

ЗМІСТ

ЕВОЛЮЦІЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ПІДХОДУ ДО ВСТАНОВЛЕННЯ ПОВЕДІНКИ ІОНІВ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ У РОЗЧИНАХ <i>К. С. Ютілова, О. М. Швед</i>	4
СУМІСНИЙ ВПЛИВ СТРУКТУРИ І ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ 4-НІТРОФЕНІЛОКСИРАНУ З АРЕНСУЛЬФІНОВИМИ КИСЛОТАМИ У ДІОКСАНІ <i>І. В. Шпанько, І. В. Садова</i>	14
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ФТОРАЛКІЛАКРИЛАТІВ І МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ <i>В. І. Мельниченко, К. І. Манько</i>	19
НОВИЙ ПІДХІД ДО ВИЗНАЧЕННЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЇ ЄМНОСТІ ПОЛІФЕНОЛІВ В РЕАКЦІЇ З КАТІОН-РАДИКАЛОМ 2,2'-АЗИНОБІС(3-ЕТИЛБЕНЗТІАЗОЛІН-6-СУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ) <i>В. В. Одарюк, Г. К. Сігаєва, Л. В. Каніболоцька, О. О. Зосенко, О. М. Шендрик</i>	25
СИНТЕЗ ЦИНКУ ПАРАВОЛЬФРАМАТУ Б <i>Г. М. Розанцев, К. В. Єрошина, О. Ю. Марійчак, С. В. Радіо</i>	32
КАТАЛІЗОВАНЕ ЛАККАЗОЮ <i>TRAMETES VERSICOLOR</i> ОКИСНЕННЯ 7,8-ДИГІДРОКСИ-4-ГІДРОКСИМЕТИЛКУМАРИНУ <i>К. М. Лаховець, О. С. Цяпало, Ю. О. Лесишина, М. С. Фрасинюк, О. М. Шендрик</i>	38
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	44

CONTENTS

EVOLUTION OF CONDUCTOMETRY APPROACH TO QUATERNARY AMMONIUM SALTS BEHAVIOR DETERMINATION IN SOLUTIONS <i>K. S. Yutilova, O. M. Shved</i>	4
COMBINED EFFECTS OF STRUCTURE AND TEMPERATURE ON KINETICS OF REACTIONS BETWEEN 4-NITRIPHENYLOXIRANE AND ARENESULFINIC ACIDS IN DIOXANE <i>I. V. Shpan'ko, I. V. Sadovaya</i>	14
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COPOLYMERS BASED ON METHYL METHACRYLATE AND FLUOROALKYLACRYLATES <i>V. I. Melnychenko, K. I. Manko</i>	19
A NEW APPROACH FOR THE DETERMINATION OF ANTIRADICAL CAPACITY OF PHENOLS IN THE REACTION WITH CATION-RADICAL OF 2,2'-AZINOBIS(3-ETHYLBENZTHIAZOLINE-6-SULFONIC ACID) <i>V. V. Odariuk, H. K. Sigaeva, L.V. Kanibolotska, O. O. Zosenko, A. N. Shendrik</i>	25
SYNTHESIS OF ZINC PARATUNGSTATE B <i>G. M. Rozantsev, K. V. Yeroshyna, O. Yu. Mariichak, S. V. Radio</i>	32
CATALYZED BY LACCASE FROM <i>TRAMETES VERSICOLOR</i> OXIDATION OF 7,8-DIHYDROXY-4-HYDROXYMETHYL COUMARIN <i>K. M. Lakhovets', O. S. Tsyapalo, Yu. O. Lesishina, M. S. Frasyuk, A. N. Shendrik</i>	38
GUIDE FOR AUTHORS	44

СОДЕРЖАНИЕ

ЭВОЛЮЦИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ПОДХОДА К УСТАНОВЛЕНИЮ ПОВЕДЕНИЯ ИОНОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В РАСТВОРАХ <i>К. С. Ютилова, Е. Н. Швед</i>	4
СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ 4-НИТРОФЕНИЛОКСИРАНА С АРЕНСУЛЬФИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ДИОКСАНЕ <i>И. В. Шпанько, И. В. Садовая</i>	14
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА <i>В. И. Мельниченко, К. И. Манько</i>	19
НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ФЕНОЛОВ В РЕАКЦИИ С КАТИОН-РАДИКАЛОМ 2,2'-АЗИНОБИС(3-ЭТИЛБЕНЗТИАЗОЛИН-6-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ) <i>В. В. Одарюк, А. К. Сигаева, Л. В. Каниболоцкая, О. А. Зосенко, А. Н. Шендрик</i>	25
СИНТЕЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б ЦИНКА <i>Г. М. Розанцев, Е. В. Ерошина, А. Ю. Марийчак, С. В. Радио</i>	32
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЛАККАЗОЙ <i>TRAMETES VERSICOLOR</i> ОКИСЛЕНИЕ 7,8-ДИОКСИ-4-ОКСИМЕТИЛКУМАРИНА <i>Е. М. Лаховец, А. С. Цяпало, Ю. О. Лесишина, М. С. Фрасинюк, А. Н. Шендрик</i>	38
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ.....	44

УДК 543.555+544.353.3+543.632.562.4

ЕВОЛЮЦІЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ПІДХОДУ ДО ВСТАНОВЛЕННЯ ПОВЕДІНКИ ІОНІВ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ У РОЗЧИНАХ

К. С. Ютілова*, О. М. Швед

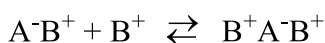
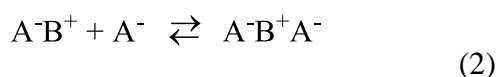
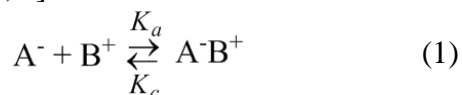
Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

Розглянуто метод кондуктометрії як спосіб визначення констант іонної рівноваги у розчинах електролітів. Описано моделі іонної асоціації і методи математичної обробки кондуктометричних даних – від класичних до сучасних. Адекватність моделей проілюстровано експериментальними прикладами. Проаналізовано залежності граничної молярної електропровідності від властивостей електроліту та розчинника. Показано, що у розчинах четвертинних амонієвих солей відбуваються процеси асоціації.

Ключові слова: електропровідність, кондуктометрія, четвертинні амонієві солі, іонні пари, константа асоціації.

Вступ

Реакційна здатність та каталітична активність четвертинних амонієвих солей (ЧАС) значною мірою залежить від характеру їх взаємодії з розчинником [1]. У середовищах з низькою електричною проникністю відбуваються процеси асоціації іонів, а саме утворення іонних пар та трійників (схеми 1 і 2, відповідно) [2, 3].



Найбільш зручним і достатньо точним для дослідження іон-сольвентних та іон-іонних взаємодій у розчинах ЧАС є кондуктометричний метод [4], за яким визначають величини електропровідності солей. З цих експериментальних даних розраховують величини констант дисоціації або асоціації іонів у розчинах, які дають змогу зробити висновок щодо стану сполуки у конкретному розчиннику.

Проблема визначення електропровідності електролітів у неводних середовищах полягає у тому, що ступінь дисоціації та коефі-

цієнти активності іонів можуть значно відрізнятися від одиниці [5]. Константи дисоціації для слабких електролітів знаходять за формулою (3) [6]:

$$K_c = \frac{c\lambda^2}{\lambda^0(\lambda^0 - \lambda)} \quad (3)$$

де K_c – константа дисоціації слабого електроліту, моль/л; c – молярна концентрація, моль/л; λ – молярна електропровідність, $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; λ^0 – молярна електропровідність при граничному розведенні, $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Формула (3) є виразом закону розведення Оствальда через молярні електропровідності, якщо $\alpha = \lambda/\lambda^0$. Величина граничної електропровідності електроліту є сумою граничних електропровідностей катіона й аніона λ_K^0 і λ_A^0 , відповідно формулі (4):

$$\lambda^0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0 \quad (4)$$

Величини λ_K^0 і λ_A^0 визначено для обмеженої кількості речовин переважно у водному середовищі. Таким чином, знаходження констант дисоціації ЧАС в органічних середовищах, а також у бінарних та більш складних розчинниках, вимагає застосування іншої математичної моделі.

* E-mail: k.iutilova@donnu.edu.ua

© К. С. Ютілова, О. М. Швед, 2017

1. Визначення констант дисоціації методом Крауса–Брея

Краус і Брей у своїй класичній праці [7] виклали екстраполяційний метод визначення константи дисоціації. Вираз для закону розведення Оствальда (3) автори методу привели до вигляду (5), тобто до лінійної залежності $1/\lambda$ від $c\lambda$:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{c\lambda}{K_c(\lambda^0)^2} \quad (5)$$

Побудова графіку у цих координатах дає значення кутового коефіцієнту $1/K_c(\lambda^0)^2$, з якого визначають величину константи дисоціації K_c (рис. 1).

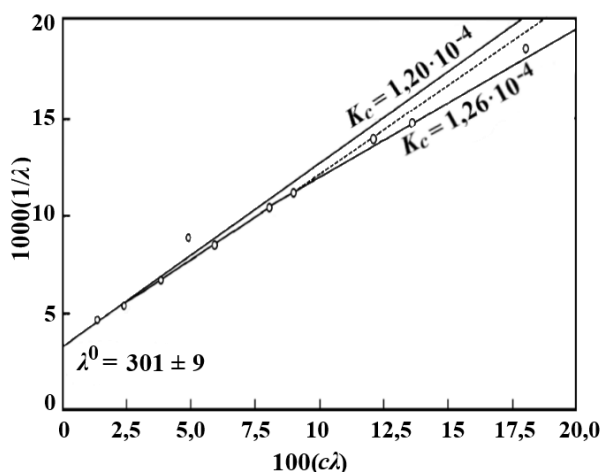


Рис. 1. Визначення K_c і λ^0 для KNH_2 у амоніаку за температури $33,5^\circ\text{C}$ за методом Крауса і Брея [7]

Проте метод Крауса–Брея не відображає міжіонної взаємодії і не враховує можливості утворення іонних пар і триплетів, тому його використання обмежене. Він є достатньо достовірним для сильно розведених розчинів слабких електролітів, зокрема, лікарських препаратів, у тому числі ЧАС [6]. Цим методом досліджували поведінку тіамін гідрохлориду (вітамін B_1) у водно-етанольних (EtOH) сумішах [8] та піридиній дихромату у водно- N,N -диметилформамідних сумішах (DMFA) [9] (табл. 1).

В обох розглянутих випадках спостерігається послідовне зниження електропровідності розчинів зі зменшенням діелектричної проникності шляхом додавання до водного середовища менш полярних розчинників. Таким чином, експериментальні дані узгоджуються із теоретичними уявленнями про асоціацію іонів ЧАС в органічних розчинниках.

2. Рівняння Фуосса–Крауса

Пізніше Фуосс і Краус [10] запропонували інший графічний метод визначення K_c , що враховує взаємне притягання іонів і його вплив на активності іонів та електропровідність [3]. Рівняння Фуосса–Крауса має вигляд (6):

$$\frac{F(Z)}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{\lambda f_{\pm}^2 c}{K_c(\lambda^0)^2 F(Z)}, \quad (6)$$

де $F(Z) = 1 - B\sqrt{ca}/\lambda^0$; $Z = B\sqrt{ca}/\lambda^0$; B – стала в емпіричному рівнянні Кольрауша $\lambda = \lambda^0 - B\sqrt{c}$; f_{\pm} – коефіцієнт активності.

Таблиця 1. Граничні молярні електропровідності λ^0 ($\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$), що визначено методом Крауса–Брея для тіамін гідрохлориду у $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ та піридиній дихромату у $\text{H}_2\text{O}/\text{DMFA}$ в інтервалі $283\text{--}313\text{ K}$

Тіамін гідрохлорид						
T, K	w(EtOH), %					
	0	5	10	20	40	60
283	163,61	126,15	109,68	86,05	56,16	46,54
293	199,82	167,06	143,07	110,52	78,44	64,09
303	239,00	206,18	180,23	148,64	103,67	82,18
313	280,44	241,09	214,75	179,26	135,32	103,44
Піридиній дихромат						
T, K	w(DMFA), %					
	0	20	40	60	80	100
283	205,55	114,43	82,69	65,50	45,46	69,40
293	221,58	160,03	111,73	72,09	61,21	80,87
303	253,42	186,67	136,59	84,73	74,47	80,92
313	303,49	257,58	175,13	101,99	89,66	99,40

Фуосс склав таблицю зі значеннями $F(Z)$ для $Z = 0 \div 0,209$ з кроком 0,001 [11], яка значно полегшила розрахунки констант за даними електропровідності. Розв'язок рівняння (6) включає ряд послідовних наближень. Спочатку будують графічну залежність $1/\lambda$ від $c\lambda$ і таким чином знаходять величину λ^0 . За значенням λ^0 визначають величину Z , приймаючи, що $\alpha = \lambda/\lambda^0$, і за таблицею знаходять значення $F(Z)$. Значення B знаходять за рівнянням Онзагера [12]. За величиною $F(Z)$ розраховують приблизне значення α , з якого отримують коефіцієнт активності f_{\pm} . Потім будують графік у координатах $[F(Z)/\lambda] - [\lambda f_{\pm}^2 c/F(Z)]$ (рис. 2). За цим графіком знаходять значення λ^0 і, якщо воно співпадає з наближенням, розрахунок припиняють. В іншому разі розрахунок повторюють, приймаючи знайдене значення λ^0 за вихідне.

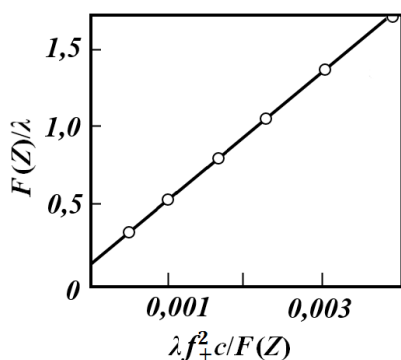


Рис. 2. Визначення K_c і λ^0 для натрію гваяколату в розчинах гваяколу за температури 25 °С за методом Фуосса і Крауса [5]

Послідовні наближення продовжують до тих пір, поки не отримають на графіку пряму лінію. Тоді відрізок, що пряма відтинає на осі ординат, відповідає величині $1/\lambda^0$, а кутовий коефіцієнт – значенню $1/K_c(\lambda^0)^2$, за яким і визначають термодинамічну константу K_c . Константу асоціації розраховують як величину, зворотну до K_c : $K_a = 1/K_c$.

Рівняння Фуосса–Крауса добре описує системи, де процеси асоціації переважають над дисоціацією, зокрема, розчини електролітів з великими іонами. Тому його часто вико-

ристовують для розрахунків констант асоціації ЧАС у чистих і змішаних розчинниках (табл. 2 і 3).

Таблиця 2. Молярні електропровідності і константи асоціації ЧАС у N,N-диметилацетаміді (DMAA) [4] і 1,3-діоксолані (DO) [2] за температури 25 °С

ЧАС	λ^0 , См·см ² /моль	K_a , л/моль
DMAA		
Et ₄ NBr ^{a)}	76,98	47,78
Pr ₄ NBr	72,03	58,31
Bu ₄ NBr	69,27	45,63
Pen ₄ NBr	62,30	51,03
Hex ₄ NBr	61,69	53,64
Hept ₄ NBr	61,35	58,15
Oct ₄ NBr	61,32	51,60
DO		
Me ₄ NI	12,52	2,08·10 ⁹
Et ₄ NBr	11,13	1,75·10 ⁹
Et ₄ NI	11,65	0,99·10 ⁹
Pr ₄ NBr	9,74	1,70·10 ⁹
Bu ₄ NBr	9,04	1,02·10 ⁹
Bu ₄ NI	9,57	1,01·10 ⁹
Hept ₄ NBr	8,17	0,93·10 ⁹

^{a)} Тут і далі в тексті позначення алкільних радикалів: Me – метил, Et – етил, Pr – *n*-пропіл, Bu – *n*-бутил, Pen – *n*-пентил, Hex – *n*-гексил, Hept – *n*-гептил, Oct – *n*-октил.

Оскільки в одному розчиннику величина граничної електропровідності змінюється, можна зробити висновок про її залежність від розміру іонів. Серед бромідів тетраалкіламонію найбільшу граничну електропровідність у DMAA має сіль з найменш об'ємним катіоном – Et₄NBr. ЧАС, що утворено однаковими катіонами, показують у DO більшу λ^0 з аніоном Γ у порівнянні з Br⁻. Це свідчить про відносно велику рухливість цих іонів, тобто, за розміром малі катіони та великі аніони слабше сольватуються. Таким чином, характер взаємодії іонів електроліту з розчинником залежить від їхнього розміру і розподілу заряду.

Дослідження впливу температури на процеси асоціації показує (рис. 3), що зі збільшенням температури електропровідність розчинів відчутно зростає, отже, кількість вільних іонів – носіїв електричного заряду – при цьому також зростає, а частка асоціатів – зменшується.

Таблиця 3. Молярні електропровідності і константи асоціації ЧАС у ізопропанолі та його сумішах з водою [13] і *n*-гексанолі та його сумішах з *o*-толуїдином [14] за температури 25 °С

ЧАС	Розчинник	λ^0 , См·см ² /моль	$K_a^{a)}$, л/моль
Bu ₄ NClO ₄	вода/ізопропанол (10 %)	71,6	89
	вода/ізопропанол (30 %)	39,0	91
	вода/ізопропанол (50 %)	31,3	95
	вода/ізопропанол (70 %)	30,1	120
	вода/ізопропанол (80 %)	30,9	186
	вода/ізопропанол (90 %)	30,6	525
	вода/ізопропанол (95 %)	30,5	1047
	ізопропанол	27,5	1862
Bu ₄ NCl	вода/ізопропанол (90 %)	26,6	148
	ізопропанол	22,0	537
Bu ₄ NPic ^{b)}	вода/ізопропанол (30 %)	23,8	145
	вода/ізопропанол (40 %)	21,1	145
	вода/ізопропанол (50 %)	20,2	117
	вода/ізопропанол (60 %)	20,2	120
	вода/ізопропанол (70 %)	22,7	100
	вода/ізопропанол (80 %)	22,9	141
	вода/ізопропанол (90 %)	24,6	214
	вода/ізопропанол (95 %)	24,1	372
	ізопропанол	23,6	631
Bu ₄ NOOCPh	вода/ізопропанол (10 %)	44,7	81
	вода/ізопропанол (30 %)	25,0	93
	вода/ізопропанол (50 %)	21,0	100
	вода/ізопропанол (70 %)	18,0	107
	вода/ізопропанол (80 %)	20,4	110
	вода/ізопропанол (90 %)	19,8	148
	вода/ізопропанол (95 %)	21,1	229
	ізопропанол	21,0	513
Bu ₄ NI	<i>n</i> -гексанол	1,09	7,10·10 ³
	<i>n</i> -гексанол/ <i>o</i> -толуїдин (25 %)	1,15	6,59·10 ³
Pr ₄ NI	<i>n</i> -гексанол	1,01	7,96·10 ³
	<i>n</i> -гексанол/ <i>o</i> -толуїдин (25 %)	1,02	7,09·10 ³
Hex ₄ NI	<i>n</i> -гексанол	0,90	8,82·10 ³
	<i>n</i> -гексанол/ <i>o</i> -толуїдин (25 %)	1,01	7,49·10 ³
Hex ₄ NI	<i>n</i> -гексанол	0,89	9,00·10 ³
	<i>n</i> -гексанол/ <i>o</i> -толуїдин (25 %)	0,99	8,08·10 ³

^{a)} Значення K_a за джерелом [13] розраховані з літературних даних pK_a .

^{b)} Тут і далі в тексті Pic – пікрат (2,4,6-тринітрофенолят).

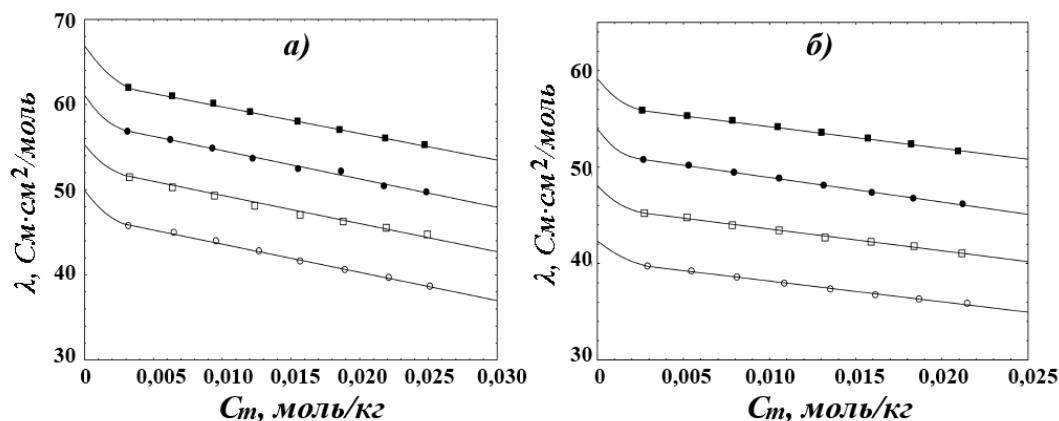


Рис. 3. Молярна електропровідність як функція молярності для а) Et₄NBr; б) Pr₄NBr у суміші води з 2-бутоксіетанолом (40 % мас.) [15]. Позначення: ○ 298,15 К; □ 303,15 К; ● 308,15 К; ■ 313,15 К

3. Рівняння Лі-Уїтона і його модифікації

Модель, що запропоновано Фуоссом і Краусом, вже надає достатньо точне уявлення про міжіонні взаємодії у розчинах електролітів, однак вона розглядає розчинник як безструктурний континуум. Це спонукало У. Лі та Р. Уїтона до розробки власної моделі [16], що описується складним поліноміальним рівнянням, яке наведено у редакції Петибриджа і Таба до вигляду (7) [17, 18]:

$$\lambda = \gamma \lambda^0 [1 + C_1(\beta\kappa) + C_2(\beta\kappa)^2 + C_3(\beta\kappa)^3] - \frac{\rho\kappa}{(1 + \kappa R)} [1 + C_4(\beta\kappa) + C_5(\beta\kappa)^2 + \kappa R/12], \quad (7)$$

де γ – частка неасоційованих (вільних) іонів; C_1 – C_5 – складні функції від κR ; R – відстань між іонами в іонній парі, Å; κ – величина, що зворотна до радіусу іонної атмосфери; $\beta = z^2 e^2 / DkT$; $\rho = |z|Fe / (299,79 \cdot 3\pi\eta)$; D – діелектрична стала; k – стала Больцмана; F – стала Фарадея; η – в'язкість, пуаз; e – заряд електрону; z – заряд іону.

Рівняння (7) є справедливим для іонних пар симетричних електролітів. З метою подальшого полегшення розрахунку Петибридж і Таба також розклали функції C_1 – C_5 у степеневі ряди (8)–(12) за параметром $t = \kappa R$ і $\ln t$ з точністю 0,01 % у діапазоні $0,005 < t < 0,7$:

$$C_1 = -0,09753 + 0,08185t - 0,04144t^2 + 0,01114t^3; \quad (8)$$

$$C_2 = 0,11798 - 0,18737t + 0,09052t^2 - 0,02393t^3 + 0,08358 \ln t; \quad (9)$$

$$C_3 = -0,19454 + 0,39764t - 0,37557t^2 + 0,25118t^3 - 0,07843t^4 - 0,10296 \ln t; \quad (10)$$

$$C_4 = -0,04724 + 0,06445t - 0,07419t^2 + 0,01784t^3 + 0,12428 \ln t + 0,09863t \ln t; \quad (11)$$

$$C_5 = 0,84185 - 0,90051t + 0,07809t^2 - 0,05333t^3 + 0,50097 \ln t + 0,45252t \ln t. \quad (12)$$

Біанкі та Фернандез-Примі [19] розроблено і перевірено на валідність наближені залежності на основі рівняння Лі-Уїтона. Вони

отримали узагальнене рівняння (13), яке виконується для несиметричних електролітів та змішаних розчинників:

$$\lambda = \lambda^0 - SI^{1/2} + EI \ln I + J_1 I - J_2 I^{3/2} + E^{3/2} I^{3/2} \ln I + J_3 I^2, \quad (13)$$

де I – іонна сила розчину, моль/л; S , E , J_1 , J_2 , $E^{3/2}$, J_3 – коефіцієнти рівняння, що відповідають складеним виразам, що виведені авторами у відповідності з теорією Квінта-Вілларда.

На рис. 4 наведено залежності електропровідності водних розчинів NaCl та MgCl₂ від іонної сили згідно рівняння (13) та його наближеними формами. Криві LW1 репрезентують повну форму рівняння (13), LW2 – цей же вираз з $J_3 = 0$, LW3 – з J_2 , $E^{3/2}$, $J_3 = 0$.

Виходячи з отриманих графіків, автори дослідження зробили висновок, що рівняння (13) (крива LW1) цілком задовільно описує розведені розчини слабких електролітів. При цьому рівняння у формі LW2 може бути застосовано лише для дуже розведених розчинів, а найпростіша форма LW3 є непринятною, оскільки навіть якісно не відповідає поведінці електролітів у розчинах будь-якої концентрації.

Спроби спростити повне рівняння Лі-Уїтона спричинені його значною складністю та великим обсягом розрахунків для його розв'язку, що впливає на час, необхідний для обчислень, та ймовірність допущення помилок. Сучасне комп'ютерне обладнання та програмне забезпечення суттєво спрощують задачу пошуку коефіцієнтів у рівнянні Лі-Уїтона і подальшого знаходження величин K_a . Так, комп'ютерну обробку експериментальних даних концентрації електроліту і його молярної електропровідності можливо провести засобами програми Microsoft Excel та її надбудови Fitter [20]. Алгоритм розрахунку програмується в макросі, і при його виконанні значення граничної молярної електропровідності λ^0 , міжіонної відстані R і константи асоціації K_a разом з їх довірчим інтервалом знаходяться автоматично, що суттєво скорочує час обчислень.

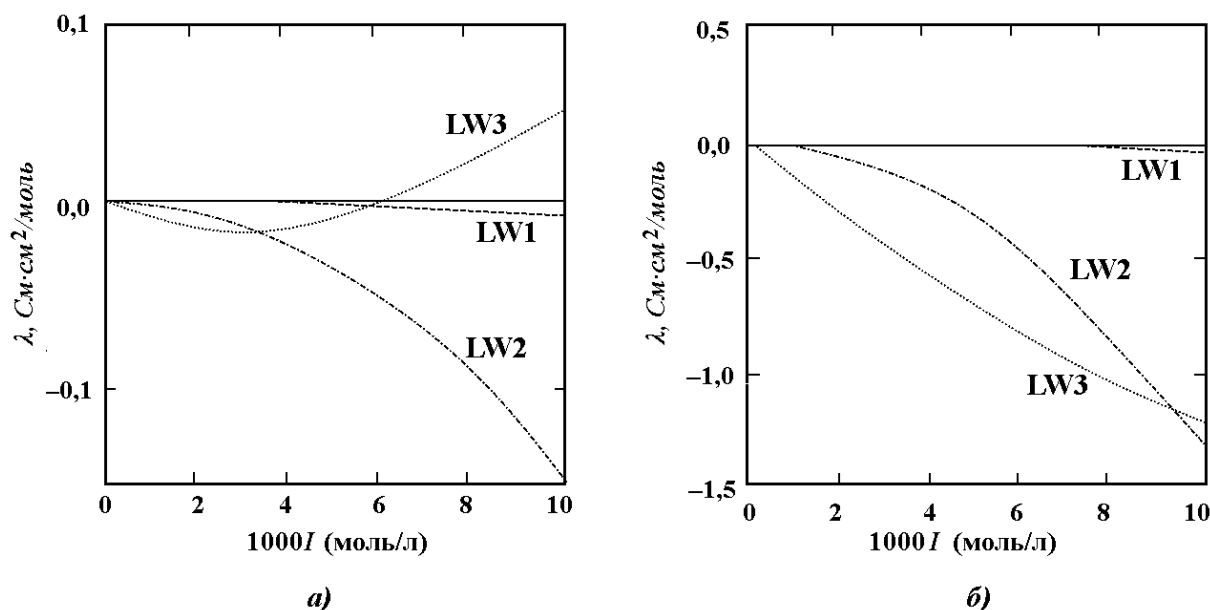
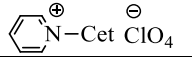
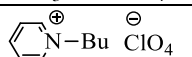
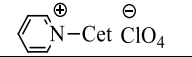
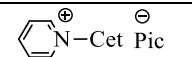


Рис. 4. Залежність електропровідності водних розчинів: а) NaCl; б) MgCl₂ від іонної сили із застосуванням різних наближених рівнянь Лі–Уїтона. Тип наближення вказано на графіках

Завдяки можливості достатньо простого та швидкого розрахунку, задовільній точності і застосовності до відносно великого діапазону концентрацій симетричних, несиметричних та змішаних електролітів рівняння Лі–Уїтона на сьогоднішній день є найбільш універсальною математичною моделлю іон-іонних та іон-дипольних взаємодій у розчинах. Для серій перхлоратів та пікратів тетраалкіламонію у чистих і змішаних розчинниках цим методом визначено параметри λ^∞ , R і $\log K_a$ (табл. 4).

Збільшення частки асоціатів у розчині зі зниженням полярності розчинника підтверджено дослідженням [23], в якому діелектричну проникність середовища варіювали шляхом зміни співвідношення компонентів змішаного розчинника. Виявилось, що між $\log K_a$ та величиною, зворотною до значення діелектричної сталої ϵ_r , існує лінійна залежність (рис. 5). Зменшення діелектричної сталої, тобто полярності розчинника, приводить до збільшення $\log K_a$, відповідно, частки іонних асоціатів у системі. Подібні залежності, що отримано іншими методами, було розглянуто вище.

Таблиця 4. Гранична молярна провідність λ^∞ , міжіонна відстань R і логарифм константи асоціації $\log K_a$, що визначено за рівнянням Лі–Уїтона

ЧАС	λ^∞ , $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$	R , нм	$\log K_a$
Ацетон [21]			
Me ₃ CetNClO ₄ ^{a)}	185	0,767	2,34
Pen ₄ NClO ₄	187	0,792	2,17
	185	0,774	2,30
Метилізобутилкетон [22]			
Me ₄ NClO ₄	122,8	0,72	3,87
Et ₄ NClO ₄	107,4	0,78	3,75
Pr ₄ NClO ₄	102,2	0,85	3,52
Bu ₄ NClO ₄	96,1	0,89	3,45
Pen ₄ NClO ₄	92,0	0,93	3,43
Hex ₄ NClO ₄	89,6	0,97	3,38
Hept ₄ NClO ₄	90,3	1,00	3,40
Et ₃ HexNClO ₄	101,9	0,85	3,50
Me ₃ CetNClO ₄	92,0	0,91	3,76
Me ₃ StrNClO ₄	90,0	0,93	3,75
	102,7	0,78	3,69
	91,8	0,91	3,68
Et ₄ NPic	96,3	0,91	3,05
Bu ₄ NPic	85,0	1,01	3,03
Ацетон/ <i>n</i> -гексан (1:1) [23]			
Et ₄ NPic	193	1,1	4,20
Me ₃ CetNPic	123	1,2	4,35
	134	1,2	4,38

^{a)} Тут Cet – цетил (C₁₆H₃₃); Str – стеарил (C₁₈H₃₅).

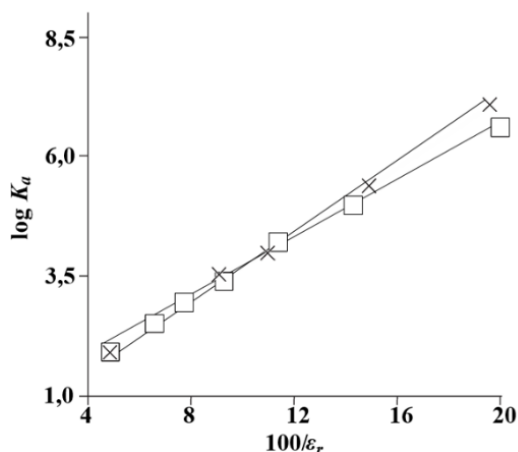


Рис. 5. Залежність $\log K_a$ від $100/\epsilon_r$ для розчинів тетрабутиламоній пікрату у ацетон-*n*-бутилацетатних (×) та ацетон-*n*-гексанових (□) змішаних розчинниках за температури 25 °С

Отже, усі наведені математичні моделі достовірно передають якісний характер іонних рівноваг у системах. Вибір методу обробки експериментальних даних залежить від конкретної системи та потрібного рівня точності.

4. Інші моделі і методи

Розвиток теорії електропровідності розчинів електролітів сьогодні продовжується. Як правило, нові системи рівнянь є комбінаціями та інтерпретаціями підходів, що розглянуто в даній роботі, наприклад, модель Бартела [24, 25] або Турка–Блума–Бернарда–Кунца [26]. Оскільки на сьогодні ще не створено ідеальної моделі іон-іонної та іон-дипольної взаємодії, яка б абсолютно достовірно відтворювала стан компонентів розчину через величини електропровідності, дослідники звертаються також до інших способів вивчення процесів асоціації електролітів. Так, значення K_a , що визначено методом спектрофотометрії, співпадають з результатами вимірювань іншими фізичними методами у межах 0,01–0,04 одиниць [27]. Перспективним напрямом прогнозування поведінки іонів є квантово-хімічні методи, які дають змогу розрахувати електростатичні та термодинамічні параметри усіх можливих станів системи [28, 29].

Висновки

Четвертинні амонієві солі є зручними об'єктами дослідження процесів іонної асоціації, оскільки для них є характерним утворення іонних пар і трійників. Рівняння, що ро-

зглянуті у даній роботі, дають приблизно однакові значення λ^0 , але величини констант дисоціації узгоджуються між собою лише в межах одного порядку. Моделі, що обрано для побудови того чи іншого математичного апарату для визначення констант дисоціації, є умовними і не відповідають справжнім умовам повною мірою, тому не слід очікувати, що параметри міжіонної відстані будуть мати реальний фізичний зміст. Тому порівняння результатів розрахунків за кондуктометричними даними має сенс тільки в тому випадку, коли вони отримані за одним і тим же рівнянням. Якісні ж закономірності однаковою мірою простежуються в рамках існуючих моделей і відповідають сучасним уявленням про складний характер рівноваг у розчинах електролітів.

Список літератури

1. Ion pairs, nucleophilicity and salt effects in bimolecular nucleophilic substitution / Winstein S., Savedoff L. G., Smith S. et al. *Tetrahedron Letters*. 1960. Vol. 1, N 30. P. 24-30. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)99296-2.
2. Sinha A., Roy M. N. Ion-pair and triple-ion studies of some tetraalkylammonium halides in pure 1,3-dioxolane at 298.5 K. *Journal of Molecular Liquids*. 2008. Vol. 140. P. 39-44. DOI: 10.1016/j.molliq.2008.01.001.
3. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Москва: Издательство иностранной литературы, 1952. 628 с.
4. Das D., Das B., Hazra D. K. Electrical Conductance of Some Symmetrical Tetraalkylammonium and Alkali Salts in N, N-Dimethylacetamide at 25 °C. *Journal of Solution Chemistry*. 2003. Vol. 3, N 1. P. 77-83. DOI: 10.1023/A:1022648916138.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Москва: Химия, 1976. 488 с.
6. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. Москва: Высшая школа, 1990. 487 с.
7. Kraus C. A., Bray W. C. A general relation between the concentration and the conductance of ionized substances in various solvents. *J. Amer. Chem. Soc.* 1913. Vol. 35, N 10. P. 1315-1434. DOI: 10.1021/ja02199a001.
8. Bhat J. I., Shetty M. K. Studies on the Effect of Ethanol on the Solvation Behaviour of Thiamine Hydrochloride in Water. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2012. Vol. 48, N 5. P. 495-501. DOI: 10.1134/S1023193512050047.
9. Radhika V., Manikyamba P. Ion-Solvation Behavior of Pyridinium Dichromate in Water–N,N-Dimethyl Formamide Solvent Mixtures. 2012. *Journal of Solution Chemistry*. Vol. 41, N 2. P. 261-270. DOI: 10.1007/s10953-012-9804-9.

10. Fuoss R. M., Kraus C. A. Properties of Electrolytic Solutions. II. The Evaluations of λ^0 and of K for Incompletely Dissociated Electrolytes. *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55, N 2. P. 476-488. DOI: 10.1021/ja01329a006.
11. Fuoss R. M. Solution of the Conductance Equation. *J. Amer. Chem. Soc.* 1935. Vol. 57, N 3. P. 488-489. DOI: 10.1021/ja01306a502.
12. Сафонова Л. П., Колкер А. М. Кондуктометрия растворов электролитов. *Успехи химии.* 1992. Том 61, №9. С. 1748-1775. DOI: 10.1070/RC1992v061n09ABEH001009.
13. Roses M., Bonet M. J., Bosch E. Conductometric determination of dissociation constants of several acids and their tetrabutylammonium salts in propan-2-ol/water mixtures. *Analytica Chimica Acta.* 1996. Vol. 333, N 3. P. 241-247. doi:10.1016/0003-2670(96)00286-3.
14. Roy M. N., Sarkar L., Dewan R. Ion-pair and triple-ion formation of some tetraalkylammonium iodides in n-hexanol and its binary mixtures with o-toluidine. *J. Chem. Thermodynamics.* 2011. Vol. 43, N 3. P. 371-376. DOI: 10.1016/j.jct.2010.10.008.
15. Das C. Electrical Conductance of Some Tetraalkylammonium Bromide Salts in 2-Butoxyethanol (1) + Water (2) mixtures at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 2014. Vol. 59, N 2. P. 168-175. DOI: 10.1021/je4004405.
16. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. Part 3. Examination of New Model and Analysis of Data for Symmetrical Electrolytes. *J.C.S. Faraday II.* 1979. N 75. P. 1128-1145. DOI: 10.1039/f29797501128.
17. Pethybridge A. D., Taba S. S. Precise Conductimetric Studies on Aqueous Solutions of 2:2 Electrolytes. Part 2. Analysis of Data for $MgSO_4$ in Terms of New Equations from Fuoss and from Lee and Wheaton. *J.C.S. Faraday I.* 1980. N 76. P. 368-376. DOI: 10.1039/f19807600368.
18. Tyunina E. Y., Afanasiev V. N., Chekunova M. D. Electroconductivity of Tetraethylammonium Tetrafluoroborate in Propylene Carbonate at Various Temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2011. Vol. 56, N 7. P. 3222-3226. DOI: 10.1021/je200309v.
19. Bianchi H., Fernandez-Prini R. The Conductivity of Dilute Electrolyte Solutions: Expanded Lee and Wheaton Equation for Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. *Journal of Solution Chemistry.* 1993. Vol. 22, N 6. P. 557-570. DOI: 10.1007/BF00646931.
20. Чумак В. Л., Максимюк М. Р., Нешта Т. В., Босак Ю. С. Визначення коефіцієнтів рівняння Лі – Уїтона для електропровідності розчинів електролітів в середовищі MS Excel. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* 2013. Т. 2, № 5 (62). С. 59-63.
21. Гога С. Т. Проводимость и константы ионной ассоциации перхлоратов цетилтриметиламмония, тетра-н-пентиламмония и N-цетилпиридиния в ацетоне при 298.15 К. *Вісник Харківського національного університету. Серія Хімія.* 2010. Т. 932, №19 (42). С. 93-95.
22. Goga S. T., Lebed A. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Conductivity and Dissociation Constants of Quaternary Ammonium Perchlorates and Picrates in 4-Methyl-pentan-2-one. *J. Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, N 5. P. 1887-1892. DOI: 10.1021/je9008969.
23. Palval I. N., Lebed A. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Association and transport properties in solvents of medium and low relative permittivity: Quaternary ammonium picrates in acetone–n-hexane mixed solvents. *Journal of Molecular Liquids.* 2011. Vol. 158, N 1. P. 33-37. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.10.004.
24. Bešter-Rogač M., Klofutar C., Rudan-Tasic D. Association of hydrophobic ions in aqueous solution: A conductometric study of symmetrical tetraalkylammonium cyclohexylsulfamates. *Journal of Molecular Liquids.* 2010. Vol. 156, N 1. P. 82-88. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.03.016.
25. Salamanca Y. P., Blanco L. H., Buchner R., Vargas E. F. Electrical Conductivity Studies of Tetraalkylammonium Bromides in Aqueous Solutions at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2012. Vol. 57, N 8. P. 2203-2210. DOI: 10.1021/je101043c.
26. Arcis H., Ferguson J. P., Zimmerman G. H., Tremaine P. R. The limiting conductivity of the borate ion and its ion-pair formation constants with sodium and potassium under hydrothermal conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, N 34. P. 24081-24094. DOI: 10.1039/C6CP03084J.
27. Пальваль И. Н., Лебедь А. В., Мчедлов-Петросян Н. О. Ассоциация ионов пикрата и калия в апротонном растворителе: исследование методами кондуктометрии и спектрофотометрии. *Вісник Харківського національного університету. Серія Хімія.* 2010. Том 895, № 18 (41). С. 189-197.
28. Shields G. C., Seybold P. G. Computational Approaches for the Prediction of pKa Values. USA, Boca Raton: CRC Press, 2014. 175 p.
29. Fry A. J. Computational Studies of Ion Pairing. 7. Ion-Pairing and Association Effects between Tetraalkylammonium Ions and Nitrobenzene Redox Species. "Ion Pairing" to Neutral Substances. *J. Org. Chem.* 2013. Vol. 78, N 5. P. 2111-2117. DOI: 10.1021/jo302385r.

Рукопис надійшов до редакції 25.11.2016

УДК 543.555+544.353.3+543.632.562.4

Эволюция кондуктометрического подхода к установлению поведения ионов четвертичных аммониевых солей в растворах

К. С. Ютилова, Е. Н. Швед

Рассмотрен метод кондуктометрии как способ определения констант ионного равновесия в растворах электролитов. Описаны модели ионной ассоциации и методы математической обработки кондуктометрических данных – от классических до современных. Адекватность моделей проиллюстрирована экспериментальными примерами. Проанализированы зависимости молярной предельной электропроводности от свойств электролита и растворителя. Показано, что в растворах четвертичных аммониевых солей происходят процессы ассоциации.

Ключевые слова: электропроводность, кондуктометрия, четвертичные аммониевые соли, ионные пары, константа ассоциации.

Evolution of conductometry approach to quaternary ammonium salts behavior determination in solutions

K. S. Yutilova, O. M. Shved

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

The conductometric method was examined as a way to determine ion equilibrium constants in electrolyte solutions. Problematical character of conductivity determination of salts in non-aqueous media was specified. Ion association models and conductivity data mathematical processing methods from classic to modern were characterized. Comparative analysis of particle state determination presented by using Kraus – Bray, Fuoss – Kraus, Lee – Wheaton equations. The adequacy of the models was illustrated by the experimental examples. Correlations between limiting molar conductivity and properties of electrolyte and solvent were analyzed. Quaternary ammonium salts tendency to association in organic solvents, in particular to ion pairs and triplets formation, was shown. Electrolyte solution conductivity theory development was concerned as promising scientific direction for creating a versatile and reliable ion interaction model in solution.

Keywords: conductivity, conductometry, quaternary ammonium salts, ion pairs, association constant.

References

1. Winstein, S.; Savedoff, L. G.; Smith, S.; Stevens, I. D. R.; Gall, J. S. Ion pairs, nucleophilicity and salt effects in bimolecular nucleophilic substitution. *Tetrahedron Letters* **1960**, 1 (30), 24–30 DOI: 10.1016/s0040-4039(01)99296-2.
2. Sinha, A.; Roy, M. N. Ion-pair and triple-ion studies of some tetraalkylammonium halides in pure 1,3-dioxolane at 298.15 K. *Journal of Molecular Liquids* 2008, 140 (1-3), 39–44 DOI: 10.1016/j.molliq.2008.01.001.
3. Kharned, G.; Ouen, B. *Fizicheskaiia khimiia rastvorov elektrolitov* [The physical chemistry of electrolyte solutions]. Moskva: Izdatelstvo inostranoi literatury, 1952. (in Russian)
4. Das, D.; Das, B.; Hazra, D. K. Electrical Conductance of Some Symmetrical Tetraalkylammonium and Alkali Salts in N, N-Dimethylacetamide at 25 °C. *Journal of Solution Chemistry* **2003**, 3 (1), 77–83 DOI: 10.1023/A:1022648916138.
5. Izmailov, N. A. *Elektrokhimiia rastvorov* [The electrochemistry of solutions]. Moskva: Khimiia, 1976. (in Russian)
6. Evstratova K. I., Kupina N. A., Malakhova E. E. *Fizicheskaiia i kolloidnaia khimiia* [Physical and colloid chemistry]. Moskva: Vysshiaia shkola, 1990. (in Russian)
7. Kraus, C. A.; Bray, W. C. A General Relation Between The Concentration And The Conductance Of Ionized Substances In Various Solvents. *Journal of the American Chemical Society* **1913**, 35 (10), 1315–1434 DOI: 10.1021/ja02199a001.
8. Bhat, J. I.; Shetty, M. K. Studies on the effect of ethanol on the solvation behaviour of thiamine hydrochloride in water. *Russian Journal of Electrochemistry* **2012**, 48 (5), 495–501 DOI: 10.1134/s1023193512050047.
9. Radhika, V.; Manikyamba, P. Ion-Solvation Behavior of Pyridinium Dichromate in Water–N,N-Dimethyl Formamide Solvent Mixtures. *Journal of Solution Chemistry* **2012**, 41 (2), 261–270 DOI: 10.1007/s10953-012-9804-9.
10. Fuoss, R. M.; Kraus, C. A. Properties of Electrolytic Solutions. II. The Evaluations of Λ^0 and of K for Incompletely Dissociated Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society* **1933**, 55 (2), 476–488 DOI: 10.1021/ja01329a006.
11. Fuoss, R. M. Solution of the Conductance Equation. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, 57 (3), 488–489 DOI: 10.1021/ja01306a502.
12. Safonova, L. P.; Kolker, A. M. Conductometry of electrolyte solutions. *Uspekhi khimii* **1992**, 61 (9), 1748–1775 DOI: 10.1070/rc1992v061n09abeh001009.
13. Rosés, M.; Bonet, M.; Bosch, E. Conductometric determination of dissociation constants of several acids and their tetrabutylammonium salts in propan-2-ol/water mixtures. *Analytica Chimica Acta* **1996**, 333 (3), 241–247 DOI: 10.1016/0003-2670(96)00286-3.
14. Roy, M. N.; Sarkar, L.; Dewan, R. Ion-pair and triple-ion formation of some tetraalkylammonium iodides in n-hexanol and its binary mixtures with o-toluidine. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, 43 (3), 371–376 DOI: 10.1016/j.jct.2010.10.008.

15. Das, C. Electrical Conductance of Some Tetraalkylammonium Bromide Salts in 2-Butoxyethanol (1) Water (2) mixtures at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data J. Chem. Eng. Data* **2014**, 59 (2), 168–175 DOI: 10.1021/je4004405.
16. Lee, W. H.; Wheaton, R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 3.— Examination of new model and analysis of data for symmetrical electrolytes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, 75, 1128–1145 DOI: 10.1039/f29797501128.
17. Pethybridge, A. D.; Taba, S. S. Precise conductimetric studies on aqueous solutions of 2:2 electrolytes. Part 2.— Analysis of data for MgSO₄ in terms of new equations from Fuoss and from Lee and Wheaton. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1980**, 76, 368–376 DOI: 10.1039/f19807600368.
18. Tyunina, E. Y.; Afanasiev, V. N.; Chekunova, M. D. Electroconductivity of Tetraethylammonium Tetrafluoroborate in Propylene Carbonate at Various Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56 (7), 3222–3226 DOI: 10.1021/je200309v.
19. Bianchi, H.; Fernandez-Prini, R. The conductivity of dilute electrolyte solutions: Expanded lee and wheaton equation for symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. *Journal of Solution Chemistry* **1993**, 22 (6), 557–570 DOI: 10.1007/bf00646931.
20. Chumak, V. L.; Maksymiuk, M. R.; Neshta, T. V.; Bosak, Iu. S. Vyznachennia koefitsientiv rivniannia Li – Uitona dlia elektroprovodnosti rozchyniv elektrolitiv v seredovyshchi MS Excel [Determination of coefficients of Lee – Wheaton equation for electrical conductivity of electrolyte solutions in MS Excel]. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii* **2013**, 2 (5 (62)), 59–63. (in Ukrainian)
21. Goga, S. T. Provodimost i konstanty ionnoi assotciatcii perkloratov tsetiltrimetilammonii, tetra-n-pentilammonii i N-tetilpiridiniia v acetone pri 298.15 K [Conductance and ion association constants of cetyltrimethylammonium, tetra-n-pentylammonium and N-cetylpyridinium perchlorates in acetone at 298.15 K]. *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu. Seriiia Khimiiia* **2010**, 932 (19 (42)), 93-95. (in Russian)
22. Goga, S. T.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Conductivity and Dissociation Constants of Quaternary Ammonium Perchlorates and Picrates in 4-Methyl-pentan-2-one. *Journal of Chemical & Engineering Data J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (5), 1887–1892 DOI: 10.1021/je9008969.
23. Palval, I. N.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Association and transport properties in solvents of medium and low relative permittivity: Quaternary ammonium picrates in acetone–n-hexane mixed solvents. *Journal of Molecular Liquids* **2011**, 158 (1), 33–37 DOI: 10.1016/j.molliq.2010.10.004.
24. Bešter-Rogač, M.; Klofutar, C.; Rudan-Tasic, D. Association of hydrophobic ions in aqueous solution: A conductometric study of symmetrical tetraalkylammonium cyclohexylsulfamates. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, 156 (1), 82–88 DOI: 10.1016/j.molliq.2010.03.016.
25. Salamanca, Y. P.; Blanco, L. H.; Buchner, R.; Vargas, E. F. Electrical Conductivity Studies of Tetraalkylammonium Bromides in Aqueous Solutions at Several Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57 (8), 2203–2210 DOI: 10.1021/je101043c.
26. Arcis, H.; Ferguson, J. P.; Zimmerman, G. H.; Tremaine, P. R. The limiting conductivity of the borate ion and its ion-pair formation constants with sodium and potassium under hydrothermal conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (34), 24081–24094 DOI: 10.1039/c6cp03084j.
27. Palval, I. N.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosian, N. O. Assotciatciia ionov pikrata i kaliia v aprotonnom rastvorite: issledovanie metodami konduktometrii i spektrofotometrii [The association of picrate and potassium ions in aprotic solvent: a conductance and spectrophotometry study]. *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu. Seriiia Khimiiia* **2010**, 895 (18 (41)), 189–197. (in Russian)
28. Shields, G. C.; Seybold, P. G. *Computational approaches for the prediction of pKa values*; CRC Press: Boca Raton, 2014.
29. Fry, A. J. Computational Studies of Ion Pairing. 7. Ion-Pairing and Association Effects between Tetraalkylammonium Ions and Nitrobenzene Redox Species. “Ion Pairing” to Neutral Substances. *J. Org. Chem.* **2013**, 78 (5), 2111–2117 DOI: 10.1021/jo302385r.

UDC 547.541:544.421.032.76

COMBINED EFFECTS of STRUCTURE and TEMPERATURE on KINETICS of REACTIONS between 4-NITRIPHENYLOXIRANE and ARENESULFINIC ACIDS in DIOXANE

I. V. Shpan'ko*, I. V. Sadovaya

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

The effects of structure and temperature on the rate and free activation energy of reactions between 4-nitrophenyloxirane and Y-substituted arenesulfinic acids $YC_6H_4SO_2H$ in dioxane at 298, 308, and 323 K have been studied. Cross-correlation analysis of kinetic data was conducted. It was found that as a result of the nonadditivity of the joint effects of substituents Y and temperature, the cross reaction series exhibits isoparametric properties, the quantitative characteristics of which are isoparametrical points with respect to the constant of substituents Y ($\sigma_Y^{IP} = 1.02$; $\sigma_Y^{IP(G)} = -0.58$) and to temperature ($T^{IP} = 367$ K; $T^{IP(G)} = 410$ K). At the isoparametric temperature the rate of the process and the free activation energy should not depend on the effects of substituents Y, due to the full compensation in the change of the enthalpy and entropy components: $\delta_Y \Delta H^\ddagger = T^{IP(G)} \delta_Y \Delta S^\ddagger$, $\delta_Y \Delta G^{\ddagger IP} = 0$, and $\Delta G_{YT}^{\ddagger IP} = \text{const}$ ($\log k_{YT} = \text{const}$, $\rho_Y^T = 0$). At the isoparametrical point $\sigma_Y^{IP} = 1.02$, the rate of the process should not depend on temperature, consequently $\Delta H_Y^\ddagger = 0$. At the isoparametrical point $\sigma_Y^{IP(G)} = -0.58$, free activation energy ΔG_{YT}^{\ddagger} does not depend on a temperature, that is why $\Delta S_Y^\ddagger = 0$ and $\Delta G_{YT}^{\ddagger IP} = \Delta H_Y^\ddagger$. All these isoparametrical points fall outside experimental attainability.

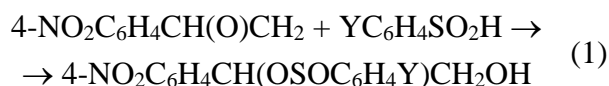
Keywords: 4-nitrophenyloxirane, arenesulfinic acids, correlation analysis, isoparametrical points, compensation effect.

Introduction

It is a topical problem of the chemistry to determine the rate laws of reactions under the action of cross-varied factors (the structures of reactants and catalysts, medium, temperature, pH, pressure etc.). For study of the joint effects of the structure and temperature we chose oxirane ring opening reactions which are of interest from both theoretical and practical viewpoints. The specific organization of the atoms in the oxirane ring, combined with its strain and unsaturated nature, are responsible for a wide variety of practically important reactions of oxirane substrates with compounds from different classes [1-5]. These reactions are widely used in organic synthesis, as well as in production of polymers, pharmaceuticals, and pesticides, and also underlie a number of biochemical processes, in particular, the physiological process of detoxification of metabolites of exogenous substances. The oxirane ring is a structural element of many biologically active substances of both synthetic and natural origin. We showed previously [6, 7] that, in the reactions

of aryloxiranes with arenesulfonic acids, intensive interaction of the effects of the structure of the acid reactant and the temperature is manifested, which allowed the first experimental observation of the isoparametricity phenomenon [8] in its enthalpy–entropy compensation effect (CE) [9].

We report here the results of cross correlation analysis of the kinetic data on the reactions of 4-nitrophenyloxirane with Y-substituted arenesulfinic acids $YC_6H_4SO_2H$ (Y = 4-CH₃, H, 4-Cl) in dioxane at 298, 308, 323 K:



Results and Discussion

The products of reactions (1) were isolated at kinetic conditions as stable ductile yellow-orange oils. The yields of the major products were practically quantitative (90–95 %) by HPLC. Their structures were studied by means of ¹H NMR spectroscopy and found to be in correspondence with 2-arylsulfinyloxy-2-(4-nitro-

* E-mail: shpanko16@ukr.net

© I. V. Shpan'ko, I. V. Sadovaya, 2017

phenyl)ethanol. Analogous 2,2-disubstituted ethanol derivatives (primary alcohols) are also formed in related reactions of aryloxiranes with arenesulfonic acids [6] and HNO₃ [10].

To measure reaction rates, the interaction between reactants was stopped by the addition of an HBr solution in glacial acetic acid to a kinetic sample. After 30 min, the unreacted amount of HBr was determined by potentiometric titration using an AgNO₃ solution. The reaction kinetics was examined using more than tenfold amounts of arenesulfonic acids (HA) with respect to the initial concentrations of 4-nitrophenyloxirane (S): [HA] >> [S] = (3 ÷ 7) 10⁻³ mol dm⁻³. In all cases, the observed pseudo-first-order reaction rate constants (k_{obs} , s⁻¹) remained constant up to 70–80 % conversion of the epoxide (determination error was no higher than 5 %). The reaction was found to exhibit the first order with respect to epoxide. At the same, linear relationships between k_{obs} and [HA]² were observed ($r \geq 0.996$), which pass through the origin of coordinates. Thus, the kinetics of the reactions of interest is described by the equation

$$d[S]/dt = k_{\text{obs}} [S] = k_3 [S] [HA]^2, \quad (2)$$

where k_{obs} (s⁻¹) and k_3 (dm⁶ mol⁻² s⁻¹) are pseudo-first-order and third-order rate constants, respectively.

The k_3 constants were found from the linear relations $k_{\text{obs}} = k_3[HA]^2$ at four or more HA concentrations. Table 1 summarizes the values of k_3 for reactions (1) and the $\rho_{\text{Y}}^{\text{T}}$ values calculated by the Hammett equation for partial reaction series (RS) at fixed temperatures. Note that $\rho_{\text{Y}}^{\text{T}}$ decreases with increasing temperature; this fact is indicative of the nonadditivity of combined effects of substituents Y and a temperature factor in cross-reaction series (1). Between $\rho_{\text{Y}}^{\text{T}}$ and reverse temperature ($1/T$, K⁻¹) performed a linear relationship due to the principle of polylinearity (PPL) [8]:

$$\rho_{\text{Y}}^{\text{T}} = (-8.6 \pm 0.9) + (3.2 \pm 0.3) \cdot 10^3/T, \quad (3)$$

$$s = 0.032, r = 0.996, n = 3.$$

In the graphical representation of eqn. (3), the slope of the straight line, which is named as the cross interaction coefficient q_{YT} , is a measure of the nonadditivity of the simultaneous effects of Y and temperature in the cross RS (1). It follows

from eqn. (3) that the isoparametric temperature – the isoparametric point (IPP) – at which the substituents Y exert no effects on the reaction rate ($\rho_{\text{Y}}^{\text{T}} = 0$) is $T^{\text{P}} = 372$ K. The data presented in Table 1 indicate that such a temperature is not attainable in the cross RS (1).

Table 1. Rate constants $k_3 \times 10^2$ (dm⁶ mol⁻² s⁻¹) and $\rho_{\text{Y}}^{\text{T}}$ values in the Hammett equation for the reactions of 4-nitrophenyloxirane with arenesulfonic acids (YC₆H₄SO₂H) in dioxane at different temperatures

Y(σ_{Y})	$k_3 \cdot 10^2$ (dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹)		
	298 K	308 K	323 K
<i>n</i> -CH ₃ (-0.17)	0.351 ± 0.002	1.07 ± 0.01	3.84 ± 0.01
H (0)	0.92 ± 0.04	2.12 ± 0.02	6.54 ± 0.04
<i>n</i> -Cl (0.23)	2.76 ± 0.02	5.48 ± 0.01	13.4 ± 0.1
$\rho_{\text{Y}}^{\text{T}}$	2.2 ± 0.1	1.78 ± 0.01	1.36 ± 0.02
<i>r</i>	0.999	0.999	0.999

To evaluate the effect of temperature on the rate of reactions (1), we used the Eyring equation

$$\log(k_3/T) = A_{\text{T}=\infty}^{\text{Y}} + B_{\text{T}}^{\text{Y}}(1000/T), \quad (4)$$

where $A_{\text{T}=\infty}^{\text{Y}} = \log(k_{\text{B}}/h) + \Delta S_{\text{Y}}^{\ddagger}/2.3R$, $B_{\text{T}}^{\text{Y}} = -\Delta H_{\text{Y}}^{\ddagger}/2.3R$ (k_{B} is the Boltzmann constant, h is the Plank constant and R is the gas constant). As a rule, the transmission coefficient is accepted equal to 1 for the heterolytic reactions, so that it was omitted in eqn. (4).

Table 2 summarizes the parameters of eqn. (3) for the reactions of 4-nitrophenyloxirane with arenesulfonic acids, as well as the enthalpies ($\Delta H_{\text{Y}}^{\ddagger}$), entropies ($\Delta S_{\text{Y}}^{\ddagger}$) and free energies ($\Delta G_{\text{YT}}^{\ddagger}$) of activation calculated using these parameters. A change in the slope B_{T}^{Y} in eqn. (4) with Y is consistent with the above-mentioned nonadditive effects of the structure and temperature on the rate of reactions (1) and are described by eqn. (5):

$$B_{\text{T}}^{\text{Y}} = (-3.25 \pm 0.07) + (3.5 \pm 0.4)\sigma_{\text{Y}}, \quad (5)$$

$$s = 0.126, r = 0.992, n = 3.$$

The slope coefficient of eqn. (5) is close to the value of the cross interaction coefficient ρ_{YT} in eqn. (3). As it follows from eqn. (5) the value of $B_{\text{T}}^{\text{Y}} = 0$ at IPP $\sigma_{\text{Y}}^{\text{III}} = 0.93$. Almost the same value of this IPP, where $\Delta H_{\text{Y}}^{\ddagger} = 0$, follows from eqn. (6):

$$\Delta H_{\text{Y}}^{\ddagger} = (62 \pm 2) + (-67 \pm 10)\sigma_{\text{Y}}, \quad (6)$$

$$s = 2.87, r = 0.989, n = 3.$$

The change ΔS_Y^\ddagger upon varying substituents Y is described by linear relation

$$\Delta S_Y^\ddagger = (-75 \pm 4) + (-178 \pm 24)\sigma_Y, \quad (7)$$

$$s = 6.83, r = 0.991, n = 3.$$

Table 2. Coefficients of eqn. (3) and activation parameters ΔH_Y^\ddagger , kJ/mol, ΔS_Y^\ddagger , J/(mol K), and ΔG_{YT}^\ddagger , kJ/mol, for the reactions of 4-nitrophenyloxirane with arenosulfonic acids (YC₆H₄SO₂H) in dioxane at different temperatures

Characteristics	Y		
	4-CH ₃	H	4-Cl
$A_{T=\infty}^Y$	8.1 ± 0.6	6.08 ± 0.04	4.36 ± 0.07
$-B_T^Y$	3.9 ± 0.2	3.15 ± 0.01	2.50 ± 0.02
r	0.999	0.999	0.999
s	0.035	0.002	0.004
ΔH_Y^\ddagger	75	60	48
$-\Delta S_Y^\ddagger$	42	81	114
$\Delta G_{YT=298}^\ddagger$	87	84.5	82
$\Delta G_{YT=308}^\ddagger$	87.5	85	83
$\Delta G_{YT=323}^\ddagger$	88	86	84

Relations (3) and (5)–(7) illustrate examples of observing the PPL in a cross RS (1). An important demonstration of the PPL is the linear dependence of the change in ΔH_Y^\ddagger and ΔS_Y^\ddagger under the effect of substituents Y, which reflects the enthalpy-entropy CE:

$$\Delta H_Y^\ddagger = (90.6 \pm 0.5) \cdot 10^3 + (375 \pm 6)\Delta S_Y^\ddagger, \quad (8)$$

$$s = 306, r = 0.999, n = 3.$$

The slope coefficient of eqn. (8) is a measure of the value $T^{IP} = 375$ K, which corresponds to the one calculated using eqn. (3). To estimate the joint effect substituents Y and temperature have on the rate of reactions (1), we used a cross correlation equation for a two-parameter variant of PPL:

$$\log k_3 = \log k_3^{st} + \rho_Y^{st}\sigma_Y + B_T^{st}(1000/T) + q_{YT}\sigma_Y(1000/T), \quad (9)$$

where k_3^{st} is the rate constant under standard conditions ($\sigma_Y = 0$, $T = \infty$ K), ρ_Y^{st} and B_T^{st} are the parameters of standard reactions at $T = \infty$ K and $\sigma_Y = 0$, respectively, and q_{YT} is the cross interaction coefficient. The following polylinear regression was obtained in processing the kinetic data in Table 1 in accordance with eqn. (9):

$$\log k_3 = (9.3 \pm 0.2) + (-9 \pm 1)\sigma_Y + (-3.38 \pm 0.07) \cdot 1000/T + (3.3 \pm 0.4)\sigma_Y \cdot 1000/T, \quad (10)$$

$$s = 0.022, R = 0.999, F = 1368, n = 9.$$

Here, R is the multiple correlation coefficient and F is Fisher's test. Regression (10) describes cross RS (1) to a high degree of accuracy, as is evidenced by its statistical parameters and the correspondence of the value of cross interaction coefficient q_{YT} to its values in eqns. (3) and (5). Because of the difference between this coefficient and zero, regression (10) is characterized by isoparametric properties, the quantitative characteristics of which are IPPs with respect to the constant of substituent $\sigma_Y^{IP} = -B_T^{st}/q_{YT} = 1.02$; to temperature $T^{IP} = (-q_{YT}/\rho_Y^{st}) \cdot 10^3 = 367$ K, the value of which differs negligibly from the ones presented above; and the rate constants at these points: $\log k_3^{IP} = \log k_3^{st} - \rho_Y^{st}B_T^{st}/q_{YT} = 0.10$, $k_3^{IP} = 1.26$, dm⁶·mol⁻²·s⁻¹. At the isoparametric (isokinetic) temperature $T^{IP} = 367$ K, the rate of the process should not be affected by substituents Y in acids ($\rho_Y^T = 0$), while at the IPP $\sigma_Y^{IP} = 1.02$, the rate of the process should not depend on temperature: $B_T^Y = 0$, and thus $\Delta H_Y = 0$. Eqn. (5) shows that $B_T^Y = 0$ at σ_Y corresponding to the isoparametric values, which are 0.93. This IPP cannot be attained, due to the deficit of strong electron-withdrawing substituents Y with $\Sigma\sigma_Y = 1.02$. The IPP with respect to temperature $T^{IP} = 367$ K also falls outside experimental attainability.

In terms of activation parameters, the nonadditive effects of structure and temperature in RS (1) can be analyzed using the equation (11):

$$\Delta G_{YT}^\ddagger = \Delta G_{YT}^{\ddagger st} + a_Y^{st}\sigma_Y + b_T^{st}T + c_{YT}\sigma_Y T, \quad (11)$$

where $\Delta G_{YT}^{\ddagger st}$ is the free activation energy under standard conditions ($\sigma_Y = 0$ and $T = 0$ K); a_Y^{st} and b_T^{st} are the parameters of standard RSEs at $T = 0$ K and $\sigma_Y = 0$, respectively; and c_{YT} is the coefficient of cross interaction. In calculating the coefficients of eqn. (11) using the values of ΔG_{YT}^\ddagger in Table 2, we obtained the regression (12):

$$\Delta G_{YT}^\ddagger = (68 \pm 3) + (-41 \pm 17)\sigma_Y + (0.058 \pm 0.009)T + (0.10 \pm 0.05)T\sigma_Y, \quad (12)$$

$$s = 0.281, R = 0.988, F = 142, n = 9.$$

The following are the isoparametric criteria of regression (12): IPP with respect to temperature $T^{IP(G)} = -a_Y^{st}/c_{YT} = 410$ K, which is consistent with the values of T^{IP} calculated using eqns. (3), (5), and (10); another IPP with respect to the constant of substituent $\sigma_Y^{IP(G)} = -b_T^{st}/c_{YT} = -0.58$, in

addition to the IPP $\sigma_Y^{\text{IP}} = 1.02$ calculated above; and the isoparametric value of $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq \text{IP}} = \Delta G_{\text{YT}}^{\neq \text{st}} - a_Y^{\text{st}} b_T^{\text{st}} / c_{\text{YT}} = 92$ kJ/mol. At the IPP $T^{\text{IP(G)}} = 410$ K, the free activation energy $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq}$ should not depend on the effects of substituents Y, due to the full compensation in the change of the enthalpy and entropy components of $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq}$ at this temperature: $\delta_Y \Delta H^{\neq} = T^{\text{IP(G)}} \delta_Y \Delta S^{\neq}$, $\delta_Y G^{\neq \text{IP}} = 0$, and $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq \text{IP}} = \text{const} = 92$ kJ/mol. At the IPP = -0.58, $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq}$ does not depend on temperature if the activation entropy $\Delta S_Y^{\neq} = 0$ and free activation energy in the expression $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq \text{IP}} = \Delta H_Y^{\neq} - T^{\text{IP}} \Delta S_Y^{\neq}$ is determined by its enthalpic term: $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq \text{IP}} = \Delta H_Y^{\neq} = 92$ kJ/mol. This is confirmed by eqn. (7), which shows that $\Delta S_Y^{\neq} = 0$ when $\sigma_Y = -0.42$ (close to the isoparametric value) and eqn. (8), where ΔH_Y^{\neq} is 90.6 kJ/mol (i. e., $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq \text{IP}}$ is equal to ΔH_Y^{\neq} at $\Delta S_Y^{\neq} = 0$).

Conclusions

Thus, in the framework of the CE, owing to the dual nature of $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq}$, by widely varying substituents Y in arenesulfonic acids it is possible to pass from the extreme state of reaction system (1) in which at the $\sigma_Y^{\text{IP(G)}} = -0.58$ point the contribution from the entropic factor to the free energy activation disappears ($\Delta S_Y^{\neq} = 0$) to the equally interesting extreme state at the $\sigma_Y^{\text{IP}} = 1.02$ point, at which there should be no contribution from the enthalpic factor ($\Delta H_Y^{\neq} = 0$). The variations in the free energy of activation $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq}$ itself (Table 2) are comparatively small as a consequence of the CE.

References

1. Yudin, A. K. *Aziridines and epoxides in organic synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.

2. Singh, G. S.; Mollet, K.; D'Hooghe, M.; Kimpe, N. D. Epihalohydrins in Organic Synthesis. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (3), 1441–1498 DOI: 10.1021/cr3003455.

3. Sinel'nikova, M. A.; Shved, E. N. Regioselectivity of the acidolysis of 2-(chloromethyl)oxirane with aromatic acids in the presence of organic bases. *Russian Journal of Organic Chemistry* **2014**, *50* (3), 332–336 DOI: 10.1134/s107042801403004x.

4. Gilanizadeh, M.; Zeynizadeh, B. 4Å molecular sieves catalyzed ring-opening of epoxides to 1,2-diacetates with acetic anhydride. *Current Chemistry Letters* **2015**, *4* (4), 153–158 DOI: 10.5267/j.ccl.2015.6.002.

5. Smith, D. T.; Njardarson, J. T. Ring Expansions of Oxiranes and Oxetanes. *Topics in Heterocyclic Chemistry Synthesis of 4- to 7-membered Heterocycles by Ring Expansion* **2015**, 281–309 DOI: 10.1007/7081_2015_147.

6. Shpan'ko, I. V.; Sadovaya, I. V. Enthalpy–entropy compensation effect in reactions of 3,5-dinitrophenyloxiran with arenesulfonic acids: experimental evidence of the phenomenon of isoparametricity. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2010**, *46* (3), 176–181 DOI: 10.1007/s11237-010-9136-z.

7. Shpan'ko, I. V.; Sadovaya, I. V. Joint effect of structure and temperature on the rates of the reactions of 3,5-dinitrophenyloxiran with arenesulfonic acids: Compensation effect and isoparametricity. *Kinetics and Catalysis* **2011**, *52* (5), 647–653 DOI: 10.1134/s0023158411050132.

8. Palm, V. A., *Osnovy kolichestvennoi teorii organicheskikh reaktsii* [Fundamentals of Quantitative Theory of Organic Reactions]. Leningrad: Khimiya, 1977. (in Russian)

9. Liu, L.; Guo, Q.-X. Isokinetic Relationship, Isoequilibrium Relationship, and Enthalpy–Entropy Compensation. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (3), 673–696 DOI: 10.1021/cr990416z.

10. Dormer, J.; Moodie, R. B. Kinetics and mechanism of reaction of aryl oxiranes with dinitrogen pentoxide in dichloromethane. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1994**, No. 6, 1195 DOI: 10.1039/p29940001195.

Рукопис надійшов до редакції 16.02.2017

УДК 547.541:544.421.032.76

Сумісний вплив структури і температури на швидкість реакцій 4-нітрофенілоксирану з аренсульфінновими кислотами у діоксані

І. В. Шпанько, І. В. Садова

Вивчено вплив структури і температури на швидкість та вільну енергію активації реакцій 4-нітрофенілоксирану з Y-заміщеними аренсульфінновими кислотами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}$ в діоксані при 298, 308 і 323 K. Проведено перехресний кореляційний аналіз результатів багатофакторного кінетичного експерименту. Встановлено, що завдяки неадитивності сумісних ефектів замісників Y і температури перехресна реакційна серія проявляє ізопараметричні властивості, кількісними характеристиками яких є ізопараметричні точки щодо константи замісників Y ($\sigma_Y^{\text{III}} = 1.02$; $\sigma_Y^{\text{III(G)}} = -0.58$) та температури ($T^{\text{III}} = 367$ K; $T^{\text{III(G)}} = 410$ K). При ізопараметричній температурі швидкість процесу і вільна енергія активації не залежать від ефектів замісників Y через повну компенсацію у зміні її ентальпійного і ентропійного компонента: $\delta_Y \Delta H^{\neq} = T^{\text{III(G)}} \delta_Y \Delta S^{\neq}$, $\delta_Y \Delta G^{\neq \text{III}} = 0$, $\Delta G_{\text{YT}}^{\neq \text{III}} = \text{const}$ ($\lg k_{\text{YT}} = \text{const}$, $\rho_Y^{\text{T}} = 0$). В ізопараметричній точці $\sigma_Y^{\text{III}} = 1.02$ швидкість процесу не повинна залежати від температури, що можливо, якщо

$\Delta H_{Y^\ddagger} = 0$. В ізопараметричній точці $\sigma_{Y^{\text{III}(\text{G})}} = -0.58$ вільна енергія активації не залежить від температури завдяки тому, що $\Delta S_{Y^\ddagger} = 0$ і $\Delta G_{Y^\ddagger}^{\text{III}} = \Delta H_{Y^\ddagger}$. Усі ці ізопараметричні точки виходять за межі експериментальної досяжності.

Ключові слова: 4-нітрофенілоксиран, аренсульфінові кислоти, кореляційний аналіз, ізопараметричні точки, компенсаційний ефект.

УДК 547.541:544.421.032.76

Совместное влияние структуры и температуры на скорость реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфиновыми кислотами в диоксане

И. В. Шпанько, И. В. Садовая

Изучено влияние структуры и температуры на скорость и свободную энергию активации реакций 4-нитрофенилоксирана с Y-замещенными аренсульфиновыми кислотами $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}$ в диоксане при 298, 308 и 323 К. Проведен перекрестный корреляционный анализ результатов многофакторного кинетического эксперимента. Выявлено, что вследствие неаддитивности совместных эффектов заместителей Y и температуры перекрестная реакционная серия проявляет изопараметрические свойства, количественными характеристиками которых являются изопараметрические точки по константе заместителей Y ($\sigma_{Y^{\text{III}}} = 1.02$; $\sigma_{Y^{\text{III}(\text{G})}} = -0.58$) и по температуре ($T^{\text{III}} = 367$ К; $T^{\text{III}(\text{G})} = 410$ К). При изопараметрической температуре свободная энергия активации (скорость процесса) не зависит от эффектов заместителей Y из-за полной компенсации в изменении ее энгальпийного и энтропийного термина: $\delta_Y \Delta H^\ddagger = T^{\text{III}(\text{G})} \delta_Y \Delta S^\ddagger$, $\delta_Y \Delta G^{\text{III}} = 0$, $\Delta G_{Y^\ddagger}^{\text{III}} = \text{const}$ ($\lg k_{Y^\ddagger} = \text{const}$, $\rho_{Y^\ddagger} = 0$). В изопараметрической точке $\sigma_{Y^{\text{III}}} = 1.02$ скорость процесса не должна зависеть от температуры, что возможно, если $\Delta H_{Y^\ddagger} = 0$. В изопараметрической точке $\sigma_{Y^{\text{III}(\text{G})}} = -0.58$ свободная энергия активации не зависит от температуры ($\Delta S_{Y^\ddagger} = 0$; $\Delta G_{Y^\ddagger}^{\text{III}} = \Delta H_{Y^\ddagger}$). Все эти изопараметрические точки выходят за пределы экспериментальной достижимости.

Ключевые слова: 4-нітрофенілоксиран, аренсульфінові кислоти, кореляційний аналіз, ізопараметричні точки, компенсаційний ефект.

УДК 541.64:547.792:678.744

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. И. Мельниченко*, К. И. Манько

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница, Украина

В процессе радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилакрилата с метилметакрилатом на скорость реакции и состав сополимера существенно влияет ассоциативная природа фторалкилакрилатов. Зависимости скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси интерпретированы в рамках модели об ассоциатах-заготовках, в которых взаимное расположение молекул мономера благоприятно для реакции роста полимерной цепи. Экспериментально определены составы сополимеров, на основе которых методом Майо–Льюиса рассчитаны константы сополимеризации в температурном интервале 65–90 °С. При низких температурах сополимер обогащен фторированным компонентом, при более высоких наблюдается точка азеотропа. Равновесная степень набухания синтезированных сополимеров в физиологическом растворе при 37 °С меняется в пределах 0,04–0,48 %. Температура стеклования сополимеров в зависимости от состава находится в интервале 72–86 °С.

Ключевые слова: сополимер, фторалкилакрилат, метилметакрилат, температура стеклования, набухание.

Введение

Присутствие фтора в составе макромолекулы существенно влияет на физические свойства полимеров, повышает их термостойкость [1], стойкость к действию окислителей и других химических реагентов [2], улучшает оптические свойства [3]. Из полифторированных карбо- и гетероцепных полимеров широкое применение в современной технике нашли полифторалкил(мет)акрилаты, некоторые закономерности синтеза и физические свойства которых описаны в литературе [4, 5]. Не меньший интерес представляют сополимеры фторированных мономеров с виниловыми мономерами, например, метилметакрилатом, стиролом, метакриловой и акриловой кислотами, которые сохраняют специфические свойства, обусловленные присутствием атомов фтора, но лишены некоторых, присущих полифторалкил-(мет)акрилатам [6], недостатков: гидрофобность, текучесть на холоду, низкие температуры стеклования, высокая стоимость исходных мономеров. Несмотря на широкое практическое значение этих материалов, многие теоретические и практические аспекты синтеза полимеров с определенными физико-механическими

свойствами в настоящее время остаются не выясненными.

Целью данной работы было исследование механизма радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата (Ф1), 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата (Ф2) 1,1,5-тригидроперфторамилакрилата (ФА) с метилметакрилатом (ММА), а также изучение физико-механических свойств синтезированных сополимеров.

Экспериментальная часть

Очистку мономеров проводили путем перегонки их в вакууме в атмосфере азота. Сополимеризацию Ф1, Ф2, ФА с ММА проводили в массе при температуре 45 °С, 65 °С, 90 °С до конверсии мономера не выше 10 %. В качестве инициатора использовали пероксид лаурилы (ПЛ), концентрация которого составляла $5 \cdot 10^{-3}$ (при 45 °С) и $5 \cdot 10^{-4}$ (при 65 °С) моль/моль мономерной смеси. При исследовании сополимеризации при 90 °С использовали пероксид дикумила (ПДК) концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономерной смеси. Содержание фторированных компонентов в мономерной смеси варьировали от 9,09 до 83,3 % мол. Кинетику процесса сополимери-

* E-mail: v.melnychenko@donnu.edu.ua

© В. И. Мельниченко, К. И. Манько, 2017

заций на начальных стадиях изучали дилатометрическим методом. Сополимеры выделяли переосаждением из ацетона в метанол. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии. В качестве аналитической полосы использовали колебания $-\text{CF}_2$ -групп при 800 см^{-1} [6]. ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре Specord 75-IR в растворе ацетонитрила, используя кюветы из КВг с толщиной слоя 0,4 см. Методом вискозиметрии при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ определяли характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов данных полимеров в «хорошем» растворителе (ацетон) и $[\eta]_\theta$ в θ -растворителе (смесь ацетона и изопропилового спирта в соотношении 3:2). Равновесную степень набухания синтезированных (со)полимеров в физиологическом растворе при $37 \text{ }^\circ\text{C}$ определяли по методу [7]. Термомеханические свойства полимеров исследовали методом [8].

На рис. 1 и 2 представлены зависимости начальной скорости сополимеризации фторированных мономеров с метилметакрилатом от состава исходной мономерной смеси. Видно, что характер зависимостей в большей степени зависит от температуры процесса и значительно в меньшей – от строения фторалкилметакрилатов.

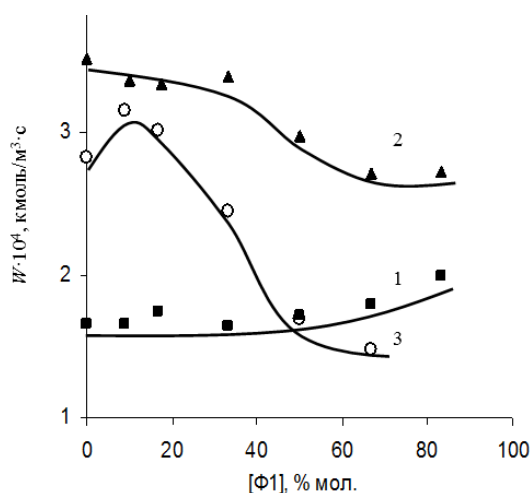


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации (W) Ф1 с ММА от концентрации Ф1 в исходной мономерной смеси. Температура, $^\circ\text{C}$ (концентрация инициатора, моль/моль): 1 – 45 ($[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-3}$), 2 – 65 ($[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-4}$), 3 – 90 ($[\text{ПДК}] = 2 \cdot 10^{-3}$)

Так, если при $45 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличение количества Ф1 в мономерной смеси практически не влияет на скорость сополимеризации (рис. 1,

кривая 1), то при $65 \text{ }^\circ\text{C}$ и, особенно, при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличение доли Ф1 приводит сначала к некоторому возрастанию скорости, а затем к ее существенному снижению, хотя, исходя из того, что фторметакрилаты являются менее реакционно-способными мономерами по сравнению с метилметакрилатом, следовало ожидать постоянного снижения скорости сополимеризации.

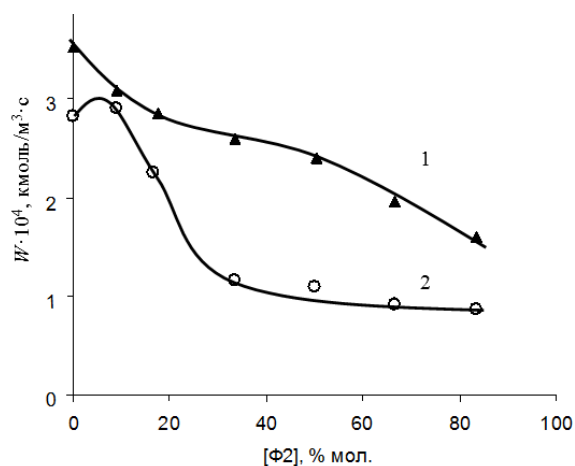


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации (W) Ф2 с ММА от концентрации Ф2 в исходной мономерной смеси. Температура, $^\circ\text{C}$ (концентрация инициатора, моль/моль): 1 – 65 ($[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-4}$), 2 – 90 ($[\text{ПДК}] = 2 \cdot 10^{-3}$)

Наблюдающийся характер изменения скорости свидетельствует о значительных межмолекулярных взаимодействиях в мономерной смеси, обусловленных ассоциативной природой фторалкилметакрилатов [9, 10]. Полученные данные можно интерпретировать в рамках модели об ассоциатах-«заготовках», которую предложили авторы работы [11], исследуя полимеризацию высших акил(мет)акрилатов. Согласно этой модели, ассоциаты-«заготовки» – это достаточно долгоживущие регулярные ассоциаты, в которых взаимное положение молекул благоприятно для протекания реакции роста полимерной цепи. Условием долгоживучести таких ассоциатов является соотношение $\tau_\phi > \tau_x$, где τ_ϕ – среднее время жизни ассоциативных связей, а τ_x – средняя продолжительность элементарного акта роста полимерных цепей. При высоких температурах величины τ_ϕ имеют слишком низкие значения, не удовлетворяющие условию $\tau_\phi > \tau_x$. Исходя из этого, возрастание скорости сополимеризации Ф1 с ММА при $45 \text{ }^\circ\text{C}$

можно объяснить тем, что позиционная и ориентационная упорядоченность молекул мономеров благоприятствует протеканию реакции полимеризации.

При повышении температуры до 65 °С происходит, по-видимому, разрушение гомоассоциатов, благоприятствующих протеканию реакции сополимеризации, о чем свидетельствует практически равномерное снижение скорости процесса с ростом количества фторированного компонента (рис. 1, кривая 2, рис. 2, кривая 1). При 90 °С кривая зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет S-образный вид, причем максимум наблюдается при небольших концентрациях фторированного компонента. Это может свидетельствовать об образовании ассоциативных структур между фторметакрилатом и ММА, в которых расположение двойных связей мономеров способствует более быстрому переносу активного реакционного центра. При более высоком содержании фторированного мономера в исходной мономерной смеси эти структурные образования, по-видимому, разрушаются, причем для мономера Ф2 с более длинным фторалкильным заместителем они распадаются раньше, чем для Ф1.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости состава образующегося сополимера от состава исходной мономерной смеси. Как видно из представленных данных, изменение температурного режима сополимеризации существенно влияет на состав образующегося полимера. Если при низких температурах сополимер, образующийся во всем интервале составов, обогащен фторированным компонентом, то с повышением температуры появляется точка азеотропа, положение которой определяется типом мономеров и температурой процесса. При сополимеризации с ФА сополимер обогащен звеньями ММА (рис. 4, кривая 3). На основании данных о составе сополимера графическим методом Майо–Льюиса были рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 для всех изученных систем и температур. Полученные значения представлены в табл. 1. Уменьшение константы r_1 с ростом температуры свидетельствует о том, что в

определенной мере изменяется механизм реакции сополимеризации.

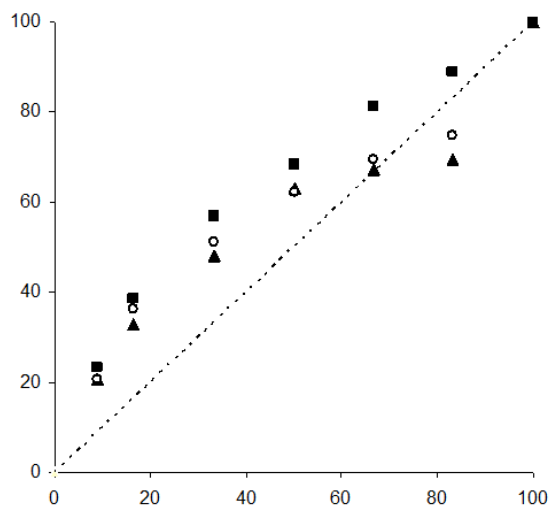


Рис. 3. Зависимость содержания звеньев Ф1 в сополимере m_1 (мол. %) от содержания Ф1 в исходной мономерной смеси M_1 (мол. %). Температура, °С: 1 (■) – 45, 2 (○) – 65, 3 (▲) – 90.

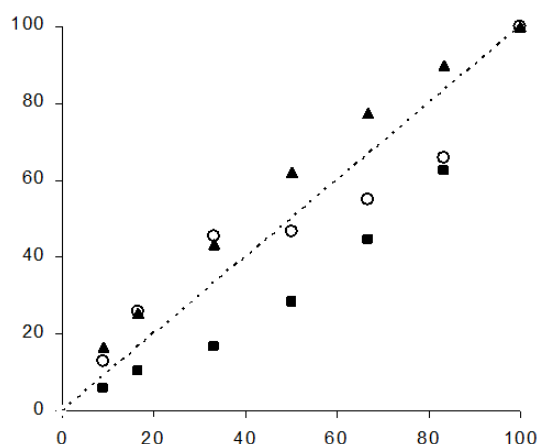


Рис. 4. Зависимость содержания звеньев Ф2, ФА в сополимерах m_1 (мол. %) от содержания Ф1, ФА в исходной мономерной смеси M_1 (мол. %). Состав мономерной смеси (температура, °С): 1 (▲) – Ф2–ММА (65, 90), 2 (○) – Ф2–ММА (65, 90), 3 (■) – ФА–ММА (65).

Таблица 1. Температурная зависимость констант сополимеризации фторалкил(мет)акрилатов (M_1) с метилметакрилатом (M_2)

M_1	Температура сополимеризации, °С							
	45		65		75		90	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Ф1	1,65	0,25	0,85	0,20	0,80	0,85	0,76	0,23
Ф2	-	-	1,82	0,65	0,72	0,59	0,25	0,50
ФА	-	-	0,30	2,40	0,23	1,54	-	-

Это хорошо согласуется как с данными по скорости сополимеризации, так и с ассоциативной природой фторметакрилатов, которая проявляется тем заметнее, чем ниже температура процесса. Растущий макрорадикал, вступая во взаимодействие с двойной связью ассоциированного мономера, может быть либо экранирован, либо, при соответствующей ориентации молекул, способен быстро взаимодействовать со всеми ассоциированными молекулами. В первом случае наблюдается замедление процесса (фторакрилат), во втором – ускорение и возрастание доли звеньев мономера, склонного к ассоциации, в сополимере (фторметакрилаты). Несмотря на то, что молекулы ФА ассоциированы в большей степени, чем Ф2 [10], влияние ассоциации на процесс сополимеризации системы ФА–ММА носит другой характер. Отсутствие метильного заместителя при двойной связи во фторакрилате обуславливает образование ассоциатов с неблагоприятной ориентацией двойных связей молекул ФА, что создает стерические препятствия при «эстафетной» передаче активного центра по цепочке ассоциата.

Из представленных кинетических данных следует, что химический состав синтезированного сополимера с ростом конверсии мономеров будет изменяться, исключение составляют лишь точки азеотропа. В связи с этим затрудняется интерпретация экспериментальных данных, особенно это относится к растворам сополимеров. Тем не менее, используя значения характеристической вязкости в хорошем и θ -растворителе, предпринята попытка оценить коэффициент набухания макромолекул (α) для исследуемых сополимеров по формуле [12]:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/3}.$$

Как видно из табл. 2, для полифторалкил(мет)акрилатов значения α мало различаются между собой. Для сополимеров увеличение доли фторированного компонента приводит к росту значения α . Так как α в какой-то мере служит характеристикой гибкости макромолекулы, то из полученных данных следует, что возрастание количества звеньев

ММА в сополимере способствует образованию более жесткоцепного полимера.

Таблица 2. Гидродинамические и термомеханические свойства сополимеров на основе фторалкил(мет)акрилатов (ФАМА) и ММА

Состав мономерной смеси, мол. %	Q , %	$k \cdot 10^2$, сек ⁻¹	α	$T_{ст}$, °C
Ф1:				
9,1	1,19	0,64	1,168	86
16,6	2,17	2,65	1,126	91
33,3	1,14	1,90	1,143	87
50,0	0,33	1,19	1,105	87
66,7	0,35	2,70	1,090	79
100	0,21	1,35	1,007	40
Ф2:				
12,5	0,99	0,40	1,031	79
17,8	0,25	0,55	1,109	78
32,0	0,18	0,72	1,129	76
43,0	0,08	2,10	1,084	72
100	0,04	1,42	1,023	24
ФА:				
12,5	0,48	2,90	1,058	77
18,3	0,47	2,80	1,026	76
33,4	0,43	4,04	1,017	78
100	0,14	1,26	1,083	*
ММА:				
100	0,91	0,22	1,304	102,0

* Методом [9] не удалось определить $T_{ст}$ поли-ФА.

Изучали кинетику набухания синтезированных полимеров в физиологическом растворе при 37 °C (как предполагаемых материалов для жестких контактных линз). Максимальная равновесная степень набухания (Q) исследуемых полимеров достигается через 10 суток и остается неизменной в дальнейшем в течение последующих 25 суток. Величины констант скорости набухания (k), рассчитанные по зависимости $\lg Q$ от времени τ , указывают на низкую скорость набухания данных сополимеров в физиологическом растворе. Равновесная степень набухания поли-ММА не превышает 1 % и выше степени набухания фторсодержащих полимеров. Для сополимеров значения Q изменяются от 0,08 до 0,48 % в зависимости от содержания фторированного компонента в сополимере. Исключение составляет сополимер Ф1 с ММА, равновесная степень набухания которого выше, чем для поли-ММА и достигает значения 2,17 %.

Температури стеклования ($T_{ст}$) полифтор(алкил)метакрилатов имеют значения на 60–70 °С ниже, чем для поли-ММА (табл. 2), что свидетельствует о большей гибкости их основных цепей. Свой вклад в изменение температуры стеклования вносит также длина фторалкильного заместителя. Увеличение длины бокового заместителя в поли-Ф2 приводит к уменьшению $T_{ст}$ на 15 °С по сравнению с поли-Ф1. Для сополимеров наблюдается зависимость температуры стеклования от состава сополимера: увеличение доли фторированного компонента от 10 до 70 % мол. приводит к снижению температуры стеклования на 10 °С.

Выводы

Установлено, что в процессе радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилакрилата с метилметакрилатом на скорость реакции и состав сополимера существенно влияет ассоциативная природа фторалкилакрилатов. Экспериментально определены составы сополимеров, рассчитаны константы сополимеризации в температурном интервале 65–90 °С. Равновесная степень набухания синтезированных сополимеров в физиологическом растворе при 37 °С меняется в пределах 0,04–0,48%. Температура стеклования сополимеров в зависимости от состава находится в интервале 72–86 °С.

Список литературы

1. Исикава Н. Соединения фтора. Синтез и применение. М.: Мир, 1990. 407 с.

2. α -Fluoroacrylates: synthesis, properties and use / Boguslavskaya L. S., Panteleeva I. Y., Morozova T. V. et al. *Russian Chemical Reviews*. 1990. Vol. 59, N 9. P. 1555–1575. DOI: 10.1070/rc1990v059n09abeh003563

3. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Применение полимеров в волоконной оптике. *Пласт. массы*. 1987. № 4. С. 21–57.

4. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвузовский сборник / Под ред. Семчикова Ю. Д. Горький: ГГУ, 1984. 112 с.

5. Fluorinated oligomers, telomers and (co)polymers: synthesis and applications / Ameduri B., Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., Rousseau A. *J. Fluor. Chem.* 2001. N 2. P. 397–409.

6. ИК-спектроскопическое изучение полифторалкил(мет)акрилатов, используемых в волоконной оптике / Пахомов П. М., Яковлева О. Е., Перепелица Н. М., Хижняк С. Д. *Высокомоле. соед. А*. 1995. Т. 37, № 2. С. 223–229.

7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1990. 304 с.

8. Горощева А. М., Белгородская К. Б., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.

9. Ассоциация молекул н-фторалкил(мет)акрилатов и их углеводородных аналогов / Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Оскар Л. Н. и др. *Журн. физ. хим.* 1989. Т. 63, № 5. С. 1231–1238.

10. Перепелицина Е. О. Роль межмолекулярных взаимодействий в процессах радикально-цепной полимеризации (на примере гомополимеризации и сополимеризации нонилакрилата): Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Ин-т пробл. хим. физ. РАН. Черноголовка (Моск. обл.), 2004. 21 с.

11. О реакционной способности некоторых фтор(мет)акрилатов / Лекишвили Н. Г., Зайцева В. В., Ткачук С. Б. и др. *Сообщ. АН Грузинской ССР*. 1990. Т. 139, № 3. С. 513–516.

12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.

Рукопис надійшов до редакції 21.11.2016

УДК 541.64:547.792:678.744

Фізико-хімічні властивості кополімерів на основі фторалкілакрилатів і метилметакрилату

В.І. Мельниченко, К.І. Манько

У процесі радикальної кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилату, 1,1,5-тригідроперфторамілакрилату з метилметакрилатом на швидкість реакції і склад кополімеру значно впливає асоціативна природа фторалкілакрилатів. Залежності швидкості кополімеризації від складу початкової мономерної суміші інтерпретовані в рамках моделі про асоціати-заготовки, в яких взаємне розташування молекул мономеру сприятливе для реакції росту полімерного ланцюга. Експериментально визначені склади кополімерів, на основі яких методом Майо–Льюїса розраховані константи кополімеризації в температурному інтервалі 65–90 °С. При низьких температурах кополімер збагачений фторованим компонентом, при більш високих спостерігається точка азеотропу. Рівноважний ступінь набрякання синтезованих кополімерів у фізіологічному розчині при 37 °С змінюється в межах 0,04–0,48 %. Температура склування кополімерів у залежності від складу знаходиться в інтервалі 72–86 °С.

Ключові слова: кополімер, фторалкілакрилат, метилметакрилат, температура склування, набрякання.

Physico-chemical properties of copolymers based on methyl methacrylate and fluoralkylacrylates

V. I. Melnychenko, K. I. Manko

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

In the process of radical copolymerization of 1,1,3-trihydroperfluoropentanol, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol with methyl methacrylate the rate of reaction and the composition of copolymer significantly depend on the associative nature of peralkylates. Dependence of the rate of copolymerization of the composition of the initial monomer mixture is interpreted in terms of the model about the associates-the blanks, in which the mutual arrangement of the molecules of the monomer is favorable for the growth response of the polymer chain. The experimentally determined composition of copolymers were used to calculate copolymerization constants in the temperature range of 65–90 °C by the Mayo–Lewis method. At low temperatures, the copolymer is enriched by the fluorinated component, at higher values the azeotrope is observed. The equilibrium swelling degree of the synthesized copolymers in physiological solution at 37 °C varies between 0.04–0.48 %. The glass transition temperature of the copolymers depending on the composition is in the range of 72–86 °C.

Keywords: copolymer, coralcalcium, methyl methacrylate, the glass transition temperature, swelling.

References

1. Isikava, N. *Soedineniia flora. Sintez i primeneniie* [Fluorine compounds. Synthesis and application]. Moskva: Mir, 1990. (in Russian)
2. Boguslavskaya, L. S.; Panteleeva, I. Y.; Morozova, T. V.; Kartashov, A. V.; Chuvatkin, N. N. α -Fluoroacrylates: synthesis, properties and use. *Russian Chemical Reviews* **1990**, 59 (9), 906–917 DOI: 10.1070/rc1990v059n09abeh003563
3. Troitckii, B. B.; Troitckaia, L. S. *Primeneniie polimerov v volokonnoi optike* [Application of polymers in fiber optics]. *Plasticheskie massy* **1987**, 4, 21–57. (in Russian)
4. *Fiziko-khimicheskie osnovy sinteza i pererabotki polimerov: Mezhdvuzovskii sbornik* [Physical and chemical bases of synthesis and processing of polymers: Interuniversity collection]. Semchikov, Iu.D., ed. Gorkii: GGU, 1984. (in Russian)
5. Ameduri, B.; Boutevin, B.; Guida-Pietrasanta, F.; Rousseau, A. Fluorinated oligomers, telomers and (co)polymers: synthesis and applications. *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, 107 (2), 397–409 DOI: 10.1016/s0022-1139(00)00383-3.
6. Pakhomov, P. M.; Iakovleva, O. E., Perepelitca, N. M.; Khizhniak, S. D. IR-spektroskopicheskoe izuchenie polifloralkil(met)akrilatov, ispolzuemykh v volokonnoi optike [Fiber optics poly(fluoroalkylmethacrylates) by IR spectroscopy]. *Vysokomolekuliarnye soedineniia, A* **1995**, 37 (2), 223–229. (in Russian)
7. *Praktikum po khimii i fizike polimerov* [Workshop on the Physics and Chemistry of Polymers] Kurenkov, V. F., Ed. Moskva: Khimiia, 1990. (in Russian)
8. Toroptceva, A. M.; Belogorodskaia, K. B.; Bondarenko, V. M. *Laboratornyi praktikum po khimiii i tekhnologii vy-sokomolekuliarnykh soedinenii* [Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds]. Leningrad: Khimiia, 1972. (in Russian)
9. Budovskaia, L. D.; Ivanova, V. N.; Oskar, L. N. i dr. Assotiatciiia molekul n-ftoralkil(met)akrilatov i ikh uglevodородnykh analogov [Association of n-fluoroalkyl(meth)acrylates and their hydrocarbon analogs]. *Zhurnal fizicheskoi khimii* **1989**, 63 (5), 1231–1238. (in Russian)
10. Perepelitcina, E. O. Rol mezhmolekuliarnykh vzaimodeistvii v protsessakh radikalno-tseпноi polimerizatsii (na primere gomopolimerizatsii i sopolimerizatsii nonilakrilata) [The role of intermolecular interactions in the processes of radical chain polymerization (on the example of homopolymerization and copolymerization of nonylacrylate)]: Avtoref. diss. ...kand. khim. nauk: 02.00.06 / In-t probl. khim. fiz. RAN. Chernogolovka, 2004. (in Russian)
11. Lekishvili, N. G.; Zaitceva V. V.; Tkachuk S. B. i dr. O reakcionnoi sposobnosti nekotorykh ftor(met)akrilatov [About reactivity of some fluoro(meth)acrylates]. *Soobshcheniia AN Gruzinskoi SSR* **1990**, 139 (3), 513–516. (in Russian)
12. Moravets, G. *Makromolekuly v rastvore* [Macromolecules in solution]. Moskva: Mir, 1967. (in Russian)

УДК 547.(565+789.1)

НОВИЙ ПІДХІД ДО ВИЗНАЧЕННЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЇ ЄМНОСТІ ПОЛІФЕНОЛІВ В РЕАКЦІЇ З КАТІОН-РАДИКАЛОМ 2,2'-АЗИНОБІС(3-ЕТИЛБЕНЗТІАЗОЛІН-6-СУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ)

В. В. Одарюк*, Г. К. Сігаєва, Л. В. Каніболоцька, О. О. Зосенко, О. М. Шендрік
Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

Запропонований підхід до визначення стехіометричного коефіцієнту інгібування фенольними антиоксидантами в реакції з катіон-радикалом 2,2'-азинобіс(3-етилбензтіазолін-6-сульфонової кислоти) (ABTS^{•+}), що дозволяє виключити вплив продуктів перетворення антиоксиданту на показник антирадикальної здатності. Висока антирадикальна здатність похідних дигідроксифенілтіазолу (ДФТ) в реакції з ABTS^{•+} обумовлена впливом продуктів перетворення ДФТ. Обговорюється механізм процесу.

Ключові слова: антирадикальна здатність, антиоксиданти, дигідроксibenзоли, дигідроксифенілтіазоли, водне середовище, ABTS.

Вступ

Серед методів визначення антирадикальних властивостей антиоксидантів (АО) у модельних системах значне місце посідають реакції зі стабільними радикалами – 1,1-дифеніл-2-пікрілгідразилом (DPPH) та катіон-радикалом 2,2'-азинобіс(3-етилбензтіазолін-6-сульфонової кислоти) (ABTS^{•+}), що пояснюється відносно низькою вартістю реагентів та простотою процедур [1]. Перевага використання радикала ABTS^{•+} обумовлена його амфіфільністю і стабільністю в широкому діапазоні рН (від 2.0 до 10.5 [2]). В той же час досі немає єдиної думки щодо сполуки-еталону (антиоксидантного стандарту) та часу експозиції реакційної суміші перед вимірами. Час витримання є критичним параметром для одержання достовірних та придатних для порівняння результатів. Це пов'язано з тим, що кінетичні профілі реакції з ABTS^{•+} для різних індивідуальних сполук помітно відрізняються [3]. Для багатьох субстратів антирадикальна здатність збільшується із збільшенням часу реакції [4].

В даній роботі обґрунтовано новий підхід до визначення антирадикальної ємності індивідуальних сполук: двохатомних фенолів та

нових антиоксидантів – похідних 4-(3',4'-дигідроксифеніл)тіазолу, що проявляють як антиокисні, так і антибактеріальні властивості [5, 6].

Експериментальна частина

Похідні дигідроксифенілтіазолу синтезовані за методом Ганча [7] реакцією фенацилхлоридів з відповідними тіоамідами, структури досліджених сполук наведено в таблиці.

Діамонієва сіль 2,2'-азинобіс(3-етилбензтіазолін-6-сульфонової кислоти) (ABTS), 6-гідрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбонова кислота – Тролокс, солі для приготування буферного розчину – Na₂PO₄·2H₂O, NaHPO₄·H₂O (Sigma-Aldrich) застосовувалися без додаткової очистки. Пірокатехін подавали сублімації під зниженим тиском. Всі робочі розчини готували на бідистильованій воді безпосередньо перед серією дослідів.

Визначення антирадикальної здатності індивідуальних сполук в реакції з попередньо генерованим ABTS^{•+}. Вихідний розчин катіон-радикала ABTS^{•+} готували за методикою [8]. Для визначення антирадикальної здатності змішували розчин ABTS^{•+} і аліквоту досліджуваної сполуки і реєстрували зниження абсорбції при 734 нм. Стехіометричний коефіцієнт $f_{ABTS^{•+}}$ визначали з графіку залежності

* E-mail: v.odariuk@donnu.edu.ua

кількості $ABTS^{*+}$, що прореагувало, від початкової концентрації доданого антиоксиданту.

Визначення антирадикальної здатності способом радикал-відновлювального інгібування. Запропонований у роботі спосіб визначення антирадикальної ємності ґрунтується на відновленні *in situ* катіон-радикалу $ABTS^{*+}$ фенольним антиоксидантом в реакційній системі. Стехіометричний коефіцієнт інгібування ($f_{ABTS^+}^{red}$) визначали із тривалості періоду індукції (τ) в реакції окислення $ABTS$ персульфатом калію в присутності різних концентрацій антиоксиданту:

$$f_{ABTS^+}^{red} = \frac{V_{ABTS^{*+}} \cdot \tau}{C_0(AO)} = \frac{V_{ABTS^{*+}}}{V_{-ABTS^{*+}}}, \quad (1)$$

де $V_{ABTS^{*+}} = 5.0 \pm 0.5$ ($M \cdot c^{-1}$) – швидкість накопичення катіон-радикала $ABTS^{*+}$ у реакції $ABTS$ з $K_2S_2O_8$ за відсутності AO (визначали в окремому досліді); $V_{-ABTS^{*+}}$ – швидкість витрачання катіон-радикала $ABTS^{*+}$ у реакції з антиоксидантом; $C_0(AO)$ – початкова концентрація антиоксиданту.

Для цього в кюветі змішували розчин $ABTS$ ($C_0 = 0,4$ мМ), розчин антиоксиданту в діапазоні концентрацій ($1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$ М) і розчин персульфату калію ($C_0 = 0,4$ мМ). Накопичення катіон-радикала $ABTS^{*+}$ реєстрували при $\lambda = 417$ нм. Виміри проводили на швидкісному UV-VIS спектрофотометрі Sprecord S300 (Німеччина).

Результати та їх обговорення

Для цілого ряду фенольних сполук в реакції з катіон-радикалом $ABTS^{*+}$ спостерігається двоетапна кінетика [9, 10]. На відміну від стандартного антиоксиданту Тролоксу, для двохатомних фенолів і ДФТ в реакції з попередньо генерованим $ABTS^{*+}$ на кривій витрачання катіон-радикалу спостерігається помітне зниження концентрації $ABTS^{*+}$ на другій ділянці кінетичної кривої (рис. 1). Чим швидше витрачається катіон-радикал на цій «повільній» ділянці, тим більшою буде розбіжність у антирадикальній ємності, що кількісно оцінюється величиною стехіометричного коефіцієнта f_{ABTS^+} , в залежності від часу ре-

кції. Тому для розрахунку f_{ABTS^+} використовували кількість катіон-радикалу, що витратився на першій «швидкій» ділянці кінетичної кривої. Отримані результати наведені в таблиці.

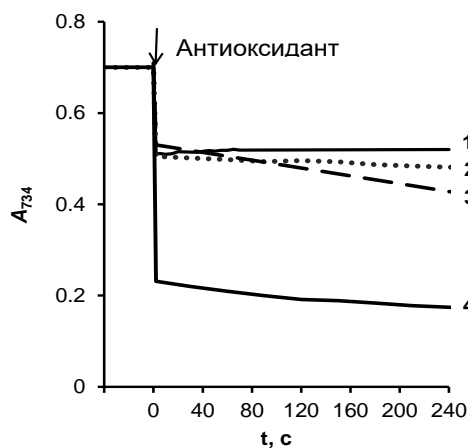


Рис. 1. Кінетичні криві витрачання $ABTS^{*+}$ в реакції з антиоксидантами, фосфатна буферна система, рН 7,4, $C_0(ABTS)_0 = 0,047$ мМ.

1 – Тролокс, $C_0(\text{Трол}) = 0,0057$ мМ; **2** – Пірокатехін, $C_0(\text{ПК}) = 0,005$ мМ; **3** – ДФТ VI, $C_0(\text{ДФТ VI}) = 0,0057$ мМ; **4** – Резорцин, $C_0(\text{РЦ}) = 0,005$ мМ

Якщо для сполук **I–VIII**, **XII–XIV** значення f_{ABTS^+} добре узгоджуються з наявністю в молекулах двох гідроксильних груп, здатних виступати донорами електронів для відновлення катіон-радикалу (схема 1), то для резорцину (**XV**) та N-ариламінозаміщених похідних дигідроксифенілтіазолу (**VIII–XI**) спостерігаються високі значення f_{ABTS^+} (таблиця).

Для з'ясування причин високої антирадикальної здатності N-ариламінопохідних тіазолу було використано інший спосіб визначення стехіометричного коефіцієнту f_{ABTS^+} , заснований на інгібуванні антиоксидантом окислення $ABTS$ персульфатом калію. Подібний підхід описаний в роботі [11], але антирадикальні властивості індивідуальних сполук автори оцінювали в масових концентраціях відносно Тролоксу, що ускладнює порівняння результатів внаслідок розбіжностей в кінетиці цих реакцій.

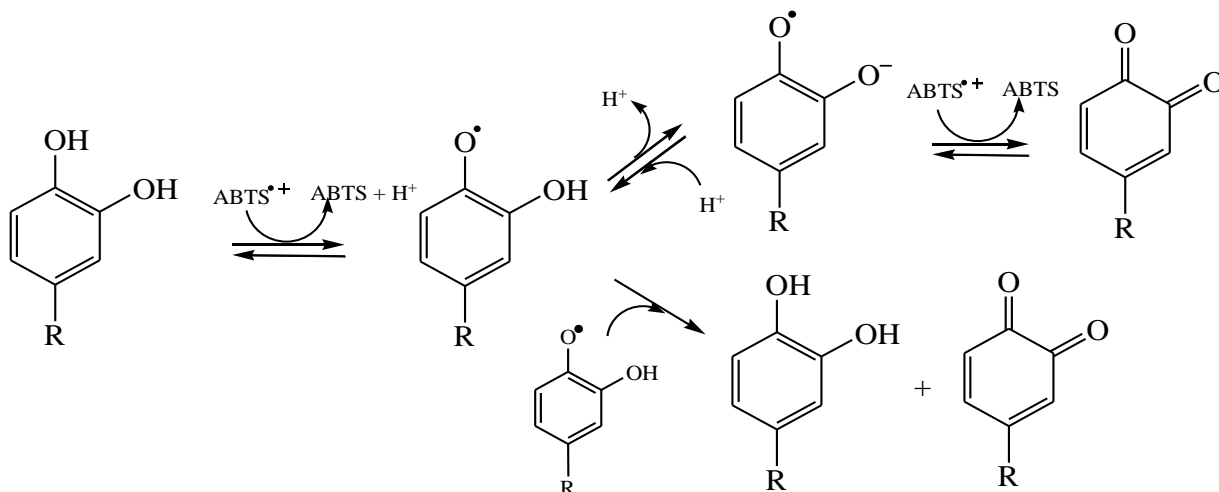


Схема 1. Механізм антирадикальної дії двохатомних фенолів і їх похідних в реакції з попередньо генерованим катіон-радикалом $ABTS^{\bullet+}$

За відсутності інгібітора, молекула $ABTS$ окислюється персульфатом калію за реакцією (2), і фіксується зростання поглинання в характерних для $ABTS^{\bullet+}$ областях спектра.



У присутності антиоксиданту відбувається миттєве відновлення катіон-радикала з утворенням вихідної молекули $ABTS$. На кінетичних кривих накопичення $ABTS^{\bullet+}$, в цьому випадку, з'являються періоди індукції (рис. 2), тривалість яких пропорційна початковій концентрації доданого антиоксиданту (рис. 3).

Після повного витрачення антиоксиданту накопичення $ABTS^{\bullet+}$ відновлюється, але відбувається зі швидкістю нижчою, ніж за умов неінгібованого окислення. Швидкість утворення $ABTS^{\bullet+}$ по закінченню періоду індукції змінюється антибатно до початкової концентрації інгібітора в системі (рис. 4).

Імовірною причиною зменшення швидкості утворення $ABTS^{\bullet+}$ за реакцією (2) по завершенню лаг-періоду у присутності фенольного антиоксиданту є незворотне витрачення персульфату калію протягом усього часу гальмування процесу.

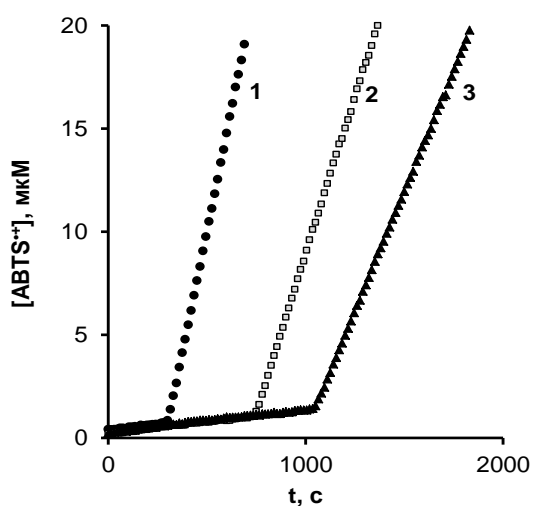


Рис. 2. Накопичення $ABTS^{\bullet+}$ в реакції з $K_2S_2O_8$ в присутності пірокатехіну. $C_0(ABTS) = C_0(K_2S_2O_8)_0 = 0,4$ мМ, фосфатний буфер, рН 7,4, $T = 298$ К. **1** – $C_0(ПК) = 0,01$ мМ; **2** – $C_0(ПК) = 0,02$ мМ; **3** – $C_0(ПК) = 0,03$ мМ

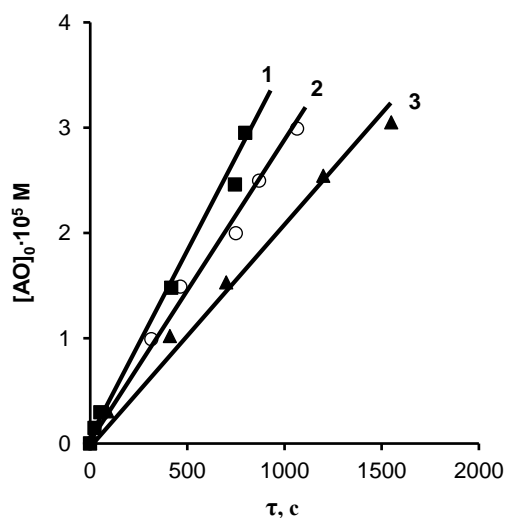


Рис. 3. Залежність між початковою концентрацією антиоксиданту і періодом індукції накопичення $ABTS^{\bullet+}$. $C_0(ABTS) = C_0(K_2S_2O_8) = 0,4$ мМ, фосфатний буфер, рН 7,4, $T = 298$ К. **1** – ДФТ II; **2** – Пірокатехін; **3** – ДФТ VI

Чим більша концентрація інгібітора, тим більше період індукції, і тим більшою буде кількість персульфату, який прореагував з АВТС. На підтвердження цього було досліджено залежність швидкості утворення АВТС⁺⁺ від концентрації персульфату калію (при C₀(АВТС) = 0,4 мМ). Припускали, що персульфат калію витрачається за рівнянням (2) доти, доки в реакційній системі присутній антиоксидант. Кількість персульфату калію, що залишається в системі по виході з періоду індукції, визначається співвідношенням:

$$C(K_2S_2O_8) = \frac{C_0(ABTS) - C_0(AO) \cdot f_{ABTS^+}^{red}}{2}$$

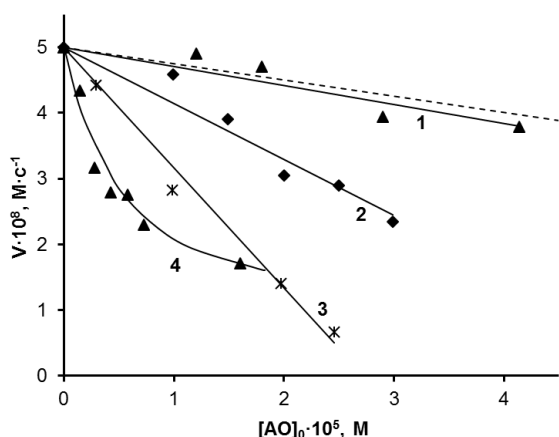


Рис. 4. Залежність швидкості накопичення АВТС⁺⁺ в реакції з K₂S₂O₈ по закінченню періоду індукції від початкової концентрації АО в системі. C₀(АВТС) = C₀(K₂S₂O₈) = 0,4 мМ, фосфатний буфер, рН 7,4, T = 298 К. 1 – Тролокс; 2 – Пірокатехін (XII); 3 – ДФТ III; 4 – ДФТ X

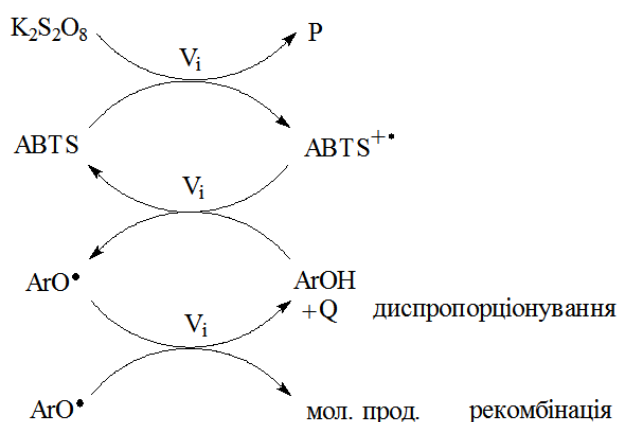
Пунктиром позначена очікувана (розрахована) швидкість накопичення АВТС⁺⁺ по закінченню періоду індукції, яка враховує витрачання персульфату калію в періоді індукції

Розрахована швидкість накопичення АВТС⁺⁺ добре збігається із швидкістю накопичення АВТС⁺⁺, що спостерігається в експерименті з Тролоксом (рис. 4, пунктирна лінія). Для інших антиоксидантів експериментальні значення швидкості помітно менші за очікувану. Очевидно, це пов'язано із присутністю в реакційній системі продуктів перетворення антиоксиданту, що також проявляють антирадикальні властивості.

Між тривалістю періоду індукції і початковою концентрацією антиоксиданту (рис. 3)

існує лінійна залежність, яка свідчить про те, що антиоксидант в періоді індукції витрачається з постійною швидкістю. Швидкість витрачання дорівнює швидкості генерування радикалів АВТС⁺⁺ за реакцією з персульфатом калію (V_i). Сталість V_i обумовлено тим, що концентрація АО на порядок менша концентрацій АВТС і K₂S₂O₈, і протягом періоду індукції витрачається тільки антиоксидант. Відновлення катіон-радикала до молекули АВТС відбувається з тією ж швидкістю V_i.

В цілому, кінетичний цикл процесу утворення АВТС⁺⁺ і витрачання АО в періоді індукції буде виглядати наступним чином:

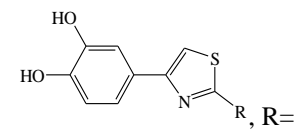
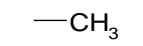
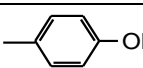
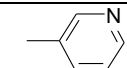
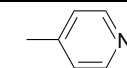
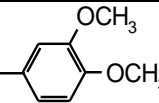
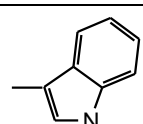
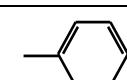
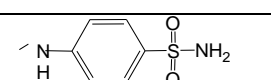
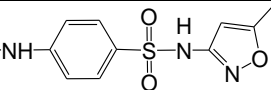
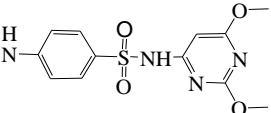
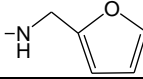


Гідроксиарильні радикали (ArO•), що утворюються, будуть перетворюватися далі в молекулярні продукти за реакціями загибелі радикалів. Ця модель дозволяє за аналогією з процесами інгібованого окиснення вуглеводнів використовувати співвідношення (1) для визначення стехіометричного коефіцієнта інгібування.

Розраховані за співвідношенням (1) стехіометричні коефіцієнти інгібування (f_{ABTS+}^{red}) наведені в таблиці. Для сполук I–VII, XII–XIV вони збігаються в межах похибки з величинами f_{ABTS+}. Для ДФТ VIII–XI і резорцину (XV) стехіометричні коефіцієнти, визначені способом радикал-відновлювального інгібування, нижчі. Вважаємо, що значення f_{ABTS+}^{red} характеризують антирадикальну здатність вихідного антиоксиданту на відміну від величини f_{ABTS+}, значення якої виражає суму антирадикальної здатності вихідного антиоксиданту і продуктів його перетворення.

Збіг величин стехіометричних коефіцієнтів інгібування для інших сполук, знайдених за допомогою різних підходів, свідчить на користь того, що для визначення $f_{\text{ABTS}^{+\cdot}}$ методом, запропонованим R. Re [8], доцільно використовувати тільки першу «швидку» ділянку кінетичної кривої витрачання $\text{ABTS}^{+\cdot}$ (протягом перших 60 с реакції).

Таблиця. Антирадикальна здатність двохатомних фенолів та дигідроксифенілтіазолів

Шифр сполуки		$f_{\text{ABTS}^{+\cdot}}$	$f_{\text{ABTS}^{+\cdot}}^{\text{red}}$
I		2.0±0.1	1.4±0.1
II		3.1±0.5	1.5±0.2
III		1.7±0.1	1.6±0.5
IV		2.3±0.5	2.5±0.8
V		2.2±0.3	1.2±0.2
VI		1.8±0.6	2.4±0.2
VII		1.4±0.2	1.4±0.1
VIII		6.0±0.4	3.7±0.2
IX		5.7±0.2	3.3±0.3
X		7.5±0.3	4.0±0.4
XI		9±1	2.0±0.2
XII	Пірокатехін	2.1±0.4	1.8±0.3
XIII	4-Метилпірокатехін	2.0±0.3	2.3±0.8
XIV	Тролокс	2.0±0.2	1.9±0.1
XV	Резорцин	5.0±1.5	2.5±0.5

Для сполук VIII–X високі значення стехіометричного коефіцієнту інгібування (більше 2) можуть бути обумовлені наявністю додаткового реакційного центру. Ним є іонізована форма сульфамідамідного фрагменту, що здатна виступати донором електрону. Високі значення стехіометричного коефіцієнту інгібування для резорцину обумовлені утворенням аддуктів з радикалом $\text{ABTS}^{+\cdot}$ [10, 12].

На прикладі похідних ДФТ сполук добре ілюструється перевага способу радикал-відновлювального інгібування для дослідження антирадикальної здатності складних антиоксидантів.

Висновки

Розроблено і експериментально обґрунтовано новий підхід до визначення антирадикальної ємності індивідуальних сполук в реакції з $\text{ABTS}^{+\cdot}$. Його перевагою є можливість виключити вплив продуктів перетворення антиоксиданту на значення стехіометричного коефіцієнту інгібування $f_{\text{ABTS}^{+\cdot}}^{\text{red}}$. Припускається що висока антирадикальна активність похідних N-ариламінодигідроксифенілтіазолу обумовлена наявністю амідних груп, здатних виступати донорами електрону для відновлення катіон-радикалу $\text{ABTS}^{+\cdot}$.

Подяка

Автори висловлюють подяку співробітникам Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України Н. І. Буракову та О. Л. Каніболоцькому за синтез дигідроксифенілтіазолів.

Робота виконана за фінансової підтримки МОН України в рамках держбюджетних тем «Лакказо-медіаторні окиснювальні системи» (№ держреєстрації 0114U003515) і «Протон-спряжений перенос електрона в гомолітичних реакціях фенолів у водних і водно-органічних середовищах» (№ держреєстрації 0117U002361).

Перелік посилань

1. Niki E. Assessment of antioxidant capacity *in vitro* and *in vivo*. *Free Radical Biology and Medicine*. 2010. Vol. 49. P.503-515.
2. Kinetics and mechanism of formation and decay of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazole-6-sulphonate) radical cation in aqueous solution by inorganic peroxides / Venkatasubramanian L., Maruthamuthu P. *Int. J. Chem. Kin.* 1989. Vol.21. P. 399–421.

3. Kinetic matching approach applied to ABTS assay for high-throughput determination of total antioxidant capacity of food products / Magalhaes L.M., Barreiros L., Reis S., Segundo M.A. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2014. P.187–194.

4. Stopped-flow method for assessment of pH and timing effect on the ABTS total antioxidant capacity assay / Labrinea E.P., Georgiou C.A. *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 526. P. 63–68.

5. Synthesis and antiradical and antibacterial activity of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazole derivatives / Odaryuk V.V., Burakov N.I., Kanibolotskaya L.V. et al. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2015. Vol. 49, N 2. P. 96–98

6. Синтез и изучение антиоксидантной активности 3,4-дигидроксибензилтиазолов / Шендрик А.Н., Одарюк В.В., Бураков Н.И. и др. // *Журнал органической и фармацевтической химии*. 2011. Т.9, вып. 4 (36). С. 61–64.

7. Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe) / Hantzsch A., Weber J. H. *Dtsch. Chemischen Berichte*. 1887. V. 20, N 2. P. 3118–3132.

8. Antioxidant activity applying an improved ABTS⁺ radical cation decolorization assay / Re R., Pellegrini N.,

Proteggente A. et al. *Free Rad. Biol. Med.* 1999. Vol. 26, N 9/10. P 231–237.

9. Comparative reaction rates of various antioxidants with ABTS radical cation / Walker R.B., Everette J.D. *J. Agric. Food Chem.* 2009. Vol. 57, N 4. P. 1156–1161.

10. ABTS radical-driven oxidation of polyphenols: Isolation and structural elucidation of covalent adducts / Osman A. M., Wong K. K. Y., Fernyhough A. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2006. Vol. 346, N 1. P. 321–329.

11. Индукционный период образования ABTS⁺ как характеристика антирадикальной активности ряда природных антиоксидантов / Ильясов И. Р., Белобородов В. Л., Тюкавкина Н. А. *Фармацевтическая химия и фармакогнозия*. 2008. № 8. С. 14–18.

12. Антирадикальная способность фенольных антиоксидантов по отношению к катион-радикалу 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) / Одарюк В.В., Одарюк И.Д., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н. *Вестник Донецкого национального университета. Сер. Природничі науки*. 2014. № 2. С. 121–125.

Рукопис надійшов до редакції 16.02.2017

УДК 547.(565+789.1)

Новый подход к определению антирадикальной способности фенолов в реакции с катион-радикалом 2,2'-азинобис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты)

В. В. Одарюк, А. К. Сигаева, Л. В. Каниболоцкая, О. А. Зосенко, А. Н. Шендрик

Предложен подход к определению стехиометрического коэффициента ингибирования в реакции с катион-радикалом 2,2'-азинобис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS⁺), позволяющий исключить влияние продуктов превращения антиоксиданта на показатель антирадикальной способности. Высокая антирадикальная способность производных дигидроксибензилтиазола (ДФТ) в реакции с ABTS⁺ вызвана влиянием продуктов превращения ДФТ. Обсуждается механизм процесса.

Ключевые слова: антирадикальная способность, антиоксиданты, дигидроксибензолы, дигидроксибензилтиазолы, водная среда, ABTS.

A new approach for the determination of antiradical capacity of phenols in the reaction with cation-radical of 2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid)

V. V. Odariuk, H. K. Sigaeva, L. V. Kanibolotska, O. O. Zosenko, A. N. Shendrik

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

It has been substantiated an approach to determining the stoichiometric coefficient of the inhibition in the reaction with the cation-radical 2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS⁺), which is allowed to exclude the effect of the antioxidant transformation products on the antiradical capacity. High antiradical capacity of dihydroxyphenylthiazole derivatives (DFT) in the reaction with ABTS⁺ is caused by the products of DFT transformation. The mechanism of the process is discussed.

Keywords: antiradical capacity, antioxidants, dihydroxybenzenes, dihydroxyphenylthiazoles, aqueous medium, ABTS.

References:

1. Niki, E. Assessment of antioxidant capacity in vitro and in vivo. *Free Radical Biology and Medicine*, **2010**, *49* (4), 503–515 DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2010.04.016.

2. Venkatasubramanian, L.; Maruthamuthu, P. Kinetics and mechanism of formation and decay of 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazole-6-sulphonate) radical cation in aqueous solution by inorganic peroxides. *Int. J. Chem. Kin.* **1989**, *21*, 399–421 DOI: 10.1002/kin.550210604.

3. Magalhaes, L. M.; Barreiros, L.; Reis, S.; Segundo, M. A. Kinetic matching approach applied to ABTS assay for high-throughput determination of total antioxidant capacity of food products. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2014**, 187–194 DOI: 10.1016/j.jfca.2014.01.003.

4. Labrinea, E. P.; Georgiou, C. A. Stopped-flow method for assessment of pH and timing effect on the ABTS total antioxidant capacity assay. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 526 (1), 63–68 DOI: 10.1016/j.aca.2004.09.040.

5. Odaryuk, V. V.; Burakov, N. I.; Kanibolotskaya, L. V. et al. Synthesis and antiradical and antibacterial activity of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazole derivatives. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **2015**, 49 (2), 96-98 DOI: 10.1007/s11094-015-1229-5.
6. Shendrik, A. N.; Odariuk, V. V.; Burakov, N. I. i dr. Sintez i izuchenie antioksidatnoi aktivnosti 3,4-digidroksifeniltiazolov [Synthesis and antioxidant activity investigation of 3,4-dihydroxyphenylthiazoles]. *Zhurnal organicheskoi i farmatsevticheskoi khimii*, **2011**, 4, 61-64 (in Russian).
7. Hantzsch, A.; Weber, J. H. Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe). *Dtsch. Chemischen Berichte*, **1887**, 20 (2), 3118-3132 DOI: 10.1002/cber.188702002200.
8. Re, R.; Pellegrini, N.; Proteggente, A. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS⁺ radical cation decolorization assay. *Free Rad. Biol. Med.*, **1999**, 26 (9/10), 1231-1237 DOI: 10.1016/S0891-5849(98)00315-3.
9. Walker, R.B.; Everette, J.D. Comparative reaction rates of various antioxidants with ABTS radical cation. *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, 57 (4), 1156-1161 DOI: 10.1021/jf8026765.
10. Osman, A. M.; Wong, K. K. Y., Fernyhough, A. ABTS radical-driven oxidation of polyphenols: Isolation and structural elucidation of covalent adducts. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **2006**, 346 (1), P. 321-329 DOI: 10.1016/j.bbrc.2006.05.118.
11. Iliasov, I. R.; Beloborodov, V. L.; Tiukavkina, N. A. Indukcionnyi period obrazovaniia ABTS⁺ kak kharakteristika antiradikalnoi aktivnosti riada prirodnykh antioksidantov [Lag-phase period of ABTS⁺ formation as the antiradical activity characteristics of natural antioxidants] / *Farmatsevticheskaiia khimiia i farmakognoziia*, **2008**, 8, 14-18 (in Russian).
12. Odariuk, V. V.; Odariuk, I. D.; Kanibolotska, L. V.; Shendrik, A. N. Antyradykalna zdattnist fenolnykh antyoksydantiv po vidnoshenniu do kation-radykalu 2,2'-azyno-bis(3-etylbenzthiazolin-6-sulfonovoi kysloty) [Antiradical ability phenolic antioxidants in reaction with stable cation-radical 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid)]. *Visnyk Donetskoho natsionalnoho universytetu. Seriia A: Pryrodnychi nauky*, **2014**, 18 (2), 121-125 (in Russian).

УДК 546(786+47) : 546.05

СИНТЕЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б ЦИНКА

Г. М. Розанцев, Е. В. Ерошина, А. Ю. Марийчак, С. В. Радио*

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, Винница, Украина

Из подкисленного до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,29$ раствора системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ действием ацетона (соотношение вода:ацетон = 1:1) выделен белый кристаллический осадок паравольфрамата Б цинка $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК-спектроскопии установлено, что положения максимумов поглощения валентных колебаний в каркасе W–O–W надежно согласуются с ранее определенными для солей с анионом паравольфрамата Б и различными катионами, строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что образование индивидуального паравольфрамата Б цинка не происходит в растворе при $Z = 1,17$, при этом в результате высаливания ацетоном осаждается твердая фаза, содержащая до 10 % сульфат-аниона.

Ключевые слова: анион паравольфрамата Б, изополивольфрамат, цинк (II), ИК-спектроскопия.

Введение

Известно, что синтез изополисоединений с анионом паравольфрамата Б, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, возможен только из водных растворов [1–5]. При этом чаще всего полученные солей проводят из подкисленных до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$ или 1,29 водных растворов Na_2WO_4 при комнатной температуре [1–3] либо путем обменной реакции взаимодействия раствора паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ с растворами солей многозарядных катионов M^{x+} ($x \leq 4$) [4–5].

Данная работа продолжает исследования по разработке условий синтеза солей 3d-металлов с анионом паравольфрамата Б из растворов $\text{M}^{2+}\text{--WO}_4^{2-}\text{--H}^+\text{--H}_2\text{O}$ [6–8] и посвящена установлению условий получения индивидуального паравольфрамата Б цинка $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что выделение средней соли возможно из раствора $\text{ZnSO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $Z = 1,29$ действием апротонного растворителя ацетона. Состав полученной соли охарактеризован методами ИК-спектроскопии и химического анализа.

Экспериментальная часть

Характеристика и стандартизация исходных веществ. При проведении исследований были использованы водные растворы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», HNO_3 «х.ч.»,

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «ч.». Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по стандартным методикам: Na_2WO_4 – гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\delta = 0,5\%$) [9]; HNO_3 – титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный) ($\delta = 0,5\%$) [10]; ZnSO_4 – прямым комплексонометрическим титрованием ($\delta = 0,8\%$) (аммиачный буферный раствор pH 10; индикатор эриохром черный Т) [11].

Методика синтеза. Для синтеза солей полуторакратный мольный избыток (в пересчете на изополивольфрамат-анион) раствора ZnSO_4 приливали при интенсивном перемешивании к растворам Na_2WO_4 ($C = 0,10$ моль/л), подкисленным до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$ и 1,29. Именно эти значения Z отвечают образованию паравольфрамата Б- $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ($Z = 1,17$) и гидрогептавольфрамат-аниона $[\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}]$ ($Z = 1,29$), в соответствии с общей схемой [2, 12]:



Для снижения растворимости солей к растворам прибавляли ацетон («ч.д.а.»). Образующиеся осадки отделяли от маточных растворов фильтрованием через фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера, промывали холодной смесью дистиллированная вода:ацетон (1:1), высушивали на воздухе до

* E-mail: radio@donnu.edu.ua

постоянной массы и проводили элементный анализ на содержание основных компонентов.

Методика химического анализа. Вначале точные навески (по ~0,2000 г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO₃ (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный триоксид WO₃·(1–2)H₂O и частичного отделения его от катионов Zn²⁺. Для полного отделения Zn²⁺ к мокрому осадку после упаривания добавляли 10 мл HNO₃ (w = 63 %) и выпаривали на водяной бане практически досуха. Затем приливали 70 мл дистиллированной воды и упаривали на водяной бане до 40 мл. После этого осадок WO₃·xH₂O отфильтровывали через фильтр «синяя лента», промывали 3 %-м раствором HNO₃, высушивали и прокаливали при 800 °C до гравиметрической формы WO₃ (δ = 0,5 %) [9]. В фильтрате, который оставался после отделения WO₃·(1–2)H₂O, определяли содержание Zn²⁺ прямым комплексонометрическим титрованием [11]. Сначала фильтрат упаривали практически досуха, прибавляли 20 мл дистиллированной воды, создавали pH 10 прибавлением аммиачного буферного раствора. Затем выполняли титрование раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксировали визуально по появлению синей окраски эриохрома черного Т после его вытеснения из комплекса с ионами цинка(II), имеющего красную окраску. Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при 500 °C (δ = 0,5 %).

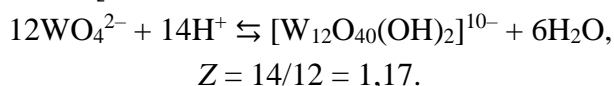
Параллельно методом атомно-абсорбционной спектроскопии устанавливали содержание Na⁺ (δ = 1,0 %) в фильтрате (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен–воздух; аналитическая линия 589,6 нм; источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ–2; I = 70 мА).

ИК-спектроскопический анализ. Для идентификации анионов в составе синтезированных солей использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре FTIR Spectrum ВХП

(Perkin-Elmer) в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Для этого навеску соли 0,0030 г перетирали с 0,6000 г монокристаллического KBr и спрессовывали в тонкие диски.

Результаты и их обсуждение

Как известно, Z = 1,17 соответствует образованию в растворе аниона паравольфрамата Б [2, 6–8, 12]:



В отличие от описанного в [6–8] взаимодействия ионов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с подкисленным до Z = 1,17 раствором Na₂WO₄ (C = 0,1 моль/л), прибавление ионов Zn(II) к аналогичному раствору не приводило к мгновенному образованию осадка. Для получения осадка раствор оставляли открытым при комнатной температуре для медленного испарения воды и после двух месяцев наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые оказывались гигроскопичными, что делало невозможным проведение их идентификации методом химического анализа. Для выделения осадка полиоксовольфрамов цинка(II) к подкисленному до Z = 1,17 раствору Na₂WO₄ после добавления Zn(II) прибавляли ацетон до 50 об.%. Это приводило к уменьшению полярности среды образующегося смешанного растворителя и выпадению осадка белого цвета, который отфильтровывали, промывали смесью вода:ацетон (1:1) и высушивали на воздухе до постоянной массы. Химический анализ полученной твердой фазы не позволил однозначно установить брутто-формулу полиоксовольфрамата цинка, поскольку помимо последнего в составе осадка присутствовал сульфат-анион (~10 %). ИК-спектроскопический анализ (рис. 1) также не дает возможности однозначно установить структурный тип аниона в составе синтезированной соли и показывает, что помимо колебаний полиоксовольфрамата-аниона (443, 710, 799, 866, 934 см⁻¹) фиксируются интенсивные колебания в сульфат-анионе (максимумы поглощения при 618, 640, 1117, 1153 см⁻¹), отнесение которых сделано согласно [13–14].

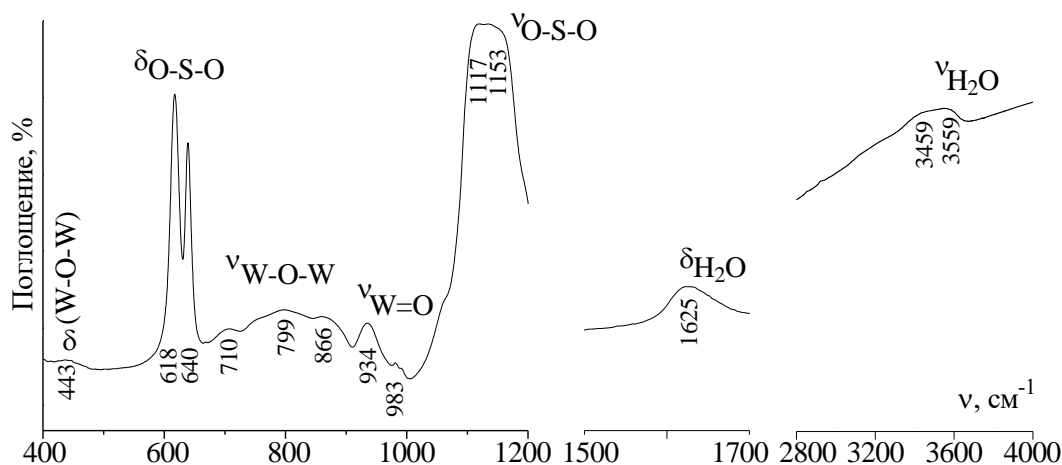
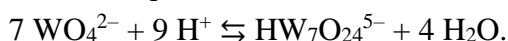
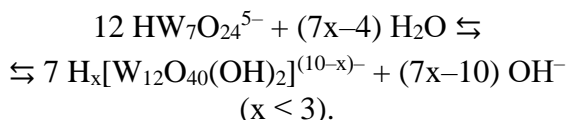


Рис. 1. ИК-спектр осадка, выделенного из раствора $ZnSO_4-Na_2WO_4-HNO_3$ при $Z = 1,17$

Как показано в [2, 7, 12], в подкисленных до $Z = 1,29$ водных растворах Na_2WO_4 происходит образование гидрогептавольфрамат-аниона по реакции:



В [2] было отмечено, что со временем в таком растворе происходит гидролитическое превращение $HW_7O_{24}^{5-}$ в протонированные формы аниона паравольфрамата Б:



Эти данные были взяты за основу при установлении возможности выделения индивидуальной соли цинка с анионом паравольфрамата Б.

Как и при $Z = 1,17$, прибавление ионов $Zn(II)$ к подкисленному до $Z = 1,29$ водному раствору вольфрамата натрия ($C = 0,1$ моль/л) не приводило ко мгновенному образованию осадка. Для получения осадка раствор оставляли открытым при комнатной температуре для медленного испарения воды. Спустя два месяца наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые оказывались хорошо растворимыми в воде и

растворялись при любой попытке их промыть, что делало невозможным проведение их идентификации. Для выделения твердой фазы полиоксовольфраматов цинка к подкисленному до $Z = 1,29$ раствору Na_2WO_4 после добавления $Zn(II)$ приливали ацетон до 50 об.%. Это приводило к образованию белого пластинчатого осадка, который отфильтровывали, промывали смесью вода:ацетон (1:1) и высушивали на воздухе до постоянной массы. Химический и ИК-спектроскопический анализ выделенной фазы (табл. 1, рис. 2) указывает на получение среднего паравольфрамата Б цинка, $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$.

ИК-спектр выделенной соли (рис. 2а) по положению максимумов поглощения валентных колебаний в каркасе $W-O-W$ надежно согласуется с ранее определенными для солей с анионом паравольфрамата Б и различными катионами, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2б) [6–8]. Колебания $940-950 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям концевых связей $W=O$, $600-900 \text{ см}^{-1}$ – валентным и $430-440 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям связей в мостиковых группах $W-O-W$ в структуре $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

Таблица 1. Результаты химического анализа соли, выделенной при $Z = 1,29$

Результаты химического анализа	w, %		
	ZnO	WO ₃	H ₂ O
Соль, выделенная из раствора $ZnSO_4-Na_2WO_4-HNO_3(Z = 1,29)-H_2O$ после добавления ацетона, найдено, мас. %	10,44	72,12	16,79
Вычислено для $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$, мас. %	10,60	72,50	16,90

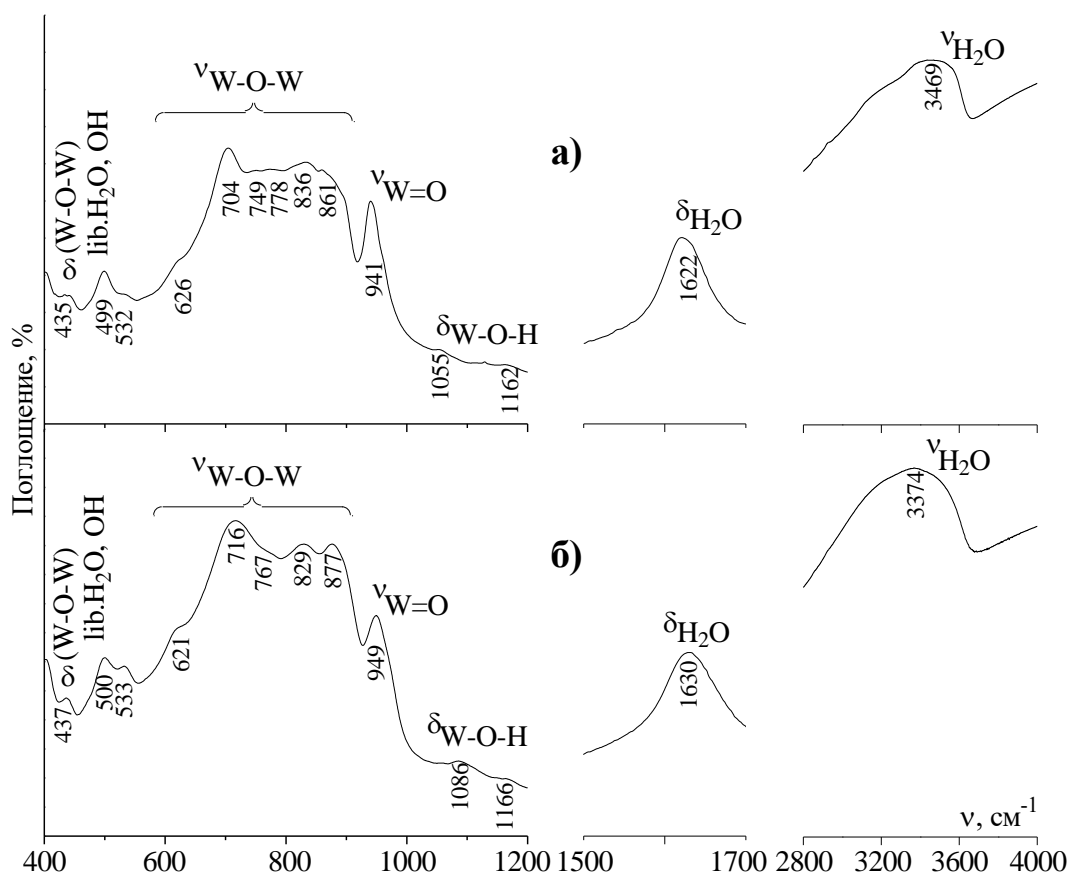


Рис. 2. ИК-спектры: а) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$; б) $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$ [7] (выделен при $Z = 1,29$ из раствора $Ni(NO_3)_2-Na_2WO_4-HNO_3-H_2O$)

Следует добавить, что выделение индивидуального паравольфрамата Б цинка(II) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$, как и в случае паравольфрамата Б никеля(II) $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$ [7], достигается при $Z = 1,29$. Отличие в содержании молекул воды может быть обусловлено тем, что в случае выделения паравольфрамата Б цинка для высаливания был использован ацетон, что могло привести к удалению некоординированных молекул H_2O , находящихся в пустотах кристаллической структуры.

Заключение

Таким образом, установлена возможность выделения индивидуального паравольфрамата Б цинка(II) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$ из раствора $ZnSO_4-Na_2WO_4-HNO_3-H_2O$ при $Z = 1,29$. Выделенная соль охарактеризована методами химического анализа и ИК-спек-

троскопии. Показано, что выделение паравольфрамата Б цинка(II) достигается после добавления ацетона до 50 об. %.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0116U002521).

Список литературы

1. Лунк, Х. И.; Чуваев, В. Ф.; Колли, И. Д.; и др. Исследование строения паравольфраматов лития, натрия и калия методом п.м.р. *Докл. АН СССР*. **1968**, *181* (2), 357–360.
2. Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I. Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties. *Polish J. Chem.* **2008**, *82* (11), 2067–2080.
3. Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I.; et al. Synthesis and Crystal Structure of Hydrogen Strontium Paratungstate $Sr_{4.5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, *55* (5), 683–691 DOI: 10.1134/S0036023610050062.

4. Белоусова, Е. Е.; Розанцев, Г. М.; Криво-бок, В. И. (Донецкий гос. ун-тет, Украина). Способ получения паравольфраматов элементов III группы. Патент РФ № 2088531, 27.08.1997.

5. Радио, С. В. Синтез солей лантаноидов с анионом паравольфрамата B, $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ce, Dy, Ho). *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. **2014**, 22 (1), 81–88.

6. Radio, S. V.; Kryuchkov, M. A.; Zavalova, E. G.; et al. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63 (10), 1678–1689 DOI:10.1080/00958972.2010.489947.

7. Radio, S. V.; Rozantsev, G. M.; Baumer, V. N.; et al. Crystal Structure of Nickel Paratungstate B $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2011**, 52 (1), 111–117 DOI: 10.1134/S002247661101015X.

8. Radio, S. V.; Melnik, N. A.; Ivantsova, E. S.; et al. Crystal Structure of Double Sodium-Copper(II) Paratungstate B: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2014**, 55 (5), 879–886 DOI: 10.1134/S0022476614050126.

9. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 975 с.

10. Коростелев, П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 400 с.

11. Шварценбах, Г.; Флашка, Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

12. Cruywagen, J. J.; Merve, F. I. Van der. Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, no. 7, 1701–1705 DOI: 10.1039/DT9870001701.

13. Burgina, E. B.; Ponomareva, V. G.; Baltahinov, V. P.; et al. Spectroscopic investigation of structure and mechanism of proton conductivity CsHSO_4 and composites $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$. *J. Struct. Chem.* **2005**, 46 (4), 608–618 DOI:10.1007/s10947-006-0178-y.

14. Vorob'yova, S. N.; Baidina, I. A.; Alekseev, A. V.; et al. X-ray study of rhodium(III) sulfates. *J. Struct. Chem.* **2009**, 50 (6), 1134–1142 DOI:10.1007/s10947-009-0166-0.

Рукопис надійшов до редакції 03.06.2017

УДК 546(786+47) : 546.05

Синтез цинку паравольфрамату Б

Г. М. Розанцев, К. В. Єрошина, О. Ю. Марійчак, С. В. Радіо

З підкисленого до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,29$ розчину системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ дією ацетону (відношення вода:ацетон = 1:1) виділено білий кристалічний осад цинку паравольфрамату Б $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що положення максимумів поглинання валентних коливань у каркасі W–O–W надійно узгоджуються із раніше визначеними для солей із аніоном паравольфрамату Б і різними катіонами, будову яких встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що утворення індивідуального цинку паравольфрамату Б не відбувається в розчині за $Z = 1,17$, при цьому в результаті висолоювання ацетоном осаджується тверда фаза, що містить до 10 % сульфат-аніону.

Ключові слова: аніон паравольфрамату Б, ізополівольфрамат, Цинк (II), ІЧ-спектроскопія.

Synthesis of Zinc Paratungstate B

G. M. Rozantsev, K. V. Yeroshyna, O. Yu. Mariichak, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Vinnytsia, Ukraine

The procedure for crystalline zinc paratungstate B $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ synthesis from the acidified up to $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1.29$ solution of the $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system under acetone adding (ν/ν ratio $\text{H}_2\text{O}:\text{acetone} = 1:1$) was elaborated. By the FTIR spectroscopy method it was established that the positions of absorption maxima of stretching vibrations in the W–O–W framework are in good agreement with the previous determined for paratungstate B salts with other cations, the structure of which were determined by X-ray single crystal analysis. It has been established that the formation of an individual zinc paratungstate B does not occur in solution at acidity $Z = 1.17$, while a solid phase containing up to 10 % of the sulfate anion precipitates as a result of salting out with acetone.

Keywords: paratungstate B anion, isopoly tungstate, Zinc (II), FTIR spectroscopy.

References

- Lunk, H. I.; Chuvaev, V. F.; Kolly, I. D.; et al. Issledovaniye stroeniya paravol'framatov litiya, natriya i kaliya metodom p.m.r. [Investigation of the structure of lithium, sodium and potassium paratungstates by the ^1H NMR method]. *Dokl. AN SSSR*. **1968**, 181 (2), 357–360. (in Russian)
- Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I. Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties. *Polish J. Chem.* **2008**, 82 (11), 2067–2080.
- Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I.; et al. Synthesis and Crystal Structure of Hydrogen Strontium Paratungstate $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, 55 (5), 683–691 DOI: 10.1134/S0036023610050062.

4. Belousova, E. E.; Rozantsev, G.M.; Krivobok, V.I. (Donetsk State University, Ukraine). Sposob polucheniya paravol'framatov elementov III gruppy [Procedure for the paratungstates of III group elements obtaining]. Patent of Russian Federation no. 2088531, August 27, 1997. (in Russian)
5. Radio, S. V. Synthesis of Lanthanide Salts With Paratungstate B Anion, $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ce, Dy, Ho). *The Bulletin of DonNTU. The Chemical Series / Naukovi Praci DonNTU. Seriya: Khimiya i khimichna tehnologiya*. **2014**, 22 (1), 81–88. (In Russian)
6. Radio, S. V.; Kryuchkov, M. A.; Zavalova, E. G.; et al. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63 (10), 1678–1689 DOI:10.1080/00958972.2010.489947.
7. Radio, S. V.; Rozantsev, G. M.; Baumer, V. N.; et al. Crystal Structure of Nickel Paratungstate B $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2011**, 52 (1), 111–117 DOI: 10.1134/S002247661101015X.
8. Radio, S. V.; Melnik, N. A.; Ivantsova, E. S.; et al. Crystal Structure of Double Sodium-Copper(II) Paratungstate B: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2014**, 55 (5), 879–886 DOI: 10.1134/S0022476614050126.
9. Charlot, G. *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]; Moscow: Khimiya, 1965. (in Russian)
10. Korostelev, P. P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimicheskikh i analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]; Moscow: Nauka, 1964. (in Russian)
11. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric Titrations]; Moscow: Khimiya, 1970. (in Russian)
12. Cruywagen, J. J.; Merve, F. I. Van der. Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, no. 7, 1701–1705 DOI: 10.1039/DT9870001701.
13. Burgina, E. B.; Ponomareva, V. G.; Baltahinov, V. P.; et al. Spectroscopic investigation of structure and mechanism of proton conductivity CsHSO_4 and composites $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$. *J. Struct. Chem.* **2005**, 46 (4), 608–618 DOI:10.1007/s10947-006-0178-y.
14. Vorob'yova, S. N.; Baidina, I. A.; Alekseev, A. V.; et al. X-ray study of rhodium(III) sulfates. *J. Struct. Chem.* **2009**, 50 (6), 1134–1142 DOI:10.1007/s10947-009-0166-0.

УДК 577.152.113

КАТАЛІЗОВАНЕ ЛАККАЗОЮ *TRAMETES VERSICOLOR* ОКИСНЕННЯ 7,8-ДИГІДРОКСИ-4-ГІДРОКСИМЕТИЛКУМАРИНУ

К. М. Лаховець^a, О. С. Цяпало^{a*}, Ю. О. Лесишина^a, М. С. Фрасинюк^b, О. М. Шендрик^a

^aДонецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

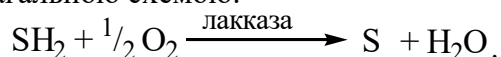
^bІнститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ, Україна

Досліджено кінетику ферментативної реакції лакказного окиснення 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину, гідрохінону та кверцетину молекулярним киснем у сумішах води з диметилсульфоксидом (ДМСО) як добавки, що збільшує розчинність фенольних сполук. ДМСО дещо пригнічує активність лаккази, але не інгібує процес. З отриманих кінетичних даних випливає, що 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарин, у порівнянні з гідрохіноном та кверцетином, є більш активним субстратом ферментативного відновлення молекулярного кисню. Це свідчить про перспективність використання похідних кумарину як сполук з потенційно високою медіаторною властивістю в реакціях переносу електрона на молекулярний кисень від молекул органічних субстратів.

Ключові слова: лаккази, ферментативне окиснення, медіатор, кумарин.

Вступ

Лаккази (КФ 1.10.3.2, *para*-дифенол: кисень оксидоредуктаза) відносяться до класу мідьвмісних оксидаз і каталізують реакцію окиснення органічних і неорганічних сполук, в тому числі нефенольних ароматичних сполук з відносно низьким окисно-відновним потенціалом: *ortho*-, *para*-дифенолу, амінофенолів, поліфенолів, поліамінів, лігнінів, деяких неорганічних іонів з супутнім чотириелектронним відновленням молекулярного кисню до води, минаючи стадію утворення пероксиду водню [1-3]. Окиснення субстратів (SH₂) у присутності лаккази відбувається за наступною загальною схемою:



Більшість описаних до теперішнього часу лакказ були виділені з різних видів грибів, а також з рослин і мікроорганізмів та деяких комах [4, 5, 6]. Залежно від джерела ферменту і умов його виділення, субстратна специфічність і каталітична активність лаккази значно відрізняється [7].

Спектр субстратної специфічності лакказ може бути значно розширено за участю в реакції так званих редокс-медіаторів (пара лаккази/медіатор здатна окиснювати речовини з редокс-потенціалом, що перевищує 1100 мВ).

Редокс-медіатори є низькомолекулярними субстратами лакказ, в результаті ферментативного окиснення яких утворюються високореакційні речовини, що здатні неферментативно окиснювати різні сполуки, які не є субстратами ферменту. Застосування медіаторів розкриває широкі можливості використання лаккази в розробці екологічно чистих технологій як для обробки і модифікації лігніновмісних матеріалів, так і для утилізації рослинних відходів (особливо для целюлозно паперової і текстильної промисловості) [8].

Незважаючи на більш ніж столітню історію дослідження лаккази, досі залишається актуальним пошук нових дешевих і доступних ефективних редокс-медіаторів лакказ. Як відомо, до одних із найефективніших редокс-медіаторів лакказ відносять заміщені феноли, до яких можна віднести і кумарини. Реакції окиснення кумаринів за участю лаккази досліджені в ряді публікацій. Авторами [9] вивчалась активність лаккази двох штамів *Ganoderma lucidum* – E47 і S – в реакції деградації лігніну в присутності іонів важких металів і фенольних сполук, в тому числі кумарину. Показано, що кращими індукторами лаккази штаму *Ganoderma lucidum* S є йони міді та ферулова кислота, причому

* E-mail: a.tsyapalo@donnu.edu.ua

© К. М. Лаховець, О. С. Цяпало, Ю. О. Лесишина, М. С. Фрасинюк, О. М. Шендрик, 2017

кумарин не виявляє властивостей індуктора; для лаккази штаму *Ganoderma lucidum* E47 здатність кумарину індукувати перебіг цієї реакції змінюється в ряду: фенол < кумарин < ванілін < гваякол < ванілінова кислота < кумаринова кислота < ферулова кислота.

В роботі [10] досліджена кінетика реакцій лакказного окиснення 2,2'-азино-біс-(3-етилбензотіазолін-6-сульфонової кислоти (АБТС) і *L*-диоксифенілаланіну в присутності похідних кумарину. В результаті було встановлено, що 2-[(4-метил-2-оксо-2*H*-1-бензопіран-7-ил)окси]оцтова кислота спричиняє інгібуючий вплив на активність лаккази в реакції окиснення АБТС і не впливає на швидкість реакції окиснення *L*-диоксифенілаланіну.

Отже, літературні дані свідчать, що кумарин і його похідні можна використовувати в реакціях лакказного окиснення як субстрат, індуктор чи інгібітор окиснення фенольних сполук або ароматичних сполук нефенольного типу. Тому дослідження нових синтетичних похідних кумарину як субстрату для лаккази та можливості їх використання як медіатора є актуальними.

Експериментальна частина

Матеріали та реактиви: ферментний препарат лаккази *Trametes versicolor* («Sigma»); як субстрати лакказного окиснення використовували гідрохінон (ГХ); кверцетин; вперше синтезований 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарин (К).

Визначення кінетичних параметрів реакцій, каталізованих лакказою *Trametes versicolor*, – константи Міхаеліса (K_M) і максимальної швидкості реакції (V_{\max}) проводили за рівнянням Міхаеліса–Ментен. Кінетичні криві лінеаризували, використовуючи метод подвійних обернених величин (метод Лайнуївера–Берка). Кінетику реакцій вивчали спектрофотометричним методом на спектрофотометрі Specord 50 UV-VIS «Analytikjena», у термостатованій кюветі. Дослідження проводили в цитратній буферній (ЦБ) системі (рН 4.5) за температури 35 ± 0.1 °С. Враховуючи низьку розчинність фенолів у воді, експерименти проводили в бінарній суміші вода–диметилсульфоксид (ДМСО), з вмістом ДМСО від 2 до 20 % за об'ємом (ϕ).

Результати та їх обговорення

Вплив вмісту ДМСО на активність лаккази. Відомо, що активність ферментів залежить від багатьох факторів: температури, рН середовища, наявності денатуруючих агентів, здатних змінювати конформацію ферменту і призводити до зміни конформації активного центру та зниження здатності взаємодіяти з субстратом [11].

ДМСО є розчинником для широкого кола органічних речовин, у тому числі біополімерів – пептидів, білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів. Його вплив на активність ферментів досліджено недостатньо повно. Згідно одних літературних даних, в присутності високих концентрацій ДМСО (5 М) уреазі, амілази, різні дегідрогенази і трансамінази інгібуються. З іншого боку, відомі ферменти, активність яких у присутності ДМСО, навпаки, зростає (наприклад, кисла гліцерофосфатаза) [11].

Для дослідження впливу вмісту ДМСО на активність лаккази попередньо були визначені кінетичні параметри реакції лакказного окиснення стандартного субстрату цього ферменту – гідрохінону (1,4-дигідроксибензолу) як за відсутності, так і за наявності ДМСО. На рис. 1 наведені початкові ділянки кінетичних кривих витрачання гідрохінону в реакції його лакказного окиснення молекулярним киснем у водному середовищі за означених умов. Тангенс кута нахилу початкової ділянки кінетичних кривих відповідає початковій швидкості цієї реакції. З рисунку видно, що додавання ДМСО зменшує швидкість реакції.

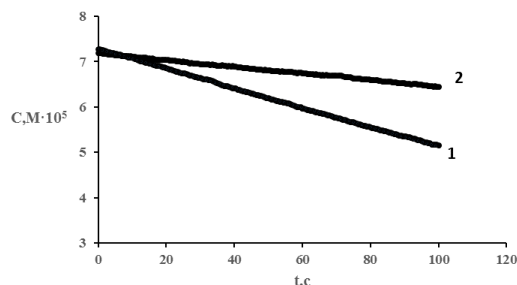


Рис. 1. Початкові ділянки кінетичних кривих витрачання гідрохінону в реакції лакказного окиснення молекулярним киснем ($C_{\text{ГХ}} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{лак}} = 4$ мг/л) у ЦБ (рН 4.5), $T = 35$ °С, $\lambda = 290$ нм; 1 – без ДМСО; 2 – з додаванням ДМСО у кількості 10 % (об.)

Початкові швидкості реакції лакказного окиснення гідрохінону молекулярним киснем у водно-органічному середовищі були виміряні в сумішах води з ДМСО у кількості 2, 4, 10 і 20 % (об.). Знайдені значення початкових швидкостей реакції були використані для графічного визначення V_{\max} і K_M .

Залежність максимальної швидкості лакказного окиснення гідрохінону від складу бінарної суміші вода–ДМСО наведена на рис. 2.

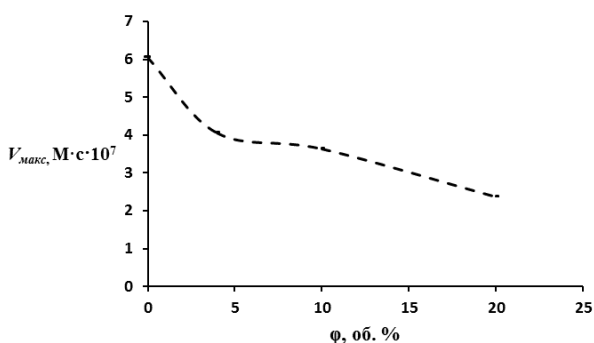


Рис. 2. Залежність максимальної швидкості лакказного окиснення гідрохінону в залежності від вмісту ДМСО у бінарній суміші з водою

Одержані результати свідчать, що додавання до реакційної суміші ДМСО зменшує швидкість ферментативної реакції, зокрема, за наявності 20 % об. ДМСО – у 2 рази. Тому всі подальші дослідження кінетики реакції лакказного окиснення 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину молекулярним киснем проводили у водно-органічному середовищі з мінімально можливим вмістом ДМСО – 2 % (об.).

Кінетика реакції лакказного окиснення 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину молекулярним киснем у водно-органічному середовищі. В УФ-видимому спектрі поглинання 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину є дві смуги поглинання з максимумами при $\lambda = 260$ нм та $\lambda = 320$ нм. Характеристичність смуг поглинання похідних кумарину обумовлена хромофором, що включає пов'язані між собою α -піронове і бензольне кільце.

В ході реакції ферментативного окиснення 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину у водно-органічному середовищі в УФ-спектрі положення й інтенсивність смуги поглинання при 260 нм за умов експерименту

залишаються практично незмінними, а інтенсивність смуги з максимумом 320 нм поступово зменшується (рис. 3).

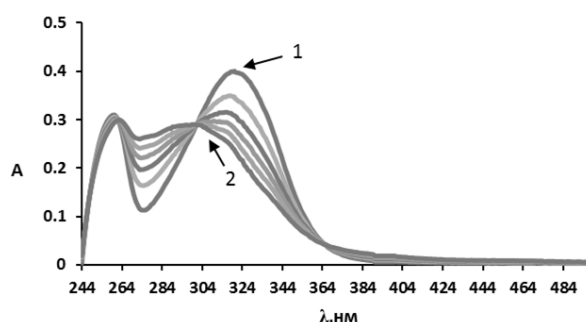


Рис. 3. Зміни абсорбційного спектру 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину при перебігу реакції його лакказного окиснення молекулярним киснем; $C_K = 1,6 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{лак}} = 4$ мг/л, ЦБ (рН 4.5), вміст ДМСО – 2 % (об.), $T = 35$ °С; крива 1 відповідає початку реакції, крива 2 – через 5 хвилин

Визначення кінетичних параметрів реакції лакказного окиснення 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину молекулярним киснем у водно-органічному середовищі проводили в подальшому при 320 нм. Значення молярного коефіцієнта абсорбції 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину у цитратній буферній системі (рН 4.5) з вмістом ДМСО 2 % (об.) при довжині хвилі 320 нм дорівнює $9698.5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Значення V_{\max} і K_M реакції знаходили графічним методом за рівнянням Лайнуївера–Берка (рис. 4).

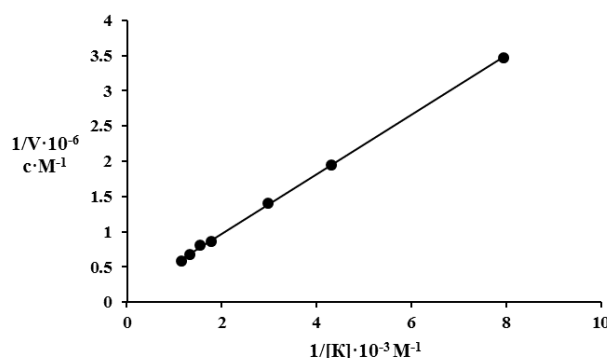


Рис. 4. Залежність початкової швидкості реакції лакказного окиснення 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину молекулярним киснем від концентрації кумарину у координатах рівняння Лайнуївера–Берка. $C_{\text{лак}} = 4$ мг/л, $C_K = 1 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ М, ЦБ рН = 4.5; вміст ДМСО – 2% (об.), $T = 35$ °С

Розраховані величини V_{\max} і K_M дорівнюють $6.42 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ та $2.69 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, відповідно.

Для порівняльної характеристики окиснювальної здатності 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину як субстрату лаккази були визначенні кінетичні параметри реакції лакказного окиснення флавоноїду кверцетину, який широко застосовується як антиоксидант в харчовій і фармацевтичній промисловості.

Згідно з літературними даними [12], в УФ-видимому спектрі кверцетину є дві смуги поглинання з максимумами при 260 і 370 нм, які в результаті його окиснення зникають. Тому кінетику реакції лакказного окиснення флавоноїду молекулярним киснем у водно-органічному середовищі досліджували за витрачанням кверцетину при 370 нм. Молярний коефіцієнт поглинання кверцетину при цій довжині хвилі дорівнює $22000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [13].

Кінетичні параметри реакції лакказного окиснення фенольних сполук за однакових умов наведено в Табл. 1.

Табл. 1. Кінетичні параметри лакказного окиснення при наявності різних субстратів

Субстрат	$V_{\max} \cdot 10^{-7}, \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_M \cdot 10^{-4}, \text{ М}$
Кверцетин	4.51	1.23
Гідрохінон	6.04	2.21
7,8-Дигідрокси-4-гідроксиметилкумарин	6.42	2.69

Результати свідчать, що всі досліджені феноли ефективно окиснюються в присутності лаккази *Trametes versicolor*, причому найбільша активність лаккази спостерігається саме по відношенню до 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину. Це може бути обумовлено як структурними особливостями кумарину, так і його електронно-донорними властивостями.

Висновки

Встановлено, що 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарин проявляє найбільшу реакційну здатність серед вивчених фенолів у каталізованій лакказою *Trametes versicolor* реакції відновлення молекулярного кисню. Показано, що вміст диметилсульфоксиду в реакційній суміші пригальмує процес лак-

казного окиснення, але не інгібує його повністю. Одержані результати свідчать про перспективність використання похідних кумарину як сполук з потенційно високою медіаторною властивістю, а також про можливість застосування добавок ДМСО для підвищення розчинності субстратів лаккази.

Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки МОН України в рамках держбюджетних тем «Лакказо-медіаторні окиснювальні системи» (№ держреєстрації 0114U003515) і «Протон-спряжений перенос електрона в гомолітичних реакціях фенолів у водних і водно-органічних середовищах» (№ держреєстрації 0117U002361).

Перелік посилань

- Solomon E. I., Sundaram U. M., Machonkin T. E. Multicopper Oxidases and Oxygenases. *ChemInform*. 1996, 96(7), P. 2563-2606.
- Boyer P. D. The Enzymes. *Academic Press* 1981, 641 p.
- Yaropolov A.I., Skorobogat'ko O.V., Vartanov S.S. and Varfolomeyev S.D. Laccase: Properties, catalytic mechanism, and applicability. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 1994, 49(3), P. 257–280.
- Ranocha P., McDougall G., Hawkins S. et al. Biochemical characterization, molecular cloning and expression of laccases - a divergent gene family - in poplar. *European Journal of Biochemistry* 1999, 259(1-2), P. 485–495.
- Ryan S., Schnitzhofer W., Tzanov T., Cavaco-Paulo A., Gübitz G. An acid-stable laccase from *Sclerotium rolfsii* with potential for wool dye decolourization. *Enzyme and Microbial Technology* 2003, 33(6), P. 766–774.
- Hall M., Scott T., Sugumaran M., Soderhall K., Law J. H. Proenzyme of *Manduca sexta* phenol oxidase: purification, activation, substrate specificity of the active enzyme, and molecular cloning. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1995. 92(17). P. 7764–7768.
- Mogharabi M.; Faramarzi M. A. Laccase and Laccase-Mediated Systems in the Synthesis of Organic Compounds. *ChemInform*. 2014. 45(23).
- Изучение ферментативной активности грибов *P. Aspergillus* при культивировании на растительных отходах. Прутенская Е.А., Степанов А.В., Сульман Э.М. II Московский международный Конгресс: Биотехнология: состояние и перспективы развития. Москва, 2003. Часть 2. – С. 38.
- Kuhar F.; Papinutti L. Optimization of laccase production by two strains of *Ganoderma lucidum* using phenolic and metallic inducers. *Revista Argentina de Microbiología*. 2014, 46(2), P. 144–149.
- Tisma M.; Molnar M.; Skarica M.; Cacic M.; Zelic B. Laccase Inhibiting Activity of Some Coumarin

Derivatives. *Letters in Organic Chemistry*. 2014. 11(8). P. 583–589.

11. Martin D.; Hauthel H. G. Dimethylsulphoxid. Akademie-Verlag, Berlin, 1971

12. Биорадикалы и биоантиоксиданты: монография. Костюк В.А., Потапович А.И. Минск, 2004. 174 с.

13. Lee K.-M.; Kang H.-S.; Yun C.-H.; Kwak H.-S. Potential in vitro Protective Effect of Quercetin, Catechin,

Caffeic Acid and Phytic Acid against Ethanol-Induced Oxidative Stress in SK-Hep-1 Cells. *Biomolecules and Therapeutics* 2012, 20(5), P. 492–498.

Рукопис надійшов до редакції 15.05.2017

УДК 577.152.113

Катализируемое лакказой *Trametes versicolor* окисление 7,8-дигидрокси-4-гидрокси-метилкумарина

К. М. Лаховец, А. С. Цяпало, Ю. О. Лесишина, М. С. Фрасинюк, А. Н. Шендрик

Исследована кинетика ферментативной реакции лакказного окисления 7,8-дигидрокси-4-гидрокси-метилкумарина, гидрохинона и кверцетина молекулярным кислородом в смесях воды с диметилсульфоксидом (ДМСО) как добавки, которая увеличивает растворимость фенольных соединений. ДМСО несколько подавляет активность лакказы, но не ингибирует процесс. Из полученных кинетических данных следует, что 7,8-дигидрокси-4-гидрокси-метилкумарин, в сравнении с гидрохиноном и кверцетином, является более активным субстратом ферментативного восстановления молекулярного кислорода. Это свидетельствует о перспективности использования производных кумарина в роли соединений с потенциально высокими медиаторными свойствами в реакциях переноса электрона на молекулярный кислород с молекул органических субстратов.

Ключевые слова: лакказа, ферментативное окисление, медиатор, кумарин.

Catalyzed by Laccase from *Trametes versicolor* oxidation of 7,8-dihydroxy-4-hydroxymethyl coumarin

K. M. Lakhovets^a, O. S. Tsyapalo^a, Yu. O. Lesishina^a, M. S. Frasinjuk^b, O. M. Shendrik^a

^a Department of Biochemistry and Physical Chemistry, Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

^b Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The kinetics of the reaction of laccase oxidation of 7,8-dihydroxy-4-hydroxymethylcoumarin, hydroquinone and flavonoid quercetin with molecular oxygen in an aqueous-organic medium was studied. The influence of the content of dimethylsulfoxide on the activity of laccase from *Trametes versicolor* in the reaction of enzymatic oxidation of phenols with molecular oxygen was established. Analysis of the kinetic data of laccase oxidation of phenolic compounds under the experimental conditions allows to conclude that 7,8-dihydroxy-4-hydroxymethylcoumarin is a more reactive phenol compared to the standard substrate of laccase hydroquinone and flavonoid quercetin. This indicates the prospectivity of studying coumarin derivatives as compounds with potentially high mediator properties.

Keywords: laccase, enzymatic oxidation, mediator, coumarin.

References

1. Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. Multicopper Oxidases and Oxygenases. *ChemInform* **1996**, 28(10), 2563 DOI: 10.1002/chin.199710268.
2. Boyer, P. D. *The Enzymes*; Academic Press: New York, 1981.
3. Yaropolov, A. I.; Skorobogat'ko, O. V.; Vartanov, S. S.; Varfolomeyev, S. D. Laccase. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **1994**, 49 (3), 257–280 DOI: 10.1007/bf02783061.
4. Ranocha, P.; McDougall, G.; Hawkins, S.; Sterjiades, R.; Borderies, G.; Stewart, D.; Cabanes-Macheteau, M.; Boudet, A.-M.; Goffner, D. Biochemical characterization, molecular cloning and expression of laccases - a divergent gene family - in poplar. *European Journal of Biochemistry* **1999**, 259(1-2), 485–495 DOI: 10.1046/j.1432-1327.1999.00061.x.
5. Ryan, S.; Schnitzhofer, W.; Tzanov, T.; Cavaco-Paulo, A.; Gübitz, G. An acid-stable laccase from *Sclerotium rolfsii* with potential for wool dye decolorization. *Enzyme and Microbial Technology* **2003**, 33(6), 766–774 DOI: 10.1016/s0141-0229(03)00162-5.
6. Hall, M.; Scott, T.; Sugumaran, M.; Soderhall, K.; Law, J. H. Proenzyme of *Manduca sexta* phenol oxidase: purification, activation, substrate specificity of the active enzyme, and molecular cloning. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1995**, 92(17), 7764–7768 DOI: 10.1073/pnas.92.17.7764.
7. Mogharabi, M.; Faramarzi, M. A. Laccase and Laccase-Mediated Systems in the Synthesis of Organic Compounds. *ChemInform* **2014**, 45(23) DOI: 10.1002/chin.201423258.
8. Prutenskaia, E. A.; Stepanov, A. V.; Sulman, E. M. Izuchenie fermentativnoi aktivnosti gribov *P. Aspergillus* pri kultivirovanii na rastitelnykh otkhodakh. [A study of the enzymatic activity of *P. Aspergillus* fungi in cultivation on plant waste]. In *II Moskovskii mezhdunarodnyi Kongress: Biotekhnologiya: sostoianie i perspektivy razvitiia*. Materialy kongressa. Part 2; 2003; p. 38. (In Russian)
9. Kuhar, F.; Papinutti, L. Optimization of laccase production by two strains of *Ganoderma lucidum* using phenolic and metallic inducers. *Revista Argentina de Microbiologia* **2014**, 46(2), 144–149 DOI: 10.1016/s0325-7541(14)70063-x.
10. Tisma, M.; Molnar, M.; Skarica, M.; Cacic, M.; Zelic, B. Laccase Inhibiting Activity of Some Coumarin Derivatives. *Letters in Organic Chemistry* **2014**, 11(8), 583–589 DOI: 10.2174/157017861108140613161919.

11. Martin, D.; Hauthel, H. G. Dimethylsulphoxid. Akademie-Verlag, Berlin, 1971.
12. Kostiuk, V. A.; Potapovich, A. I. *Bioradikaly i bioantioksidanty: monografiia*. [Bioradicals and bioantioxidants: monograph.] Minsk, 2004. (In Russian)
13. Lee, K.-M.; Kang, H.-S.; Yun, C.-H.; Kwak, H.-S. Potential in vitro Protective Effect of Quercetin, Catechin, Caffeic Acid and Phytic Acid against Ethanol-Induced Oxidative Stress in SK-Hep-1 Cells. *Biomolecules and Therapeutics* **2012**, 20(5), 492–498 DOI: 10.4062/biomolther.2012.20.5.492.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. Основні положення

Для публікації у "Віснику Донецького національного університету імені Василя Стуса. Серія хімічні науки" приймаються не опубліковані раніше результати оригінальних досліджень та оглядові статті з аналітичної, неорганічної, органічної, фізичної та колоїдної, квантової та структурної хімії, біохімії, медичної та фармацевтичної хімії, хімії високомолекулярних сполук, полімерів та композитів, нанохімії, вуглехімії, хімічного матеріалознавства, хімічної екології та агрохімії, хімічної освіти.

Обсяг рукопису, як правило, не має перевищувати 20 сторінок тексту, включаючи рисунки, таблиці, список літератури (у випадку оглядових статей – до 40 сторінок). Формат сторінки – А4, оформлення відповідно до наведених нижче правил.

Всі надіслані до редакції рукописи проходять рецензування. Статті, що не відповідають тематиці журналу, містять плагіат або оформлені без дотримання вимог, до розгляду не приймаються.

Редакція залишає за собою право проводити редакційну правку рукописів, а також повертати статті авторам для доопрацювання та виправлення.

У разі відмови в публікації статей редколегія не повертає автору рукопис статті.

2. Перелік документів, що подаються до редакції

- *супровідний лист* від організації, у якій виконана робота;
- *рукопис статті* в 2-х примірниках (українською, російською або англійською мовою), надрукованих з одного боку аркуша паперу (другий примірник підписується авторами);
- *відомості про авторів* (повністю прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, місце роботи, поштова адреса, e-mail; окремо навести дані автора, що вестиме переписку з редколегією (corresponding author) – контактний телефон, e-mail, поштова адреса для переписки);
- *згоду на збір і обробку персональних даних* (Додаток 5);
- *пропозиції* щодо двох потенційних рецензентів зі сторонніх організацій (з указанням прізвища, імені та по батькові, місця роботи та контактного e-mail кожного з рецензентів).

Всі перелічені документи подаються в одному екземплярі на адресу редколегії журналу: Хімічний факультет, Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, 21021.

Одночасно подається електронна версія рукопису, що включає наступні файли:

- *повний текст статті* мовою оригіналу з таблицями, рисунками, наведеними після першого згадування, переліком посилань під назвою *manuscript_Author* (із зазначенням у назві файлу прізвища першого автора);
- *відомості про авторів* під назвою *authors_Author* (Додаток 1);
- *анотація та ключові слова* трьома мовами (українська, англійська, російська) під назвою *abstracts_Author* (Додаток 2);
- *інформаційний блок* англійською мовою під назвою *info_Author* (Додаток 3);
- *рисунки* окремими файлами під назвою *figure1, figure2* тощо (розширення *.tiff, *.bmp, *.jpeg та ін.), а також вихідні варіанти зображень, доступні для редагування.

Друкована та електронна версії відповідних документів мають бути ідентичними.

Електронні версії документів надсилаються на e-mail редколегії журналу:

bulletin-chem.div@donnu.edu.ua.

Контактні номери телефону: +38 050 105 20 50; +38 095 394 99 09.

3. Вимоги до оформлення рукопису

Структура статті

- індекс УДК у верхньому лівому куті сторінки;
- назва статті (заголовок має бути інформативним, використання абревіатур не допускається, за винятком загальноновживаних; шрифт напівжирний, прописні літери, вирівнювання по центру, без перенесення слів);
- ініціали та прізвища авторів;

- повна назва організації, в якій виконана робота, місто, країна; якщо організацій декілька, перед назвою відповідної організації та після прізвища автора від неї поставити верхні індекси ^a, ^b, ^c тощо;
- електронна пошта автора-кореспондента;
- анотація та ключові слова мовою оригіналу;
- основний текст статті, що містить розділи: вступ (теоретичний аналіз), експериментальна частина, результати та їх обговорення, висновки;
- подяки (за необхідності);
- перелік посилань.

Анотація

Анотація обсягом 100–250 слів має бути інформативною (без загальних слів), відображаючи основний зміст статті: завдання наукового дослідження, використані методи, підходи, конкретні результати, виявлені закономірності, зроблені висновки. Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті анотації.

Анотація має бути підготована трьома мовами (українська, англійська, російська). Для авторів – не громадян України – україномовний переклад анотації та ключових слів здійснюватиме редколегія.

Ключові слова (від 3 до 8) подаються трьома мовами.

Приклад оформлення анотації і ключових слів наведено в *Додатку 2*.

Зміст статті

У *вступі* формулюється постановка проблеми в загальному вигляді та зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями, аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми і на які спирається автор, виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, яким присвячується означена стаття, формулювання цілей статті (постановка завдання). В *основному розділі* викладаються основні матеріали дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів, включає в себе експериментальну частину, результати і їх обговорення. Зміст статті має бути викладено ясно і коротко. Варто уникати загальних положень, проміжних виводів формул та рівнянь, повторення результатів у тексті, таблицях та на рисунках. У *висновках* стисло і чітко підсумовуються основні результати, отримані авторами, і перспективи подальших розвідок у даному напрямку. *Перелік посилань* подається загальним списком у кінці рукопису в порядку цитування в тексті мовою оригіналу.

Редакція попереджає, що за використання матеріалів, що охороняються авторським правом, відповідальність несе автор статті. Автори можуть використовувати такі матеріали тільки за згодою правласника.

Текст статті

Текст рукопису має бути підготований в MS Word (розширення *.doc / *.docx).

Параметри сторінки: поля документа дзеркальні, по 2 см, корінець 0 см.

Шрифт Times New Roman, розмір 14 пт, вирівнювання по ширині; міжрядковий інтервал 1,5. Відступ першого рядка 1,25 см (крім тексту, вирівняного по центру).

Текст статті не має містити переносів, порожніх рядків, зайвих пробілів, табуляції, розривів сторінки, інтервалів до та після абзаців.

Всі сторінки мають бути пронумеровані – внизу по центру.

Рисунки й таблиці розташовуються по тексту в межах друкованого поля книжкової орієнтації сторінок після першого згадування.

Рисунки

Рисунки мають бути надані окремими файлами у форматі *.tiff, *.bmp, *.jpeg тощо, а також включені в рукопис після першого згадування і пронумеровані (рис. 1, рис. 2, ...). Елементи складеного рисунка мають бути додатково пронумеровані літерами (а, б, в... або а, b, с... залежно від мови написання статті). Рисунки мають бути чорно-білі або у відтінках сірого, з розширенням 300 dpi. Графіки мають бути побудовані без ліній сітки, з обов'язковими короткими та чіткими підписами осей.

Кожен рисунок повинен мати підпис (не поєднаний з рисунком), вирівняний по ширині сторінки (Рис. 1. Назва рисунка).

Уся текстова інформація на рисунках має бути чіткою та розбірливою. Додаткову інформацію слід виносити в підрисунковий підпис. Необхідно слідкувати за тим, щоб після можливого масштабування рисунка висота літер та цифр на рисунку залишалась не меншою 2 мм. Всі лінії мають бути не меншими 0,25 пт після приведення рисунка до стандартної ширини.

Таблиці

Таблиці мають бути створені у MS Word і розташовані безпосередньо в тексті статті після першого згадування (табл. 1). Кожна таблиця нумерується арабськими цифрами. Заголовки таблиць (Таблиця 1. Назва) мають бути розміщені над таблицями і вирівняні по центру; примітки до таблиць – під таблицями, вирівнювання – по ширині.

Вирівнювання в клітинках таблиці – по центру і по висоті, відступ першого рядка відсутній.

Формули, терміни та одиниці вимірювання

Математичні формули, їх компоненти набираються за допомогою редактора формул *Microsoft Equation 3.0*. Формули мають наскрізну нумерацію в круглих дужках справа (з посиланням у тексті на пронумеровану формулу).

Хімічні формули мають бути створені в одному з редакторів хімічної графіки (ChemSketch, ChemDraw тощо) шрифтом Times New Roman.

Усі терміни, поняття, умовні позначення мають бути загальноживаними.

Одиниці вимірювань наводяться в системі СІ.

У якості роздільників цілої і дробової частини чисел для україномовних і російськомовних рукописів має використовуватись кома ",", для англомовних – точка ".".

Перелік посилань

Посилання на джерело в тексті статті дається в квадратних дужках. Перелік посилань наводиться в кінці статті в порядку першого згадування та оформлюється згідно ДСТУ 8302:2015 "Інформація та документація. Бібліографічне посилання. Загальні положення та правила складання". Посилання на іноземні джерела наводяться мовою оригіналу. Не допускається наводити посилання на неопубліковані матеріали.

Приклади оформлення переліку посилань наведено в *Додатку 4*.

4. Вимоги до оформлення інформаційного блоку англійською мовою

Інформаційний блок використовується для подання даних про статтю до міжнародних наукометричних баз. Він містить інформацію про назву статті, авторів, повну назву організації, місто і країну, анотацію, ключові слова і перелік посилань (*всі кириличні джерела транслітеруються латинським алфавітом*).

Транслітерація здійснюється відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України № 55 від 27 січня 2010 р. "Про впорядкування транслітерації українського алфавіту латиницею" (для української мови) або вимог наказу ФМС Росії від 26 березня 2014 р. № 211 (для російської мови).

Онлайнві транслітератори:

– стандартна українська транслітерація (у транслітерації "Паспортна КМУ 2010") (<http://www.slovnuk.ua/services/translit.php>);

– транслит по-русски (<http://translit.net/ru/zagranpassport/>).

Для оформлення кирилических цитувань необхідно транслітерувати прізвища та ініціали авторів та назви видань. Після наведення транслітерованої назви в квадратних дужках наводиться авторський англомовний варіант назви статті. Якщо першоджерело україно- або російськомовне, то в кінці його опису в круглих дужках зазначають мову публікації: (in Ukrainian) або (in Russian).

В елементах опису не можна використовувати фігурні лапки (лише звичайні прямі (" ")), не можна замінити латинські літери на кириличні.

Назви періодичних видань (журналів) наводяться відповідно до офіційного латинського написання за номером реєстрації ISSN (можна перевірити на сайті журналу або в науковій онлайн-базі (CAS Source Index <http://cassi.cas.org/search.jsp>, elibrary.ru, sciencedirect.com, "Наукова періодика України" тощо).

За наявності перекладної та національної версії періодичного видання для посилань слід обрати перекладну.

Список інформаційних джерел блоку *References* повинен бути оформлений відповідно до міжнародного стандарту посилань *American Chemical Society style*. Правила складання та приклади застосування стилю доступні за посиланням: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2006-STYG.ch014>.

Автоматично створювати посилання за одним із світових стандартів можна з використанням онлайн ресурсів <http://www.citationmachine.net/>, <http://www.bibme.org/> та ін. (обравши стиль оформлення *American Chemical Society (with titles and DOI, sentence case)*) або бібліографічних менеджерів, наприклад, Mendeley, Zotero.

Приклад оформлення інформаційного блоку наведено в *Додатку 3*.

Деякі приклади оформлення посилань за стилем *American Chemical Society (with titles and DOI, sentence case)* наведено нижче.

*Приклади оформлення переліку посилань за стилем
American Chemical Society (with titles and DOI, sentence case)*

До бібліографічного посилання включаються всі автори (редактори, якщо автор відсутній) через крапку з комою; між ініціалами автора та його прізвищем ставиться кома. За наявності бажано наводити DOI публікації.

Стаття в журналі

Author 1; Author 2; Author 3; etc. Title of Article. *Journal Abbreviation* **Year**, *Volume* (Issue), Inclusive Page(s) DOI: xxx.

Caruso, R. A.; Susha, A.; Caruso, F. Multilayered Titania, Silica, and Laponite Nanoparticle Coatings on Polystyrene Colloidal Templates and Resulting Inorganic Hollow Spheres. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 400–409 DOI: 10.1021/cm001175a.

Zloh, M.; Esposito, D.; Gibbons, W. A. Helical Net Plots and Lipid Favourable Surface Mapping of Transmembrane Helices of Integral Membrane Proteins: Aids to Structure Determination of Integral Membrane Proteins. *Internet J. Chem.* [Online] **2003**, *6*, Article 2. <http://www.ijc.com/articles/2003v6/2/> (accessed Oct 13, 2004).

Варіант з перекладом (назва статті [Title of article] наводиться в авторському англійському перекладі, а не перекладається самостійно):

Author, A. A. Nazva statii [Title of article]. *Nazva Jurnaluv*, **2015**, *4* (1), 125–135. (in Ukrainian)

Книга (якщо посиланням є вся книга, номери сторінок не наводяться)

Друкована книга, розділ книги

Author 1; Author 2; Author 3; etc. Chapter Title. *Book Title*, Edition Number; Series Information (if any); Publisher: Place of Publication, Year; Volume Number, Page(s).

Author 1; Author 2; Author 3; etc. *Book Title*; Series Information (if any); Publisher: Place of Publication, Year; Volume Number, Page(s).

Le Couteur, P.; Burreson, J. *Napoleon's Buttons: How 17 Molecules Changed History*; Jeremy P. Tarcher/Putnam: New York, 2003.

Morris, R. *The Last Sorcerers: The Path from Alchemy to the Periodic Table*; Joseph Henry Press: Washington, DC, 2003; pp 145–158.

Книга, розділ книги під редакцією

Author 1; Author 2; Author 3; etc. Chapter Title. In *Book Title*, Edition Number; Editor 1, Editor 2, etc., Eds.; Series Information (if any); Publisher: Place of Publication, Year; Volume Number, Page(s).

Author 1; Author 2; Author 3; etc. In *Book Title*, Edition Number; Editor 1, Editor 2, etc., Eds.; Series Information (if any); Publisher: Place of Publication, Year; Volume Number, Page(s).

або

Book Title, Edition Number; Editor 1, Editor 2, etc., Eds.; Series Information (if any); Publisher: Place of Publication, Year; Volume Number, Pagination.

Almlof, J.; Groppen, O. Relativistic Effects in Chemistry. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 8, pp 206–210.

Asmus, K. D. Recent Aspects of Thiyl and Perthiyl Free Radical Chemistry. In *Active Oxygens, Lipid Peroxides, and Antioxidants*; Yagi K., Ed.; Japan Scientific Societies: Tokyo; CRC: Boca Raton, FL, 1993; pp 57–67.

Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry; Emeléus, H. J., Sharpe, A. G., Eds.; Academic: New York, 2001.

Електронна книга

Author 1; Author 2; Author 3; etc. *Book Title* [Online]; Series Information (if any); Publisher: Place of Publication, Year; Volume Number, Pagination. URL (accessed Month Day, Year).

Tour, J. M. *Molecular Electronics: Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming* [Online]; World Scientific: River Edge, NJ, 2003; pp 177–180. http://legacy.netlibrary.com/ebook_info.asp?product_id=91422&piclist=19799,20141,20153 (accessed Nov 7, 2004).

Oleksyn, B. J.; Stadnicka, K.; Sliwinski, J. Structural Chemistry of Enamines: A Statistical Approach. In *The Chemistry of Enamines* [Online]; Rappoport, Z., Ed.; The Chemistry of Functional Groups; Patai, S., Rappoport, Z., Series Eds.; Wiley & Sons: New York, 1994; Chapter 2, pp 87–218. <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/summary/109560980/SUMMARY> (accessed April 24, 2005).

Petty, M. C. *Molecular Electronics: From Principles to Practice* [Online]; Wiley & Sons: Chichester, UK, 2007; pp 65–128. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470723890> (accessed Oct 20, 2015).

Варіант з перекладом:

Author, A. A. *Nazva knygy* [Title of book]. Kiev: Naukova dumka, 2015. (in Ukrainian)

Author, A. A. *Nazva rozfilu* [Subtitle]. In *Nazva knygy* [Title of book]; Kiev: Aspekt, 2015; pp 33–35. (in Ukrainian)

Тези доповідей, матеріали конференцій, семінарів

Author 1; Author 2; Author 3; etc. Title of Presentation. In *Title of the Collected Work*, Proceedings of the Name of the Meeting, Location of Meeting, Date of Meeting; Editor 1, Editor 2, etc., Eds.; Publisher: Place of Publication, Year; Abstract Number, Pagination.

Boehm, H. P. Surface Properties of Carbons. In *Structure and Reactivity of Surfaces*, Proceedings of the European Conference, Trieste, Italy, Sept 13–16, 1988; Zecchina, A., Cost, G., Morterra, C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1988; pp 145–157.

Prasad, A.; Jackson, P. *Abstracts of Papers, Part 2*, 212th National Meeting of the American Chemical Society, Orlando, FL, Aug 25–29, 1996; American Chemical Society: Washington, DC, 1996; PMSE 189.

Варіант з перекладом

Contributor, A. B. *Nazva tez* [Title of article]. In *Title of book (якщо є): Proceedings of the Conference Name*. Kiev, Ukraine, June 1–3, 2015; Kiev: VNLU, 2015; pp 30–35). (in Ukrainian)

Патенти

Patent Owner 1; Patent Owner 2; etc. (assignee). Title of Patent. Patent Number, Date.

Sheem, S. K. Low-Cost Fiber Optic Pressure Sensor. U.S. Patent 6,738,537, May 18, 2004.

Stern, M. K.; Cheng, B. K. M. (Monsanto Co., USA). Process for Preparing N-(p-nitroaryl)amides via Reaction of Nitrobenzene with Nitriles. U.S. Patent 5,380,946, January 10, 1995.

Додаток 1. Приклад оформлення відомостей про авторів

Дані про всіх авторів статті наводяться в окремому файлі у наступному форматі:

Іванов Іван Іванович – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри біохімії та фізичної хімії, Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, 21021, Україна
Контактний телефон: +38 050 111 11 11
E-mail: i.ivanov@donnu.edu.ua

Corresponding author:

Петров Петро Петрович

Контактний телефон: +38 063 222 22 22

E-mail: petrov@donnu.edu.ua

Поштова адреса для переписки:

Хімічний факультет, Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, 21021, Україна

Додаток 2. Приклад оформлення анотації та ключових слів

УДК 546.786'667+546.05+543.427.34+543.421/.424

Тулійвмісний гетерополівольфрамат із аніоном зі структурою Пікока–Уіклі: синтез, властивості, мікроморфологія поверхні

О. Ю. Марійчак, Е. С. Иванцова, Г. М. Розанцев, С. В. Радио

Розроблено умови синтезу натрію гетерополідекавольфрамотуліату (III) $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ з підкисленого до $Z = 0.80$ водного розчину натрію вольфраму з відношенням $\nu(\text{Tm}):\nu(\text{W}) = 1:10$ та додаванням ацетону. Методом ІЧ-спектроскопії показано приналежність гетерополіаніону в складі синтезованої солі до структури Пікока–Уіклі. Методом УФ-спектроскопії в видимій області досліджено розчини тулію нітрату та натрію гетерополідекавольфрамотуліату (III) й встановлено наявність батохромного зсуву для розчину гетерополісолі, обумовленого зміною координаційного поліедру іона $\text{Tm}(\text{III})$ під час переходу від аквакомплексу до гетерополіаніону зі структурою Пікока–Уіклі з координацією до гетероатома лакунарних пентавольфрамат-аніонів у формі квадратної антипризми. Методом сканувальної електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні гетерополісполуки й встановлено, що розмір зерен знаходиться в межах 200–350 нм. Однофазність синтезованої солі підтверджено рівномірним контрастом поверхні в режимі зворотно розсіяних електронів. Методом диференційного термічного аналізу досліджено процес термічного розкладу солі, а методом рентгенофазового аналізу встановлено, що продуктами термолізу є натрію дивольфрамат та подвійний натрію–тулію ортовольфрамат.

Ключові слова: тулій; гетерополівольфрамат; структура Пікока–Уіклі; морфологія поверхні.

УДК 546.786'667+546.05+543.427.34+543.421/.424

Тулійсодержащий гетерополивольфрамат с анионом со структурой Пикока-Уикли: синтез, свойства, микроморфология поверхности

А. Ю. Марийчак, Э. С. Иванцова, Г. М. Розанцев, С. В. Радио

Разработаны условия синтеза гетерополидекавольфрамотулиата(III) натрия $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ из подкисленного до $Z = 0,80$ водного раствора вольфрамата натрия с соотношением $\nu(\text{Tm}):\nu(\text{W}) = 1:10$ и добавлением ацетона. Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность гетерополианиона в составе выделенной соли к структуре Пикока–Уикли. Методом УФ-спектроскопии в видимой области исследованы растворы нитрата тулия и гетерополидекавольфрамотулиата (III) натрия и установлено наличие батохромного сдвига для раствора гетерополисоли, обусловленного изменением координационного полиэдра иона $\text{Tm}(\text{III})$ при переходе от аквакомплекса к гетерополианиону со структурой Пикока–Уикли с координацией к гетероатому лакунарных пентавольфрамат-анионов в форме квадратной антипризмы. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности гетерополисоединения и установлено, что размер зерен находится в пределах 200–350 нм. Од-

нофазність синтезованої соли підтверджена рівномірним контрастом поверхності в режимі об'ратно розсіяних електронів. Методом дифференціального термічного аналізу вивчено процес термічного розкладання соли, а методом рентгенофазового аналізу встановлено, що продуктами термічного розкладання є дивольфрамат натрія та подвійний ортовольфрамат натрія-тулія.

Ключевые слова: тулій; гетерополивольфрамат; структура Пикока-Уикли; морфологія поверхності.

Thulium-Containing Heteropoly Tungstate with Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, Surface Micromorphology

O. Yu. Mariichak, E. S. Ivantsova, G. M. Rozantsev, S. V. Radio

The conditions for the synthesis of novel sodium heteropoly decatungstothuliate (III) $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ from the aqueous solution of sodium tungstate acidified to $Z = 0.80$ with a ratio $v(\text{Tm}):v(\text{W}) = 1:10$ and with acetone admixture were elaborated. Using FTIR spectroscopy it was shown that heteropoly anion contained in the isolated salt has a Peacock-Weakley structure. Thulium nitrate and sodium heteropoly decatungstothuliate (III) solutions were analyzed using UV-Vis spectroscopy, and the presence of bathochromic shift in the heteropoly salt solution was established that is caused by the change in coordination polyhedron of Tm (III) ion during transition from aqua complex to Peacock-Weakley heteropolyanion with coordination towards the heteroatom of lacunar pentatungstate anions in the form of square antiprisms. Using Scanning Electron Microscopy the morphology of heteropolycompound surface was studied, and it was found out that the grain size is within the range of 200–350 nm. Single-phase condition of the synthesized salt was confirmed by the surface uniform contrast in backscattered electron mode. Differential thermal analysis method was used to study thermal decomposition of the salt, while X-ray fluorescence spectroscopy analysis revealed the formation of sodium ditungstate and double sodium-thulium orthotungstate as a result of thermolysis.

Keywords: thulium, heteropoly tungstate, Peacock-Weakley structure, surface micromorphology.

Додаток 3. Приклад оформлення інформаційного блоку англійською мовою

Thulium-Containing Heteropoly Tungstate with Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, Surface Micromorphology

O. Yu. Mariichak ^a, E. S. Ivantsova ^a, G. M. Rozantsev ^b, S. V. Radio ^{a,b}

^a Department of Analytical Chemistry, Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

^b Department of Inorganic Chemistry, Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

The conditions for the synthesis of novel sodium heteropoly decatungstothuliate (III) $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ from the aqueous solution of sodium tungstate acidified to $Z = 0.80$ with a ratio $v(\text{Tm}):v(\text{W}) = 1:10$ and with acetone admixture were elaborated. Using FTIR spectroscopy it was shown that heteropoly anion contained in the isolated salt has a Peacock-Weakley structure. Thulium nitrate and sodium heteropoly decatungstothuliate (III) solutions were analyzed using UV-Vis spectroscopy, and the presence of bathochromic shift in the heteropoly salt solution was established that is caused by the change in coordination polyhedron of Tm (III) ion during transition from aqua complex to Peacock-Weakley heteropolyanion with coordination towards the heteroatom of lacunar pentatungstate anions in the form of square antiprisms. Using Scanning Electron Microscopy the morphology of heteropolycompound surface was studied, and it was found out that the grain size is within the range of 200–350 nm. Single-phase condition of the synthesized salt was confirmed by the surface uniform contrast in backscattered electron mode. Differential thermal analysis method was used to study thermal decomposition of the salt, while X-ray fluorescence spectroscopy analysis revealed the formation of sodium ditungstate and double sodium-thulium orthotungstate as a result of thermolysis.

Keywords: thulium, heteropoly tungstate, Peacock-Weakley structure, surface micromorphology.

References

1. Bassil, B. S.; Kortz, U. Recent Advances in Lanthanide-Containing Polyoxotungstates. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636 (12), 2222–2231 DOI: 10.1002/zaac.201000201.
2. Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1836 DOI: 10.1039/j19710001836.

3. Ozeki, T.; Yamase, T. Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in $K_3Na_4H_2[LnW_{10}O_{36}] \cdot nH_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) crystals. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1994**, *50* (2), 128–134 DOI: 10.1107/s0108768193011553.
4. Shiozaki, R.; Inagaki, A.; Nishino, A.; Nishio, E.; Maekawa, M.; Kominami, H.; Kera, Y. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $Na_7H_2Ln(III)(W_5O_{18})_2 \cdot nH_2O$ ($Ln: La-Yb$): the contribution of 4fn electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates. *J. Alloys Compd.* **1996**, *234* (2), 193–198 DOI: 10.1016/0925-8388(95)02112-4.
5. Rozantsev, G. M.; Ignatyeva, V. V. Mathematical modeling of equilibria and the state of holmium heteropoly tungstate ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51* (9), 1509–1515 DOI: 10.1134/s0036023606090166.
6. Barsukova, M.; Dickman, M. H.; Visser, E.; Mal, S. S.; Kortz, U. Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate $[YW_{10}O_{36}]^{9-}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634* (12-13), 2423–2427 DOI: 10.1002/zaac.200800240.
7. Ismail, A. H.; Dickman, M. H.; Kortz, U. 22-Isopolytungstate Fragment $[H_2W_{22}O_{74}]^{14-}$ Coordinated to Lanthanide Ions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (4), 1559–1565 DOI: 10.1021/ic801946m.
8. Zhang, L.-Z.; Gu, W.; Dong, Z.; Liu, X.; Li, B. Phase transformation of a rare-earth Anderson polyoxometalate at low temperature. *CrystEngComm* **2008**, *10* (10), 1318 DOI: 10.1039/b808085b.
9. Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (10), 1736–1758 DOI: 10.1002/anie.200902483.
10. Charlot, G. *Metodyi analiticheskoy khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]; Moscow: Khimiya, 1965. (in Russian)
11. Korostelev, P. P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimicheskikh i analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]; Moscow: Nauka, 1964. (in Russian)
12. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric Titrations]; Moscow: Khimiya, 1970. (in Russian)
13. Lakshman, S. V. J.; Jayasankar, C. K. Optical absorption spectra of the tripositive thulium ion in certain nitrate complexes. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17* (16), 2967–2980 DOI: 10.1088/0022-3719/17/16/015.
14. Carvajal, J. J.; Bolaños, W.; Mateos, X.; Díaz, F.; Aguiló, M. Tm^{3+} -based waveguide lasers in monoclinic double tungstates. *J. Lumin.* **2013**, *133*, 262–267 DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.10.003.
15. *Powder Diffraction File (PDF)*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards; International Centre for Diffraction Data: Newtown Square, PA, 2005.
16. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32* (5), 751–767 DOI: 10.1107/s0567739476001551.
17. Ortiz-Acosta, D.; Feller, R. K.; Scott, B. L.; Sesto, R. E. D. Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate, $Na_{12}H[(W_5O_{19})Tb(H_2W_{11}O_{39})] \cdot 42H_2O$, Containing Two Distinct Isopolyanions. *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, *42* (7), 651–655 DOI: 10.1007/s10870-012-0311-z.

Додаток 4. Приклад оформлення переліку посилань

За потреби можна зазначати більше ніж три імені авторів.

При оформленні посилань на книги дозволено не подавати найменування видавця.

Книга

1–3 автори

Прізвище І. П., Прізвище І. П. Назва. Місто: Видавець, рік. Кількість сторінок.

Кушнарєнко Н. М., Удалова В. К. Наукова обробка документів: навч. посіб. Київ: Знання, 2006. 223 с.

4 та більше авторів, а також книги за редакцією, перекладні видання

Назва / Автори (редактор, упорядник, перекладач тощо). Місто: Видавець, рік. Кількість сторінок.

Управління персоналом в умовах економіки знань: монографія / Азаренкова Г. М. та ін. Київ, 2011. 406 с.

Аналіз інвестиційних проектів: практикум для студ. вищ. навч. закл. / Череп А. В. та ін. Київ, 2011. 259 с.

Багаточастинний документ

Ушинський К. Д. Людина як предмет виховання. Спроба педагогічної антропології: вибр. твори. Київ: Рад. шк., 1983. Т. 1. 480 с.

Енциклопедія історії України: у 10 т. / ред. рада: В. М. Литвин (голова) та ін.; НАН історії України, Ін-т історії України. Київ: Наук. думка, 2005. Т. 9. С. 36–37.

Стаття

Автор І. П. Назва статті. *Назва журналу*. Рік. Том, номер. Сторінки.

Назва статті / Автор І. П., Автор І. П., Автор І. П. та ін. *Назва журналу*. Рік. Том, номер. Сторінки.

Сенченко М. В. Чи вміємо ми читати? *Вісн. Книжкової палати*. 2012. № 3. С. 3–4.

Ismail A. H., Dickman M. H., Kortz U. 22-Isopolytungstate fragment $[H_2W_{22}O_{74}]^{14-}$ coordinated to lanthanide ions. *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, N 4. P. 1559–1565.

Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $Na_7H_2Ln(III)(W_5O_{18})_2 \cdot nH_2O$ (Ln: La–Yb): the contribution of 4fn electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates / Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A. et al. *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 234, N 2. P. 193–198.

Патент

Назва: пат. номер, назва країни, що видала документ. Номер заявки; дата заявки; дата публікації патенту, Назва і номер видання. Сторінка, на якій розміщено об'єкт посилання в патентному документі.

Спосіб лікування синдрому дефіциту уваги та гіперактивності у дітей: пат. 76509 Україна. № 2004042416; заявл. 01.04.2004; опубл. 01.08.2006, Бюл. № 8 (кн. 1). 120 с.

Тези доповідей, матеріали конференцій, семінарів

Boehm H. P. Surface Properties of Carbons. Structure and Reactivity of Surfaces: Proceedings of the European Conference, Trieste, Italy, Sept 13–16, 1988. Amsterdam, 1988. P. 145–157.

Термомеханический анализ эпоксидно-неорганических композитов с комбинированными наполнителями. Жильцова С. В., Гаврилова В. С., Мамуня Е. П., Юрженко М. В. Тези доповідей Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р. Вінниця: ДонНУ, 2016. – С. 234.

Електронний ресурс

Якщо електронний ресурс має унікальний ідентифікатор DOI або інший постійний ідентифікатор, замість електронної адреси цього ресурсу рекомендовано зазначати його ідентифікатор.

Ismail A. H., Dickman M. H., Kortz U. 22-Isopolytungstate fragment $[H_2W_{22}O_{74}]^{14-}$ coordinated to lanthanide ions. *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, N 4. P. 1559–1565. DOI: 10.1021/ic801946m.

Конституція України: Закон від 28.06.1996 № 254к/96-ВР. База даних «Законодавство України»/ВР України. URL: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/254%D0%BA/96%D0%B2%D1%80> (дата звернення: 08.02.2012).

Додаток 5. Згода на збір та обробку персональних даних

**ЗГОДА
на збір та обробку персональних даних**

Я (Ми), _____ (повне прізвище, ім'я та по батькові автора (авторів)), автор(и) статті _____ (назва статті), направленої на розгляд до редакції журналу "Вісник Донецького національного університету імені Василя Стуса. Серія хімічні науки", відповідно до Закону України "Про захист персональних даних", шляхом підписання цього тексту надаю (надаємо) згоду **редакції журналу "Вісник Донецького національного університету імені Василя Стуса. Серія хімічні науки"** на збір та обробку моїх (наших) персональних даних (прізвище, ім'я, по-батькові, адреса, місце роботи, посада, науковий ступінь, вчене звання, телефон, електронна пошта), з метою здійснення заходів щодо публікації статті в журналі "Вісник Донецького національного університету імені Василя Стуса. Серія хімічні науки".

" ____ " _____ 20__ р.

Автор 1 _____ (Прізвище, ініціали)
(підпис)

Автор 2 _____ (Прізвище, ініціали)
(підпис)

(обов'язкова наявність підписів усіх співавторів)

GUIDE FOR AUTHORS

1. Major provisions

The editorial board of "The Bulletin of Vasyl' Stus Donetsk National University. Series: Chemistry" invites authors to publish their previously unpublished original research results and review articles in analytical, inorganic, organic, physical and colloidal, quantum and structural chemistry, biochemistry, medical and pharmaceutical chemistry, chemistry of macromolecular compounds, polymers and composites, nanochemistry, carbon chemistry, materials science, chemical ecology, agrochemistry, and chemical education.

The volume of manuscript, as a rule, should not exceed 20 pages of text, including figures, tables, literature list (in case of review articles – up to 40 pages). Page format – A4. Layout of the article should comply with the rules given below.

All the manuscripts are peer-reviewed. Articles that do not correspond to the scope of the journal, do not satisfy the requirements below or contain plagiarism will be rejected.

The editorial board reserves the right to edit manuscripts and return articles to authors for revision and correction.

In case of rejection, the editorial board does not return a manuscript to the author.

2. List of documents to be submitted

- *cover letter* from the organization where the work is done;
- *full text of the article* with tables and figures, provided after their first mentioning, and a list of references, named *manuscript_Author* (the file name should contain the first author's surname);
- *information about authors* named *authors_Author*;
- *figures* as separate files named *figure1*, *figure2*, etc. (format *.tiff, *.bmp, *.jpeg, etc.), as well as images available for editing;
- *names* of two potential reviewers from outside organizations (containing full name, affiliation and e-mail of each reviewer).

Electronic versions of documents should be sent to the editorial board of the journal at bulletin-chem.div@donnu.edu.ua. Phone numbers: +38 050 105 20 50; +38 095 394 99 09.

3. Requirements for the manuscript arrangement

Article structure

- the article title should be informative, abbreviations are not allowed, except for commonly used ones; bold uppercase font, center alignment, no hyphenation;
- initials and surnames of the authors;
- full name of the organization where the work was done, its location (city and country). If there are several organizations, upper indices a, b, c... should be placed before the name of the organization and after the corresponding author's surname;
- e-mail of the author submitting the article;
- abstract and keywords;
- main text of the article divided into sections: introduction (theoretical analysis), experimental part, results and their discussion, conclusions;
- acknowledgements (if any);
- references.

Abstract

Abstract of 100-250 words should be informative (without general words), reflecting the main content of the article: the tasks of the research, methods used, results, revealed patterns, and conclusions. The Abstract shall not repeat the title of the article.

Keywords (from 3 to 8).

Text of the article

The text of the manuscript should be prepared in MS Word (*.doc/*.docx).

Page options: mirror margins, 2 cm each, gutter 0 cm.

Times New Roman font, size 14 pt, justified alignment; 1.5 line spacing. First line indent should be 1.25 cm except for the text with centered alignment.

The text of the article should not contain hyphenation, blank lines, extra spaces, tabs, page breaks, and intervals before and after paragraphs.

Page numbers should be placed at the bottom of the page in the center.

Figures and tables should be given in the text after their first mentioning.

Figures

Figures should be attached as separate *.tiff, *.bmp, *.jpeg, and other types of files. They should be placed in the manuscript after their first mentioning and numbered accordingly (Fig. 1, Fig. 2, ...). The elements of complex figures should be additionally referenced by letters a, b, c... Figures should be black and white or gray, 300 dpi. Graphs should not contain the grid lines, while axes should have concise and clear captions.

Each figure should have a caption (not merged with the drawing), with justified alignment on the page (Figure 1. Name).

Text information in the figure should be clear and legible. Additional information should be placed under the figure caption. The height of letters and numbers in the figure should not be less than 2 mm in case the figure was scaled up. All lines should not be less than 0.25 pt.

Tables

Tables should be created in MS Word and placed in the text of the article after their first mentioning. Tables should be numbered and cited in the text in sequence using Arabic numerals. Table headings (Table 1. Name) should be placed above the tables and have justified alignment. Notes to tables should be placed under the tables and have justified alignment.

Alignment in the table cells should be centered, heightwise, no indent of the first line.

Formulas, terms and units of measurement

Mathematical formulas and their components should be typed using *Microsoft Equation 3.0*. Formulas should have consecutive numbering in parentheses on the right (with reference in the text to the numbered formula).

The chemical formulas should be created using ChemSketch, ChemDraw and other software, Times New Roman font.

All terms, notions, symbols must be universally used.

Units of measurements should be given according to SI system.

References

The reference to the source should be given in square brackets in the text of the article. The list of references is given at the end of the article in the order of their mentioning, in source language. Unpublished materials should not be referenced.

The list of references should be made in accordance with the *American Chemical Society* style international standard. Rules and examples are available at: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2006-STYG.ch014>.

It is also possible to automatically create references according to the international standards using online resources <http://www.citationmachine.net/>, <http://www.bibme.org/>, etc. (choosing the *American Chemical Society* style (with titles and DOI, sentence case) or bibliographic managers such as Mendeley, Zotero).

