

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 4(80) 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. Заморів, 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 14 вересня 2021 р.

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

ЗМІСТ

О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна СИНТЕЗ ТА БУДОВА РІЗНОМЕТАЛЬНО-ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ Ge(IV) – 3d-МЕТАЛІ КОМПЛЕКСІВ З ГАЛОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ.....	6
Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута, В. В. Станкевич, А. В. Балацька СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ІМІДУВАННЯ МОНОЗАМІЩЕНИХ ТА ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛЕВИХ АНГІДРИДІВ ПАРА-АМІНОБЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ	15
Р. С. Хома, А. А.-А. Еннан, Т. С. Бєньковська, Є. Ю. Бугова, Л. Т. Осадчий, К. М. Менчук КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – ТРОПЕОЛІН ООО – H_2O В ПРИСУТНОСТІ HCl , HClO_4 , H_2SO_4 ТА $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26
О. В. Шевченко, К. В. Буренкова ВПЛИВ АЦЕТИЛАЦЕТОНУ НА РАДИКАЛЬНУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ, ІНІЦІЙОВАНУ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОЇЛУ	39
Д. В. Снігур СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ(II) ПІСЛЯ ДИСПЕРСІЙНОЇ РІДИННО-РІДИННОЇ ЕКСТРАКЦІЇ ЙОГО КОМПЛЕКСУ З ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗОПРИЛІО	52
О. О. Кіюсе, С. М. Савін, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко ВПЛИВ БІМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ (IV) ЯК МОДИФІКАТОРІВ НЕНАСИЧЕНОГО ОЛІГОЕСТЕРУ НА КІНЕТИКУ ЙОГО КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ.....	61
О. О. Стрельцова, О.В. Волювач, О.Д. Бондар ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ І АСОЦІАЦІЯ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ	70
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	81

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина, СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНО-СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ Ge(IV) – 3d-МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСОВ С ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ	6
Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута, В. В. Станкевич, А. В. Балацька СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ИМИДИРОВАНИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ И ДИЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ ПАРА-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ	15
Р. Е. Хома, А. А.-А. Эннан, Т. С. Беньковская, Е. Ю. Бугова, Л. Т. Осадчий, Е. М. Менчук КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{НОСН}_2\text{СН}_2\text{NH}_2 -$ ТРОПЕОЛИН ОО – H_2O В ПРИСУТСТВИИ HCl , HClO_4 , H_2SO_4 И $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26
О. В. Шевченко, К. В. Буренкова ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННУЮ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА .	39
Д. В. Снигур СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) ПОСЛЕ ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЕЕ КОМПЛЕКСА С ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛБЕНЗОПИРИЛИЯ'	52
О. О. Киосе, С. Н. Савин, И. Й. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, А. А. Чебаненко ВЛИЯНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ (IV) КАК МОДИФИКАТОРОВ НЕНАСЫЩЕННОГО ОЛИГОЭФИРА НА КИНЕТИКУ ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ.....	61
Е. А. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Д. Бондарь ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛАМИДА.....	70
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	81

CONTENT

E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HETEROMETALLIC – MIXED-LIGAND Ge(IV) – 3d-METAL COMPLEXES WITH GALLIC ACID AND 1,10-PHENANTHROLINE.....	6
N. F. Fed'ko, V. F. Anikin, V. V. Veduta, V. V. Stankevich, A. V. Balatska SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IMIDATION PRODUCTS OF MONOSUBSTITUTED AND DISUBSTITUTED NAPHTHALIC ANHYDRIDES WITH <i>P</i> -AMINO BENZOIC ACID.....	15
R. E. Khoma, A. A. Ennan, T. S. Ben'kovs'ka, E. Yu Bugova, L. T. Osadchiy, E. M. Menchuk HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ – TROPEOLIN OOO – H ₂ O SYSTEM ACID-BASIC PROPERTIES IN THE PRESENCE OF HCl, HClO ₄ , H ₂ SO ₄ AND SO ₂ · H ₂ O.....	26
O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova EFFECT OF ACETYL ACETONE ON RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE	39
D. V. Snigur SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) AFTER DISPERSIVE LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF ITS COMPLEX WITH 6,7-DIHYDROXY-4- METHYL-2-PHENYLBENZOPYRYLIUM CHLORIDE	52
O. O. Kiose, S. M. Savin, I. Y. Seifullina, O. E. Martsinko, O. A. Chebanenko INFLUENCE OF BIMETALLIC COMPLEXES GERMANIUM (IV) AS MODIFIERS OF UNSATURATED OLIGOESTER ON THE KINETICS OF ITS COPOLYMERIZATION WITH METHYLMETHACRYLATE	61
E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, E. D. Bondar SURFACE TENSION AND ASSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTION SURFACTANTS IN THE PRESENCE OF POLYACRYLAMIDE	70
INFORMATION FOR AUTHORS.....	81

УДК 541.49+546.814

О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА РІЗНОМЕТАЛЬНО- ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ Ge(IV) – 3d-МЕТАЛ КОМПЛЕКСІВ З ГАЛОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

Визначено оптимальні умови та розроблено методики синтезу у водно-органічних розчинах різнометально-змішанолігандних комплексів германію(IV) та 3d-металів з галовою кислотою (H₂Gal) і 1,10-фенантроліном (phen), встановлено їх склад та будову [M(phen)₃][Ge(H₂O)(HGal)₂]_nH₂O (M = Mn, Co, Ni, Zn); [CuCl(phen)₂]₂[Ge(H₂O)(HGal)₂]₂·2H₂O. Встановлено, що в усіх сполуках координаційний поліедр германію формується за рахунок координації п'яти атомів оксигену чотирьох депротонованих гідроксильних груп двох молекул галової кислоти та однієї молекули води. Другий ліганд – 1,10-фенантролін – координується до 3d-металу бідентатно-хелатно через гетероциклічні атоми нітрогену, формуючи катіони різного складу [M(phen)₃]²⁺ (M = Mn, Co, Ni, Zn) та [CuCl(phen)₂]⁺.

Ключові слова: германій, галова кислота, d-метал, 1,10-фенантролін

Галова кислота (3,4,5-тригідроксибензойна кислота; H₄Gal) – речовина з добре відомими антиоксидантними властивостями, яка зустрічається в багатьох лікарських рослинах [1]. Вона може поглинати пероксильні радикали [2], має протигрибкову активність [3] та здатна захищати від токсичного впливу різних речовин на печінку та нирки [4].

Синтез та дослідження координаційних сполук металів різних електронних блоків з галовою кислотою в останні роки все більше зацікавлює вчених у всьому світі, що пояснюється унікальними функціональними властивостями таких сполук, як то спектральні, магнітні, біологічні [5–8]. Серед можливого використання комплексів 3d-металів з галовою кислотою є створення на їх основі пористих координаційних полімерів або металоорганічних каркасів біомедичного призначення [9, 10].

Незалежно від застосування (вивільнення лікарських засобів, візуалізація, детоксикація тощо), головною передумовою до ефективного використання є нетоксичність і біосумісність металоорганічних каркасів [11]. Саме ці характеристики є основними рисами потенційних лікарських засобів на основі синтезованих авторами гетерометалічних комплексів германію(IV) та 3d-металів з низкою гідроксикарбонових кислот (лимонною, винною, яблучною, ксиларовою), що володіють широким спектром фармакологічної активності [12, 13].

Нами розширено спектр структурних типів сполук за рахунок введення другого ліганду – гетероциклічного аміну [14–17]. Так, були виділені різнолігандні координаційні сполуки германію(IV) з галовою кислотою та 1,10-фенантроліном й 2,2'-біпіридином, визначена структура комплексу [Ge(H₂Gal)₂(phen)] (де phen – 1,10-фенантролін). В ньому поліедр атому Ge – викривлений октаедр, утворений за рахунок чотирьох атомів оксигену депротонованих гідроксильних груп двох молекул галової кислоти та двох атомів нітрогену молекули 1,10-фенантроліну [18].

Мета даної роботи – синтез та дослідження різнометально-змішанолігандних координаційних сполук Ge(IV) та Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з галовою кислотою та 1,10-фенантроліном. Розвиток даного наукового напрямку розширить існуючі уявлення про стереохімію і функціональні властивості різнометальних комплексів ароматичних карбонових кислот і відкриє нові можливості їх практичного використання.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO₂ (99,99%), MnCl₂·2H₂O, CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O, ZnCl₂·2H₂O (99,9%), галова кислота (99%, CAS149–91–7).

Синтез сполук. Наважку GeO₂ (0.1046 г, 0.01 моль) розчиняли в 500 мл води і нагрівали до кипіння. До отриманого розчину додавали H₄Gal (3.6 г, 0.02 моль) і концентрували при 80 °C протягом 6 год до 50 мл й охолоджували при кімнатній температурі. Осад, що утворився, промивали водою на фільтрі Шотта і сушили до постійної маси на чаші Петрі при кімнатній температурі. На другому етапі наважку осаду масою 0.213 г нагрівали в 4 мл ДМФА при постійному перемішуванні до повного розчинення, охолоджували до кімнатної температури (робочий розчин).

Окремо готували розчин, що містить в 5 мл 95% -ного етанолу 0.27 г (1.5 ммоль) phen та 0.5 ммоль відповідної солі 3d-металу (0.081 г MnCl₂·2H₂O для **1**, 0.119 г CoCl₂·6H₂O для **2**, 0.119 г NiCl₂·6H₂O для **3**, 0.086 г CuCl₂·2H₂O для **4**, 0.087 г ZnCl₂·2H₂O для **5**), який додавали до робочого розчину і перемішували.

Отримані розчини фільтрували. Осади комплексів (**1** – помаранчевий, **2**, **5** – жовті, **3** – коричневий, **4** – бурий), що випадали через 3 доби після додавання 50 мл етанолу, відділяли в фільтрі Шотта, промивали сумішшю води з етанолом 1:1 та висушували до постійної маси в ексікаторі при кімнатній температурі.

Елементний аналіз виконано на C, N, H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, вміст германію та d-металу визначали методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer). Аналіз на хлор проводили по методу Фольгарда. Результати представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів 1–5

Table 1

The results of elemental analysis of complexes 1–5

№	Брутто-формула комплексу	Знайдено, %					Розраховано, %				
		M	Ge	C	N	H	M	Ge	C	N	H
1	C ₅₀ H ₄₂ GeN ₆ O ₁₃ Mn	5.26	6.94	55.99	8.10	3.81	5.18	6.87	56.50	7.91	3.95
2	C ₅₀ H ₄₄ GeN ₆ O ₁₄ Co	5.39	6.68	55.23	7.72	4.01	5.44	6.73	55.35	7.75	4.06
3	C ₅₀ H ₄₆ GeN ₆ O ₁₅ Ni	5.30	6.53	54.40	7.56	4.09	5.35	6.62	54.45	7.62	4.17
4	C ₆₂ H ₅₀ GeN ₈ O ₁₃ Cu ₂ Cl ₂ *	9.14	5.23	53.60	8.01	3.55	9.23	5.27	53.68	8.08	3.60
5	C ₅₀ H ₄₄ GeN ₆ O ₁₄ Zn	5.88	6.64	53.93	7.68	3.91	5.96	6.70	55.04	7.77	4.04

*Аналіз на Cl комплексу **4**: розраховано – 5.12%; знайдено: 5.06%

Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) отримані на дериватографі Q-1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагрівання зразків – 10 град/хв, навішування зразка – 150 мг, еталон – прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур 20–1000°C. Спектри дифузного відбиття одержані на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 Perkin Elmer (стандарт MgO, діапазон 5000–27000 см⁻¹) [19]. ІЧ спектри поглинання (400–4000 см⁻¹) комплексів і лігандів у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. ІЧ спектри розшифровували, виходячи з літературних даних щодо характеристичних смуг поглинання органічних молекул та комплексних сполук [20–23].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наведені в табл. 1 результати елементного аналізу одержаних зразків осадів свідчать про реалізацію наступних співвідношень металів та лігандів в одержаних сполуках: Ge: галова кислота: М (Mn, Co, Ni, Zn): phen = 1:2:1:3 (сполуки **1–3**, **5**); Ge: галова кислота: Cu: Cl: phen = 1:2:2:2:4 (сполука **4**).

Методом спектроскопії дифузного відбиття одержано дані для комплексів нікелю та кобальту щодо реалізації в них певного координаційного поліедру 3d-металу. Так, в спектрі дифузного відбиття комплексу **2** спостерігаються дві смуги ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(7920 \text{ см}^{-1})$ і ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P) (18600 \text{ см}^{-1})$ типові для октаедричного поліедру нікелю [19]. В спектрі сполуки **3** відзначено три смуги, які відповідають наступним переходам $8780 \text{ см}^{-1} ({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g})$, $15400 \text{ см}^{-1} ({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g})$ і $23800 \text{ см}^{-1} ({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P))$. Це однозначно вказує на реалізацію октаедричного поліедру кобальту [19].

Найбільш повна інформація щодо характеру зв'язків, які реалізуються в синтезованих сполуках, була отримана в результаті аналізу їх ІЧ-спектрів та порівняння зі спектрами лігандів – галової кислоти та 1,10-фенантроліну [18, 20–23]. Так, в ІЧ-спектрі галової кислоти присутні смуги валентних коливань ОН-груп при 3496–3285 см⁻¹. Характерною є смуга вільної карбоксильної групи $\nu(C=O) = 1703 \text{ см}^{-1}$, а також смуги валентних коливань C=C при 1617, 1542 см⁻¹ та деформаційні коливання $\delta(C_{\text{аром}}-O-H)$ при 1386, 1338 і 1276 см⁻¹. При аналізі ІЧ-спектрів комплексів було звернено увагу на саме зміни в смугах вказаних коливань, а також появи інших смуг, що характерні для координованих молекул 1,10-фенантроліну [22, 23]. Це смуги валентних коливань C–C при 1300–1600 см⁻¹, група деформаційних коливань C–H при 1000–1500 см⁻¹ та 700–1200 см⁻¹, а також деформаційні коливання C–C нижче за 700 см⁻¹.

ІЧ-спекти комплексів **1–5** є подібними, в них відзначено зникнення порівняно зі спектром галової кислоти смуги валентних коливань вільної карбоксильної групи і появу двох смуг, які віднесено до асиметричних та симетричних коливань зв'язків C–O карбоксилатних іонів COO⁻ (табл. 2). Смуги деформаційних коливань $\delta(C_{\text{аром}}-O-H)$ зазнають зсуву в низькочастотну область на 50–40 см⁻¹, що вказує на депротонування та зв'язування з комплексоутворювачем ОН-груп галової кислоти. В ІЧ-спектрах **1–5** з'являються смуга деформаційних коливань $\delta(H_2O)$ при

1625 cm^{-1} , що є характерним для координованих молекул води. Наявність координованої та кристалізаційної води, а також незв'язаних ОН-груп підтверджують і смуги $\nu(\text{OH})$ в області 3370 cm^{-1} . Про зв'язок германію з галовою кислотою свідчить смуга коливань $\nu(\text{Ge-O})$ при 620 cm^{-1} (табл. 2).

Таблиця 2
Вибрані смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів 1–5

Table 2

Selected data for IR spectra of complexes 1–5

Віднесення смуг/ ν , cm^{-1}	Комплекс				
	1	2	3	4	5
$\nu(\text{OH})$	3376	3370	3203	3380	3383
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1658	1660	1667	1657	1663
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1624	1625	1630	1625	1626
$\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$	1590	1585	1583	1587	1583
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1424	1424	1426	1428	1427
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1341	1341	1341	1342	1340
$\nu(\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}-\text{H})$	1224	1225	1224	1224	1224
$\nu(\text{Ge-O})$	638	620	622	621	623
$\nu(\text{M-N})$	510	503	502	489	500

Згідно з літературними даними [21–23], в ІЧ-спектрах комплексів 1,10-фенантроліну з іонами різних металів типові смуги спостерігаються в трьох областях: між 700 і 900 cm^{-1} , між 1125 і 1250 cm^{-1} і між 1400 і 1650 cm^{-1} . У спектрах 1,10-фенантроліну і його комплексів завжди спостерігаються дві смуги приблизно при 725 і 850 cm^{-1} – позаплощинні коливання протонів двох гетероциклічних кілець і центрального кільця відповідно. Ряд смуг ($\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta(\text{CH})$) в спектрах 1–5 однозначно вказують на присутність в комплексах молекули 1,10-фенантроліну, а смуга $\nu(\text{M-N})$ на його координацію до 3d-металу.

Термічний розклад комплексів 1–5 відбувається аналогічно (для прикладу на рис. 1 наведено термогравіграму комплексу 3). Термічний розклад різнометальних комплексів починається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур 80–160 $^{\circ}\text{C}$, при якому відбувається відділення відповідної кількості молекул кристалізаційної води: двох – для 1 і 4, трьох – для 2 і 5, чотирьох – для 3. Далі спостерігається ще один ендоефект в інтервалі температур 160–220 $^{\circ}\text{C}$, при якому відбувається видалення однієї молекули координованої води.

Подальший терморозклад сполук характеризується рядом екзотермічних ефектів з великою втратою маси. При цьому відбувається окисна термодеструкція, розрив зв'язків лігандів з комплексоутворювачами та формування кінцевих продуктів теромолізу. Для всіх комплексів, згідно розрахунків за кривими ТГ, кінцевими продуктами терморозкладу є GeO_2 і оксид відповідного перехідного елементу MO .

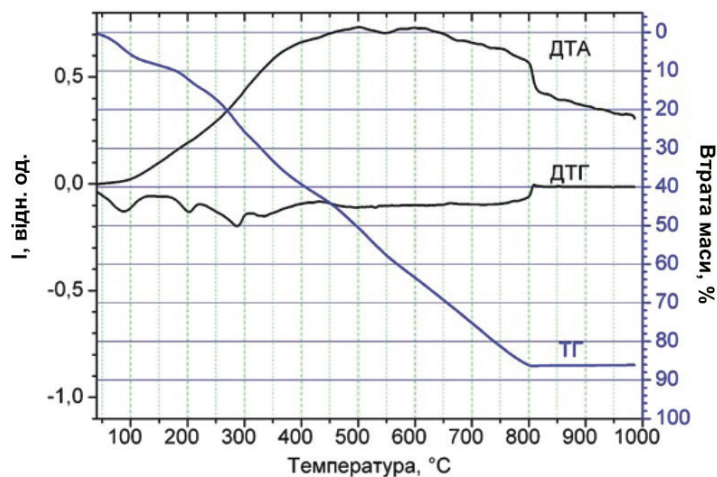
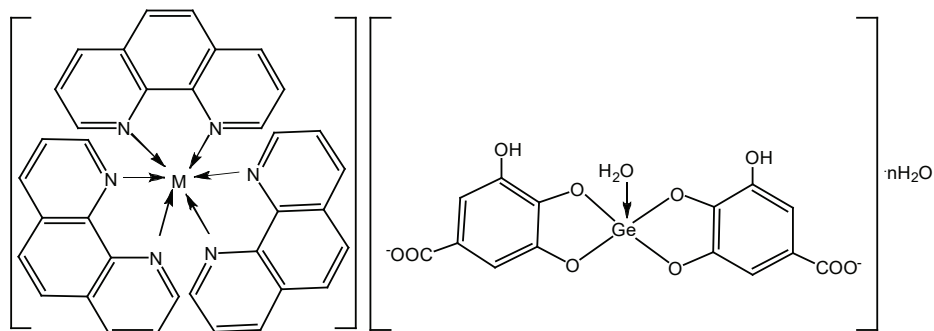


Рис. 1. Термічний розклад сполуки 3

Fig. 1. The thermal decomposition of compound 3

Таким чином, згідно результатів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, СДВ та термогравіметрії відбувається утворення подвійних координаційних сполук з комплексним фенантроліновим катіоном 3d-металу і галатогерманатним аніоном з КЧ Ge(IV) = 5, що типово для його сполук, виділених з неводних та змішаних розчинів. Запропоновано наступні формули $[M(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, n=2 (1), Co, n=3 (2), Ni, n=4 (3), Zn, n=3 (5)); $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) та схеми будови синтезованих сполук (рис. 2).



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

a

Рис. 2(a). Схеми будови комплексів 1–3, 5

Fig. 2(a). Schemes of structures of complexes 1–3, 5

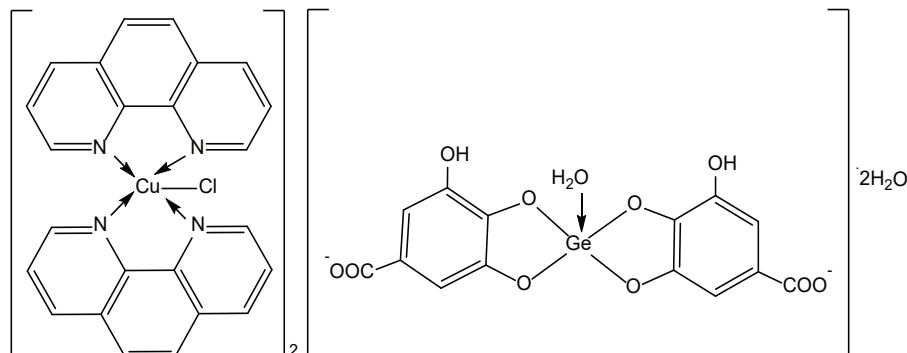


Рис. 2 (б). Схеми будови комплексу 4

Fig. 2 (b). Schemes of structures of complex 4

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Gunckel S., Santander P., Cordano G., Ferreira J., Munoz S., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A.* Antioxidant activity of gallates: an electrochemical study in aqueous media // *Chem. Biol. Interact.*– 1998.– V. 114.– P. 45–59. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797\(98\)00041-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797(98)00041-6)
2. *Liu Z.Q., Ma L.P., Zhou B., Yang L., Liu Z.L.* Antioxidative effects of green tea polyphenols on free radical initiated and photosensitized peroxidation of human low-density lipoprotein // *Chem. Phys. Lipids.*– 2000.– Vol. 106.– P. 53–63. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084\(00\)00133-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084(00)00133-x)
3. *Shukla Y.N., Srivastava A., Kumar S., Kumar S.* Phytotoxic and antimicrobial constituents of *Argyrea speciosa* and *Oenothera biennis* // *J. Ethnopharmacol.*– 1999.– Vol. 67.– P. 241–245. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741\(99\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741(99)00017-3)
4. *Padma V.V., Sowmya P., Felix T.A., Baskaran R., Poornima P.* Protective effect of gallic acid against lindane induced toxicity in experimental rats // *Food Chem. Toxicol.*– 2011.– Vol. 49.– P. 991–998. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.01.005>
5. *Jahnert T., Hager M.D., Schubert U.S.* Application of phenolic radicals for antioxidants, as active materials in batteries, magnetic materials and ligands for metal-complexes // *J. Mater. Chem. A.*– 2014.– Vol. 2.– P. 15234–15251. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03023K>
6. *Feller R.K., Cheetham A.K.* Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials // *Solid State Sci.*– 2006.– Vol. 8.– P. 1121–1125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.04.013>
7. *Saines P.J., Yeung H.H.-M., Hester J.R., Lennie A.R., Cheetham A.K.* Detailed investigations of phase transitions and magnetic structure in Fe(III), Mn(II), Co(II) and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates by neutron and X-ray diffraction // *Dalton Trans.*– 2011.– Vol. 40.– P. 6401–6410. <http://dx.doi.org/10.1039/C0DT01687J>
8. *Hu M.-C., Wang X.-H., Jiang Yu.-C., Li S.-N., Yang Z.-Q.* Crystal structure of cesium 3,4,5-trihydroxybenzoate dihydrate, Cs[C₇H₅O₃]₂·2H₂O // *Z. Kristallogr.*– 2007.– Vol. 222.– P. 157–158. <http://dx.doi.org/10.1524/nrcs.2007.0064>
9. *Rocca J.D., Liu D., Lin W.* Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery // *Acc. Chem. Res.*– 2011.– Vol. 44.– P. 957–968. <http://dx.doi.org/10.1021/ar200028a>
10. *Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Ferey G., Morris R.E., Serre C.* Metal-organic frameworks in biomedicine // *Chem. Rev.*– 2012.– Vol. 112.– P. 1232–1268. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200256v>
11. *Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar F.M., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P.* In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron (III) metal-organic frameworks // *Chem. Sci.*– 2013.– Vol. 4.– P. 1597–1607. <http://dx.doi.org/10.1039/C3SC22116D>
12. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э.* Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. –Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.

13. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 4. – Р. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
14. 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. Str. – 2021. – Vol. 1237. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
15. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Afanasenko E.V., Shishkina S.V., D'yakonenko V.V. Complex formation products in the GeO₂-tartaric acid- CuCl₂-1,10-phenanthroline system: syntheses and structures // Russ. J. Coord. Chem. – 2019. – Vol. 45, N7. – P. 496–504. <https://doi.org/10.1134/S107032841906006X>
16. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline // Chem. J. Moldova. – 2017. – Vol. 12, N2. – P. 28–33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
17. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Directed structure formation in tetranuclear xylaratogermanates(IV) with complex phenanthroline Copper(II) cations // Russ. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 65, N11. – P. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
18. Марцинко О.Е., Чебаненко О.А., Сейфулліна І.Й., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В., Кім Ю.Р., Громова М.І. Різномігандні комплекси германію(IV) з мигдальною, галловою кислотами та гетероциклічними амінами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 86–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803)
19. Льюер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 443 с.
20. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules. – London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
21. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
22. Krishnan K., Plane R.A. Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II) // Spectrochim. Acta. – 1969. – Vol. 25A. – P. 831. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(69\)80056-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(69)80056-5)
23. Гусев А.Н., Топилова З.М., Мешкова С.Б. и др. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7–10.

Стаття надійшла до редакції 26.10.2021

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

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНО-СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ Ge(IV) – 3d-МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСОВ С ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Определены оптимальные условия и разработаны методики синтеза в водно-органических растворах разнометалльно-смешаннолигандных комплексов германия(IV) и 3d-металлов с галловой кислотой (H₂Gal) и 1,10-фенантролином (phen), установлен их состав и строение [M(phen)₃][Ge(H₂O)(HGal)₂]_nH₂O (M = Mn, Co, Ni, Zn); [CuCl(phen)₂]₂[Ge(H₂O)(HGal)₂]₂H₂O. Установлено, что во всех соединениях координационный полиэдр германия формируется за счет координации пяти атомов кислорода четырех депротонированных гидроксильных групп двух молекул галловой кислоты и одной молекулы воды. Второй лиганд – 1,10-фенантролин – координируется к 3d-металлу бидентатно-хелатно через гетероциклические атомы азота, формируя катионы разного состава [M(phen)₃]²⁺ (M = Mn, Co, Ni, Zn) та [CuCl(phen)₂]⁺.

Ключевые слова: германий, галловая кислота, d-металл, 1,10-фенантролин

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

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

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HETEROMETALLIC – MIXED-LIGAND Ge(IV) – 3d-METAL COMPLEXES WITH GALLIC ACID AND 1,10-PHENANTHROLINE

Authors have developed optimal conditions and synthetic methods in water-organic solutions for ten heterometallic – mixed-ligand complexes of germanium(IV) and 3d-metals with gallic acid (HGal) and 1,10-phenanthroline (phen), their composition and structure $[M(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn (1), Co (2), Ni (3), Zn(5)); $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4). Comparative analysis of their IR-spectra and spectra gallic acid and 1,10-phenanthroline with involvement diffuse reflection spectra allowed to establish coordination sphere of germanium and 3-metals. IR-spectra of complexes 1–5 are similar, therefore coordination of ligands in them is the same. Comparatively to the IR-spectrum of gallic acid, there are absent valence absorption bands of free carboxylic groups while two bands of asymmetric and symmetric oscillation of C-O groups in carboxylate ions COO^- appear in the spectra of complexes. Deformation bands $\delta(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{H})$ are shifted to the low-frequency region for $50\text{--}40\text{ cm}^{-1}$, which indicates deprotonation and binding to the complexing agent of OH-groups from gallic acid. Appearance of deformation bands $\delta(\text{H}_2\text{O})$ at 1625 cm^{-1} is characteristic for the coordination water in composition of complexes. Presence of coordination and crystalline water as well as unbonded OH-group are confirmed with the band $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ at 620 cm^{-1} . Thermal decomposition of mixed-metal complexes starts with an endothermic effect in the temperature range $80\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ where elimination of certain number of water molecules takes place: two – for 1 and 4, three – for 2 and 5, four – for 3. On the thermogravigrams of all compounds one more endoeffect in the temperature range $160\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ is presented, where removal of one coordination water molecule happens. It was established, that coordination polyhedron of germanium was formed by five oxygen atoms of deprotonated hydroxyl groups from two molecules of gallic acid and one water molecule in all compounds. Second ligand – 1,10-phenanthroline is coordinated to 3d-metal through heterocyclic nitrogen atoms with formation of cations with different composition $[\text{M}(\text{phen})_2]^{2+}$ (M = Mn, Co, Ni, Zn) та $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$.

Keywords: germanium, gallic acid, 3d-metal, 1,10-phenanthroline.

REFERENCES

1. Gunckel S., Santander P., Cordano G., Ferreira J., Munoz S., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A. *Antioxidant activity of gallates: an electrochemical study in aqueous media*. Chem. Biol. Interact., 1998, vol. 114, pp. 45–59. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797\(98\)00041-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797(98)00041-6)
2. Liu Z.Q., Ma L.P., Zhou B., Yang L., Liu Z.L. *Antioxidative effects of green tea polyphenols on free radical initiated and photosensitized peroxidation of human low-density lipoprotein*. Chem. Phys. Lipids., 2000, vol. 106, pp. 53–63. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084\(00\)00133-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084(00)00133-x)
3. Shukla Y.N., Srivastava A., Kumar S., Kumar S. *Phytotoxic and antimicrobial constituents of Argyreia speciosa and Oenothera biennis*. J. Ethnopharmacol., 1999, vol. 67, pp. 241–245. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741\(99\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741(99)00017-3)
4. Padma V.V., Sowmya P., Felix T.A., Baskaran R., Poornima P. *Protective effect of gallic acid against lindane induced toxicity in experimental rats*. Food Chem. Toxicol., 2011, vol. 49, pp. 991–998. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.01.005>
5. Jahnert T., Hager M.D., Schubert U.S. *Application of phenolic radicals for antioxidants, as active materials in batteries, magnetic materials and ligands for metal-complexes*. J. Mater. Chem. A., 2014, vol. 2, pp. 15234–15251. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03023K>

6. Feller R.K., Cheetham A.K. *Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates: a new family of hybrid framework materials*. Solid State Sci., 2006, vol. 8, pp. 1121–1125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.04.013>
7. Saines P.J., Yeung H.H.-M., Hester J.R., Lennie A.R., Cheetham A.K. *Detailed investigations of phase transitions and magnetic structure in Fe(III), Mn(II), Co(II) and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates by neutron and X-ray diffraction*. Dalton Trans., 2011, vol. 40, pp. 6401–6410. <http://dx.doi.org/10.1039/C0DT01687J>
8. Hu M.-C., Wang X.-H., Jiang Yu.-C., Li S.-N., Yang Z.-Q. *Crystal structure of cesium 3,4,5-trihydroxybenzoate dihydrate, Cs[C₇H₃O₃]-2H₂O*. Z. Kristallogr., 2007, vol. 222, pp. 157–158. <http://dx.doi.org/10.1524/ncrs.2007.0064>
9. Rocca J.D., Liu D., Lin W. *Nanoscale metal–organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery*. Acc. Chem. Res., 2011, vol. 44, pp. 957–968. <http://dx.doi.org/10.1021/ar200028a>
10. Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Ferey G., Morris R.E., Serre C. *Metal–organic frameworks in biomedicine*. Chem. Rev., 2012, vol. 112, pp. 1232–1268. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200256v>
11. Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar F.M., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P. *In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron (III) metal–organic frameworks*. Chem. Sci., 2013, vol. 4, pp. 1597–1607. <http://dx.doi.org/10.1039/C3SC22116D>
12. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksylarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
13. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
14. 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. Str., 2021, vol. 1237, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
15. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Afanasenko E.V., Shishkina S.V., D'yakonenko V.V. *Complex Formation Products in the GeO₂-Tartaric Acid-CuCl₂-1,10-Phenanthroline System: Syntheses and Structure*. Russ. J. Coord. Chem., 2019, vol. 45, no 7, pp. 496–504. <https://doi.org/10.1134/S107032841906006X>
16. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline*. Chem. J. Moldova, 2017, vol. 12, no 2, pp. 28–33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
17. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Directed Structure Formation in Tetranuclear Xylarotogermanates(IV) with Complex Phenanthroline copper(II) Cations*. Russ. J. Inorg. Chem., 2020, vol. 65, no 11, pp. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
18. Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Kim J.R., Gromova M.I. *Different-ligand complexes of germanium(IV) with mandelic, gallic acids and heterocyclic amines*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 3, pp. 86–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803) (in Ukrainian)
19. Lever E. *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedineniy*. [per. s angl.]. Moscow, Mir, 1987. T. 2. 443 s. (in Russian)
20. Bellamy L. J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1975, 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
21. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy*. Moscow, MGU, 2012. 54 s. (in Russian)
22. Krishnan K., Plane R.A. *Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II)*. Spectrochim. Acta, 1969, vol. 25A, pp. 831.
23. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B. i dr. *Sintez i lyuminestsentnyie svoystva kompleksov tsinka s azometinovyimi proizvodnyimi 3-(piridin-2-il)-5-(2-aminofenil)-1N-1,2,4-triazolov*. Ukr. him. zhurn., 2011, vol. 77, no 9, pp. 7–10. (in Russian)

УДК 547.658.2

Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута, В. В. Станкевич, А. В. БалацькаОдеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ІМІДУВАННЯ
МОНОЗАМІЩЕНИХ ТА ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛЕВИХ
АНГІДРИДІВ ПАРА-АМІНОБЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ**

Синтезовані 4-монозаміщені та 4,5-дизаміщені N-(4-карбоксіфеніл)нафталіміди імідуванням відповідних 4-монозаміщених та 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів пара-амінобензойною кислотою з виходами 75–85%. Результати комп'ютерного скринінгу синтезованих сполук з використанням інтернет-сервісу PASS Online підтверджують широкий спектр біологічної активності синтезованих сполук, що робить їх перспективними для подальшого біологічного тестування.

Ключові слова: аценафтен, нафталевий ангідрид, пара-амінобензойна кислота, нафталімід, імідування.

Похідні іміду нафталевої кислоти є важливим класом органічних люмінофорів, які знайшли широке застосування як оптичні відбілювачі, лазерні барвники, флуоресцентні зонди, оптичні сенсори на різноманітні катіони та аніони [1–5]. Ряд заміщених нафталімідів запатентований як субстанції протиракових препаратів [6, 7].

Поява новітніх технологій та областей практичного застосування вимагає створення люмінесцентних речовин зі специфічними властивостями, однією з яких є можливість ефективного зв'язування люмінофору з біологічними об'єктами. З іншого боку, активно ведеться пошук нових лікарських засобів із заданими фармакологічними властивостями модифікацією відомих біологічно активних речовин новими фармакофорами з подальшим дослідженням їх біологічної активності. Тому актуальним є отримання люмінесцентних похідних нафталімиду, які здатні до зв'язування з аміногрупами біологічних об'єктів завдяки наявності карбоксіильної групи в бічному ланцюзі та є біологічно активними речовинами.

Враховуючи вищевикладене, метою даного дослідження стало отримання та вивчення властивостей продуктів взаємодії 4-монозаміщених та 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з пара-амінобензойною кислотою (вітаміном B₁₀), яка є розповсюдженою в природі речовиною з широким спектром біологічної активності.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезованих сполук ЯМР ¹H спектри виміряні на спектрометрі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинник ДМСО-d₆, еталон-ТМС. ІЧ спектри сполук отримані на спектрометрі Perkin Elmer Frontier FT-IR. Контроль за проходженням реакцій та чистотою синтезованих сполук здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинах Silicagel 60 F₂₅₄ фірми Merck

з наступним проявленням в УФ світлі, як елюент використовували хлороформ. Температури плавлення сполук виміряні в відкритому капілярі. Вихідні 5-монозаміщені та 5,6-дизаміщені аценафтени (**1a-e**) синтезували згідно методик, приведених у [8, 9], 4-монозаміщені та 4,5-дизаміщені нафталеві ангідриди (**2a-e**) – згідно методик, приведених у [10].

4-Хлоро-N-(4-карбоксіфеніл)нафталімід (3a). Розчин 1 г (4.3 ммоль) 4-хлоронафталевого ангідриду та 1.18 г (8.6 ммоль) *n*-амінобензойної кислоти в 25 мл безводної оцтової кислоти кип'ятили зі зворотнім холодильником впродовж 24 год до зникнення плями вихідного ангідриду на пластинці ТШХ. Реакційну суміш розбавили водою в 4 рази, осад, який випав, відфільтрували, промили водою, сушили при 120 °С. Отримали 1.25 г (83%) продукту в вигляді кристалів світло-жовтого кольору з т.пл. 322–324 °С. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3204, 2947, 2914, 1702 (ν_{C=O}), 1658 (ν_{C=O}), 1593, 1560, 1437, 1386, 1368, 1269, 1230, 1216, 1175, 1134, 1037, 854, 807, 741. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): 12.92 (br s, COOH), 8.61–8.66 (m, 2H) (H⁵+H⁷), 8.38 (d, J₂₃=7.8 Hz, 1H) (H²), 8.29 (d, J₂₃=7.8 Hz, 1H) (H³), 8.10 (d, J_{2,3}=8.3 Hz, 2H) (H^{3'}), 8.07 (dd, J₅₆ = 8.4, J₆₇ = 7.6, 1H) (H⁶), 7.55 (d, J_{2,3}'=8.3 Hz, 2H) (H^{2'}).

4-Бromo-N-(4-карбоксіфеніл)нафталімід (3б). Синтезували аналогічно сполуці **3a**, використовуючи 1 г (3.6 ммоль) 4-бромонафталевого ангідриду та 1 г (7.2 ммоль) *n*-амінобензойної кислоти в 25 мл безводної оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 24 год. Отримали 1.15 г (80%) продукту в вигляді кристалів світло-жовтого кольору з т.пл. 313–315 °С. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3224, 2948, 2918, 1704 (ν_{C=O}), 1660 (ν_{C=O}), 1590, 1562, 1434, 1368, 1270, 1216, 1178, 1130, 1038, 854, 810. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): 13.04 (br s, COOH), 8.42–8.45 (m, 2H) (H⁵+H⁷), 8.04 (d, J₂₃ = 7.8, 1H) (H²), 7.95 (d, J₂₃ = 7.8, 1H) (H³), 7.91 (d, J_{2,3}' = 7.8, 2H) (H^{3'}), 7.81 (d, J_{2,3}' = 7.8 Hz, 2H) (H^{2'}), 7.78 (dd, J₁ = 8.6, J₂ = 7.6, 1H) (H⁶).

4-Нітро-N-(4-карбоксіфеніл)нафталімід (3в). Синтезували аналогічно сполуці **3a**, використовуючи 1 г (4.1 ммоль) 4-нітронафталевого ангідриду та 1.12 г (8.2 ммоль) *n*-амінобензойної кислоти в 25 мл безводної оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 24 год. Отримали 1.25 г (85%) продукту в вигляді кристалів жовтого кольору з т.пл. 325–327 °С. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3218, 2940, 2912, 1702 (ν_{C=O}), 1662 (ν_{C=O}), 1548 (ν_{NO₂}), 1445, 1373, 1352 (ν_{NO₂}), 1272, 1180, 1130, 1038. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): 12.90 (br s, COOH), 9.20 (d, J₅₆'=7.6, 1H) (H⁵), 8.62 (d, J₅₇ = 7.6, 1H) (H⁷), 8.55 (d, J₂₃ = 8.4, 1H) (H²), 8.48 (d, J₂₃ = 8.4, 1H) (H³), 8.11 (dd, J₁ = 7.6, J₂ = 7.6, 1H), (H⁶), 8.04 (d, J_{2,3}' = 7.6, 2H) (H^{3'}), 7.38 (d, J_{2,3}' = 7.8 Hz, 2H) (H^{2'}).

4,5-Дихлоро-N-(4-карбоксіфеніл)нафталімід (3г). Розчин 0.1 г (0.37 ммоль) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду та 0.1 г (0.74 ммоль) *n*-амінобензойної кислоти в 25 мл безводної оцтової кислоти кип'ятили зі зворотнім холодильником впродовж 48 год до зникнення плями вихідного ангідриду на пластинці ТШХ. Реакційну суміш розбавили водою в 4 рази, осад, який випав, відфільтрували, промили водою, сушили при 120 °С. Отримали 0.11 г (78%) продукту в вигляді кристалів світло-жовтого кольору з т.пл. > 350 °С. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3212, 2942, 2912, 1704 (ν_{C=O}), 1658 (ν_{C=O}), 1595, 1560, 1384, 1268, 1216, 1138, 1039, 856, 809,

740. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 12.94 (br s, COOH), 8.48 (d, $J_{23} = 8.4$, 2H) (H^2), 8.04 (d, $J_{23'} = 7.6$, 2H) (H^3), 7.89 (d, $J_{23} = 8.4$, 2H) (H^3), 7.38 (d, $J_{23'} = 7.6$ Hz, 2H) (H^2).

4,5-Дибромо-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (3д). Синтезували аналогічно сполуці **3г**, використовуючи 0.1 г (0.28 ммоль) 4,5-дибромонафталевого ангідриду та 0.08 г (0.56 ммоль) *n*-амінобензойної кислоти в 25 мл безводної оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 48 год. Отримали 0.1 г (75%) продукту в вигляді кристалів світло-жовтого кольору з т.пл. $> 350^\circ\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3221, 2945, 2916, 1704 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1594, 1560, 1436, 1368, 1272, 1216, 1180, 1038, 850, 812. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 12.98 (br s, COOH), 8.43 (d, $J_{23} = 8.0$, 2H) (H^2), 8.40 (d, $J_{23} = 8.0$, 2H), 8.04 (d, $J_{23'} = 7.6$, 2H) (H^3), 7.38 (d, $J_{23'} = 7.6$ Hz, 2H) (H^2).

4,5-Динітро-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (3е). Синтезували аналогічно сполуці **7а**, використовуючи 0.1 г (0.35 ммоль) 4,5-динітронафталевого ангідриду та 0.09 г (0.7 ммоль) *n*-амінобензойної кислоти в 25 мл безводної оцтової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 48 год. Отримали 0.12 г (80%) продукту в вигляді кристалів помаранчевого кольору з т.пл. $> 350^\circ\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3216, 2942, 2909, 1702 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1664 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1547 (ν_{NO_2}), 1443, 1370, 1350 (ν_{NO_2}), 1270, 1184, 1132, 1038. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 12.92 (br s, COOH), 8.80 (d, $J_{23} = 8.4$, 2H) (H^2), 8.76 (d, $J_{23} = 8.4$, 2H) (H^2), 8.02 (d, $J_{23'} = 7.6$, 2H) (H^3), 7.38 (d, $J_{23'} = 7.6$ Hz, 2H) (H^2).

4-Аміно-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (3є). До суспензії 1 г (2.8 ммоль) *n*-карбоксифеніл-4-нітронафталіміду в 30 мл етанолу та 15 мл води додали 1.95 г (11 ммоль) дитіоніту натрію. Суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 2 години, далі відігнали приблизно половину розчинника, осад відфільтрували, сушили на повітрі. Отримали 1 г сирого продукту помаранчевого кольору, який очищали переосадженням: до сполуки додали 50 мл насиченого водного розчину карбонату натрію, довели до кипіння та відфільтрували осад, що не розчинився. Фільтрат нейтралізували розведеною соляною кислотою, осад відфільтрували, промили етанолом, сушили на повітрі. Отримали 0.8 г (87%) кристалічного продукту помаранчевого кольору з т.пл. $333\text{--}335^\circ\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3178, 2958, 1713 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1620 (δ_{NH}), 1575, 1484, 1407, 1351, 1259, 1210, 1127, 1087, 1055, 1026, 809, 749. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 12.84 (br s, COOH), 8.39 (d, $J_{56} = 7.6$, 1H) (H^5), 8.34 (d, $J_{57} = 7.6$, 1H) (H^7), 8.24 (d, $J_{23} = 8.0$, 1H) (H^2), 8.04 (d, $J_{23'} = 7.6$, 2H) (H^3), 7.78 (dd, $J_1 = 7.6$, $J_2 = 7.6$, 1H), (H^6), 7.38 (d, $J_{23'} = 7.8$ Hz, 2H) (H^2), 7.22 (d, $J_{23} = 8.0$, 1H) (H^3), 6.2 (s, 2H) (NH_2).

4,5-Діаміно-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (3ж). Синтезували аналогічно сполуці **3є**, використовуючи 0.3 г (0.75 ммоль) *n*-карбоксифеніл-4,5-динітронафталіміду в 15 мл етанолу і 5 мл води та 1 г (1.57 ммоль) дитіоніту натрію. Суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником 4 години. Отримали 0.2 г (77%) кристалічного продукту помаранчевого кольору з т.пл. $> 350^\circ\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3170, 2949, 1712 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1672 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1624 (δ_{NH}), 1570, 1407, 1354, 1210, 1128, 1090, 1026, 810. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 12.90 (br s, COOH), 8.22 (d, $J_{23} = 8.4$, 2H) (H^2), 7.21 (d, $J_{23} = 8.4$, 2H) (H^3), 8.04 (d, $J_{23'} = 7.6$, 2H) (H^3), 7.39 (d, $J_{23'} = 7.6$ Hz, 2H) (H^2), 6.22 (s, 2H) (NH_2).

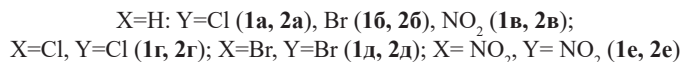
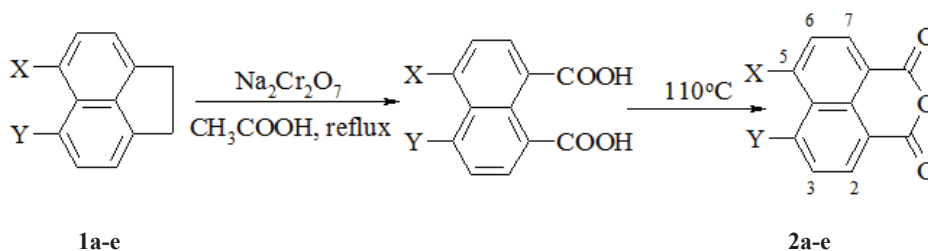
4-Диметиламіно-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (3з). До суспензії 1 г (2.1 ммоль) 4-бромо-N-(4-карбоксифеніл)нафталіміду в 10 мл диметилформа-

міду додали 5 мл 40% водного розчину диметиламіну. Суміш нагрівали при 120 °С протягом 10 год, далі додали 50 мл води, осад, який випав, відфільтрували, промили водою, сушили при 120 °С. Отримали 0.65 г (85%) продукту кристалічного продукту помаранчевого кольору з т.пл. 315–318 °С. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3370, 2941, 2810, 1705 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1656 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1591, 1566, 1394, 1352, 1256, 1224, 1163, 1125, 1120, 750. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): 12.80 (br s, COOH), 8.41 (d, $J_{56} = 7.6$, 1H) (H⁵), 8.37 (d, $J_{57} = 7.6$, 1H) (H⁷), 8.22 (d, $J_{23} = 8.0$, 1H) (H²), 8.05 (d, $J_{2'3'} = 7.6$, 2H) (H^{3'}), 7.79 (dd, $J_1 = 7.6$, $J_2 = 7.6$, 1H), (H⁶), 7.37 (d, $J_{2,3} = 7.8$ Hz, 2H) (H^{2'}), 7.20 (d, $J_{23} = 8.0$, 1H) (H³), 6.2 (s, 6H) (CH₃).

Результати та їх обговорення

Як субстрати для вивчення особливостей одержання 4-карбоксифенілнафталімідів були обрані 4-хлоро-, 4-бромо-, 4-нітронафталеві ангідриди та 4,5-дихлоро-, 4,5-дибромо-, 4,5-динітронафталеві ангідриди (**2a-e**). Дані речовини були окисленням відповідних 5-монозаміщених та 5,6-дизаміщених аценафтенів (**1a-e**) (схема 1).

Схема 1
Scheme 1



4-Галогено- і 4-нітрозаміщені N-карбоксифенілнафталімід (**3a-v**) та 4,5-дигалогено- і 4,5-динітрозаміщені N-карбоксифенілнафталімід (**3g-e**) отримували взаємодією відповідних заміщених нафталевих ангідридів (**2a-e**) з двохкратним надлишком *n*-амінобензойної кислоти при кип'ятінні в безводній оцтовій кислоті (схема 2):

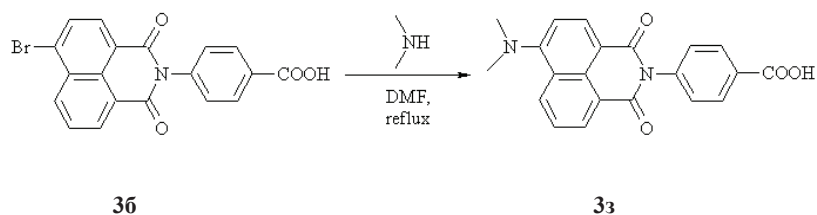
Перебіг реакції імідування контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії за зникненням плями вихідного нафталевих ангідриду. Виходи реакції складають 75–85%.

Отримані 4-хлоро-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (**3a**) та 4,5-дихлоро-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (**3g**) є кристалічними речовинами світло-жовтого кольору, з температурами плавлення 322–324 °С та >350 °С відповідно, що люмінесціюють в блакитній області спектру. 4-Бромо-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (**3b**) та 4,5-дибромо-N-(4-карбоксифеніл)нафталімід (**3d**) є кристалічними речовинами світло-жовтого кольору, з температурами плавлення 313–315 °С та >350 °С відповідно, що люмінесціюють в блакитній області спектру. 4-Нітро-N-

4-Диметиламіно-N-(4-карбоксіфеніл)нафталімід (**3з**) отримували заміщенням бромом в 4-бром-N-(4-карбоксіфеніл)нафталіміді на диметиламіногрупу (схема 4).

Схема 4

Scheme 4



Будову синтезованих сполук **3а-з** було підтверджено методами ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії (дані спектрів приведені в методиках проведення експерименту).

В ІЧ спектрах отриманих карбоксіфенілнафталімідів спостерігається інтенсивна смуга поглинання при 1670–1680 cm^{-1} , яка відповідає коливанням карбонільної групи імідного фрагменту. Смуга поглинання карбоксилу $-\text{COOH}$ групи спостерігається при 1700–1715 cm^{-1} . Дві інтенсивні смуги поглинання при 1548–1550 cm^{-1} та при 1352–1354 cm^{-1} в ІЧ спектрах сполук **3в** та **3е** відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням нітрогрупи. Широка смуга поглинання при $\sim 3200\text{--}3300$ cm^{-1} , яка присутня в ІЧ спектрах всіх синтезованих сполук, відповідає валентним коливанням зв'язку O-H карбоксильних груп, для аміносполук **3ж** та **3є** ця смуга перекривається зі смугою поглинання валентних коливань зв'язку N-H первинних аміногруп.

Спектри ЯМР ^1H повністю підтверджують будову всіх синтезованих сполук. Сигнали ароматичних протонів нафталінового фрагменту знаходяться в більш слабкому полі порівняно з сигналами протонів фенільного фрагменту та проявляються в вигляді чотирьох дублетів та одного дублету дублетів для монозаміщених сполук **3а-в** та в вигляді двох дублетів для дизаміщених сполук **3г-е** при 8.0–9.0 м. д., з константами спінової взаємодії 7.6–8 Гц, характеристичні для ряду похідних нафталевих ангідридів та нафталімідів. Протони H^2 та H^3 фенільного фрагменту проявляються в вигляді двох дублетів при 7.83–7.85 та 8.05–8.10 м. д., відповідно. Сигнали протонів аміногруп сполук **3є** та **3ж** спостерігаються в вигляді синглету при 4.2 м. д. Сигнал протонів двох метильних груп диметиламінозаміщеної сполуки **3з** спостерігається в вигляді синглету при 3.1 м. д. Сигнал протону карбоксильної групи для всіх синтезованих сполук знаходиться в слабкому полі при 12.3–12.4 м. д. та має вигляд широкого синглету.

Комп'ютерне прогнозування біологічної активності синтезованих під час досліджень сполук було здійснено з використанням комп'ютерної програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), принцип роботи якої ґрунтується на аналізі залежності “структура-активність” для речовин з навчальної вибірки, яка містить понад 35000 різноманітних біологічно активних речовин (субстанції відо-

мих лікарських препаратів і фізіологічно активні сполуки), дані про яких постійно поповнюються новими результатами біологічної активності сполук, опублікованими у науково-технічній літературі та численних базах даних, а також інформацією з неопублікованих документів [11]. Результати скринінгу з зазначенням п'яти видів біологічної активності з найбільшою ймовірністю їх наявності (P_a) наведено у таблиці.

Таблиця

Прогнозований скринінг біологічної активності синтезованих сполук з використанням інтернет-сервісу PASS Online

Table

Synthesized compounds biological activity predicted screening using the PASS Online Internet service

№	P_a	P_i	Активність
3а	0.882	0.004	2-Hydroxymuconate-semialdehyde hydrolase inhibitor
	0.877	0.008	Chlordecone reductase inhibitor
	0.870	0.003	L-glutamate oxidase inhibitor
	0.866	0.004	5-O-(4-coumaroyl)-D-quinic 3'-monooxygenase inhibitor
	0.861	0.003	Spermidine dehydrogenase inhibitor
3б	0.919	0.003	Prolyl aminopeptidase inhibitor
	0.838	0.005	Glutathione thiolesterase inhibitor
	0.814	0.004	Centromere associated protein inhibitor
	0.796	0.007	Ribulose-phosphate 3-epimerase inhibitor
	0.794	0.009	Pullulanase inhibitor
3в	0.919	0.003	Prolyl aminopeptidase inhibitor
	0.919	0.003	Arylacetonitrilase inhibitor
	0.913	0.002	Arylalkyl acylamidase inhibitor
	0.912	0.002	Spermidine dehydrogenase inhibitor
	0.911	0.002	Aldehyde dehydrogenase (pyrroloquinoline-quinone) inhibitor
3г	0.882	0.004	Arylacetonitrilase inhibitor
	0.849	0.004	UDP-N-acetylglucosamine 4-epimerase inhibitor
	0.838	0.004	Fusarinine-C ornithinesterase inhibitor
	0.819	0.003	3-Hydroxybenzoate 4-monooxygenase inhibitor
	0.817	0.005	Glutathione thiolesterase inhibitor

Продовження таблиці

№	P _a	P _i	Активність
Зд	0.898	0.004	Taurine dehydrogenase inhibitor
	0.878	0.002	Camphor 1,2-monooxygenase inhibitor
	0.835	0.003	Magnesium-protoporphyrin IX monomethyl ester (oxidative) cyclase inhibitor
	0.828	0.003	Sulfite oxidase inhibitor
	0.819	0.004	Methylumbelliferyl-acetate deacetylase inhibitor
Зе	0.891	0.006	Chlordecone reductase inhibitor
	0.884	0.002	L-glutamate oxidase inhibitor
	0.881	0.003	5-O-(4-coumaroyl)-D-quininate 3'-monooxygenase inhibitor
	0.876	0.003	Creatininase inhibitor
	0.860	0.003	Spermidine dehydrogenase inhibitor
Зе	0.915	0.004	Prolyl aminopeptidase inhibitor
	0.836	0.005	Glutathione thiolesterase inhibitor
	0.827	0.004	Centromere associated protein inhibitor
	0.818	0.005	Ribulose-phosphate 3-epimerase inhibitor
	0.827	0.019	Testosterone 17beta-dehydrogenase (NADP+) inhibitor
Зж	0.920	0.002	Fusarinine-C ornithinesterase inhibitor
	0.918	0.003	Arylacetonitrilase inhibitor
	0.915	0.004	Prolyl aminopeptidase inhibitor
	0.913	0.002	Arylalkyl acylamidase inhibitor
	0.912	0.002	Aldehyde dehydrogenase (pyrroloquinoline-quinone) inhibitor
Зз	0.881	0.005	Arylacetonitrilase inhibitor
	0.866	0.003	UDP-N-acetylglucosamine 4-epimerase inhibitor
	0.855	0.004	Fusarinine-C ornithinesterase inhibitor
	0.817	0.004	Pterin deaminase inhibitor
	0.812	0.003	3-Hydroxybenzoate 4-monooxygenase inhibitor

Таким чином, показано, що 4-монозаміщені та 4,5-дизаміщені N-карбоксіфеніл-нафталіміди можуть бути синтезовані з високими виходами взаємодією відповідних 4-монозаміщених та 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з пара-амінобензойною кислотою. Результати комп'ютерного скринінгу синтезованих сполук з використанням інтернет-сервісу PASS Online підтверджують широкий спектр біологічної активності N-(4-карбоксіфеніл)нафталімідів, що робить їх перспективними для подальшого біологічного тестування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Grabchev I., Konstantinova T. Synthesis of some polymerisable 1,8-naphthalimide derivatives for use as fluorescent brighteners // *Dyes and Pigments*.– 1997.– Vol. 33, N3.– P. 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(96\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(96)00053-8)
2. Martin E., Weigand R., Pardo A. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers // *J. Lumin.*– 1996.– Vol. 68, N2–4.– P. 157–164. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00008-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00008-7)
3. Siegers C., Olah B., Würfel U., Hohl-Ebinger J., Hinsch A., Haag R. Donor–acceptor-functionalized polymers for efficient light harvesting in the dye solar cell // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*.– 2009.– Vol. 93, N5.– P. 552–563. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.038>
4. Lin H.H., Chan Y.C., Chen J.W., Chang C.C. Aggregation-induced emission enhancement characteristics of naphthalimide derivatives and their applications in cell imaging // *J. Mater. Chem.*– 2011.– Vol. 21, N9.– P. 3170–3177. <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM02942D>
5. Tu G., Zhou Q., Cheng Y., Geng Y., Wang L., Ma D., Jing X., Wang F. Synthesis and properties of polyfluorenes containing 1,8-naphthalimide moieties for white electroluminescence // *Synth. Met.*– 2005.– Vol. 152, N1–3.– P. 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.236>
6. Camacho M.A., Torres A.I., Gill M.E. Qualitative and Quantitative Determination of Two New Antitumor Agents from 1,8-Naphthalimides in Tablets // *Arzneimittel Forschung – Drug Res.*– 1994.– Vol. 44, N5.– P. 659–662.
7. Tan S., Yin H., Chen Z. Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation // *Eur. J. Med. Chem.*– 2013.– Vol. 62, N4.– P. 130–138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
8. Дашевский М. М. Аценафтен.– М.: Химия, 1966.– 460 с.
9. Niefeld J.P., Schwiderski R.L., Gonnella T.P., Rasmussen S.C. Structural Effects on the Electronic Properties of Extended Fused-Ring Thieno[3,4-*b*]pyrazine Analogues // *J. Org. Chem.*– 2011.– Vol. 76, N15.– P. 6383–6388. <https://doi.org/10.1021/jo200850w>
10. Федько Н. Ф., Шевченко М. В., Мокруха І. С., Ведута В. В. Синтез та властивості тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених нафталімідів // *Вісник ОНУ. Хімія*, 2018.– Т. 23, № 2.– С. 77–85. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132047](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132047)
11. Филимонов Д. А., Лагутин А. А., Глориозова Т. А. Предсказание спектров биологической активности органических соединений с помощью веб-ресурса PASS Online // *Химия гетероциклических соединений*.– 2014.– Т. 46, № 3.– С. 485–499. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1>

Стаття надійшла до редакції 25.11.2021

Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута, В. В. Станкевич, А. В. Балацька
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ИМИДИРОВАНИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ И ДИЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ *para*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Имидированием соответствующих 4-монозамещенных и 4,5-дизамещенных нафталевых ангидридов *para*-амінобензойною кислотою синтезированы 4-монозамещенные и 4,5-дизамещенные N-(4-карбоксифенилнафталимиды) с выходами 75–85%. Результаты компьютерного скрининга синтезированных соединений с использованием интернет-сервиса PASS Online подтверждают широкий спектр биологической активности синтезированных соединений, что делает их перспективными для дальнейшего биологического тестирования.

Ключові слова: аценафтен, нафталевый ангидрид, *para*-амінобензойная кислота, нафталимид, имидование.

N. F. Fed'ko, V. F. Anikin, V. V. Veduta, V. V. Stankevich, A. V. Balatska
Odessa I. I. Mechnikov National University
Dvoryanskaya St. 2, 65026, Odessa, Ukraine; e-mail: fedko@onu.edu.ua

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IMIDATION PRODUCTS OF MONOSUBSTITUTED AND DISUBSTITUTED NAPHTHALIC ANHYDRIDES WITH *P*-AMINOBENZOIC ACID

4-Monosubstituted and 4,5-disubstituted halogeno- and nitro- N-(4-carboxyphenyl)naphthalimides) were synthesized by imidation of the corresponding 4-monosubstituted and 4,5-disubstituted naphthalic anhydrides with *para*-aminobenzoic acid using acetic acid as solvent with 75–85% yields. 4-Amino-N-(4-carboxyphenyl)naphthalimide and 4,5-diamino-N-(4-carboxyphenyl)naphthalimide were obtained by reduction of corresponding nitrosubstituted N-(4-carboxyphenyl)naphthalimides using sodium dithionite as reducing agent in mixed ethanol-water solvent. The completion of reaction was monitored by thin layer chromatography with disappearance of the spot of the corresponding starting naphthalic anhydride. Starting 4-monosubstituted and 4,5-disubstituted naphthalic anhydrides were obtained by oxidation of corresponding substituted acenaphthenes with sodium dichromate in acetic acid. The synthesized N-carboxyphenylnaphthalimides with chlorine and bromine in positions 4 or 4 and 5 are yellow crystal substances with blue fluorescence; 4-nitro- and 4,5-dinitro-N-carboxyphenylnaphthalimides are orange crystal substances without fluorescence; 4-amino-, 4-dimethylamino and 4,5-diamino-N-carboxyphenylnaphthalimides are orange crystal substances with orange fluorescence. The structure of all the synthesized products was confirmed by IR and NMR¹H spectroscopy. The results of computer screening of the synthesized compounds using the PASS Online Internet service confirm a wide range of biological activity of N-carboxyphenylnaphthalimides, which makes them promising substances for further biological testing.

Keywords: acenaphthene, 1,8-naphthalic anhydride, *p*-aminobenzoic acid, 1,8-naphthalimide, imidation.

REFERENCES

1. Grabchev I., Konstantinova T. *Synthesis of some polymerisable 1,8-naphthalimide derivatives for use as fluorescent brighteners*. Dyes and Pigments, 1997, vol. 33, no 3, pp. 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(96\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(96)00053-8)
2. Martin E., Weigand R., Pardo A. *Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers*. J. Lumin, 1996, vol. 68, no 2–4, pp. 157–164. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00008-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00008-7)
3. Siegers C., Olah B., Würfel U., Hohl-Ebinger J., Hinsch A., Haag R. *Donor-acceptor-functionalized polymers for efficient light harvesting in the dye solar cell*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2009, vol. 93, no 5, pp. 552–563. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.038>
4. Lin H.H., Chan Y.C., Chen J.W., Chang C.C. *Aggregation-induced emission enhancement characteristics of naphthalimide derivatives and their applications in cell imaging*. J. Mater. Chem, 2011, vol. 21, no 9, pp. 3170–3177. <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM02942D>
5. Tu G., Zhou Q., Cheng Y., Geng Y., Wang L., Ma D., Jing X., Wang F. *Synthesis and properties of polyfluorenes containing 1,8-naphthalimide moieties for white electroluminescence*. Synth. Met, 2005, vol. 152, no 1–3, pp. 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.236>

6. Camacho M.A., Torres A.I., Gill M.E. *Qualitative and Quantitative Determination of Two New Antitumor Agents from 1,8-Naphthalimides in Tablets*. *Arzneimittel Forschung-Drug Res.*, 1994, vol. 44, no 5, pp. 659–662.
7. Tan S., Yin H., Chen Z. *Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation*. *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, vol. 62, no 4, pp. 130–138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
8. Dashevskij M.M. *Acenafte*. Moscow, Himiya, 1966, 460 p. (in Russian)
9. Nietfeld J.P., Schwiderski R.L., Gonnella T.P., Rasmussen S.C. *Structural Effects on the Electronic Properties of Extended Fused-Ring Thieno[3,4-b]pyrazine Analogues*. *J. Org. Chem.*, 2011, vol. 76, no 15, pp. 6383–6388. <https://doi.org/10.1021/jo200850w>
10. Fed'ko N. F., Shevchenko M. V., Mokrukha I. S., Veduta V. V. *Synthesis and properties of tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted naphthalimides*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 2, pp. 77–85. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132047](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132047) (in Ukrainian)
11. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. *Prediction of biological activity spectra of organic compounds using web-resource Pass Online*. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2014, vol. 46, no 3, pp. 485–499. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1> (in Russian)

УДК 543.4: 544.36:544.34

Р.Є. Хома^{1,2*}, А. А.-А. Еннан¹, Т.С. Беньковська¹, Є.Ю. Бугова²,
Л.Т. Осадчий¹, К.М. Менчук³

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса

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

³Одеський національний медичний університет,
пров. Валіховський, 2, Одеса, Україна, 65082

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

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НОСН₂СН₂NH₂ – ТРОПЕОЛІН ООО – Н₂О В ПРИСУТНОСТІ НСІ, НСІО₄, Н₂SO₄ ТА SO₂·Н₂О

Здійснено рН-, спектрофото- та кольориметричне дослідження впливу хлороводневої, хлорної, сірчаної та сірчистої кислот на протолітичні рівноваги в системі моноетаноламін (МЕА) – тропеолін ООО (TrOOO) – вода. Досліджено кислотно-основну поведінку системи НОСН₂СН₂NH₂ – TrOOO – Н₂О при $C_{\text{TrOOO}} = 1,12 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{МЕА}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0$ М (рН = 8,25 ÷ 12,05), Т = 293 К. Відзначена пряmlinійна залежність між значеннями рН розчинів та повною колірною відмінністю (ΔE_{76}). Суттєва відмінність спектрофотометричної та кольориметричної поведінки системи SO₂ – МЕА – TrOOO – Н₂О від систем із НСІ, НСІО₄ та Н₂SO₄ зумовлена окисно-відновною взаємодією сірко(IV)оксиданіонів із азоіндикатором.

Ключові слова: кольориметрія, моноетаноламін, водні розчини, мінеральні кислоти.

Раніше нами [1–5] з метою розробки теоретичних основ створення хемосорбентів кислих газів респіраторного призначення детально досліджені процеси взаємодії оксиду сірки(IV) з водними розчинами етаноламінів (зокрема, моноетаноламіном): визначено склад, будову і відносну стійкість сполук, що утворюються; виділені та охарактеризовані фізико-хімічними методами індивідуальні продукти взаємодії; описані рідинна та газо-рідинна рівноваги. Розроблено імпрегновані волокнисті хемосорбенти для уловлювання кислих газів (SO₂) з візуальною індикацією динамічної поглинальної ємності (**ІВХС-І**), отримані шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами N-вмісних органічних основ (**Am**), до складу яких додавались кислотно-основні індикатори, зокрема тропеолін ООО (**TrOOO**) [6–8].

Як відомо [9, 10], викидні гази різних промислових підприємств можуть містити, крім оксиду сірки(IV), ще й НСІ, Н₂SO₄ тощо. Однак, вивчення впливу різних кислот на поведінку системи Am – TrOOO – Н₂О досі не проводилося. Тому у цій роботі приведені результати дослідження кислотно-основних властивостей модельних систем НОСН₂СН₂NH₂ – TrOOO – Н₂О у присутності НСІ, НСІО₄, Н₂SO₄ і SO₂ при 293 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кислотно-основні взаємодії у водних розчинах вивчали за допомогою методів рН-метрії, спектрофотометрії та кольориметрії, подібно [11–13]. Вихідні розчини TrOOO ($C = 3,5 \cdot 10^{-3}$ М) та моноетаноаміну (МЕА; $C = 2,0$ М) готували шляхом розбавлення точних наважок барвника та Ам безпосередньо перед використанням. Для дослідження протолітичних рівноваг здійснювали таке.

1. У системі $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$: у мірні колби ємністю на 50 мл вносили відповідні аліквоти 2,0 М розчину МЕА, 1,6 мл $3,5 \cdot 10^{-3}$ М розчину TrOOO та доводили дистильованою водою до мітки.

2. У системах $\text{HCl} (\text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4) - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$: у мірні колби ємністю на 50 мл вносили 2,5 мл 2,0 М розчину МЕА, 1,6 мл $3,5 \cdot 10^{-3}$ М розчину TrOOO, додавали 20 мл H_2O , до необхідного значення рН доводили водним розчином відповідної кислоти та доводили дистильованою водою до мітки.

3. У системі $\text{SO}_2 - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$: у конічну колбу ємністю 350 мл поміщали 250 мл 0,1 М розчину МЕА та 8,0 мл $3,5 \cdot 10^{-3}$ М розчину TrOOO і проводили титрування отриманого розчину газоподібним SO_2 до певного значення рН згідно [14, 15].

Потенціометричні вимірювання проводили за допомогою рН-метру типу рН-150М. Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ “Ломо-Спектр”, С.-Петербург, РФ) у діапазоні довжин хвиль 320–780 нм відносно водного розчину порівняння (при 293 К).

Використовували такі кольориметричні функції: L, A, B – координати кольору в рівноконтрастній системі CIELAB; ΔE_{76} – повна різниця кольорів у системі CIELAB; насиченість кольору (S); питома різниця кольорів (SCD). Необхідні кольориметричні функції досліджуваних розчинів одержували виходячи з координат кольору X, Y, Z, розрахованих на основі зареєстрованих спектрів світлопоглинання за допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометру. Величини SCD та ΔE_{76} визначали згідно [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

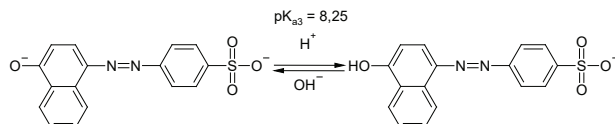
Система $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$

Залежність $\text{pH} = f(C_{\text{МЕА}})$, що представлена на рис. 1, у концентраційному діапазоні 10^{-4} М $\leq C_{\text{МЕА}} \leq 10^{-1}$ М описується рівнянням виду:

$$\text{pH} = 12,03 - 0,3927 \cdot \text{p}C_{\text{МЕА}} - 0,1371 \cdot (\text{p}C_{\text{МЕА}})^2; R^2 = 0,9989; n = 37 \quad (1)$$

де $\text{p}C_{\text{МЕА}} = -\lg(C_{\text{МЕА}})$.

В електронних спектрах поглинання системи МЕА – TrOOO – H_2O (рис. 2), при $10,37 \leq \text{pH} \leq 12,05$ ($5 \cdot 10^{-3} \leq C_{\text{МЕА}} \leq 1,0$ М) спостерігається одна інтенсивна смуга з максимумом при 515 нм. При зниженні концентрації МЕА (до 10^{-4} М), що спричинює зменшення рН середовища (до 8,25), спостерігається гіпсохромний зсув до 480 нм, що зумовлено такою таутомерною рівновагою:



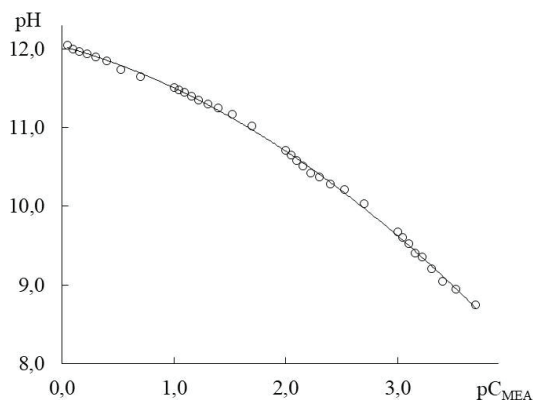


Рис. 1. Концентраційна залежність рН водних розчинів МЕА при 293 К.

Fig. 1. MEA aqueous solutions pH concentration dependency at 293 K.

Також великий внесок у міжмолекулярну взаємодію у системі МЕА – TrOOO – H₂O вносять водневі зв'язки. На це вказує наявність декількох максимумів (при $C_{\text{МЕА}} = 3 \cdot 10^{-4}, 8 \cdot 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-3}, 9 \cdot 10^{-3}$ та $5 \cdot 10^{-2}$ М) на діаграмі $A = f(C_{\text{МЕА}}, \lambda)$. У цілому, у спектрах поглинання системи МЕА – TrOOO – H₂O виражених ізобестичних точок немає (рис. 2).

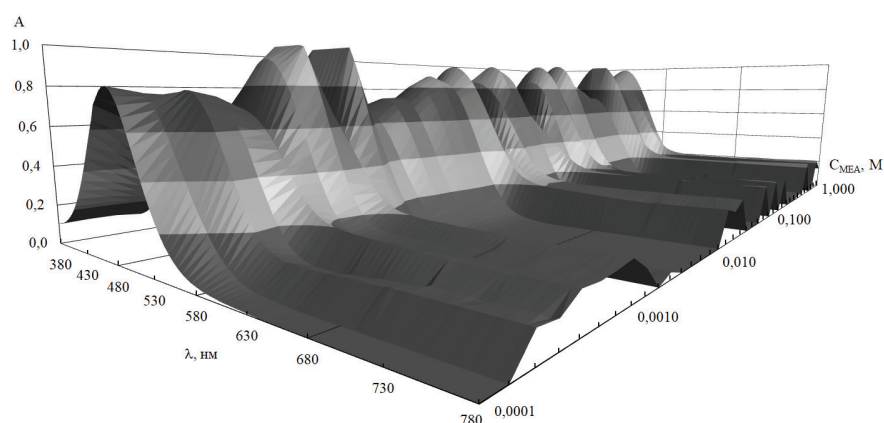


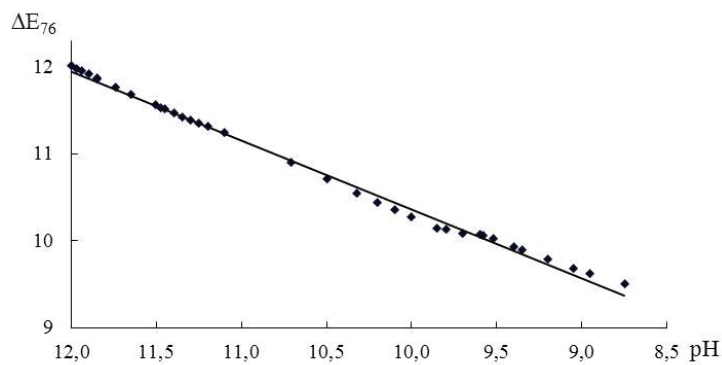
Рис. 2. Залежність спектрів поглинання системи МЕА – TrOOO – H₂O від концентрації МЕА.

Fig. 2. MEA – TrOOO – H₂O system absorption spectra dependency on the MEA concentration.

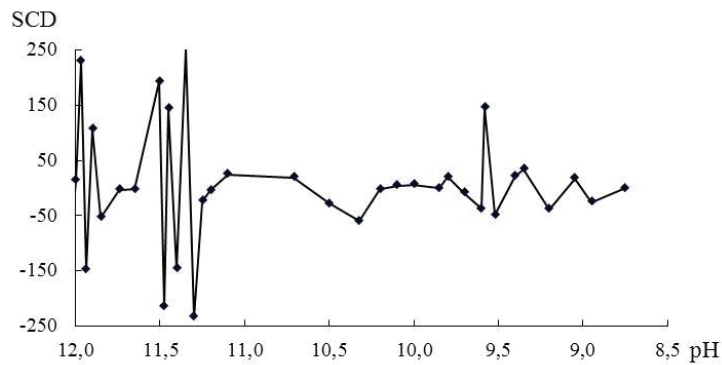
З використанням даних спектрофотометрії (рис. 2) були розраховані кольориметричним методом значення повної колірної відмінності (ΔE_{76}) і питомої колірної відмінності (SCD) залежно від концентрації МЕА і рН (рис. 3). Згідно з отриманими даними, зі зниженням концентрації МЕА, що супроводжується зменшенням концентрації іонів ОН⁻ (і, як наслідок, зменшенням рН), значення повної колірної відмінності зменшуються, причому спостерігається пряmlinійна залежність $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ (рис. 3а), що описується рівнянням (2):

$$\Delta E_{76} = 2,4306 + 0,793 \cdot \text{pH}; R^2 = 0,996; n = 36. \quad (2)$$

Положення максимумів на $\text{SCD} = f(C_{\text{MEA}})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$ залежностях у цілому співпадають з положенням максимумів на $A = f(\text{pH}, \lambda)$ залежності. Слід зазначити розходження ходу залежностей $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$, на відміну від описаної в [12]. Відсутність повного взаємозв'язку зазначених кольориметричних функцій, очевидно, можна пояснити таким. Зміна кольоровості систем $\text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ зумовлена не лише протолітичною рівновагою, а так само і Н-зв'язуванням між іонними формами TrOOO і молекулами $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.



a



б

Рис. 3. Залежності величин кольориметричних функцій ΔE_{76} (*a*) та SCD (*б*) системи $\text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ в від pH середовища.

Fig. 3. $\text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system colorimetric functions ΔE_{76} (*a*) and SCD (*b*) dependencies on the medium pH .

Системи HCl (HClO_4 , H_2SO_4) – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – TrOOO – H_2O

Отримані дані спектрофотометричного дослідження кислотно-основної взаємодії у системах HCl (HClO_4 , H_2SO_4) – MEA – TrOOO – H_2O наведені на рис. 4–6. В електронних спектрах поглинання системи із HCl (рис. 4), так само як і системи із HClO_4 (рис. 5) при $\text{pH} \leq 9,0$ спостерігається одна інтенсивна смуга з максимумом при 515 нм. При підвищенні кислотності у системах з HCl та HClO_4 спостерігаються гіпсхромні зсуви до 475 нм ($\text{pH} = 6,0$ та $7,0$, відповідно), що супроводжується гіпсхромними ефектами. Подальше зменшення pH не спричинює зміну положення максимумів поглинання у вказаних системах.

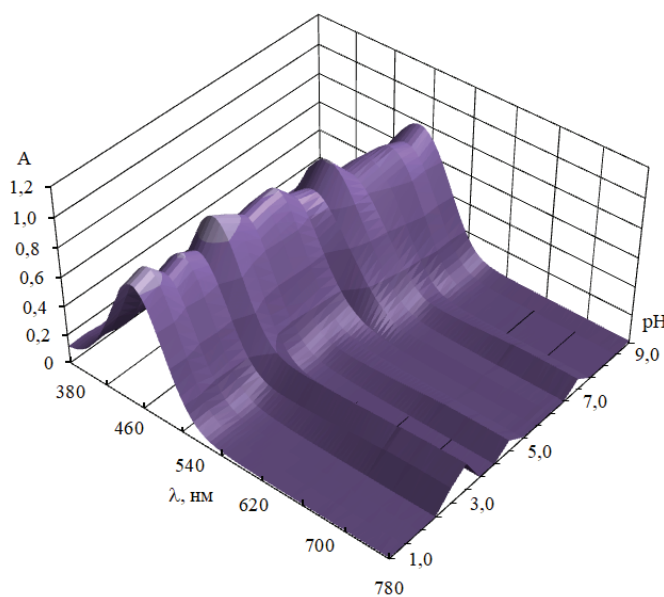
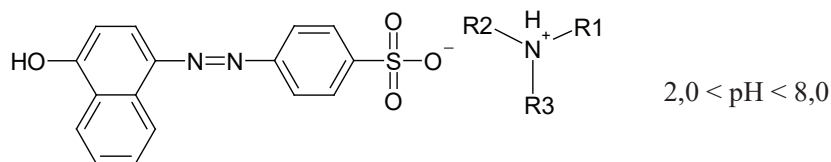
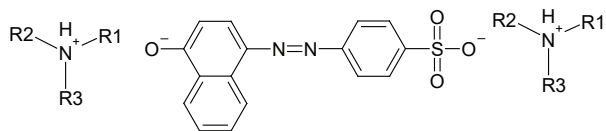


Рис. 4. Залежність спектрів поглинання системи HCl – MEA – TrOOO – H_2O від pH середовища.

Fig. 4. HCl – MEA – TrOOO – H_2O system absorption spectra dependency on the medium pH .

В електронних спектрах поглинання системи H_2SO_4 – MEA – TrOOO – H_2O (рис. 6) при підвищенні кислотності ($8,0 \leq \text{pH} \leq 9,5$) спостерігається батохромний зсув від 490 до 510 нм, що супроводжується гіперхромним ефектом. Подальше зменшення pH до 7,0 викликає гіпсхромний зсув, що супроводжується гіперхромним ефектом. Наступне зменшення pH не спричинює зміни положення максимуму поглинання у вказаній системі. Зазначені ефекти, очевидно, спричинені утворенням іонних пар між моноетаноламонієвими катіонами і сульфогрупами аніонного барвника:





8,0 ≤ pH

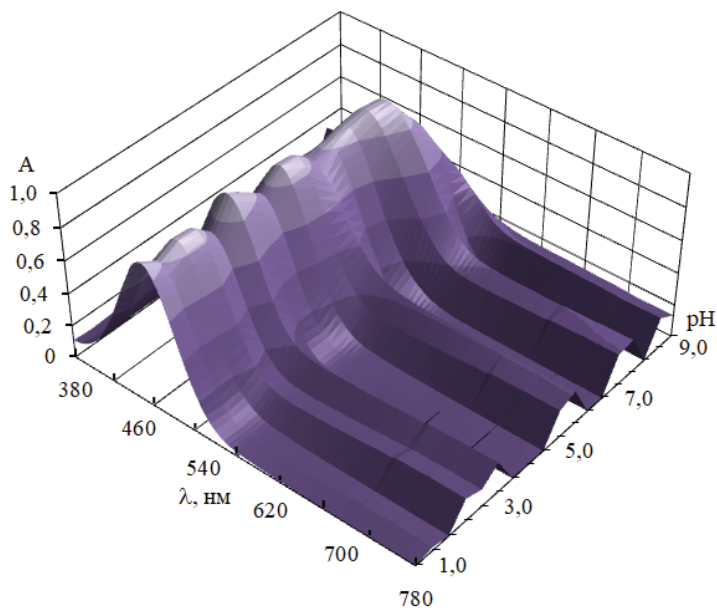


Рис. 5. Залежність спектрів поглинання системи HClO₄ – MEA – TrOOO – H₂O від pH середовища.

Fig. 5. HClO₄ – MEA – TrOOO – H₂O system absorption spectra dependency on the medium pH.

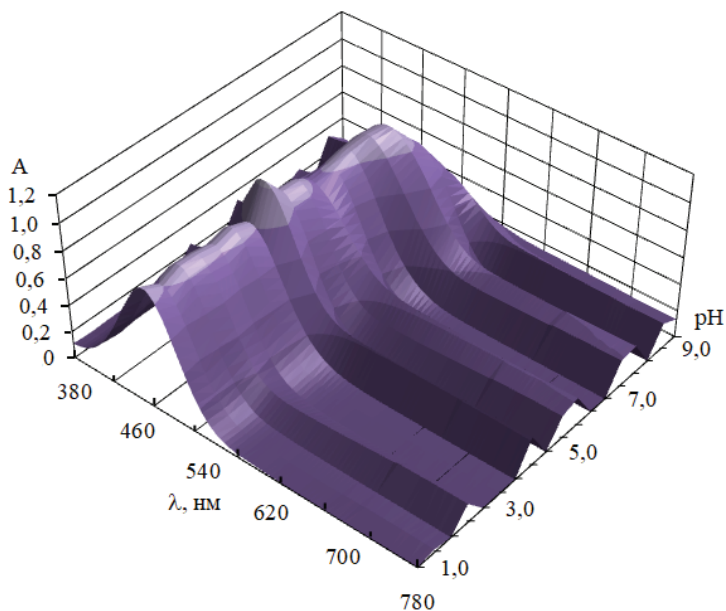


Рис. 6. Залежність спектрів поглинання системи H₂SO₄ – MEA – TrOOO – H₂O від pH середовища.

Fig. 6. H₂SO₄ – MEA – TrOOO – H₂O system absorption spectra dependency on the medium pH.

Відмінність поведінки системи із сірчаною кислотою від систем із хлороводневою та хлорною кислотами, очевидно, пов'язано з таким. В області $8,0 \leq \text{pH}$ при взаємодії першої кислоти із MEA утворюється сульфат моноетаноламонію:



який відрізняється більшою стійкістю, ніж іонні пари $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{HSO}_4)$, $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{ClO}_4)$ та $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{Cl}$, а також іонний асоціат $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{O}_3\text{S}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3)[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$. У цілому, у спектрах поглинання систем Acid – MEA – TrOOO – H₂O (Acid: HCl, HClO₄ та H₂SO₄) виражені ізобестичні точки відсутні (рис. 4–6). Також великий внесок у міжмолекулярну взаємодію у вказаних системах вносять водневі зв'язки.

З використанням даних спектрофотометрії (рис. 4–6) кольориметричним методом розраховані значення ΔE_{76} і SCD залежно від pH (рис. 7). Згідно з отриманими даними, константи кислотно-основної дисоціації іонних пар у системах Acid – MEA – TrOOO – H₂O істотно залежать від будови і фізико-хімічних властивостей мінеральної кислоти.

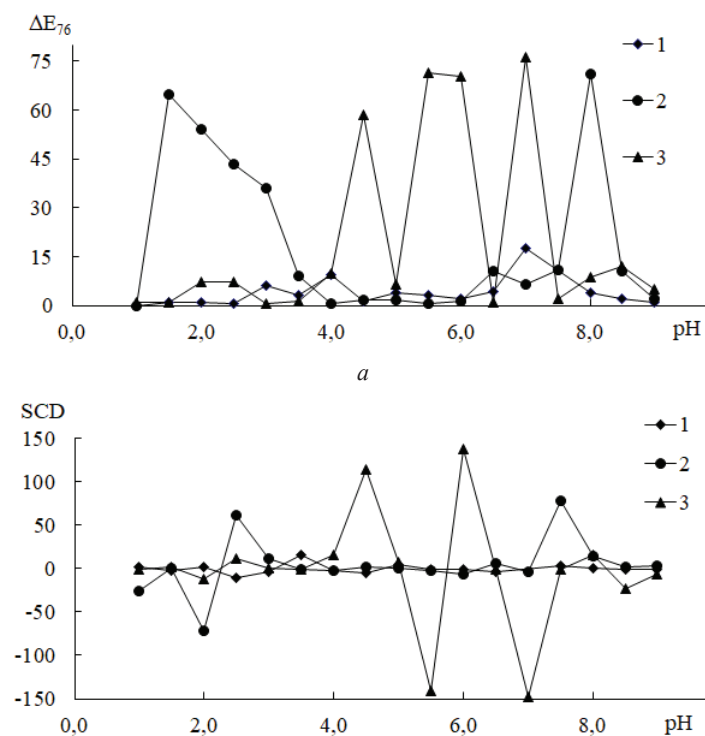


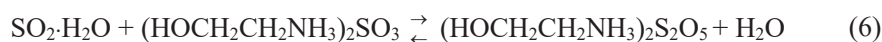
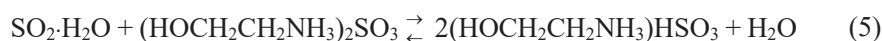
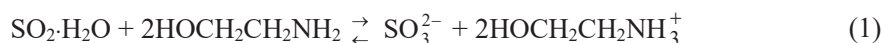
Рис. 7. Залежності величин кольориметричних функцій ΔE_{76} (а) та SCD (б) систем Acid – MEA – TrOOO – H₂O від pH середовища.

Fig. 7. Acid – MEA – TrOOO – H₂O systems colorimetric functions ΔE_{76} (a) and SCD (b) dependencies on the medium pH. Acid: HCl (1), HClO₄ (2), H₂SO₄ (3)

Слід зазначити часткову відповідність екстремумів залежностей $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$, на відміну від описаної в [12]. Відсутність повного взаємозв'язку зазначених кольориметричних функцій можна пояснити тим, що зміна кольоровості систем Acid – MEA – TrOOO – H₂O зумовлена не лише протолітичною рівновагою.

Система SO₂ – HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O

Згідно з даними, наведеними в [1, 2, 4, 5], при хемосорбції оксиду сірки(IV) водними розчинами MEA відбувається утворення сульфит-аніонів (рівняння 1) та відповідних асоціатів між вказаними аніонами та моноетаноламонійними катіонами (рівняння 2) аж до співвідношення SO₂: MEA = 1,0: 2,0 (при 8,5 < pH для C_{MEA} = 0,1 M), які при в подальшому перетворюються у гідросульфіти та піросульфіти (рівняння 3, 4), а також відповідні асоціати (рівняння 5, 6) до співвідношення SO₂: MEA = 1,0: 1,0 (2,5 < pH < 8,5).



Причому при SO₂: MEA > 0,8 (pH < 6,0) мольна частка вільних сульфит-аніонів менше 2,0%; у концентраційному інтервалі 0,5 < SO₂: MEA ≤ 1,0 сумарний вміст HSO₃⁻ та S₂O₅²⁻ у системі SO₂ – MEA – H₂O не перевищує 5,0 мольн. %.

У системі Acid – MEA – TrOOO – H₂O заміна HCl (рис. 4) на SO₂ (рис. 8) спричинює зміщення смуги поглинання при 515 нм (pH = 8,5 ÷ 9,5) у короткохвильову область на 25 нм; в області pH від 2,5 ÷ 6,0 спостерігається батохромний зсув смуги поглинання при 475 нм на 15 нм. Крім того з'являється нова смуга з максимумом при 345 ÷ 375 нм.

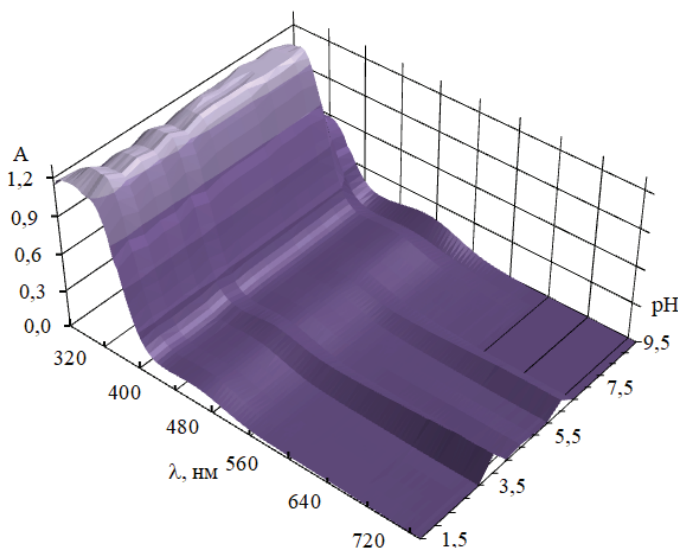


Рис. 8. Залежність спектрів поглинання системи SO₂ – MEA – TrOOO – H₂O від pH середовища.

Fig. 8. SO₂ – MEA – TrOOO – H₂O system absorption spectra dependency on the medium pH.

В електронних спектрах поглинання системи $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \leq 7,5$; $T = 293 \text{ K}$) присутня виражена ізобестична точка при 415 нм, що вказує на наявність динамічної рівноваги між іон-молекулярними формами.

Слід відзначити збіг максимумів на кривих $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$ (рис. 9), на відміну від інших систем, досліджених у цій роботі. Суттєва відмінність спектрофотометричної та кольориметричної поведінки системи $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ від поведінки систем із HCl , HClO_4 та H_2SO_4 , очевидно, зумовлена окисно-відновною взаємодією сірко(IV)оксианіонів із азоіндикатором, подібно описаної в [16, 17].

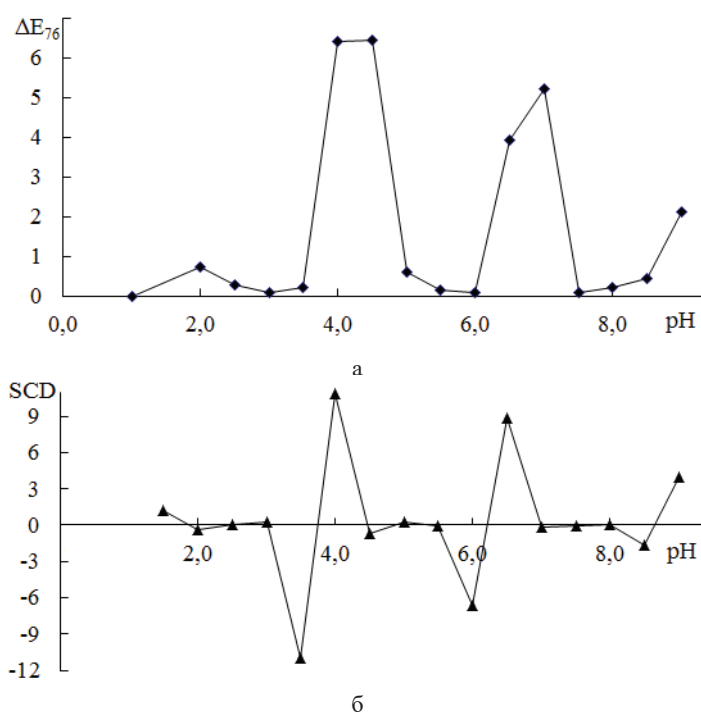


Рис. 9. Залежності величин кольориметричних функцій ΔE_{76} (а) та SCD (б) систем $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ від pH середовища.

Fig. 9. $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system colorimetric functions ΔE_{76} (a) and SCD (b) dependencies on the medium pH .

Таким чином, отримані спектрофотометричні та кольориметричні дані щодо хімізму взаємодії в системах $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ підтверджують і доповнюють наявну інформацію (отриману і узагальнену раніше). Відзначені відмінності кольориметричної поведінки досліджених систем можуть бути використані при розробці хемосорбентів кислих газів з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2009. – № 5. – С. 86–89.
2. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 12. – С. 34–44.
3. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2012. – № 1. – С. 133–136.
4. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1656–1665. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях. // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1271–1279. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
6. Патент України на корисну модель UA94660, МПК В01D39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
7. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК В01D39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.
8. Патент України на корисну модель UA143599 В01D39/00 Просочующий склад для одержання хемосорбенту / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201912042; заявл. 19.12.2019; опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
9. Córdoba P. Emissions of Inorganic Trace Pollutants from Coal Power Generation. Air Pollution – Monitoring, Quantification and Removal of Gases and Particles. – 2019. – Chapter 8. – P. 127–144. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79918>
10. Sorrels J. Wet and Dry Scrubbers for Acid Gas Control. U.S. Environmental Protection Agency (Section 5 – Chapter 1). – 2021. – 122 p.
11. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. // Russ. Chem. Rev. – 2001. – Vol. 70, N5. – P. 357–372. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>
12. Снігур Д.В. Застосування кольорометричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук. Дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 2017. – 140 с.
13. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry // J. Appl. Spectrosc. – 2018. – Vol. 85, N1. – P. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
14. Никитин В.И., Хома Р.Е., Гавриленко М.И. Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 14–16.
15. Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде. // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 18–24. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010034>
16. Liu W., Hu W., Liu J. Study on the photoreductive decolorization of azo dyes by sulfite aqua. // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1794, N1. – P. 050006–1 – 050006–8. <https://doi.org/10.1063/1.4971952>
17. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V. Colorimetry at the indicator impregnated fibrous chemosorbents of sulfur dioxide development. // Укр. хім. журн. (у друці)

Стаття надійшла до редакції 25.10.2021

**Р. Е. Хома^{1,2*}, А. А.-А. Эннан¹, Т. С. Беньковская¹, Е. Ю. Бугова²,
Л. Т. Осадчий¹, Е. М. Менчук³**

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

³Одесский национальный медицинский университет,
пер. Валиховский, 2, Одесса, Украина, 65082

*email: rek@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ HOCH₂CH₂NH₂ – ТРОПЕОЛИН ООО – H₂O В ПРИСУТСТВИИ HCl, HClO₄, H₂SO₄ И SO₂·H₂O

Осуществлено рН-, спектрофото- и цветометрическое исследование влияния хлороводородной, хлорной, серной и сернистой кислот на протолитические равновесия в системе моноэтаноламин (МЕА) – тропеолин ООО (TrOOO). Исследовано кислотно-основное поведение системы HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O при C_{TrOOO} = 1,12 · 10⁻⁴ М, C_{МЕА} = 1,0 · 10⁻⁴ ÷ 1,0 М (рН = 8,25 ÷ 12,05), Т = 293 К. Отмечена прямолинейная зависимость между значениями рН растворов и полным цветовым отличием.

Отличие поведения системы H₂SO₄ – HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O от поведения систем с HCl и HClO₄ обусловлено тем, что при взаимодействии первой кислоты с МЕА (8,0 ≤ рН) образуется ионный ассоциат [HOCH₂CH₂NH₃]₂(SO₄), отличающийся большей устойчивостью, чем ионные ассоциаты [HOCH₂CH₂NH₃](HSO₄), [HOCH₂CH₂NH₃](ClO₄), [HOCH₂CH₂NH₃]Cl и [HOCH₂CH₂NH₃](O₃S-C₁₀H₆-N=N-C₆H₄-SO₃)[H₃NCH₂CH₂OH].

Существенное отличие спектрофотометрического и цветометрического поведения системы SO₂ – МЕА – TrOOO – H₂O от систем с HCl, HClO₄ и H₂SO₄ обусловлено окислительно-восстановительным взаимодействием серо(IV)окисианионов с азоиндикатором.

Ключевые слова: цветометрия, моноэтаноламин, водные растворы, минеральные кислоты.

**R. E. Khoma^{1,2*}, A. A.-A. Ennan¹, T. S. Ben'kovs'ka¹, E. Yu Bugova²,
L. T. Osadchiy¹, E. M. Menchuk³**

¹Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of
MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine;

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

³Odessa National Medical University,
Valikhovsky Lane 2, Odessa, 65082, Ukraine

*email: rek@onu.edu.ua

HOCH₂CH₂NH₂ – TROPEOLIN OOO – H₂O SYSTEM ACID-BASIC PROPERTIES IN THE PRESENCE OF HCl, HClO₄, H₂SO₄ AND SO₂·H₂O

The influence of hydrochloric, chloric, sulfuric and sulfurous acids (HCl, HClO₄, H₂SO₄ and SO₂·H₂O, respectively) on protolytic equilibria in the system monoethanolamine (MEA) – tropeolin OOO (TrOOO) – water (C_{MEA} = 0.1 M; pH = 1.0 ÷ 9.5) was studied by pH-metric, spectrophotometric and colorimetric methods.

The acid-base behavior of the HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O system was investigated at C_{TrOOO} = 1,12 · 10⁻⁴ M, C_{MEA} = 1,0 · 10⁻⁴ ÷ 1,0 M (pH = 8,25 ÷ 12,05), T = 293 K. TrOOO in this system exists in two tautomeric forms due to acid-base dissociation of the 4-OH group and associates formed by H-bonding with MEA molecules. There is a direct ratio between the pH values of solutions and the total color difference (ΔE₇₆), in contrast to the specific color difference (SCD).

The difference in the behavior of the H₂SO₄ – HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O system from the systems with HCl and HClO₄ is due to the fact that the interaction of the first acid with MEA (8,0 ≤ pH) forms an ionic associate [HOCH₂CH₂NH₃]₂(SO₄), which is more stable than ionic pairs [[HOCH₂CH₂NH₃](HSO₄), [HOCH₂CH₂NH₃](ClO₄), [HOCH₂CH₂NH₃]Cl and [HOCH₂CH₂NH₃](O₃S-C₁₀H₆-N=N-C₆H₄-SO₃)[H₃NCH₂CH₂OH]. Acid-base dissociation constants in systems significantly depend on the structure and physicochemical parameters of the mineral acid.

In the electronic absorption spectra of the SO₂ – MEA – TrOOO – H₂O system (pH ≤ 7,5), there is a pronounced isobestic point at 415 nm, due to the dynamic equilibrium between ion-molecular forms. The coincidence of the maxima on the curves ΔE₇₆ = f(pH) and SCD = f(pH) for the indicated system, in contrast to others studied in this work, was stated. The difference between the spectrophotometric and colorimetric behavior of the SO₂ – MEA – TrOOO – H₂O system from behavior of the systems with HCl, HClO₄, and H₂SO₄ systems is due to the sulfur(IV)oxyanions with an azo indicator redox interaction.

Key words: colorimetry, monoethanolamine, aqueous solutions, mineral acids.

REFERENCES

1. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *The composition and the relative stability of products of sulfur(IV) oxide interaction with ethanolamines aqueous solutions*. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.*, 2009, no 5, pp. 86–89. (in Russian)
2. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. Sulphur dioxide interaction with monoethanolamine aqueous solutions. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2010, vol. 15, no 12, pp. 34–44. (in Russian)
3. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ennan A.A., Mazepa A.V., Brusilovskiy Yu.E. *Spectral characterization of products descriptions of sulphur (IV) oxide interaction with ethanolamines aqueous solutions*. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2012, no 1, pp. 133–136. (in Russian)
4. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines*. *Russ. J Gen. Chem*, 2012, vol. 85, no 11. pp. 1667–1675. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. *Chemisorption of sulfur dioxide by aqueous solutions of ethanolamines under static conditions*. *Russ. J Gen. Chem*, 2016, vol. 86, no 8, pp. 1811–1818. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
6. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94660, publ. 25.11.2014 (in Ukrainian)
7. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100331, publ. 27.07.2015. (in Ukrainian)
8. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent*. Patent UA, no 143599, publ. 19.12.2019. (in Ukrainian)
9. Córdoba P. *Emissions of Inorganic Trace Pollutants from Coal Power Generation. Air Pollution – Monitoring, Quantification and Removal of Gases and Particles*, 2019, Chapter 8, pp. 127–144. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79918>
10. Sorrels J. *Wet and Dry Scrubbers for Acid Gas Control*. U.S. Environmental Protection Agency (Section 5 – Chapter 1), 2021, 122 p.
11. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, no 5, pp. 357–372. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>
12. Snigur D.V. *The use of tristimulus colorimetry functions in the study of the acid-base equilibria in solutions of organic compounds*. Thesis of Ph.D dissertation, 25.00.02. Uzhgorod, 2017, 140 p. (in Ukrainian)

13. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. *Acid-Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry*. J. Appl. Spectrosc., 2018, v. 85, no 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
14. Nikitin V.I., Khoma R.E., Gavrilenko M.I. *Potentiometric studies on sulfur dioxide sorption by aqueous carbamide solution*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 2000, vol. 43, no 2, pp. 14–16. (in Russian)
15. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gelmboldt V.O. Complexing of sulfur(IV) oxide with hexamethylenetetramine and hexamethylenediamine in aqueous solutions. Russ. J. Appl. Chem. 2011, vol. 84, no 1, pp 18–24. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010034>
16. Liu W., Hu W., Liu J. *Study on the photoreductive decolorization of azo dyes by sulfite aqua*. AIP Conf. Proc., 2017, vol. 1794, no 1, pp. 050006–1 – 050006–8. <https://doi.org/10.1063/1.4971952>
17. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V. *Colorometry at the indicator impregnated fibrous chemosorbents of sulfur dioxide development*. Ukr. Chem. J. in press

УДК 541.64

О. В. Шевченко^{1*}, К. В. Буренкова^{1,2}¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної та фармацевтичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082;²Військова академія,
кафедра фундаментальних наук,
вул. Фонтанська дорога, 10, Одеса, 65009

*e-mail: ovchev@ukr.net

ВПЛИВ АЦЕТИЛАЦЕТОНУ НА РАДИКАЛЬНУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ, ІНІЦІЙОВАНУ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОЇЛУ

Досліджено радикальну полімеризацію стиролу та метилметакрилату, яку ініціювали пероксидом бензоїлу (ПБ) із додаванням ацетилацетону (АА). Встановлено, що за наявності в системі певної кількості АА ($\geq 50\%$ від мономеру) відбувається прискорення процесу. АА сприяє розкладу ПБ, проте виводить його із системи і сам займає місце ініціатора, генеруючи ініціюючі радикали. Показано, що АА одночасно виконує роль регулятора ланцюга, зменшує молекулярні маси продуктів. Виявлено, що АА впливає на елементарні стадії процесу полімеризації за рахунок комплексоутворення з мономерами та радикалами. Запропоновано схему полімеризації вінілових мономерів за участю АА.

Ключові слова: ацетилацетон, радикальна полімеризація, пероксид бензоїлу, полістирол, поліметилметакрилат.

Ацетилацетонати перехідних металів застосовуються як ініціатори радикальної полімеризації вінілових мономерів в індивідуальному вигляді [1,2], або входять до складу ініціюючих систем разом з пероксидом бензоїлу (ПБ). В останньому випадку, вони утворюють з ПБ комплекс, що пришвидшує розклад пероксиду та значно збільшує швидкість полімеризації [3]. Натомість відомості про поведінку ацетилацетону (АА), його вплив на кінетичні параметри радикальної полімеризації та структуру продукту реакції обмежені декількома публікаціями [4, 5]. Разом з тим, АА, який має псевдоароматичний β -дикетонний цикл в енольній формі, та полярні кетонні групи в дикетонній формі, здатен утворювати комплекси з компонентами полімеризаційного процесу: мономерами та радикалами, що може суттєво впливати як на хід реакції, так і будову утворених продуктів. Окрім цього, АА є зручною модельною сполукою для оцінки впливу β -дикетонатного циклу на радикальний процес кополімеризації вінілових мономерів з ненасиченими β -дикетонами. У цьому випадку застосування АА дозволяє виключити фактор впливу подвійних зв'язів і утворених з них радикалів на реакцію полімеризації. Отже, метою даної роботи було оцінити вплив АА на кінетичні параметри радикальної полімеризації стиролу і метилметакрилату (ММА), яку ініціювали традиційним ініціатором – пероксидом бензоїлу.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вінілові мономери (стирол, ММА) та ПБ очищали за стандартними методиками [6]; ацетилацетон – звичайною перегонкою, $T_{\text{кип}} = 140,5$ °С. Кінетику полімеризації досліджували методом дилатометрії. Конверсію мономеру контролювали дилатометричним (S_d) та гравіметричним (S_r) способами. Початкову швидкість (V_0) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності конверсії від часу на стаціонарній ділянці. Середню швидкість полімеризації (V_{cp}) розраховували за формулою: $V_{\text{cp}} = S_d/t$, де t – загальний час полімеризації, за який досягнута конверсія S_d . Зредуковану швидкість ($V_{\text{зр}}$) визначали, за формулою: $V_{\text{зр}} = V_0/[M]$. Характеристичну в'язкість розчинів полімерів $[\eta]$ визначали методом вискозиметрії, розчинник – бензен, $T = 25$ °С. Середній ступінь полімеризації полістиролу визначали за формулою: $\bar{P} = 1606 [\eta]^{1,37}$ [6]. Константу передачі ланцюга на АА (C_{AA}) визначали графічним способом за рівнянням [7]:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{P_0} + \frac{[AA]}{[M]} C_{AA}, \text{ де}$$

\bar{P} та P_0 – середньочислові значення ступеню полімеризації, отримані відповідно, за присутності і за відсутності АА; $[AA]$, $[M]$ – концентрації АА та мономеру, відповідно. Порядок реакції за компонентами (n) визначали з логарифмічних залежностей початкової швидкості полімеризації від концентрації компонента.

ІЧ-спектри полімерів були зареєстровані на ІЧ-спектрометрі Perkin Elmer Frontier FT-IR в діапазоні 400–4000 cm^{-1} , в плівках з розчинів толуену (3%), які наносили на поверхню скла КВr. ^1H ЯМР спектри реєстрували на приборі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинник – DMSO, еталон – ТМС (тетраметилсилан).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Процес полімеризації проводили за температури 80 °С. Ініціатором виступав ПБ з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л при різних об'ємних співвідношеннях АА: мономер. Результати досліджень кінетики полімеризації стиролу та ММА за присутності в системі АА відображені на рис. 1 та в табл. 1.

З результатів таблиці видно, що у разі значного надлишку АА в системі з мономером спостерігається пришвидшення полімеризації зумовлене його участю у розкладі ПБ, який є ініціатором процесу. Подібне явище спостерігали автори [4], які досліджували поведінку АА при додаванні до нього ПБ. Методом ЯМР ^1H ними було показано, що за присутності ПБ в АА відбувається зсув кето-енольної рівноваги у бік кето-форми, а основним продуктом розкладу є бензойна кислота. Виникнення ініціюючих радикалів в цьому випадку можна описати перетвореннями, представленими на рис. 2. При надлишку АА (1:1 та 5:1) бензоїлоксі- або фенільні радикали будуть обриватися, відщеплюючи Н-атом на γ -атомі Карбону кетонної форми (рис. 2, крива 2). В такому випадку, ацетилацетонатні радикали (acac^\cdot) переважатимуть в системі і будуть ініціюючими, а ПБ виводиться з системи у вигляді бензойної кислоти.

Таблиця 1

Кінетичні параметри полімеризації стиролу та ММА в розчинах ацетилацетону. Ініціатор – ПБ. [ПБ] = 1·10⁻² моль/л. T = 80 °C

Table 1

Kinetic parameters of styrene and MMA polymerization in solutions acetylacetone. Initiator – BP. [BP] = 1·10⁻² mol/l. T = 80 °C

Мономер (M)	Об'ємне співвідн. АА: М	V ₀ · 10 ⁵ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л·С}}$	V _{ср} · 10 ⁵ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л·С}}$	V _{зр} · 10 ⁵ , с ⁻¹	S _д %	S _г %	n _М	n _{АА}
Стирол	1:10	21,6	18,9	2,9	10,5	10,5	0,32	0,71
	1:5	20,5	17,5	3,0	10,9	10,9		
	1:1	15,5	12,8	3,8	10,8	9,8		
	5:1	13,7	8,4	10,5	11,1	10,2		
	0:1	24,6	24,6	3,0	10,2	10,1		
ММА	1:10	42,3	41,4	4,9	10,4	10,5	0,16	0,73
	1:5	39,9	39,9	5,1	10,6	10,7		
	1:1	34,0	33,0	7,2	10,5	9,9		
	5:1	15,5	15,0	9,8	11,2	8,2		
	0:1	44,3	44,3	5,0	10,0	9,9		

де V₀, V_{ср}, V_{зр} – початкова, середня та зредукована швидкості полімеризації, відповідно; S_д, S_г – конверсія мономеру, визначена дилатометричним та гравіметричним способом, відповідно.

Подібність функціональних груп в АА та ММА роблять полімери на основі ММА не дуже зручним об'єктом для спектроскопічних досліджень, зокрема ІЧ- та ЯМР ¹H спектроскопії. Тому для аналізу полімерних продуктів з метою ідентифікації кінцевих груп як об'єкт дослідження був взятий зразок полістиролу (ПС), що отримали при ініціюванні ПБ за відсутності та у присутності АА при співвідношенні 1:1.

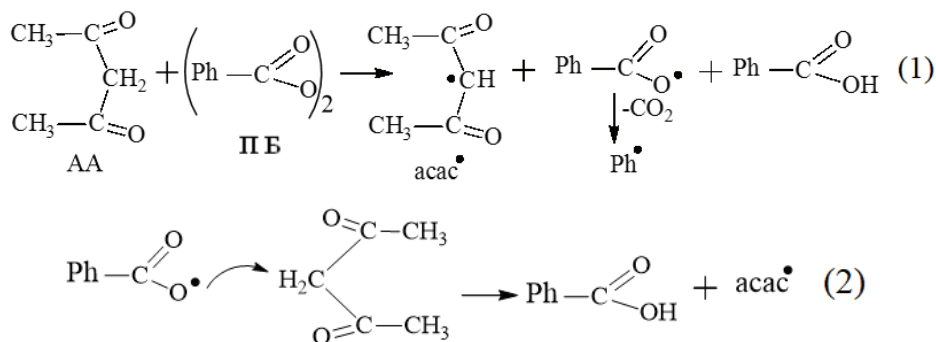


Рис. 2. Схема утворення ініціюючих радикалів із ПБ та АА.

Fig. 2. Scheme of formation of initiating radicals from BP and AA.

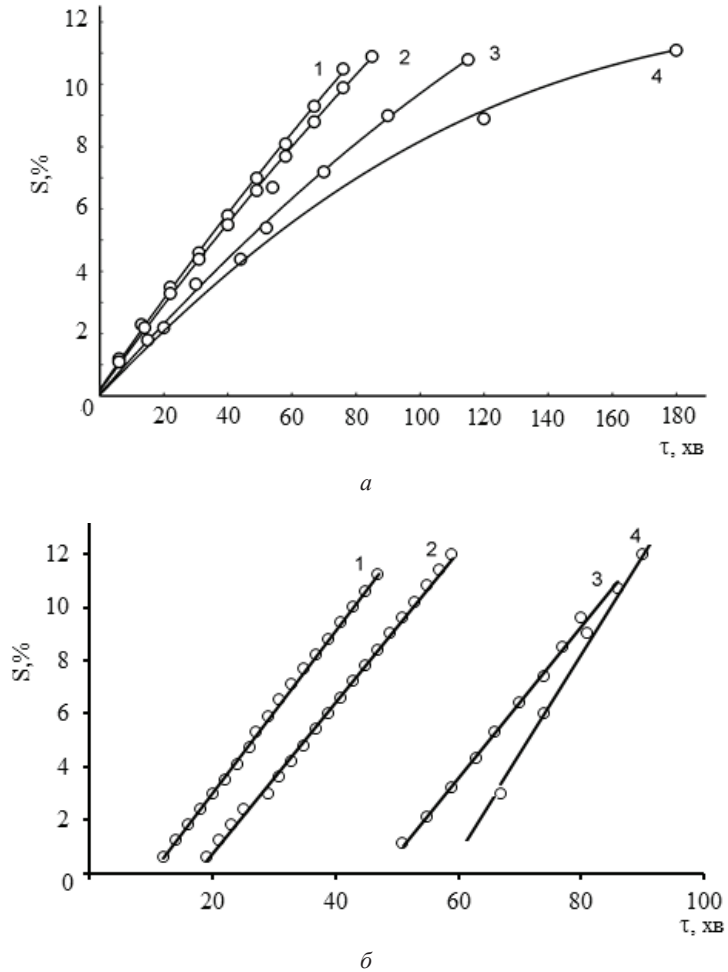


Рис. 1. Залежність конверсії стиролу (а) та ММА (б) від часу при полімеризації в розчинах АА при об'ємному співвідношенні АА: М=1:10 (1); 1:5 (2); 1:1 (3); 5:1 (4). T = 80 °C. Ініціатор = ПБ. [ПБ] = 1·10⁻² mol/l.

Fig. 1. The dependence of the conversion of styrene (a) and MMA (b) on the time of polymerization in AA solutions at a volume ratio of AA: monomer = 1:10 (1); 1:5 (2); 1:1 (3); 5:1 (4). T = 80 °C. Initiator = BP. [BP] = 1·10⁻² mol/l.

В ІЧ спектрі ПС, що отримали без додавання АА (рис. 3, спектр 1) спостерігаються смуги коливань, що притаманні групі бензоїлокси: 1722 та 1274 см⁻¹ – ν_{C=O} та ν_{C-O-C}, відповідно [8]. Крім цього смуги деформаційних коливань С–С та С–Н зв'язків бензенового кільця в ПС (698 та 758 см⁻¹) розщеплені на дублети (698 та 679 і 758 та 731 см⁻¹), що обумовлено наявністю бензенових кілець ПБ.

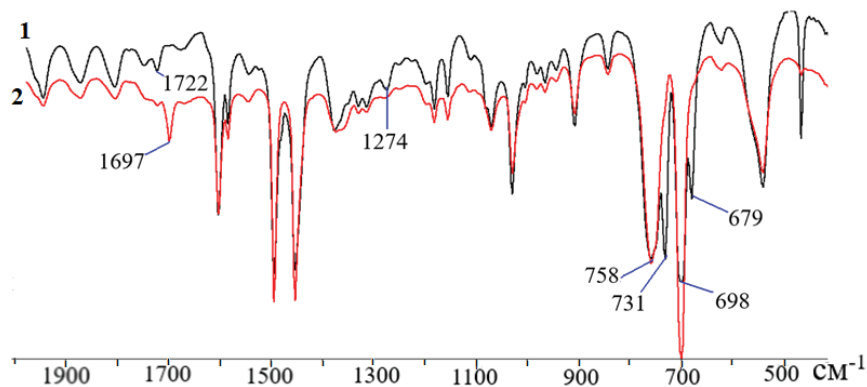


Рис. 3. ІЧ спектр полістиролу в області 2000–400 cm^{-1} , що синтезували:
 1 – за відсутності АА; 2 – у розчині АА. Об'ємне співвідн. АА: стирол = 1:1.

Fig. 3. IR spectrum of polystyrene in the range of 2000–400 cm^{-1} , synthesized:
 1 – in the absence of AA; 2 – In AA solution. Volumetric ratio AA: styrene = 1:1.

При ініціюванні полімеризації стиролу в розчині АА 1:1 (рис. 3, спектр 2) всі вищевказані смуги зникають, проте з'являється доволі інтенсивна полоса 1697 cm^{-1} , яку відносять до коливань кетонної групи у складі *транс*-енольної форми β -дикетонів [9]. *Цис*-енол АА відображається в ІЧ спектрах у вигляді широкої смуги з максимумом $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ [10]. В ПС він маскується смугами $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ кільця, проте відсутність в цьому спектрі смуги з положенням $\sim 1225 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$, дає підстави стверджувати, що асас фрагменти знаходяться в полімері переважно у дикетоформі. Відомо, що дикарбонільна група в АА має смугу у вигляді дублету 1728 та 1710 cm^{-1} при компланарному розташуванні дикарбонільних груп [10]. Проте положення карбонільної групи залежить і від міжмолекулярних зв'язків з іншими компонентами системи. В нашому випадку фрагменти асас закріплені на полістиролі, отже можна передбачити міжмолекулярну взаємодію карбонільних груп асас-фрагментів з С-Н зв'язками бензенового кільця (рис. 4).

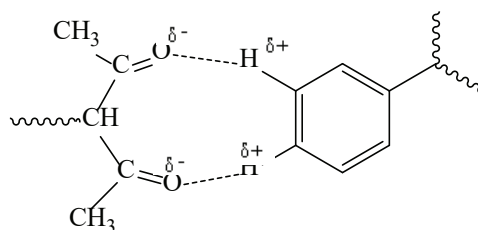


Рис. 4. Взаємодія між кетонними групами іммобілізованого АА та бензеновими кільцями полістиролу.

Fig. 4. Interaction between ketone groups immobilized by AA and benzene rings of polystyrene.

На таку взаємодію вказують також зменшення інтенсивності смуги з максимумом 757 см^{-1} , що відноситься до неплоских деформаційних коливань С-Н зв'язків бензенового кільця, а також зміни в області обертонів ($2000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) цих коливань.

В спектрі ЯМР ^1H цього зразку (рис. 5, спектр 1) окрім полістирольних сигналів, також присутній інтенсивний синглет $\sim 2,33\text{ ppm}$, що відповідає сигналу протонів $-\text{CH}_3$ групи кетонної форми. При збільшенні кількості стиролу у вихідній суміші кількість фрагментів АА в полістиролі зменшується (рис. 5, спектр 2). В області $2,5\text{--}3,0\text{ ppm}$ наявні декілька сигналів бензильних протонів ($-\text{CH}-\text{Ph}$, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$). Інтенсивність цих сигналів є малою, що вказує на їх присутність у вигляді кінцевих груп. Це підтверджує факт обривання полістирольних ланцюгів, за рахунок відщеплення атому Н від молекули АА.

Наявність сигналів з невеликою площею при $7,2\text{ ppm}$ можуть бути віднесені до ароматичних протонів, пов'язаних з кетонною групою асас-фрагментів, як зображено на рис. 4. В цьому відбувається екранування протонів кільця та зміщення їх сигналу у бік слабкого поля. Мала площа цих сигналів узгоджується з невеликою кількістю протонів ацетильної групи і прямопропорційно збільшується з їх вмістом у полімері.

Слід зауважити, що автори [4] припускають участь у радикалоутворенні також і енольної форми. Проте відомо, що в неполярних середовищах, яким в даному

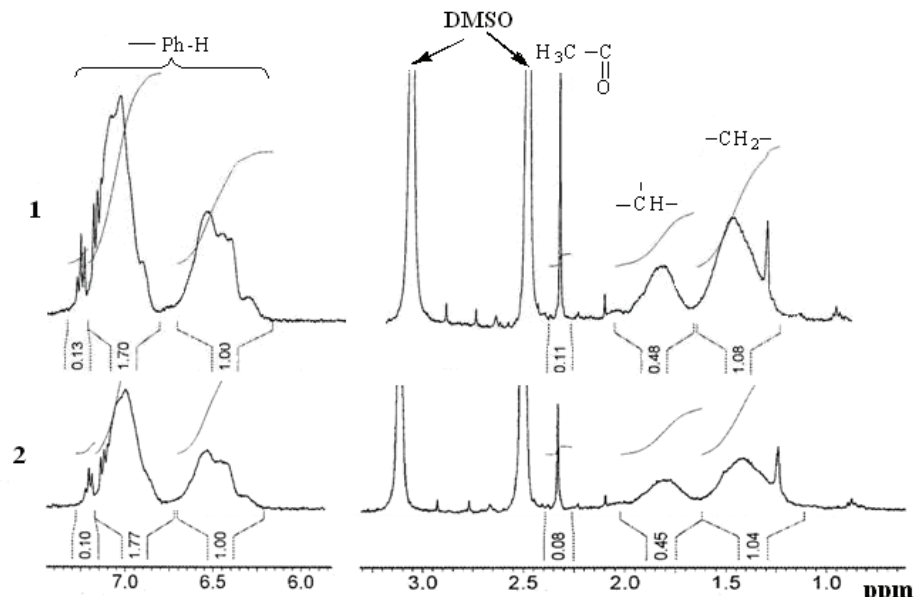


Рис. 5. ^1H ЯМР спектр полістиролу, отриманого у розчині АА. Об'ємне співвідношення АА: стирол = 1:1 (1); 1:5 (2). Розчинник – DMSO.

Fig. 5. ^1H NMR spectrum of polystyrene obtained in AA solution Volume ratio AA: styrene = 1:1 (1); 1:5 (2). DMSO – solvent.

випадку є стирол, кетонна форма βd має більшу кислотність, ніж енольна [11]. До того ж розрив внутрішньомолекулярного зв'язку в енольному циклі потребує додаткових енергетичних витрат. В роботі [12] квантово-хімічними розрахунками було показано, що ентальпії дисоціації зв'язків O – H и C – H в AA складають: 375 ± 8 та 365 ± 8 кДж/моль, відповідно. Наявність енольної форми, принаймні у вагомій кількості, не зафіксовано нами і вищезгаданими спектроскопічними методами. Це дозволяє стверджувати, що утворення радикалів відбувається переважно дикето-формою. У випадку ініціювання або обриву ланцюгів енольною формою в полімерах мали б бути присутні зв'язки $-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$, але їх наявність не підтверджується ані ІЧ, ані ^1H ЯМР-методом.

Отже за надлишку AA ($\geq 50\%$) у вихідній суміші у ПС як кінцеві групи фіксуються здебільшого фрагменти AA, що знаходиться в дикето-формі. З огляду на те, що асас* є доволі стійким, внаслідок делокалізації електрону по обом карбонільним групам, можна припустити, що він буде приймати участь в передачі ланцюга. Для з'ясування цього факту були визначені значення характеристичної в'язкості полістиролів, що отримали в розчині AA (табл. 2).

Таблиця 2

Значення молекулярно-масових параметрів полістиролів та константи передачі ланцюга при полімеризації стиролу в розчині ацетилацетону

Table 2

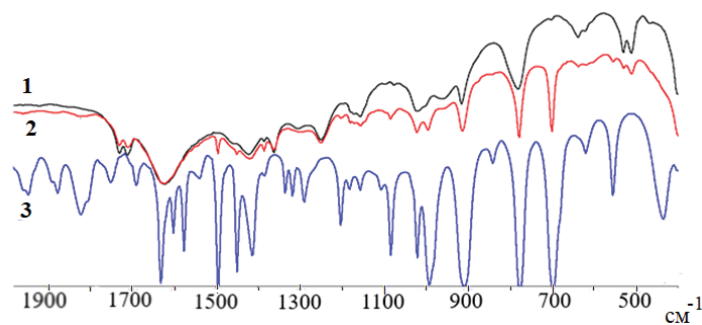
Values of molecular weight parameters of polystyrenes and chain transfer constants during styrene polymerization in acetylacetone solution

Об'ємне співвідношення AA: стирол	[AA], моль/л	[M], моль/л	$[\eta]$, дл/г	\bar{P}	$C_{AA}, k_p/k_o^{1/2}$
1:10	0,89	7,45	0,48	591	$C_{AA}=0,55;$ $k_p/k_o^{1/2}=1,47$
1:5	1,63	6,83	0,43	508	
1:1	4,90	4,10	0,38	420	
5:1	8,17	1,37	0,35	381	-

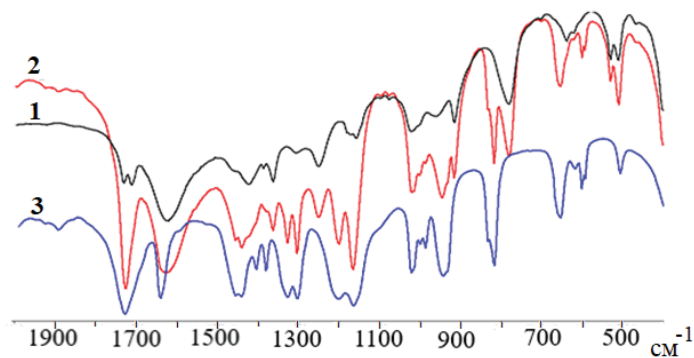
Виявилось, що зі збільшенням вмісту AA у вихідній суміші, характеристична в'язкість полімерів зменшується, що дійсно, підтверджує його участь як передавача ланцюга. На основі значень середньочислового ступеня полімеризації (\bar{P}), було визначено константу передачі ланцюга на AA (C_{AA}), яка дорівнює 0,55. Крім того, значення $k_p/k_o^{1/2}$ є на два порядки вищим, ніж у випадку звичайної радикальної полімеризації стиролу, що ініціювали традиційними ініціаторами ($k_p/k_o^{1/2} = 0,026$ ($t=85$ °C) [7]). Це вказує на те, що AA, внаслідок реакцій передачі, приймає активну участь в елементарних стадіях полімеризації, змінюючи константи швидкості зросту та обриву ланцюгів. Відсутність низькомолекулярних фракцій полімеру (S_d співпадає з S_r) вказує на те, що передача ланцюга в цьому випадку є «активною», вона не приводить до зниження швидкості і практичних виходів, а лише зменшує молекулярні маси продуктів. А це означає, що радикал асас* ініціює процес.

У випадку MMA, процес відбувається з індукційними періодами (рис. 1а), значення яких прямопропорційно залежать від концентрації АА. Така різниця у поведінці стиролу і MMA може бути пов'язана із утворенням комплексів між АА та цими мономерами. Наявність специфічної взаємодії між мономерами та розчинниками різної природи досить детально описано в монографії [13]. АА містить в своїй будові декілька центрів, які є придатними для міжмолекулярної взаємодії з іншими молекулами та радикалами. Це квазіароматичний енольний цикл, що здатний утворювати як π - π -комплекси з подібними системами (наприклад, ароматичними), так і утворювати водневі зв'язки (або донорно-акцепторні комплекси) за рахунок $-OH$ групи. Окрім того, наявність вільних карбонільних груп також дозволяє утворювати подібні комплекси, але в цьому випадку АА буде Н-акцепторним компонентом, подібно до взаємодії у полімері (див. рис. 3).

Для більш детального з'ясування цього питання застосували метод ІЧ-спектроскопії, яким часто користуються дослідники для підтвердження наявності міжмолекулярної взаємодії. Були зареєстровані ІЧ-спектри індивідуальних сполук (АА, стиролу та MMA) та їх сумішей з АА (1:1) (рис. 6).



а



б

Рис. 6. ІЧ-спектр в області 2000–400 cm^{-1} . Мономери: стирол (а), MMA (б):
1 – АА; 2 – АА+мономер (1:1); 3 – мономер

Fig. 6. IR spectrum in the range of 2000–400 cm^{-1} . Monomers: styrene (a), MMA (b):
1 – AA; 2 – AA + monomer (1:1); 3 – monomer

При додаванні до стиролу АА в його ІЧ спектрі (рис. 6а, спектр 2) відбуваються суттєві зміни. Майже зникають смуги в області 2000–1700 см⁻¹ («п'ять пальців»), які є обертонами позаплощинних деформаційних коливань С–Н зв'язків бензенового кільця, зменшуються також інтенсивність і смуг, що характеризують скелетні валентні коливання циклу (1494, 1449 см⁻¹). Смуги валентних коливань С=С зв'язків (1630, 1575 см⁻¹) маскуються широкою смугою енольного циклу АА з максимумом 1623 см⁻¹. Порівняно з АА, в його суміші зі стиролом дещо зменшується (~ на 10%) кількість кетонної форми (дублет 1729 та 1710 см⁻¹), що пов'язано із впливом стиролу як неполярного розчинника на кето-енольну рівновагу у бік збільшення енольної форми. Такі зміни в спектрі стиролу свідчать про його зв'язування в π-комплекс з β-дикетоном, в якому стирол виконує роль донора електронної густини (рис. 7, спектр 1).

ММА, на відміну від стиролу, здатен утворює комплекси лише з енольною формою АА за рахунок взаємодії карбонільної групи (рис. 7б спектр 2) по типу водневих зв'язків. Про це може свідчити суттєве звуження смуги ν(C=O) в ММА з максимумом 1725 см⁻¹ та деяких, інших смуг естерної групи (рис. 6б, спектр 2). Смугою валентних коливань енольного циклу АА (1619 см⁻¹) зсувається праворуч на 3 см⁻¹.

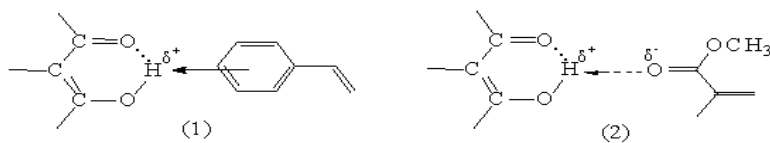
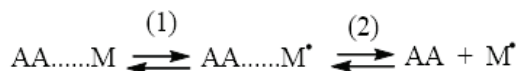


Рис. 7. Схематичне зображення комплексоутворення енолу АА з мономерами:
1 – стирол; 2 – ММА

Fig. 7. Schematic representation of the complexation of AA with monomers:
1 – styrene; 2 – MMA

Отже, в комплексах АА з мономерами, в останніх відбувається сильніший перерозподіл електронної густини, ніж у самому АА. По відношенню до обох мономерів АА є акцептором електронної густини, що призводить до її зменшення на С=С зв'язку мономера та полегшує його розрив. Саме з цієї причини полімеризація в розчині АА відбувається з більшими швидкостями, ніж за його відсутності. В цьому вплив АА на полімеризацію обох мономерів є схожим.

Проте АА сильніше впливає на полімеризацію ММА. На це вказують значно більші значення зредукованої швидкості полімеризації та більший внесок АА у значення порядку реакції (див. табл. 1). Вочевидь, зв'язок ММА з АА є більш міцним, ніж зі стиролом. Якщо припустити, що утворення радикалів відбувається в комплексах за реакцією (1), то наступною стадією має бути руйнування цього комплексу (реакція (2), адже, як відомо, зв'язаний в комплекс радикал, не здатен до ініціювання [4]:



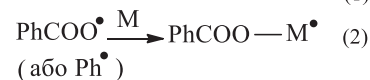
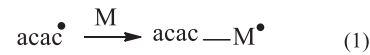
Ці міркування підтверджує і той факт, що полімеризація ММА у розчині АА відбувається з індукційними періодами (див. рис. 1б), які прямопропорційні концентрації АА. Тобто необхідний певний час для зміщення рівноваги рівняння (2) праворуч.

Подальший перебіг полімеризації вінілових мономерів у розчині АА пов'язаний з різною здатністю полістирольних та поліметилметакрилатних (ПММА) радикалів до утворення комплексів як з АА, так і в більшій мірі з його радикалом асас[•]. Полістирольні радикали є донорними ($e = -0,8$), тому з АА та його радикалом (які, є акцепторами електронної густини) будуть утворювати стійкі комплекси, що призводить до уповільнення полімеризації з часом та зниження V_{sp} , тобто фактично до слабого інгібування (див. рис. 1б). На відміну від полістирольних, акцепторні радикали ПММА ($e = +0,4$), вочевидь, не утворюють подібних комплексів, тому навіть за великих концентрацій АА, процес відбувається стабільно без зниження швидкості до глибоких конверсій.

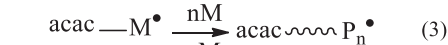
Проаналізувавши вищенаведені дані можна запропонувати наступну схему радикальної полімеризації вінілових мономерів за присутності ПБ та АА.

Стадія ініціювання відображена схемами (1) та (2) на рис. 2.

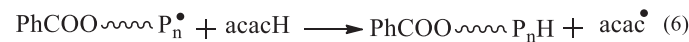
Зародження ланцюга:



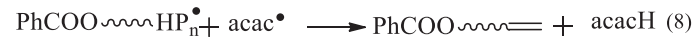
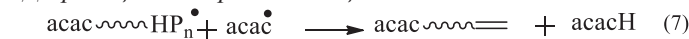
Розвиток ланцюга:



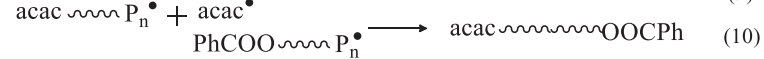
«Активна» передача ланцюга:



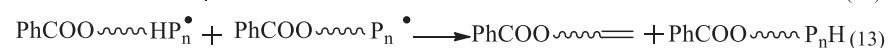
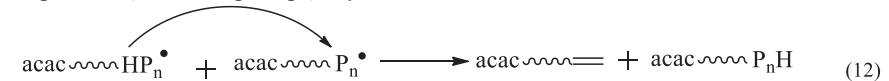
«Деградаційна» передача ланцюга:



Обрив ланцюга рекомбінацією:



Обрив ланцюга диспропорціонуванням:



Наведені реакції відбуваються за концентрацій АА < 50% у суміші з мономером (співвідн. 1:10, 1:5); при надлишку АА стадії за участю радикалів PhCOO[•] (або Ph[•]) (реакції 2, 4, 6, 8, 10, 11, 13) зводяться до мінімуму.

Отже, в ході проведеного дослідження встановлено, що при додаванні АА до полімеризаційної системи, останній поводить себе, як прискорювач реакції. У випадку, якщо він взятий у концентраціях більших за 50% від мономера, він повністю виводить ПБ із зони реакції, і сам виконує роль ініціатора, одночасно здійснюючи функцію активного передавача ланцюга, що може бути перспективним з точки зору регулювання молекулярних мас продуктів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. – К.: Наук. думка, 1983. – 126 с.
2. Samal Rajani K. Transition metal chelates as initiators of vinyl polymerization // J. Macromol. Sci. A. 1982. – Vol. 18, N5. – P. 719–752. <http://dx.doi.org/10.1080/00222338208074432>
3. Волошановский И. С. Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной системами β-дикетонаты – бензоилпероксид // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 2. – С. 44–48.
4. Рашитова Г. В. Взаимодействие пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2007. – 24 с.
5. Рашитова Г. В., Фатыхов А. А., Пузин Ю. И. Влияние металлокомплексов ацетилацетона на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Исследовано в России. – 2006. – Т. 244. – С. 2318–2325.
6. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. – К: Вища школа, 1987. – 159 с.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. – К.: Наукова думка, 1971. – 536 с.
8. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
9. Abood N. A., Ajam A. F. Infrared Study of Keto-Enol Equilibrium of Acetylacetone, Benzoylacetone and Dibenzoylmethane in Various Organic Solvents // J. Chem. Soc. Pak. – 1985. – Vol. 7, N1. – P. 3985–3991.
10. Таууари С. Ф., Милани-неяд Ф. Vibrational assignment of acetylacetone // Spectrochimica Acta. Part A. – 2000. – Vol. 56, N14. – P. 2679–2691. [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00304-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00304-8)
11. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
12. Cabral do Couto P., Martinho J. A., Cabral B., Es S. The enthalpy of formation of the pentane-2,4-dionate radical: A complete basis set approach // Chem. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 419. – P. 486–491. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.11.124>
13. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

Стаття надійшла до редакції 23.10.2021

О. В. Шевченко^{1*}, К. В. Буренкова^{1,2}

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической и фармацевтической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082;

²Военная академия,
кафедра фундаментальных наук,
вул. Фонтанская дорога, 10, Одесса, 65009;
*e-mail: ovchev@ukr.net

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННУЮ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Исследована радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата, инициированная пероксидом бензоила (ПБ) с добавлением ацетилацетона (АА). Установлено, что при наличии в системе определенного количества АА (□ 50% от мономера) происходит ускорение процесса. АА способствует разложению ПБ, однако выводит его из системы и сам занимает место инициатора, генерируя инициирующие радикалы. Также установлено, что АА одновременно выполняет роль регулятора цепи, уменьшает молекулярные массы продуктов. Выявлено, что АА оказывает влияние на элементарные стадии процесса полимеризации за счет комплексообразования с мономерами и радикалами. Предложена схема полимеризации виниловых мономеров с участием АА.

Ключевые слова: ацетилацетон, радикальная полимеризация, пероксид бензоила, полистирол, полиметилметакрилат.

O. V. Shevchenko^{1*}, K. V. Burenkova^{1,2}

¹I. I. Mechnikov Odesa National University,
Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
Dvorianska St., 2, Odesa, 65082;

²Military Academy,
Department of Basic Sciences,
Fontanska Road St., 10, Odesa, 65009
*e-mail: ovchev @ukr.net

EFFECT OF ACETYL ACETONE ON RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE

The radical polymerization of styrene and methyl methacrylate (MMA) initiated by benzoyl peroxide (BP) with the addition of 10, 20, 50, and 80% of acetylacetone (AA) mixed with a monomer was studied. It was found that the rate of the polymerization process increases in the presence of a certain amount of AA in the system (□ 50% of the monomer). This is due to the fact that AA accelerates the decomposition of BP, while removing it from the system in the form of non-radical products, and the initiating function is performed by acetylacetonate radicals, which are formed upon interaction with BP. The incorporation of acac fragments into the polymer chain has been proved by IR and ¹H NMR spectroscopy. It was found that these groups in the composition of the polymer interact with the π-system of benzene rings of polystyrene. The second reason for the accelerating action is the formation of complexes between the monomer and AA, in which the additive has an acceptor effect, leading to the

facilitation of the breaking of double bonds in the monomer. It was shown that MMA has a stronger effect on AA polymerization, because forms stronger complexes with the enol form of AA, which requires a longer time for the radical to leave the complex. In this regard, during its polymerization, induction periods are observed, the duration of which is directly proportional to the concentration of AA in a mixture with MMA. It was revealed that another feature of the effect of AA on radical polymerization is its participation in chain transfer reactions, which does not decrease the rate of the process, but only leads to a decrease in the molecular weight of the products. This makes it an effective regulator of polymer molecular weights. The paper proposes a scheme for the polymerization of vinyl monomers, initiated by BP with the addition of AA.

Key words: acetylacetone, radical polymerization, benzoyl peroxide, polystyrene, polymethyl methacrylate.

REFERENCES

1. Nizel'skij Ju. N. *Kataliticheskie svojstva β -diketonatov metallov*. Kiev: Nauk. dumka, 1983. 126 p. (in Russian)
2. Samal Rajani K. *Transition metal chelates as initiators of vinyl polymerization*. J. Macromol. Sci. A, 1982, vol. 18, no 5, pp. 719–752. <http://dx.doi.org/10.1080/00222338208074432>
3. Voloshanovskij I. S. *Kineticheskie osobennosti polimerizacii vinilovykh monomerov, inicirovannoj sistemami β -diketonaty – benzoilperoksid*. Ukr. him. zhurn., 2000, vol. 66, no 2, pp. 44–48. (in Russian)
4. Rashitova G. V. *Vzaimodejstvie peroksida benzoila s acetilacetonom i acetilacetonatami perehodnykh metallov*. Avtoref. dis. ... kand. him. nauk., Ufa, 2007, 24 p. (in Russian)
5. Rashitova G. V., Fatyhov A. A., Puzin Ju. I. *Vlijanie metallokompleksov acetilacetona na radikal'nuju polimerizaciju metilmetakrilata*. Issledovano v Rossii, 2006, vol. 244, pp. 2318–2325. (in Russian)
6. Anisimov Ju. N., Galibej V. I., Ivanchenko P. A. *Processy polimerizacii i fiziko-himicheskie metody issledovanija*. Kiev, Vishha shkola, 1987, 159 p. (in Russian)
7. Lipatov Ju. S., Nesterov A. E., Gricenko T. M., Veselovskij R. A. *Spravochnik po himii polimerov*, Kiev, Naukova dumka, 1971, 536 p. (in Russian)
8. Bellami L. *Novye dannye po IK spektram slozhnykh molekul*. M.: Mir, 1971, 318 p. (in Russian)
9. Abood N. A., Ajam A. F. *Infrared Study of Keto-Enol Equilibrium of Acetylacetone, Benzoylacetone and Dibenzoylmethane in Various Organic Solvents*. J. Chem. Soc. Pak., 1985, vol. 7, no 1, pp. 3985–3991.
10. Tayyari S. F., Milani-nejad F. *Vibrational assignment of acetylacetone*. Spectrochimica Acta. Part A, 2000, vol. 56, no 14, pp. 2679–2691. [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00304-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00304-8).
11. Dneprovskij A. S., Temnikova T. I. *Teoreticheskie osnovy organicheskoi himii*. Leningrad Himija, 1991, 560 p. (in Russian)
12. Cabral do Couto P., Martinho J. A., Cabral B., Es S. *The enthalpy of formation of the pentane-2,4-dionate radical: A complete basis set approach* Chem. Phys. Lett., 2006, vol. 419, pp. 486–491. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.11.124>
13. Kabanov V. A., Zubov V. P., Semchikov Ju. D. *Kompleksno-radikal'naja polimerizacija*. Moscow, Himija, 1987, 256 p. (in Russian)

УДК: 543.054:543.3:543.48

Д. В. СнігурОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ(II)
ПІСЛЯ ДИСПЕРСІЙНОЇ РІДИННО-РІДИННОЇ ЕКСТРАКЦІЇ
ЙОГО КОМПЛЕКСУ З ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-
МЕТИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО**

Вивчено особливості дисперсійної рідинної екстракції комплексу Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Встановлено оптимальні умови спектрофотометричного визначення Купруму(II) з попереднім дисперсійно-екстракційним вилученням його комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Обчислені основні аналітичні характеристики розробленої методики: градувальний графік лінійний в широкому інтервалі концентрацій, а межі виявлення та визначення відповідно складають 5 та 17 мкг/л. Запропонований спосіб концентрування Купруму(II) методом дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію із спектрофотометричним детектуванням апробовано при аналізі модельних розчинів та зразків водопровідної води. Правильність методики було перевірено методом «введено-знайдено», а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 3,9%.

Ключові слова: спектрофотометрія, хлорид 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію, дисперсійна рідинна екстракція, Купрум(II), аналіз води.

Купрум – елемент, який відіграє важливу роль у біологічних системах, проте його підвищений вміст, зокрема у водах різних категорій, може негативно впливати на організм людини і тварин [1]. Відповідно до [2] гранично допустима концентрація Купруму(II) у питній воді становить 1 мг/дм³. Таким чином, визначення слідових кількостей Купруму(II), зокрема у питній та природних водах, є важливим завданням. Для визначення мікрокількостей Купруму запропоновані різноманітні методи, наприклад нейтронно-активаційний метод [2], імпульсна полярографія [3], мас-спектрометрія з індуктивно-пов'язаною плазмою [4], атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною [5] або полум'яною атомізацією [6–8]. Перераховані методи хоча і є високочутливими та селективними, вони вимагають дорогого устаткування та висококваліфікованого обслуговуючого персоналу, а також є багатостадійними та/або тривалими в часі. Загальновідомо, що спектрофотометрія залишається найбільш простим та достатньо чутливим методом аналізу в лабораторній практиці, а завдання визначення слідових кількостей іонів металів, як правило, вирішується шляхом поєднання з попереднім екстракційним або сорбційним концентруванням. Запропоновано низку спектрофотометричних методик для визначення вмісту Купруму(II) у різних об'єктах [9–11], а в монографії [12] детально обговорено можливості застосування органічних реагентів: дитизону ($\epsilon_{550}=4,5 \cdot 10^4$), диетилдітіокарбамату натрію ($\epsilon_{436}=1,4 \cdot 10^4$), 4-(2-піридилазо)-резорцину ($\epsilon_{510}=5,9 \cdot 10^4$), 1-(2-піридилазо)нафтолу ($\epsilon_{550}=2,3 \cdot 10^4$) і відзначено, що їх загальною рисою є середня чутливість та мала селективність.

З іншого боку варто звернути увагу на деякі обмеження відомих екстракційних технік концентрування мікрокількостей аналітів різної природи. Розвиток методів мікроекстракції в замерзаючу краплю обмежений невеликою кількістю органічних розчинників з температурою плавлення близькою до кімнатної, а мікроекстракція у висячу краплю розчинника лімітується швидкістю перемішування, що в свою чергу збільшує час досягнення екстракційної рівноваги [13, 14].

Уваги заслуговує дисперсійна рідинно-рідинна екстракція (ДРРЕ) та її мініатюризовані варіанти [15–17]. В наших роботах показано, що 2,4-заміщені похідні хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію, які в практиці хімічного аналізу запропоновано для спектрофотометричного визначення іонів низки полівалентних металів [18] здатні до взаємодії із Купрумом(II) [19], а утворювані комплекси є електро-нейтральними та придатними для екстракційного концентрування [20].

Отже, метою даної роботи є оптимізація умов дисперсійно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ) для його подальшого спектрофотометричного визначення.

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Підходи до синтезу, очистки, ідентифікації, встановлення структури та вивчення кислотно-основних та спектрофотометричних характеристик МФДОХ та подібних реагентів описані в наших попередніх роботах [21, 22]. Вихідний розчин МФДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки сухого реагенту в етанолі. Стандартний розчин Купруму(II) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням наважки $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді та стандартизували йодометрично [23]. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. Необхідну кислотність середовища створювали оцтово-ацетатними буферними розчинами. Усі застосовувані у роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче «ч. д. а.».

Електронні спектри поглинання в області 380–780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в напівмікрокуветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63–07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1М3 на іонімірі І-160, відградуйованому за стандартними рН-буферними розчинами.

Для оптимізації умов ДРРЕ відповідні кількості (0,25–6,0 мл) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину Cu(II) , 0,2–2,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л етанольного розчину МФДОХ, ацетатним буферним розчином створюють рН 4,5 та розбавляють дистильованою водою до загального об'єму 10 мл. Потім за допомогою шприца вводять суміш екстрагенту та дисперсійного розчинника. В якості екстрагентів використовували бензен, толуен, тетрахлорметан, хлороформ, *ізо*-аміловий спирт, бутилацетат, а в якості дисперсійних розчинників – метанол, етанол, ацетонітрил та тетрагідрофуран. Для прискорення розшарування фаз пробірки центрифугували протягом 5 хвилин при 3000 об/хв. Водну фазу обережно видаляють, а одержані концентрати переносять в напівмікрокувети та вимірюють оптичну густину екстрактів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Нами встановлено, що у водних розчинах при рН 4,5 Купрум(II) утворює з МФДОХ помірно стійкий електронейтральний комплекс складу 1:2 [19]. Оскільки введення в хімічну систему поверхнево-активних речовин або органічних розчинників може зміщувати оптимальне рН взаємодії було вивчено вплив кислотності середовища на ДРРЕ комплексу Купруму(II) з МФДОХ (рис. 1).

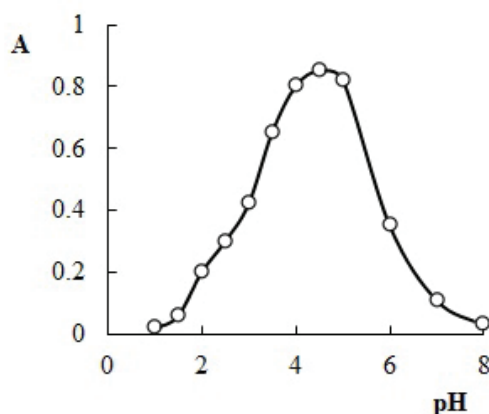


Рис. 1. Вплив рН середовища на утворення та ДРРЕ комплексу Купруму(II) з МФДОХ: $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л МФДОХ, $4.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л Cu(II), $l=1$ см, $\lambda=535$ нм.

Fig. 1. The medium pH influence on the formation and extraction of the Copper(II) complex with reagent: $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L MPhDOCH, $4.6 \cdot 10^{-6}$ mol/L Cu(II), $l = 1$ cm, $\lambda = 535$ nm.

З рис. 1 видно, що максимальне світлопоглинання спостерігається в інтервалі рН 4,0–4,5, що узгоджується із умовами взаємодії досліджуваних компонентів у водних розчинах. Досліджено вплив природи екстрагенту на вилучення комплексу Купруму(II) з МФДОХ. Серед вивчених розчинників: бензен, *ізо*-аміловий спирт, бутилацетат, толуен, тетрахлорметан та хлороформ, останній виявився найбільш придатним для подальшої роботи. Результати вивчення впливу природи дисперсійного розчинника та його кількості, а також кількості екстрагуючої суміші (екстрагент та дисперсійний розчинник) й концентрації МФДОХ на ДРРЕ досліджуваного комплексу наведено на рис. 2

З даних наведених на рис. 2а, випливає, що найбільш ефективним виявляється використання в якості дисперсійного розчинника метанолу, а його оптимальною кількістю (рис. 2б) є 1,5 мл, а подальше збільшення його об'єму не викликає збільшення світлопоглинання. Таким чином, об'ємне співвідношення екстрагенту та дисперсійного розчинника 1:1 було обрано для подальшої роботи. До того ж для максимального вилучення комплексу необхідно використовувати 3 мл екстрагуючої суміші (рис. 2в) та вводити в систему не менше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л МФДОХ (рис. 2г).

В оптимальних умовах побудовано градувальний графік для спектрофотометричного визначення Купруму(II) з МФДОХ після дисперсійно-екстракційного

концентрування, який описується регресійним рівнянням $A = 0,0027C_{Cu(II)} + 0,0015$ та є лінійним ($R^2=0,997$) в інтервалі концентрацій 17–480 мкг/л Купруму(II). Межа виявлення (LOD) та межа визначення (LOQ) розраховані за даними градуального графіка та відповідно складають 5 і 17 мкг/л.

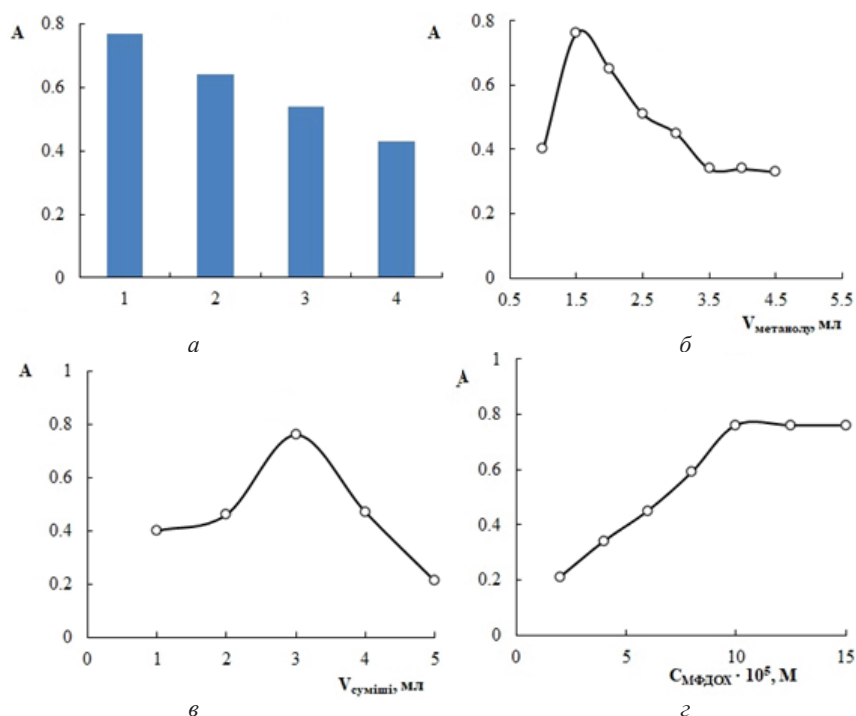


Рис. 2. Оптимізація умов ДРРЕ концентрування Купруму(II): а) вибір дисперсійного розчинника (1-метанол, 2-етанол, 3-тетрагідрофуран, 4-ацетонітрил), $V_{\text{хлороформу}} = 1,5$ мл; б) вплив кількості диспергуючого розчинника, $V_{\text{хлороформу}} = 1,5$ мл; в) визначення кількості екстрагуючої суміші: хлороформ: метанол (1:1); г) вплив концентрації МФДОХ на повноту утворення забарвленого комплексу; $l=1$ см, $\lambda=535$ нм.

Fig. 2. Optimization of Copper (II) extraction preconcentration conditions: а) influence of dispersion solvent type (1-methanol, 2-ethanol, 3-tetrahydrofuran, 4-acetonitrile), $V_{\text{chloroform}} = 1.5$ mL; б) the effect of the amount of dispersive solvent, $V_{\text{chloroform}} = 1.5$ mL; в) the effect of the amount of extracting mixture: chloroform: methanol (1:1); г) the effect of MPhDOCH concentration on the completeness of the colored complex formation; $l = 1$ cm, $\lambda = 535$ nm.

Визначено вплив макрокомпонентів, які є типовими для природних вод Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , гідрокарбонат-, сульфат-, хлорид-іонів та низки інших іонів, які також можуть зустрічатися в природних водах та заважати визначенню Купруму(II): Cd^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , а також нітрат- і фосфат-іони. Встановлено, що визначенню не заважають іони лужних та лужноземельних металів, а ряд інших не заважають у таких молярних співвідношеннях 1:500 (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+}); 1:300 (Zn^{2+} ,

Al^{3+} , Ni^{2+}), а також 250-кратні кількості сульфатів, фосфатів, нітратів, хлоридів. Визначенню заважають іони $Fe(II)$ і $Fe(III)$, вплив яких можна нівелювати осадженням їх гідроксидів розчином амоніаку або маскуванням фторидом натрію. Розроблену методику було апробовано при аналізі модельних розчинів та зразків водопровідної води (таблиця).

Таблиця

Результати визначення Купруму(II) у модельному розчині та водопровідній воді (n=3, P=0,95)

Table

The results of the Copper (II) determination in the model solution and tap water (n = 3, P = 0.95)

Зразок	Вміст Купруму(II), мкг/л		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено		
Модельний розчин	25,0	24,9±0,9	3,7	99,6
Водопровідна вода	-	17,5±0,6	3,6	-
	20,0	37,9±1,2	3,9	102

Аналіз даних наведених в таблиці дозволяє зробити висновок, що розроблена методика характеризується задовільною відтворюваністю (відносне стандартне відхилення не перевищує 3,9), а величина коефіцієнту повернення (99,6–102) свідчить про правильність одержаних результатів та придатність пропонованої методики для визначення слідових кількостей Купруму(II) в зразках води. В цілому, розроблена методика за своєю чутливістю не поступається, а в деяких випадках й перевершує відомі аналоги [7–15].

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості дисперсійної рідинної екстракції комплексу Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію, та встановлені оптимальні умови спектрофотометричного визначення Купруму(II) та обчислені основні аналітичні характеристики розробленої методики: градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 17–480 мкг/л, а межі виявлення та визначення відповідно складають 5 та 17 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі модельних розчинів та зразків водопровідної води, її правильність методики було перевірено методом «введено-знайдено», а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 3,9%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Shamsa F., Tehrani M.B., Mehravar H., Mohammadi E.* Spectrophotometric determination of Cu^{2+} and monitoring of Hg^{2+} and Ni^{2+} in some iranian vegetables using 6-(2-naphthyl)-2,3-dihydro-as-triazine-3-thione // *Iranian J. Pharm. Res.* – 2013. – N1. – P. 9–13. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2013.1231>
2. *ДСанПіН 2.2.4–171–10* Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною».
3. *Amlani A., Turel Z.* Substoichiometric determination of copper by neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1990. – Vol. 144. – P. 27–33. <https://doi.org/10.1007/bf02164896>
4. *Pournaghi-Azar M., Dastango H.* Extraction and polarography of copper(II)-bis (acetylaceton) ethylendiimine in dichloromethane: use of differential pulse method for the determination of copper in steel // *Microchem. J.* – 2000. – Vol. 64. – P. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00012-6)

5. Liu Y., Liang P., Guo L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Talanta*. – 2005. – Vol. 68. – P. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.035>
6. Zhong W., Ren T., Zhao L. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Food Drug Anal.* – 2016. – Vol. 24. – P. 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>
7. Behbahani M., Bide Y., Salarian M., Niknezhad M., Bagheri S., Bagheri A., Nabid M.R. The use of tetragonal star-like polyaniline nanostructures for efficient solid phase extraction and trace detection of Pb(II) and Cu(II) in agricultural products, sea foods and water samples // *Food Chem.* – 2014. – Vol. 158. – P. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.110>
8. Ebrahimzadeh H., Behbahani M., Yamini Y., Asgharinezhad A. Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box-Behnken design // *React. Funct. Polym.* – 2013. – Vol. 73. – P. 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.006>
9. Behbahani H., Salarian M., Amini M., Bagheri S. Application of a New Functionalized Nanoporous Silica for Simultaneous Trace Separation and Determination of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) in Food and Agricultural Products // *Food Anal. Methods*. – 2012. – Vol. 6. – P. 1320–1329. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9545-9>
10. Radushev A., Vaulina V., Gusev V. Extraction-photometric determination of N', N'-dialkylbenzhydrazides as its complexes with copper // *J. Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 65. – P. 814–815. <https://doi.org/10.1134/S1061934810080083>
11. Chmilenko F.A., Mikulenko O.V., Chmilenko T.S., Matorina E.V. Spectrophotometric determination of Cu(II) in water with phenylfluorone in the presence of polyvinylpyrrolidone and inorganic electrolytes // *J. Water Chem. Technol.* – 2007. – Vol. 29. – P. 139–143 <https://doi.org/10.3103/S1063455X07030058>
12. Babayeva K., Demirb S., Andacaa M. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N, N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine // *J. Taibah University Sci.* – 2017. – Vol. 11. – P. 808–814. <https://doi.org/10.1016/j.jtusc.2017.02.001>
13. Марченко З., Бальцежак М. Методи спектрофотометрії в УФ і видимій областях в неорганічному аналізі / Пер. с польск. – М.: БИНОМ. Лабораторія знань, 2007. – 711 с.
14. Goudarzi N., Chamjangali M., Vatankehkan E., Amin A. Suspended droplet solvent microextraction-flame atomic absorption spectrometry (SDSME-FAAS) determination of trace amounts of copper in river and sea water samples // *J. Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 69. – P. 1061–1065. <https://doi.org/10.1134/S1061934814110057>
15. Ulutürk H. A Sensitive Method for Selective Determination of Vanadium Species by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) with Spectrophotometric Detection. // *Toxicol. Environ. Chem.* – 2013. Vol. 95. – P. 1638–1649. <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.896920>
16. 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. – P. 109–115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
17. Zgola-Grześkowiak A., Grześkowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2011. – Vol. 30. – P. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
18. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д. О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2021. – Т. 26, № 2(78). – С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
19. Чеботарёв А.Н., Дубовый В.П., Демчук А.В., Ключкова А.А., Снігур Д.В. Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. // *Укр. хим. журн.* – 2018. – Т. 84. – С. 104–109
20. 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. – P. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
21. 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. Bull.* – 2020. – Vol. 75. – P. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>
22. 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. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
23. Коростелев П. П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М: Металлургия, 1988. 384 с.

Стаття надійшла до редакції 02.11.2021

Д. В. Снігур

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

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) ПОСЛЕ ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЕЕ КОМПЛЕКСА С ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2- ФЕНИЛБЕНЗОПИРИЛИЯ

Изучены особенности дисперсионной жидкостной экстракции комплекса меди (II) с хлоридом 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия. Установлены оптимальные условия спектрофотометрического определения меди (II) после предварительного дисперсионно-экстракционного извлечения его комплекса с хлоридом 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия: 1,5 мл хлороформа, 1,5 мл метанола, pH 4,5, $\lambda_{\max} = 535$ нм, $l = 1$ см. Рассчитаны основные аналитические характеристики разработанной методики: линейный градуировочный график в интервале концентраций 17–480 мкг/л, а пределы обнаружения и определения соответственно составляют 5 и 17 мкг/л. Предлагаемая методика была апробирована при анализе модельных растворов и образцов водопроводной воды. Правильность методики была проверена методом «введено-найдено», а относительное стандартное отклонение определения не превышает 3,9%.

Ключевые слова: спектрофотометрия, хлорид 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия, дисперсионная жидкостная экстракция, медь (II), анализ воды.

D. V. Snigur

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) AFTER DISPERSIVE LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF ITS COMPLEX WITH 6,7-DIHYDROXY-4-METHYL-2- PHENYLBENZOPYRYLIUM CHLORIDE

The specificity of the dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Copper (II) complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyryl chloride has been studied. It is noted that the transition to semi-microextraction technology can significantly reduce the toxic organic solvents consumption, and the use of dispersion solvent can intensify the complex extraction of Copper (II) complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyryl chloride. Optimal conditions for spectrophotometric determination of Copper (II) after dispersive liquid-liquid semi-microextraction of its complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride were found to be: 1.5 mL of chloroform, 1.5 mL of methanol, pH 4.5, $\lambda_{\max} = 535$ nm, $l = 1$ cm. The main analytical characteristics of the developed dispersive liquid-liquid semi-microextraction-spectrophotometric method are calculated: the calibration graph is linear in the wide range of concentrations of 17–480 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection and limit of determination are 5 and 17 $\mu\text{g/L}$, respectively. The molar ratios Copper (II): interferer, in which there is no effect on the quantitative determination of Copper(II) by the proposed dispersive liquid-liquid semi-microextraction-spectrophotometric method have been established. The proposed method for Copper (II) spectrophotometric quantification

after preconcentration via dispersive liquid-liquid semi-microextraction as a complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride was tested in the analysis of model solutions and water samples. The accuracy of the developed dispersive liquid-liquid semi-microextraction-spectrophotometric method was checked by the “spiked-found” method and the relative standard deviation does not exceed 3.9%. The proposed technique is simple, sensitive and environmentally friendly.

Key words: spectrophotometry, 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride, dispersive liquid-liquid extraction, Copper (II), water analysis.

REFERENCES

1. Shamsa F., Tehrani M.B., Mehrahar H., Mohammadi E. *Spectrophotometric determination of Cu²⁺ and monitoring of Hg²⁺ and Ni²⁺ in some iranian vegetables using 6-(2-naphthyl)-2,3-dihydro-as-triazine-3-thione*. Iranian J. Pharm. Res., 2013, no 1, pp.9–13. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2013.1231>
2. DSanPiN2.2.4–171–10 Derzhavni sanitarni normy ta pravyla «Gigijenichni vymogy do vody pytnoi», pryznachenoj dlja spozhyvannja ljudynoj». (in Ukrainian)
3. Amlani A., Turel Z. *Substoichiometric determination of copper by neutron activation analysis*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1990, vol. 144, pp. 27–33. <https://doi.org/10.1007/bf02164896>
4. Pournaghi-Azar M., Dastangoo H. *Extraction and polarography of copper(II)-bis (acetylaceton) ethylendiimine in dichloromethane: use of differential pulse method for the determination of copper in steel*. Microchem. J., 2000, vol. 64, pp. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0026–265X\(00\)00012–6](https://doi.org/10.1016/S0026–265X(00)00012–6)
5. Liu Y., Liang P., Guo L. *Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Talanta, 2005, vol. 68, pp. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.035>
6. Zhong W., Ren T., Zhao L. *Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. J. Food Drug Anal., 2016, vol. 24, pp. 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>
7. Behbahani M., Bide Y., Salarian M., Niknezhad M., Bagheri S., Bagheri A., Nabid M.R. *The use of tetragonal star-like polyaniline nanostructures for efficient solid phase extraction and trace detection of Pb(II) and Cu(II) in agricultural products, sea foods and water samples*. Food Chem., 2014, vol. 158, pp. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.110>
8. Ebrahimzadeh H., Behbahani M., Yamini Y., Asgharinezhad A. *Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box-Behnken design*. React. Funct. Polym., 2013, vol. 73, pp. 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.006>
9. Behbahani H., Salarian M., Amini M., Bagheri S. *Application of a New Functionalized Nanoporous Silica for Simultaneous Trace Separation and Determination of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) in Food and Agricultural Products*. Food Anal. Methods, 2012, vol. 6, pp. 1320–1329. <https://doi.org/10.1007/s12161–012–9545–9>
10. Radushev A., Vaulina V., Gusev V. *Extraction-photometric determination of N', N'-dialkylbenzhydrazides as its complexes with copper*. J. Anal. Chem., 2010, vol. 65, pp. 814–815. <https://doi.org/10.1134/S1061934810080083>
11. Chmilenko F.A., Mikulenko O.V., Chmilenko T.S., Matorina E.V. *Spectrophotometric determination of Cu(II) in water with phenylfluorone in the presence of polyvinylpyrrolidone and inorganic electrolytes*. J. Water Chem. Technol., 2007, vol. 29, pp. 139–143 <https://doi.org/10.3103/S1063455X07030058>
12. Babayeva K., Demirb S., Andacaa M. *A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N, N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine*. J. Taibah University Sci., 2017, vol. 11, pp. 808–814. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.02.001>
13. 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).
14. Goudarzi N., Chamjangali M., Vatankhahan E., Amin A. *Suspended droplet solvent microextraction-flame atomic absorption spectrometry (SDSME-FAAS) determination of trace amounts of copper in river and sea water samples*. J. Anal. Chem., 2014, vol. 69, pp. 1061–1065. <https://doi.org/10.1134/S1061934814110057>
15. Ulutürk H. *A Sensitive method for selective determination of vanadium species by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) with spectrophotometric detection*. Toxicol. Environ. Chem., 2013, Vol. 95, no. 10, pp. 1638–1649. <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.896920>

16. 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, pp. 109–115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
17. Zgoła-Grzeškowiak A., Grzeškowiak T. *Dispersive liquid-liquid microextraction*. TrAC, Trends Anal. Chem., 2011, vol. 30, pp. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
18. Chebotar'ov O. M., Toporov S. V., Snigur D. V., Barbalat D. O. *Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopyryliju: syntez, vlastyvoli ta analitychne zastosuvannja (ogljad)*. Visn. Odes.nac. univ. Him., 2021, vol. 26, no 2, pp. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829) (in Ukrainian)
19. Chebotarjov A.N., Dubovyj V.P., Demchuk A. V., Klochkova A.A., Snigur D.V. *Kompleksoobrazovanie medi (II) s nekotorymi proizvodnymi hlorida (perhlorata) 6,7-digidroksibenzipirilija v rastvorah*. Ukr. him. zhurn., 2018, vol. 84, pp.104–109. (in Russian)
20. 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, pp. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
21. 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. Bull., 2020, vol. 75, pp. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>
22. 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, pp. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
23. Korostelev P.P. *Reaktivy i rastvory v metallurgicheskom analize* [Reagents and solutions in metallurgical analysis]. Moscow, Metallurgija, 1988, 384 p. (in Russian)

УДК 541.49+541.64

**О. О. Кюсе, С. М. Савін, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко,
О. А. Чебаненко**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна
email: mazur.olesya@gmail.com

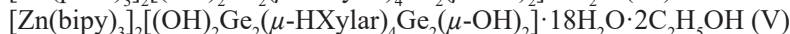
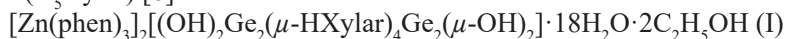
ВПЛИВ БІМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ (IV) ЯК МОДИФІКАТОРІВ НЕНАСИЧЕНОГО ОЛІГОЕСТЕРУ НА КІНЕТИКУ ЙОГО КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Досліджено можливість використання ряду біметалічних комплексів германію (IV) – цинку/кобальту (II)/нікелю(II)/купрум(II) з гідроксокарбонowymi кислотами як модифікаторів ненасиченого олігоестеру у процесах його кополімеризації з метилметакрилатом. Модифікація була проведена шляхом додавання відповідного комплексу в реакційну суміш при поліконденсації малеїнового і фталевого ангідриду з етиленгліколем при 175 °С. Кінетику кополімеризації на початкових стадіях вивчали методом дилатометрії при температурах від 50 °С до 60 °С. Показано, що модифікований поліглікольмалеїнатфталат вивченими комплексами, дозволяє помітно підвищити швидкість і знизити температурний коефіцієнт реакції при його кополімеризації з метилметакрилатом. Доведено переваги досліджених координаційних сполук як модифікаторів в порівнянні з немодифікованими системами та з 1,10-фенантроліном. Запропоновані методики можуть бути використані для поліпшення характеристик напівфабрикатів при промисловому отриманні кополімерних продуктів без істотної зміни технологічного процесу.

Ключові слова: поліконденсація, кополімеризація, подвійні комплексні сполуки германію (V) з 3d-металами, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин.

Для отримання сучасних термореактивних полімерних матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками зручним способом є хімічна модифікація ненасичених олігомерів та їх подальша кополімеризація з вініловими мономерами в блоці [1]. Раніше, у якості модифікаторів поліглікольмалеїнатфталату (ПГМФ), були досліджені бісцитратогерманати (IV) з комплексними 1,10-фенантроліновими катіонами 3d-металів: $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і показано, що навіть при незначному їх додаванні в якості модифікаторів, спостерігається зміна швидкості та глибини поліконденсації (ПК) і швидкості кополімеризації отриманого олігомеру з вініловими мономерами. Суттєвою перевагою вивчених модифікаторів є те, що їх можна використовувати при температурі 30 °С, при якій кополімеризація з немодифікованим ПГМФ не проходить. При цьому комплекс $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ суттєво прискорює кополімеризацію з триетиленглікольдиметилметакрилатом [2, 3]. З урахуванням того, що процес ПК проходить при температурі 175–220 °С, активатор має бути достатньо термостійким. До таких активаторів якраз відносяться біметалеві комплекси германію(IV). Германійвмісні кополімерні системи можуть бути використані для отримання спеціальних мікродобрив пролонгованої дії, а також для незабарвлених оптично прозорих кополімерів [4].

В роботі [5] були вивчені в якості модифікаторів комплекси германію (IV): $H_2[GeMal_2]$, $H[GeTart]$, $H_2[GeHCitr_2]$ на основі лимонної (H_4Citr), винної (H_4Tart) та яблучної (H_3Mal) кислоти, молекули яких відрізняються чисельністю гідроксильних груп. Показано, що комплекси на основі яблучної кислоти суттєво підвищують швидкість та глибину ПК. Для перевірки впливу кількості гідроксильних груп в молекулах лігандів на ефективність модифікації ПГМФ доцільно провести дослідження на прикладі комплексів з тригідроксикарбоною ксиларовою кислотою (H_3Xylar) [6]:



Зважаючи на те, що до складу наведених сполук як ліганди входять 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy), окремо було сплановано проведення кополімеризації в присутності цих модифікаторів, які, як відомо [6, 7], проявляють самостійно активуючу та біоцидну дію.

Таким чином, була сформульована мета даної роботи: отримати м-ПГМФ, що модифікований наведеними комплексами германію(IV) та 3d-металами з H_3Xylar й 1,10-фенантроліном, а також, для порівняння, комплексом аналогічного складу з 2,2'-біпіридином. Визначити кінетичні характеристики кополімеризації отриманих м-ПГМФ з метилметакрилатом (ММА) та фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Комплекси синтезовано за методикою [6]. На першій стадії у 300 мл гарячої води ($t=80-90$ °C) розчиняли суміш наважок GeO_2 (1 ммоль), H_3Xylar (1 ммоль); отриманий прозорий розчин випаровували на водяній бані при $t=60-70$ °C до 60 мл і охолоджували до кімнатної температури (робочий розчин). На другій стадії до робочого розчину додавали розчин, що містив в 10 мл 95% етанолу 0,5 ммоль хлориду 3d-металу та 1,0 ммоль phen або bipy. Осади, що утворювались, промивали водно-етанольним розчином і сушили при кімнатній температурі до сталої маси.

ПГМФ отримували поліконденсацією фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем (схема 1) на масляній бані при 175 °C з використанням насадки Діна-Старка до досягнення кислотного числа (КЧ) 70–90 мгКОН/1000 мг.

Також було досліджено деякі фізико-механічні характеристики кополімерів: ударну міцність, твердість, густину, температуру склування. Ударну міцність визначали за допомогою маятничового копра, густину визначали за допомогою пікнометру, твердість виміряли твердометром, температуру склування визначали за допомогою пенетрометра, швидкість нагріву складала 5°C за хвилину [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив модифікатора на швидкість ПК, судячи з виділення води в насадці Діна-Старка, у всіх випадках визначає незначне, на 10–15%, збільшення швидкості ПК

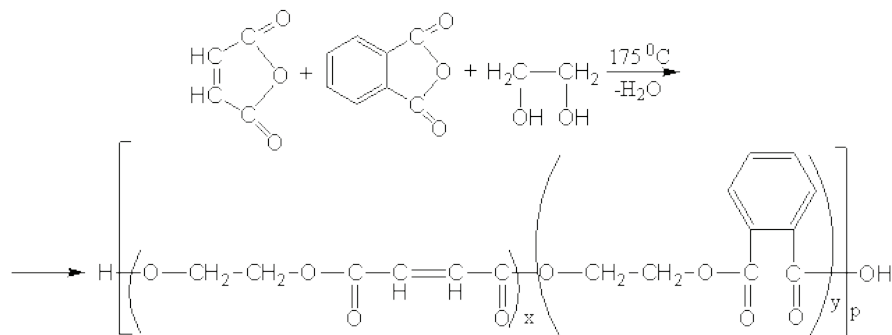


Схема 1
Scheme 1

та підвищення КЧ олігомерного продукту, також, спостерігалось незначне, у 2–3 рази, підвищення в'язкості олігомеру. Результати експерименту по впливу модифікатора на кінетику кополімеризації м-ПГМФ з ММА представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом

Table 1

Kinetic characteristics of copolymerization of modified polyglycolmalenatophthalate with methylmethacrylate

Модифікатор	W, 10 ³ ×моль×л ⁻¹ ×с ⁻¹			γ
	50°C	55°C	60°C	
(I)	0,081	0,091	0,103	1,26
(II)	0,1237	1,426	0,165	1,33
без модифікатора	0,1433	0,2252	0,3072	2,16
(III)	0,3465	0,558	0,924	2,6
(IV)	0,0574	0,1142	0,2277	3,96
(V)	0,0363	0,067	0,1254	3,45

Як видно з табл. 1, додавання модифікатора, майже у всіх випадках, знижує швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ММА, але в деяких випадках – збільшує. Найбільш значущим є помітний вплив модифікатора на температурний коефіцієнт реакції (γ) кополімеризації м-ПГМФ з ММА. Важливо підкреслити, що хімічна модифікація олігомерів знижує γ, підвищує безпеку затвердіння системи при виготовленні великих блоків, або при її поступових витратах з резервуару, наприклад, при фарбуванні. Найменше значення γ досягається при модифікації ПГМФ комплексами (I) та (II). Ці модифікатори можуть бути рекомендовані для вирішення деяких технологічних проблем, незважаючи на їхню відносно високу вартість,

оскільки з усіх способів захисту неізотермічної системи, що кополімеризується, від перегріву, зниження температурного коефіцієнта – найефективніший.

Для порівняння, було досліджено кополімеризацію м-ПГМФ, що модифікований виключно 1,10-фенантроліном, від 0,05 моль/л до 0,5 моль/л (рис. 1).

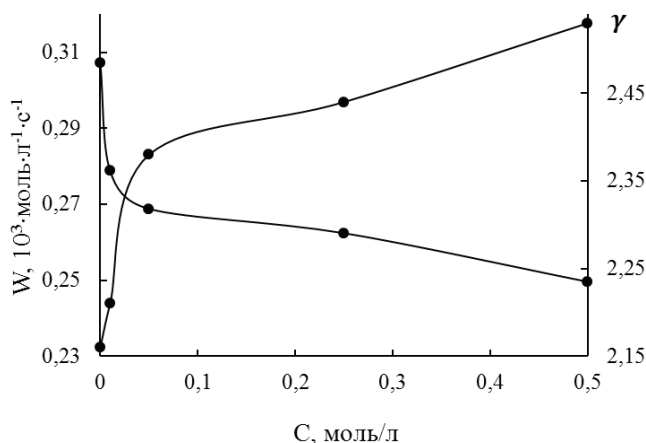


Рис. 1. Залежність початкової швидкості кополімеризації м-ПГМФ з ММА (1) та температурного коефіцієнту реакції (2) від вмісту 1,10-фенантроліну.

Fig. 1. Dependence of the initial rate of copolymerization of m-PGMP with MMA (1) and the reaction temperature coefficient (2) on the content of 1,10-phenanthroline.

Як видно з рис. 1, уведення до ПГМФ 1,10-фенантроліну зменшує як початкову швидкість, так і γ у кополімеризації, але при підвищенні вмісту модифікатора від 0,05 моль/л до 0,5 моль/л зміна відбувається не більш ніж на 10%. У випадку застосування досліджених комплексів, вплив модифікатора є значно більшим.

Дія 1,10-фенантроліну, як модифікатора ПГМФ, на процес утворення вільних радикалів при кополімеризації м-ПГМФ з ММА в присутності ПБ може бути представлена схемою (схема 2).

Аналогічний механізм реакції наведено у роботі [10] для гетероциклічних нітрогенвмісних сполук, що застосовувалися як активатори при полімеризації вінілових мономерів у присутності ПБ. Відбувається утворення вільних радикалів з фрагментів ПБ, які активують подвійний зв'язок м-ПГМФ. Аміногрупи, що реагують з карбоксильними групами, утворюють додаткові амідні зв'язки. Така схема демонструє, що додаток активатора має бути не занадто великим, бо активуючу дію розпаду пероксиду забезпечують саме ті групи, що не прореагували з ПГМФ. Таким чином, дія фрагментів ліганду у м-ПГМФ для досліджених комплексів на активацію ПБ не є визначальною, головний вплив забезпечують інші фактори, в першу чергу – процеси окислення та відновлення іона перехідного металу в реакції з ПБ.

Для оцінки практичного значення зміни γ для досліджених систем, було зроблено розрахунки максимального об'єму тонкошарової сферичної форми, за умовами

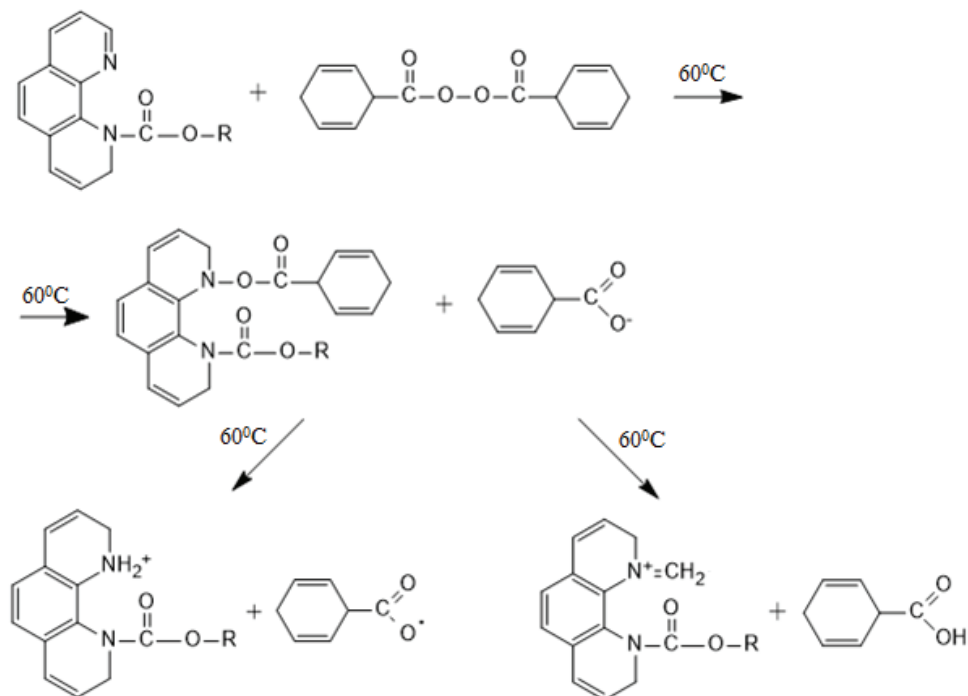


Схема 2

Scheme 2

проведення кополімеризації при 60 °С й інтенсивному охолодженні. Максимально допустиму температуру задавали 90 °С. Розрахунок проводили за методикою [11] за допомогою спеціальної комп'ютерної програми. Результати представлені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, навіть незначне зниження γ дозволяє суттєво підвищити безпеку зберігання системи, тому модифікація ПГМФ з цією метою має сенс. Слід відмітити, що на сьогоднішній час виробництво сумішей ПГМФ з вініловими мономерами складає 3% від всього виробництва полімерів та 60% від термореактивних напівфабрикатів. З кожним роком зростає об'єм виробництва олігомерних систем за рахунок заміни традиційних матеріалів, таких як сталь та бетон, а, також, створення нових технологій, наприклад для застосування у 3D-друку на спеціальних принтерах.

Модифікація ПГМФ покращує фізико-механічні характеристики кополімерів; ударна міцність і твердість склали 12 кДж/м² і 8 Н·м, відповідно, як для модифікованих, так і немодифікованих кополімерів. Температура склування при використанні модифікатора підвищується з 130°C до 150–170 °С, що може бути пояснено утворенням додаткових внутрішньомолекулярних зшивок фрагментами комплексу. Також, на 5–6% підвищується густина кополімеру, з 1,18 г/см³ до 1,25 г/см³. Найбільш значущим впливом модифікатора є можливість зниження температурно-

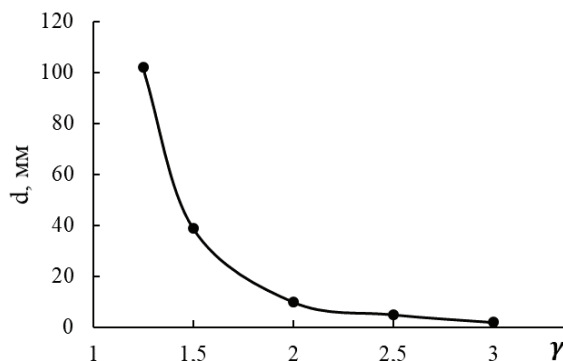


Рис. 2. Залежність діаметру тонкошарової сферичної форми, що досягає критичної температури (90 °С) при кополімеризації м-ПГМФ з ММА.

Fig. 2. Dependence of the diameter of a thin-layer spherical shape reaching a critical temperature (90 °C) during the copolymerization of m-PGMP with MMA.

го коефіцієнта реакції кополімерації, що розширює можливості застосування аналогічних олігомерних систем. Запропоновані методики можуть бути використані для поліпшення характеристик напівфабрикатів при промисловому отриманні кополімерних продуктів без істотної зміни технологічного процесу.

ВИСНОВКИ

1. Вивчені модифікатори вступають у реакцію поліконденсації фталевого та малеїнового ангідридів з етиленгліколем, утворюючи однорідний, прозорий, кольоровий олігомер.

2. Введення досліджених комплексів в якості модифікаторів дозволяє як підвищити, так і знизити початкову швидкість та температурний коефіцієнт реакції кополімеризації. Найбільша швидкість кополімеризації спостерігається при використанні в якості модифікатора ПГМФ $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а найменший температурний коефіцієнт при використанні $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3. Модифікація ПГМФ покращує фізико-механічні характеристики кополімерів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Масленнікова Л.Д., Іванов С.В., Фабуляк Ф.Г., Грушак З.В. Фізико-хімія полімерів.– К.: НАУ-друк, 2009.– 312 с.
2. Савін С.Н., Мазур О.О., Лупашко А.В., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.И., Пирожок О.В. Влияние разнометалльно-разнолигандных комплексов германия(IV) с лимонной кислотой и фенантролином на синтез полиглицольмалеинатфталата и свойства его сополимеров // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017.– Т. 22, № 4.– С. 37–44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921)
3. Кіосе О.О., Савін С.М. Вивчення кінетики кополімеризації модифікованих поліглицольмалеїнатфталатів в присутності діацетилацетонату кобальта // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020.– Т. 25, № 4.– С. 74–80. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929)

4. Савин С.Н., Боровская Т.В., Сиберко Т.В., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. Комплекс Ge(IV) с оксиэтилендифосфоновой кислотой как катализатор синтеза оптически прозрачных ненасыщенных олигомеров // Тезисы докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии (г. Одесса, 4–7 сентября 2007 г.). – Киев: «Киевский университет», 2007. – С. 638.
5. Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликольmaleинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбонными кислотами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 5–14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>
6. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Directed Structure Formation in Tetranuclear XylaratoGermanates(IV) with Complex Phenanthrolinecopper(II) Cations // Rus. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 65, N11. – P. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
7. Сонг Ю., Жанг Ш., Денг Ю. 2,9-Дизамещенные-1,10-фенантролиновые комплексы никеля: получение, свойства и применение в реакции олигомеризации этилена // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 710–714.
8. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
10. Прайер У. Свободные радикалы. – М.: Атомиздат, 1970. – 336 с.
11. Савин С.Н. Моделирование процессов отверждения эпоксидных смол в сферических слоях // Вісник ОНУ. Хімія. – Т. 18, № 4. – 2013. – С. 38–45. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37846](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37846)

Стаття надійшла до редакції 23.11.2021

**О. О. Кносе, С. Н. Савин, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко,
А. А. Чебаненко**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химического образования, ул. Дворянская 2,
Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ (IV) КАК МОДИФИКАТОРОВ НЕНАСЫЩЕННОГО ОЛИГОЭФИРА НА КИНЕТИКУ ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Исследована возможность использования ряда биметаллических комплексов германия(IV) – цинка/кобальта(II)/никеля (II)/купрума(II) с гидроксокарбонными кислотами в качестве модификаторов ненасыщенного олигоэфира в процессах его сополимеризации с метилметакрилатом. Модификация была произведена путем добавления соответствующего комплекса в реакционную смесь при поликонденсации maleинового и фталевого ангидрида с этиленгликолем при 175 °С. Кинетика сополимеризации на начальных стадиях изучалась методом дилатометрии при температурах от 50 °С до 60 °С. Показано, что модифицированный полигликольmaleинатфталат изученными комплексами, позволяет заметно повысить скорость и снизить температурный коэффициент реакции при его сополимеризации с метилметакрилатом. Доказаны преимущества исследованных координационных соединений в качестве модификаторов по сравнению с немодифицированными системами и 1,10-фенантролином. Предлагаемые методики могут использоваться для улучшения характеристик полуфабрикатов при промышленном получении сополимерных продуктов без существенного изменения технологического процесса.

Ключевые слова: поликонденсация, сополимеризация, двойные комплексные соединения германия (IV) с 3d-металлами, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин.

O. O. Kiose, S. M. Savin, I. Y. Seifullina, O. E. Martsinko, O. A. Chebanenko
Odesa National University. I. I. Mechnikov, Department of Inorganic Chemistry and
Chemical Education, st. Dvoryanska 2, Odesa, 65082, Ukraine

INFLUENCE OF BIMETALLIC COMPLEXES GERMANIUM (IV) AS MODIFIERS OF UNSATURATED OLIGOESTER ON THE KINETICS OF ITS COPOLYMERIZATION WITH METHYLMETHACRYLATE

The possibility of using a number of bimetallic complexes of germanium (IV) – zinc / cobalt (II) / nickel (II) / cuprum (II) with hydroxycarboxylic acids as modifiers of unsaturated oligoester in the processes of its copolymerization with methyl methacrylate has been investigated. The modification was carried out by adding the corresponding complex to the reaction mixture during the polycondensation of maleic and phthalic anhydride with ethylene glycol at 175 °C. The kinetics of copolymerization at the initial stages was studied by dilatometry at temperatures from 50 °C to 60 °C. It has been shown that the modified polyglycolmaleinatphthalate with the studied complexes can significantly increase the rate and reduce the temperature coefficient of the reaction during its copolymerization with methyl methacrylate. The advantages of the studied coordination compounds as modifiers in comparison with unmodified systems and 1,10-phenanthroline have been proved. The effect of the modifier (1,10-phenanthroline), depending on its content in the modified polyglycolmaleinatphthalate, on the kinetic characteristics of copolymerization with methylmethacrylate in the range from 0 to 0.5 mol/L was investigated. The calculations of the influence of the temperature coefficient of reaction on the maximum allowable diameter on the example of a spherical sample when reaching a critical temperature of 90 °C for non-isotremic copolymerization processes. Physico-mechanical characteristics have been studied and it has been shown that the addition of a modifier does not significantly change them. In addition, germanium (IV) compounds retain a higher oxidation state, which makes it possible to use the finished polymer product as a biological material for special purposes. The proposed methods can be used to improve the characteristics of semi-finished products in the industrial production of copolymer products without significant changes in the technological process.

Key words: polycondensation, copolymerization, double complex compounds of germanium (IV) with 3d-metals, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine.

REFERENCES

1. Maslennikova L.D., Ivanov S.V., Fabuliak F.G., Grushak Z.V. *Fiziko-khimiia polimeriv*. Kyiv, NAU-druk, 2009, 312 p. (in Ukrainian)
2. Savin S.N., Mazur O.O., Lyupashko A.V., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Pirozhok O.V. *Influence of differents-metals and differents lygands complexes germany(IV) with citric acid and phenanthroline on synthesis of polyglycolmaleinatphthalates and properties of his copolymers*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 37–44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921) (in Russian)
3. Kiose O.O., Savin S.M. Study of the kinetic of copolymerization of modified polyglycolmaleinatphthalates in the presence of cobalt diacetylacetonate. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 74–80. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929) (in Ukrainian)
4. Savin S.N., Borovskaia T.V., Siberko T.V., Martsinko E.E., Seifullina I.I. *Kompleks Ge(IV) s oksietilendifosfonovoi kislotoi kak katalizator sinteza opticheski prozrachnykh nenasyshchennykh oligomerov*. Tezisy dokl. XXIII Mezhdunar. Chugayevskoy konf. po koordinatsionnoy khimii, Kiyev: «Kiyevskiy universitet», 2007, p. 638 (in Russian)
5. Chebanenko A.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Activation of polyglycolmaleatephthalate synthesis processes by compounds of titanium, tin and germanium with*

- hydroxycarboxylic acids*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5–14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901> (in Russian)
6. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Directed Structure Formation in Tetranuclear Xylaratogermanates(IV) with Complex Phenanthrolinecopper (II) Cations*. Rus. J. Inorg. Chem., 2020, vol. 65, no 11, pp. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
 7. Song Y., Zhang S., Deng Y. *2,9-Dizameschennyye-1,10-fenantrolinovyie kompleksyi nikelya: poluchenie, svoystva i primeneniye v reaktsii oligomerizatsii etilena*. Kinetika i kataliz, 2007, vol. 48, no 5, pp. 710–714. (in Russian)
 8. Savin S.N. *Kinetics of polymerization of oligomeric systems with enhanceable viscosity*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710) (in Russian)
 9. Grigorev A.P., Fedotova O. Ia. *Laboratornyi praktikum po tekhnologii plasticheskikh mass*. M.: Vysshaya shkola, 1986, 495 p. (in Russian)
 10. Praier U. *Svobodnye radikaly*. M.: Atomizdat, 1970, 336 p. (in Russian)
 11. Savin S.N. *A design of processes of hot-setting of epoxy resins in the spherical layers*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 38–45. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37846](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37846) (in Russian)

УДК 544.77.051.62

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, О. Д. БондарОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
e-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua**ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ І АСОЦІАЦІЯ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ**

Виміряно поверхневий натяг водних розчинів катіонних (хлориду додециламонію і хлориду додецилпіридинію) та аніонної (додецилсульфат натрію, ДДСН) поверхнево-активних речовин (ПАР) у присутності поліакриламід (ПАА). Встановлено синергетичний ефект зниження поверхневого натягу змішаних розчинів катіонних ПАР з ПАА в усьому діапазоні концентрацій, і змішаних розчинів ДДСН з ПАА – в області достатньо розбавлених розчинів, в діапазоні мольних співвідношень компонентів сумішей – n (ПАР: ПАА) = 1: 1; 1: 0,25. Розраховано величини граничної адсорбції, значення площі, що припадає на молекулу/поверхнево-активний іон або асоціат (ПАР – ПАА) в адсорбційному шарі, а також величини стандартної вільної енергії Гіббса їх адсорбції. Відповідно до моделі Розена розраховано склад змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря і параметри міжмолекулярної взаємодії в адсорбційних шарах. Значення величини критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) індивідуальних ПАР в водних розчинах перевищують ККМ досліджуваних ПАР у присутності ПАА, що сприяє міцелоутворенню.

Ключові слова: поверхневий натяг, адсорбція, поверхнево-активна речовина, поліакриламід

Необхідність в дослідженні та регулюванні колоїдно-хімічних властивостей водних розчинів іоногенних і неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи в присутності полімерів обумовлено теоретичним і практичним інтересом до таких систем [1, 2]. Нейтральні полімери в розчинах іоногенних ПАР часто виявляють властивості поліелектролітів (ПЕ) [3, 4]. Змішані системи ПАР – ПЕ використовують як модельні об'єкти для вивчення складних міжмолекулярних взаємодій, що сприяють утворенню різних асоціативних структур. Для сумішей ПАР і ПЕ з протилежно зарядженими іонами визначальна роль належить силам електростатичного притягання. Можливість утворення міжмолекулярних агрегатів ПАР – ПЕ з однаковими зарядами залежить від гідрофобності компонентів системи, складу розчину тощо [3, 4], а також умов (температура, рН середовища, та ін.). В системах ПАР – ПЕ можуть в деяких випадках спостерігатися різні взаємодії: електростатичні, гідрофобні, диполь-дипольні, не виключено утворення водневих зв'язків [5, 6]. Як правило, фізико-хімічні властивості змішаних розчинів ПАР – полімер неадитивні. Тобто, властивості розчинів ПАР (поверхневий натяг, критична концентрація міцелоутворення (ККМ), електрична провідність та ін.), які містять полімери, відрізняються від властивостей розчинів індивідуальних ПАР. Відомі випадки як посилення (синергізм), так і послаблення (антагонізм) дії ПАР у суміші. Завдяки синергетичній дії суміші ПАР – полімер широко використовуються в багатьох технологіях.

Нижче викладені результати дослідження взаємозв'язку між поверхневими та об'ємними властивостями різних за складом іоногенних ПАР у розчинах, що містять аніонний поліелектроліт. В якості поліелектроліту було обрано поліакриламід, що використовується як флокулянт при очистці води, збагаченні корисних копалин та в інших технологічних процесах.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі застосовували катіонні ПАР з однаковою довжиною вуглеводневого радикалу: хлорид додецилдамонію (ХДДА) і хлорид додецилпіридинію (ХДДП), і аніонну ПАР – додецилсульфат натрію (ДДСН). Розчини КПАР і АПАР препаратів фірми “Acros Organic” марки “ч. д. а.” і фірми Fluka марки ч. відповідно, готували на дистильованій воді.

В якості поліелектроліту було використано аніонний поліакриламід (ПАА) з молекулярною масою $4,6 \cdot 10^6$ г/моль, яку визначали віскозиметричним методом за допомогою скляного капілярного віскозиметра ВПЖ-1 і розраховували за рівнянням Марка-Хаувінка [7]. Склад систем ПАР – ПАА характеризували відношенням кількості моль ПАР до осново-моль ПАА $n = [\text{ПАР}] : [\text{ПАА}]$. Концентрацію ПАА (осново-моль/л) розраховували з урахуванням молекулярної маси його мономерної ланки. Змішані розчини іоногенних ПАР і ПАА отримували змішуванням і витримували протягом 24 годин. Цього часу було достатньо для встановлення в системах рівноваги.

Поверхневий натяг досліджуваних водних розчинів на межі з повітрям вимірювали методом Вільгельмі у відсутності фонового електроліту з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² при температурі 298 ± 1 К [8]. Для забезпечення повного змочування платинову пластинку обробляли гарячою хромовою сумішшю та кип'ятили протягом 30 хвил. в дистильованій воді.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Відомо, що характерні ознаки взаємодії ПАР – полімер (мікро- або макрофазне розділення системи) проявляються в опалесценції, помутнінні. Досліджувані системи ПАР – ПАА були прозорими і значення оптичної густини не відрізнялися від вихідних даних для індивідуальних ПАР. Однак, відсутність утворення нової мікрофази для таких систем не є універсальним критерієм для оцінки міжмолекулярної взаємодії в системі ПАР – полімер [3,4]. Тому, для з'ясування можливості утворення асоціатів (ПАР – полімер) у водних розчинах і поверхневих шарах були проведені тензіометричні дослідження.

Попередні виміри поверхневого натягу водних розчинів ПАА показали, що при підвищенні його концентрації поверхневий натяг незначно знижується, тобто ПАА у воді характеризується в певному ступені поверхневою активністю [9]. Одержані ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ПАР і їх сумішей з ПАА (рис. 1–3) мають класичний вигляд ізотерм зв'язування ПАР – полімер та ПАР – білок [10, 11], вони увігнути. На ізотермах розчинів можна виділити три ділянки: на першій – в області малих концентрацій ПАР поверхневий натяг дещо зменшується, на другій – в області концентрацій $(2,7\text{--}8,3) \cdot 10^{-5}$ моль/л поверхневий

натяг зменшується різко, а при концентрації ПАР, більшої за критичну концентрацію міцелотворення (ККМ), не змінюється. На ізотермах є плато, що обумовлено асоціацією ПАР і ПАА, яке найбільш протяжне для суміші ХДДА – ПАА.

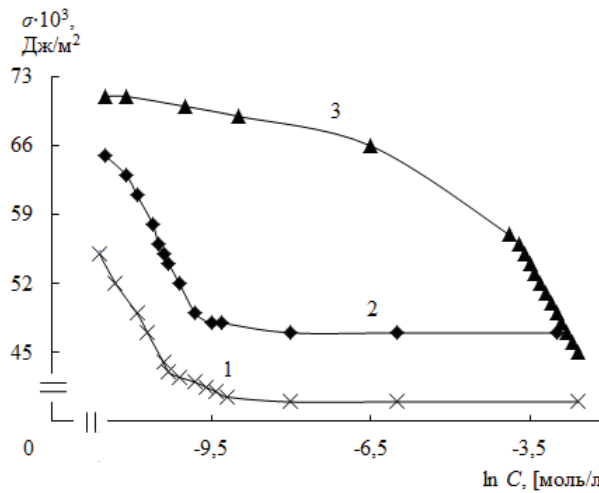


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ХДДА у відсутності (3) і в присутності ПАА при співвідношенні ХДДА: ПАА $n = 1:0,25$ (1), $n = 1:1$ (2).

Fig. 1. Isotherms of surface tension of CDDA solutions in the absence (3) and in the presence of PAA in the ratio of CDDA: PAA $n = 1:0,25$ (1), $n = 1:1$ (2).

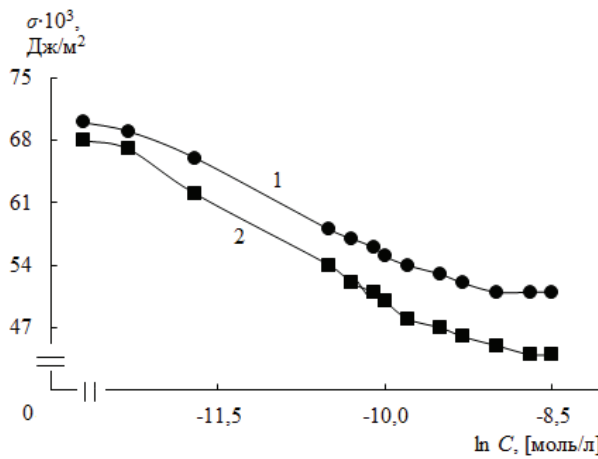


Рис. 2. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ХДДП у присутності ПАА при співвідношенні ХДДП: ПАА $n = 1:1$ (1), $n = 1:0,25$ (2).

Fig. 2. Isotherms of surface tension of CDDP solutions in the presence of PAA in the ratio of CDDP: PAA $n = 1:1$ (1), $n = 1:0,25$ (2).

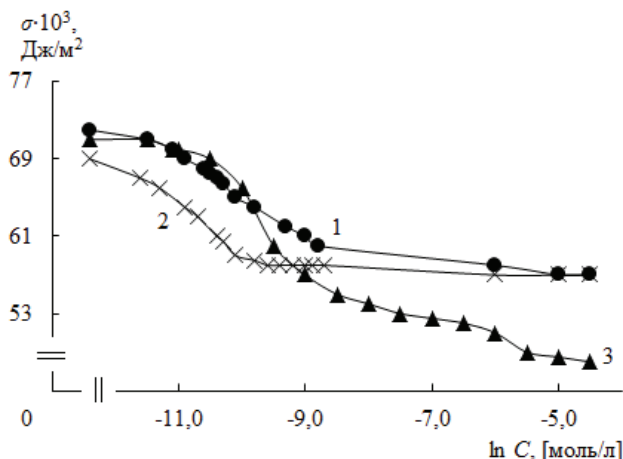


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ДДСН у відсутності (3) і у присутності ПАА при співвідношенні ДДСН: ПАА n = 1:1 (1), n = 1:0,25 (2).

Fig. 3. Isotherms of surface tension of SDDS solutions in the absence (3) and in the presence of PAA in the ratio of SDDS: PAA n = 1:0,25 (1), n = 1:1 (2)

Найменше зниження поверхневого натягу розчинів усіх досліджуваних сумішей спостерігається з підвищенням вмісту в розчині ПАА (співвідношення n (ПАР: ПАА) = 1:1). При різних мольних співвідношеннях ізотерми поверхневого натягу сумішей ХДДА, ХДДП з ПАА розташовані нижче ізотерм індивідуальних речовин (рис. 1). Тобто, компоненти сумішей ХДДА – ПАА і ХДДП – ПАА виявляють синергізм зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз розчин – повітря.

Порівнюючи ізотерми поверхневого натягу розчину індивідуального ДДСН і сумішей ДДСН – ПАА (рис. 3) можна висловити передбачення як про синергізм, так і антагонізм дії відповідно поверхневого натягу, що до того ж, це залежить від концентрації ДДСН. При низьких концентраціях розчину спостерігається синергізм взаємного впливу компонентів на поверхневі властивості системи, а при високих відбувається інверсія впливу ПАА на поверхневі властивості розчинів в залежності від концентрації ДДСН – антагонізм поверхневого натягу. На наш погляд інверсія поверхневого натягу відбувається відповідно з двох причин. По-перше, вирішальна роль при взаємодії однакових за зарядом ДДСН і ПАА належить гідрофобним взаємодіям неполярної частини молекули ДДСН (вуглеводневий радикал) з гідрофобними фрагментами ПАА. По-друге, тільки при визначених умовах гідрофобні взаємодії перекривають відштовхування однойменних зарядів ПАА і ДДСН [2, 11, 12].

На підставі аналізу експериментальних даних по визначенню рівноважного значення поверхневого натягу знайдені оптимальні адсорбційні параметри ПАР в змішаних розчинах на межі поділу фаз розчин – повітря.

По ізотермах поверхневого натягу $\sigma = f(\ln C)$ і двовимірного тиску $\Pi = f(C)$ були розраховані гранична адсорбція $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$ (де Γ – рівноважна адсорбція ПАР;

C – рівноважна концентрація ПАР в об’ємі розчину; σ – поверхневий натяг досліджуваних водних розчинів; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура); значення площі, яку займає ПАР, асоціат (ПАР – ПАА) в адсорбційному шарі за рівнянням: $S_{\min} = 1/(N_A \cdot \Gamma_{\rightarrow\infty})$ (де N_A – число Авогадро; $\Gamma_{\rightarrow\infty}$ – адсорбція ПАР, (ПАР – ПАА) на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря при концентрації, достатньо близькій до насичення); поверхнева активність $g = -(d\Pi/dc)_{c \rightarrow 0}$, а також стандартні величини вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР, (ПАР – ПАА) на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря $\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln \frac{\Gamma}{\Gamma_{\rightarrow\infty}}$ де d – товщина поверхневого шару ПАР, яка дорівнює в першому наближенні $\delta \cdot 6 \times 10^{-10}$ м [8]) і міцелоутворення $\Delta G_{\text{міц}}^0 = 2RT \ln KKM$.

Поверхнева активність досліджуваних іоногенних ПАР у присутності ПАА підвищується (залежно від мольного співвідношення компонентів) в 15,7–32,9 разів (ХДДА – ПАА), в 13,4–19,2 разів (ХДДП – ПАА) і в 21,7–26,7 (ДДСН – ПАА) разів відповідно в порівнянні з поверхневою активністю індивідуальних ПАР, завдяки більшій гідрофобності утворених асоціатів (ПАР – ПАА), і цей факт також свідчить про взаємодію ПАР з ПАА [11–16]. Утворені асоціати мають низьку розчинність і вони легше виштовхуються на поверхню розчину, ніж окремі молекули та іони ПАР.

Таблиця 1

Параметри адсорбції ХДДА, ХДДП і ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря і міцелоутворення у присутності ПАА

Table 1

Adsorption parameters of CDDA, CDDP and SDDS at the interface solution – air and micelle formation in the presence of PAA

n (ПАР : ПАА)	g, Дж·м/моль	$\Gamma_{\rightarrow\infty} \cdot 10^6$, моль/м²	S_{\min}, нм²	$-\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{\text{міц}}^0$, кДж/моль	ККМ·10⁴, моль/л
ХДДА – ПАА						
1:0	0,07	1,50	0,49	31,1	23,2	120
1:0,25	2,30	2,50	0,30	31,9	23,7	0,7
1:1	1,10	2,30	0,26	32,9	23,4	0,8
ХДДП – ПАА						
1:0	0,05	1,10	0,55	21,2	20,8	150
1:0,25	0,96	2,90	0,33	26,7	22,8	1,0
1:1	0,67	2,60	0,42	25,3	22,0	1,4
ДДСН – ПАА						
1:0	0,03	0,30	0,28	27,4	23,7	83
1:0,25	0,80	0,75	0,22	32,5	25,1	0,4
1:1	0,65	0,61	0,25	30,5	23,7	0,7

Величини адсорбції ХДДА, ХДДП і ДДСН в області концентрації $(0,8-1,73) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $(0,9-1,4) \cdot 10^{-4}$ моль/л і $(0,8-2,23) \cdot 10^{-4}$ моль/л, відповідно, збільшуються (в 1,6–2,6 рази) при одночасному зниженні площі, що припадає на асоціат (ПАР – ПАА) в адсорбційному шарі (табл. 1). Значення площі, що припадає на молекулу/поверхнево-активний іон ХДДА, ХДДП і ДДСН не суперечать даним літератури [6, 17]. Найменше значення S_{\min} відповідає співвідношенню компонентів n (ПАР – ПАА) = 1: 0,25

Одержані по ізотермам поверхневого натягу значення ККМ ПАР у відсутності і присутності в розчині ПАА наведені в табл. 1. Значення величини ККМ індивідуальних ПАР в водних розчинах перевищують ККМ досліджуваних ПАР у присутності ПАА, що сприяє міцелоутворенню.

Зіставлення розрахованих значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) асоціатів (ПАР – ПАА) з індивідуальними ПАР при адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря показало, що адсорбція асоціатів є термодинамічно більш вигідним процесом у порівнянні з процесом їх адсорбції із індивідуальних водних розчинів. Величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР залежать від природи ПАР і складу розчину, що обумовлено геометричними складнощами, пов'язаними зі просторовим відштовхуванням утворених асоціатів. Це не протиречить уявленню [18], що рухомою силою адсорбції ПАР здебільшого є руйнування структури молекул води в контакті з гідрофобними радикалами при перенесенні останніх на міжфазну поверхню. Максимальне значення величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ спостерігається для системи ПАР – ПАА з n = 1: 0,25.

Результати аналізу зниження величини поверхневого натягу розчинів досліджуваних ПАР в присутності ПАА дозволили перейти до розглядання особливостей формування граничного шару змішаного розчину і встановленню механізму міжмолекулярної взаємодії в різних системах ПАР – ПАА.

Для розрахунку складу змішаних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря була використана модель Розена [19], яка може бути застосована для систем, одним з компонентів якої є високомолекулярна сполука [20]. Відповідно моделі Розена адсорбційний шар розглядається як окрема фаза, що знаходиться у рівновазі з розчином. Водний розчин – ідеальний, а адсорбційний шар – регулярний розчин одного компонента в іншому.

Величиною, яка характеризує взаємодію ПАР і ПАА в адсорбційному шарі служить параметр взаємодії (β^σ), який разом із складом (χ^σ) змішаного адсорбційного шару розраховували за рівняннями [21]:

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

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

де χ^σ – мольна частка ПАР в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз змішаний розчин ПАР – повітря; C_1^σ , C_2^σ , $C_{\text{сум}}^\sigma$ – молярні концентрації індивідуаль-

них розчинів ПАР, ПАА та їх сумішей відповідно, при яких досягається обране значення поверхневого натягу.

Результати розрахунків при значенні поверхневого натягу 59,0 мДж/м² наведені в табл. 2. Розрахований склад змішаних адсорбційних шарів, утворених при досліджуваних співвідношеннях компонентів суміші ПАР – ПАА вказують на збагачення шарів речовинами ХДДА і ХДДП, які мають значну поверхневу активність в порівнянні з ПАА. Для суміші ДДСН – ПАА спостерігається дещо слабше збагачення адсорбційного шару іонами додецилсульфату. Тобто знайдені значення χ^σ вказують на утворення змішаного поверхневого шару ПАР в присутності ПАА, що являється одною з причин синергетичної дії полімеру.

Таблиця 2

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

Table 2

The value of the molar fraction of surfactants (χ^σ) and the parameter of intermolecular interaction (β^σ) of the components of the mixture in the mixed adsorption layers at the interface solution – air

n (ПАР: ПАА)	χ^σ			- β^σ		
	ХДДА	ХДДП	ДДСН	ХДДА	ХДДП	ДДСН
1: 0,25	0,87	0,80	0,65	7,8	6,5	5,7
1: 1	0,70	0,67	0,60	6,5	5,8	5,2

Розраховані значення параметра взаємодії є негативними $\beta^\sigma < 0$, що вказує на притягання досліджуваних ПАР і ПАА. Притягання більше для сумішей катіонна ПАР – ПАА, де взаємодіють протилежно заряджені ПАР і ПАА за рахунок сил електростатичного притягання і, частково, гідروفобних взаємодій.

Відповідно моделі Розену синергізм поверхневого натягу відбувається за умов $\beta^\sigma < 0$ і $|\ln C_1^0 / C_2^0| < |\beta^\sigma|$, що спостерігається при заданому значенні поверхневого натягу [21]. Для розчинів сумішей ХДДА – ПАА і ХДДП – ПАА обидві умови синергізму виконуються, але необхідно відмітити, що ступінь прояву синергетичного ефекту в процесі адсорбції ДДСН із змішаних водних розчинів з ПАА залежить не лише від мольного співвідношення компонентів, а й від концентрації розчину. Синергізм по поверхневому натягу для суміші ДДСН – ПАА виконується тільки в області розбавлених змішаних розчинів.

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримані дані показали суттєвий вплив поліакриламід на ККМ, поверхневу активність і структуру адсорбційних шарів хлориду додециламонію, хлориду додецилпіридинію, додецилсульфату натрію, що дозволяє передбачати і контролювати поверхневу активність і розчинність в системах ПАР – ПЕ із заданим складом, що має значення для цілого ряду технологічних процесів.

Суміші ПАР – ПАА виявляють негативні відхилення від відповідних гіпотетичних ідеальних систем, іншими словами, при утворенні змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз змішаний розчин ПАР – повітря спостерігається синергетичний ефект, що проявляється в зниженні поверхневого натягу змішаних розчинів ПАР, в збільшенні величин адсорбції та значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря ($-\Delta G_{\text{адс}}^0 \approx 21\text{--}32$ кДж/моль). Поведінка досліджуваних сумішей ПАР проаналізована в рамках підходу Розена, згідно з яким розраховано склад змішаного адсорбційного шару та параметр міжмолекулярної взаємодії між ПАР різної природи і ПАА. Встановлена наявність взаємодії ПАР і ПАА, про що свідчать негативні значення параметру міжмолекулярної взаємодії компонентів суміші (величина β^σ змінюється від $-5,2$ до $-7,8$) в змішаному адсорбційному шарі, який, збагачений більш поверхнево-активними компонентами (χ^σ (ПАР) = $0,60\text{--}0,87$). Значення величини критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) індивідуальних ПАР в водних розчинах перевищують ККМ досліджуваних ПАР у присутності ПАА, що сприяє міцелоутворенню.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Holmberg's K., Jonson B., Kronberg B. Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 250 p. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
2. Барань Ш. Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионогенными поверхностно-активными веществами // Коллоидн. журн. – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 591–595.
3. Стрельцова О.О., Мазурик А.О. Адсорбція сумішей Твінів з додецилсульфатом натрію на межі поділу фаз розчин – повітря // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 1. – С. 61–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158420](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158420)
4. Kosmella S., Shirahama K., Jaeger W., Willumeit R., Wille P., Haramus V. Investigation of polyelectrolyte – surfactant interactions. GKSS. [Rept]. – 1999. – № 12. – Р. 35–36.
5. Барабанов В.П., Богданова С.А. Коллоидно-химические аспекты взаимодействия ПАВ с поверхностью полимеров // Вестн. Казанского технолог. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 7–25.
6. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей Плороника F68 с низкомолекулярными катионными поверхностно-активными веществами. 1. Поверхностное натяжение и ассоциация в водных растворах // Коллоидн. журн. – 2008. – Т. 70, № 2. – С. 160–165.
7. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 168 с.
8. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пос. для вузов. Л.: Химия, 1988. – 200 с.
9. Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф., Пузырева И.В. Адсорбция и мицеллообразование хлоридов алкилпиридиния в присутствии полиакриламида // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 5. – С. 80–84.
10. Комин А.В., Ильин А.А., Швецов О.К., Соловьев М.Е. Межмолекулярные взаимодействия в системах полимерное ПАВ – полибутадиен // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2008. – Т. 51, № 4. – С. 21–23.
11. Сачко А.В., Загордонский В.П., Волошиновский А.С., Голод Т.Ю. Механизм взаимодействия полиметакриловой кислоты с додецилбензолсульфонатом натрия в водных растворах // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 7. – С. 1238–1245.
12. Бабак В.Г., Анчиоловский М.А., Вихорева Г.А. Механизм синергического действия бромида тетрадецилтриметиламмония и карбоксиметилхитина, образующих комплексы ПАВ – полиэлектролит, на поверхностное натяжение их смешанных водных растворов // Коллоидн. журн. – 1996. – Т. 58, № 2. – С. 155–162.
13. Streltsova E. A., Mazuryk A. O. Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment // J. Water Chem. Technol. – 2018. – Т. 40, № 6. – С. 348–353. <https://doi.org/10.3103/s1063455x18060061>
14. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Чернышева М.Г. Модифицирование полистирола смешанными слоями плороника F68 и низкомолекулярных ПАВ // Структура и динамика дисперсных систем. – 2007. – № 1. – С. 32–37.

15. Вихорева Г. А., Бабак В. Г., Лукина И. Г. Структура комплексов цитилпиридиний хлорида и карбоксиметилхитина // Коллоидн. журн. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 345–349.
16. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей Плуороника L61 с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 284–290.
17. Eastoe J., Nave S., Downer A. Adsorption of Ionic Surfactants at the Air–Solution Interface. *Langmuir*. 2000. V. 16, N10. – P. 4511–4518.
18. Szymczyk K., Jańczuk B. The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface // *Langmuir: ACS J. Surf. Colloids*. – 2007. – Vol. 23, N9. – P. 4972–4981.
19. Rosen M. J., Hua X. Y. Surface Concentration and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants // *J. Colloid Interface Sci.* – 1982. – Vol. 86, N1. – P. 164–172. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90052-2)
20. Тугай А., Загордонський В. П., Волошиновський А. С. Закономерности ассоциации полиметакриловой кислоты с бензетоний хлоридом в водных растворах // Журн. физ. Химии. – 2006. – Т. 80, № 6. – С. 1039–1045.
21. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. N. J.: John Wiley & Sons. Inc., 2004. – 444 p.

Стаття надійшла до редакції 24.11.2021

Е. А. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Д. Бондарь

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

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ Веществ в присутствии полиакриламида

Измерено поверхностное натяжение водных растворов катионных (хлорид додециламмония и хлорид додецилпиридиния) и анионного (додецилсульфат натрия) поверхностно-активных веществ в присутствии в растворе полиакриламида. Установлен синергетический эффект снижения поверхностного натяжения смешанных растворов катионных поверхностно-активных веществ с ПАА во всем диапазоне концентраций, и смешанных растворов ДДСН с ПАА в области достаточно разбавленных растворов в диапазоне мольных соотношений компонентов смеси – n (ПАР: ПАА) = 1: 1; 1: 0,25. Рассчитаны величины максимальной адсорбции, значения площади, приходящейся на молекулу или ассоциат ПАВ – ПАА в адсорбционном слое, а также величины стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции ассоциатов. В соответствии с моделью Розена рассчитан состав смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор – воздух, а также параметр межмолекулярного взаимодействия в адсорбционных слоях между молекулами, ионами катионных, анионного ПАВ и ПАА. Значения величин критической концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ в водных растворах превышают ККМ исследуемых ПАВ в присутствии ПАА, что способствует мицеллообразованию.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, адсорбция, поверхностно-активное вещество, полиакриламид

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, E. D. Bondar

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

SURFACE TENSION AND ASSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTION SURFACTANTS IN THE PRESENCE OF POLYACRYLAMIDE

The surface tension of aqueous solutions of cationic (chloride dodecylammonium and chloride dodecylpyridinium) and anionic (sodium dodecylsulfate) surfactants was measured in the presence of polyacrylamide in the solution. A synergistic effect of reducing the surface tension of mixed solutions of cationic surfactants, in the region of sufficiently high concentrations of mixed solutions of sodium dodecyl sulfate, with polyacrylamide in the range of molar ratios of the mixture components – n (Surfactants: PAA) = 1: 1; 1: 0.25 was established. The values of the maximum adsorption, the values of the area per molecule or associate of surfactants in the adsorption layer, as well as the standard Gibbs free energy of adsorption of Surfactant–PAA associates are calculated. The surface activity of the studied ionic surfactants in the presence of PAA increases (depending on the molar ratio of components) in 15.7–32.9 times (CDDA – PAA), 13.4–19.2 times (CDDP – PAA) and 21.7–26.7 (SDDS – PAA) times, respectively, compared with the surface activity of individual surfactants. The values of the standard free Gibbs energy of surfactant adsorption depend on the nature of the surfactant and the composition of the solution. The maximum value is observed for the Surfactant – PAA with n = 1: 0.25. In accordance with Rosen's model, the composition of mixed adsorption layers at the solution-air interface is calculated, as well as the parameter of intermolecular interaction in adsorption layers between molecules, cationic and anionic ions surfactants and PAA, its composition was calculated (χ^s (surfactant) = 0,60–0,87) and the presence of strong interaction between the components of the mixture was installed ($\beta^s = - (5,2-7,8)$). On the basis of the obtained experimental and calculated data, a schematic structure of the adsorption layer, formed by binary mixtures surfactant – PAA at the interface of solution – air is proposed. The values of the critical micelle concentration (CMC) of individual surfactants in aqueous solutions exceed the CMC of the studied surfactants in the presence of PAA, which promotes micelle formation.

Key words: surface tension, adsorption, surfactant, polyacrylamide

REFERENCES

1. Holmbergs K., Jonson B., Kronberg B. Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. New York, Marcel Dekker, 2004, 250 p. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
2. Baran Sh. *Vzaimodestvie vysokomolekulyarnykh flokulyantov z ionogennymi poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami* [Interaction of high molecular weight flocculants with ionic surfactants] *Kolloid. zhurn.*, 2002, vol. 64, no 5, pp. 591–595. (in Russian)
3. Streltsova E.A., Mazurik A.O. *Adsorbciya sumishey Twiniv z dodecylsulfatom natriu na mezhi podilu faz rastvor – vozduh* [Adsorption of Tween mixtures with sodium dodecylsulfate at the solution-air interface] *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2019, vol. 24, no 1, pp. 61–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158420](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158420) (in Ukraine)
4. Kosmella S., Shirahama K., Jaeger W., Willumeit R., Wille P., Haramus V. *Investigation of polyelectrolyte – surfactant interactions*. GKSS. [Rept], 1999, no 12, p. 35–36.
5. Barabanov V.P., Bogdanova S.A. *Kolloidno-himicheskiye aspekty vzaimodestviya PAR z poverkhnost'yu polimerov* [Colloidal-chemical aspects of the interaction of surfactants with the surface of polymers] *Visn. Kazanskogo Tekhnolog. Univ.*, 2010, no 4, pp. 7–25. (in Russian)

6. Bogdanova U.G., Dolzhnikova V.D. *Surface and bulk properties of aqueous binary mixtures of pluronic F68 and low-molecular-weight cationic surfactants: 1. Surface tension and association in aqueous solutions* Colloid. J., 2008, vol. 70, no 2, pp. 138–143. <https://doi.org/10.1134/s1061933x08020038>
7. Vytitsyey U.I., Minc D.M. *Vysokomolekulyarnykh flokulyanty v protsessakh ochistki prirodnykh i stochnykh vod* [High molecular weight flocculants in natural and waste water treatment processes] Moscow, Stroyizdat, 1984, 168 p. (in Russian)
8. Abramzon A.A., Zaichenko L.P., Fayngold S.I. *Poverhnostno-aktivni veshhestva: sintez, analiz, svoystva, primeniya* [Surfactants: synthesis, analysis, properties, application] Uchb. pos. dlya vyzov. Leningrad, Khimiya, 1988, 200 p. (in Russian)
9. Streltsova E.A., Tymchyk A.F., Puzyreva I.V. *Adsorbciya i mitceloobrazovaniye kloridov alkylpiridiniya v prisutstvii pokiakrilamida* [Adsorption and micelle formation of alkylpyridinium chlorides in the presence of polyacrylamide] Ukr. khim. zhurn., 2008, vol. 74, no 5, pp. 80–84. (in Ukraine)
10. Komin A.V., Il'ine A.A., Shvetcov O.K., Solov'ev M.E. *Mezhmolekulyarnyey vzaimodeystviya v sistemakh polimernoe PAV–polybutadien* [Intermolecular interactions in polymer surfactant–polybutadiene systems] Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnol., 2008, vol. 51, no 4, pp. 21–23. (in Russian)
11. Sachko A.V., Zakordonskiy V.P., Voloshinodrbey A.S., Golod T.U. *The Mechanism of Interaction of Polymethacrylic Acid with Sodium Dodecylbenzenesulfonate in Aqueous Solutions*. Russ. J. Phys. Chem., 2009, vol. 83, no 7, pp. 1094–1101. <https://doi.org/10.1134/s0036024409070085>
12. Babak V.G., Anchilovskiy M.A., Vikhoreva G.A. *Mekhanizm sinergicheskogo deystviya bromide tetradecyltrimetilammoniya na poverkhnostnye natyazhenie ikh smeshanykh vodnykh rastvorov* [The mechanism of the synergistic action of tetradecyltrimethylammonium bromide and on the surface tension of their mixed aqueous solutions] Kolloid. zhurn., 1996, vol. 58, no 2, pp. 155–159. (in Russian)
13. Streltsova E.A., Mazuryk A.O. *Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment*. J. Water Chem. Technol. 2018, vol. 40, no 6. pp. 348–353. <https://doi.org/10.3103/s1063455x18060061> (in Ukraine)
14. Bogdanova U.G., Dolzhnikova V.D., Badyn G.A., Chernyshova M.G. *Modifitsirovanie polistirola smeshannymi sloyami Plurona F68 i nizkomolekulyarnykh PAR* [Modification of polystyrene with mixed layers of Pluronic F68 and low molecular weight surfactants] Stryktyra i dinamika dispersnykh sistem, 2007, no 1, pp. 32–37. (in Russian)
15. Vikhoreva G.A., Babak V.G., Lykina I.G. *Stroenie kompleksov tsetylpiridiniya khlorida i karboksimetylkhitina* [Structure of cetylpyridinium chloride and carboxymethylchitin complexes] Kolloid. zhurn., 1998, vol. 40, no 2, pp. 345–349. (in Russian)
16. Bogdanova U.G., Dolzhnikova V.D. *Poverkhnostnye i ob'yemnyye svoystva vodnykh rastvorov binarnykh smesey Plurona L61 z nizkomolekulyarnymi kationnymi poverhnostno-aktivnykh veshhestvami*. [Surface and volume properties of aqueous solutions of Pluronic L61 binary mixtures with low molecular weight surfactants] Visn. Mosc. univ. ser. Him., 2006, vol. 47, no 4, pp. 284–290. (in Russian)
17. Eastoe J., Nave S., Downer A. *Adsorption of Ionic Surfactants at the Air–Solution Interface – Langmuir*. 2000, vol. 16, no 10, pp. 4511–4518.
18. Szymczyk K., Jańczuk V.P. *The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface*. Langmuir. ACS J. Surf. Colloids., 2007, vol. 23, no 9, pp. 4972–4981.
19. Rosen M.J., Hua X.Y. *Surface Concentration and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants*. J. Colloid Interface Sci., 1982, vol. 86, no 1, pp. 164–172. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90052-2)
20. Tugay A., Zakordonskiy V.P., Voloshinovskiy A.S. *Zakonomernosti assotiatciya polimetakrilovoye kisloty z benzetoni khloridom v vodnykh rastvorakh* [Regularities of the association of polymethacrylic acid with benzethonium chloride in aqueous solutions] Zhurn. fiz. Khim., 2006, vol. 80, no 6, pp. 1039–1045. (in Russian)
21. Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons. Inc., 2004, 444 p.

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ 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 підписів.

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

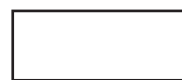
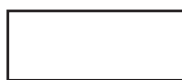


Рис. Підпис рисунку.

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

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід 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 англійськомовний блок інформації про статтю, який завантажується на англійськомовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

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

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

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

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

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 30.12.2021 р. Формат 70x108/16.
Ум. друк. арк. 7,07. Тираж 100 прим. Зам. № 2418.

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