of the final model was carried out and it was found that the contribution of descriptors was distributed between individual descriptors and cross-descriptors by 46% and 54% respectively. The contribution 1D SiRMS descriptors was 59%, the second group—41% (liquid drop model descriptors—29%, descriptors characterizing the metal atom—12%). It was found that the most influential parameters are the characteristics that reflect the nature of the oxides. The parameters of electrostatic interactions have the highest contribution.

Key words: QSPR modeling, nanoparticles, zeta-potential, SiRMS, liquid drop.

REFERENCES

1. Salata O. *Applications of nanoparticles in biology and medicine*. J. Nanobiotechnol., 2004, vol. 10, no 3. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-2-3>
2. Sukhanova A., Poly S., Bozrova S., Lambert É., Ewald M., Karaulov A., Molinari M., Nabiev I. *Nanoparticles With a Specific Size and Surface Charge Promote Disruption of the Secondary Structure and Amyloid-Like Fibrillation of Human Insulin Under Physiological Conditions*. Front. Chem., 2019, vol. 7, an 480. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00480>
3. Toropov A.A., Sizochenko N., Toropova A.P., Leszczynski J. *Towards the Development of Global Nano-Quantitative Structure-Property Relationship Models: Zeta Potentials of Metal Oxide Nanoparticles*. Nanomater. (Basel), 2018, vol. 8, no 4, an 243. <https://doi.org/10.3390/nano8040243>
4. Chen L., Fu X., Li J. *Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of trypsin based on anti-aggregation of 4-mercaptopyridine-functionalized silver nanoparticles: An optical sensing platform toward proteases*. Nanoscale, 2013, vol. 5, no 13, pp. 5905–5911. <https://doi.org/10.1039/C3NR00637A>
5. Mikolajczyk A., Gajewicz A., Rasulev B., Schaeublin N., Maurer-Gardner E., Hussain S., Leszczynski J., Puzyn T. *Zeta Potential for Metal Oxide Nanoparticles: A Predictive Model Developed by a Nano-Quantitative Structure-Property Relationship Approach*. Chem. Mater., 2015, vol. 27, no 7, pp. 2400–2407. <https://doi.org/10.1021/cm504406a>
6. Wyrzykowska E., Mikolajczyk A., Sikorska C., Puzyn T. *Development of a novel in silico model of zeta potential for metal oxide nanoparticles: a nano-QSPR approach*. Nanotechnol., 2016, vol. 27, no 44. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/44/445702>
7. Kuz'min V., Artemenko A., Ognichenko L., Hromov A., Kosinskaya A., Stelmakh S., Sessions Z.L., Muratov E.N. *Simplex representation of molecular structure as universal QSAR/QSPR tool*. Struct. Chem., 2021, vol. 32, pp. 1365–1392. <https://doi.org/10.1007/s11224-021-01793-z>
8. <https://cananolab.nci.nih.gov/caNanoLab/>
9. Rännar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S. *A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and fewer objects. Part 1: Theory and algorithm*. J. Chemom., 1994, vol. 8, no 2, pp. 111–125. <https://doi.org/10.1002/cem.1180080204>
10. Meloun M., Militku J., Hill M., Brereton R.G. *Crucial problems in regression modelling and their solutions*. Analyst, 2002, vol. 127, no 4, pp. 433–450. <https://doi.org/10.1039/B110779H>

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 розмішувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

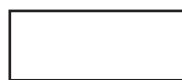
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

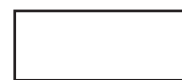
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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 підпису-ночних підписів.

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



a



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing*. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosbergayushchie 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 kompaktnyi tor*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p. (in Russian).

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

Опис патенту:

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

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме англійською мовою включається в англійський блок інформації про статтю, який завантажується на англійський 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 30.06.2021 р. Формат 70x108/16.
Ум. друк. арк. 9,36. Тираж 100 прим. Зам. № 2292.

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

