

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

Odesa National University Herald

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

ХІМІЯ

Науковий журнал
Виходить 2 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 31, випуск 1(91) 2026

Одеса
ОНУ імені І. І. Мечникова
2026

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

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

Редакційна колегія журналу:

Р. Є. Хома, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В. М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; О. А. Голіченко, д-р хім. наук, професор; В. П. Доценко, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Зінченко, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. наук. співр.; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; Ю. І. Сливка, д-р хім. наук, ст. співр.; О. В. Шевченко, д-р хім. наук, професор; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (відповідальний секретар).

Закордонні члени редакційної колегії журналу:

BERKA Karel, PhD, Associate Professor, Olomouc, Czech Republic; BOBULESKÁ Lenka, PhD, Associate Professor, Prešov, Slovakia; DUCA Gheorghe, Dr., Professor, Academician, Chisinau, Moldova; ELIAŠOVÁ Adriana, PhD, Assistant Professor, Prešov, Slovakia; TETKO Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; VARNEK Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France.

Згідно з Рішенням Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 1166 від 26.10.2023 р. журнал зареєстрований як друковане медіа і внесений до Реєстру суб'єктів у сфері медіа з ідентифікатором R30-01835.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Протокол № 10 від 26.05.2026 р.

Відповідно до наказу МОН України № 928 від 11.06.2026 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» включено до Переліку наукових фахових видань України строком на три роки, з 01.06.2026 року по 31.05.2029 р., з присвоєнням категорії «Б» у кластері Хімія, хімічні технології та фармацевтика за спеціальністю ЕЗ Хімія.

© Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2026

ЗМІСТ

М. А. Мартинюк, О. Е. Марцинко, О. А. Фінік, О. В. Спурнікова СИНТЕЗ ТА БУДОВА ОНІЄВИХ ГАЛАТОГОРМАНАТІВ(IV) З НІТРОГЕНВІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ.....	5
Ю. І. Сливка СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ЗМІШАНО-ВАЛЕНТНО КУПРУМ(I/II) π, σ -КОМПЛЕКСУ $[\text{Cu}_3(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S})_2\text{Cl}_4]$ НА ОСНОВІ АЛІЛТІО-5-ФЕНІЛ-4 <i>H</i> -1,2,4-ТРИАЗОЛ-4-АМІНУ	16
О. М. Жуковецька, С. В. Топоров, Т. М. Щербакова, А. В. Демчук, М. О. Вірченко, Д. В. Снігур КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ГАЛІЮ(III) ТА ІНДІЮ(III) З СОЛЯМИ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4-МЕТИЛБЕНЗОПРИЛІО У РОЗЧИНАХ.....	26
Р. Ю. Іванова СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНДОЛОВІСНИХ ПОХІДНИХ 1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНУ	33
О. М. Дикун, В. М. Аніщенко, А. М. Редько, В. І. Рибаченко ТАУТОМЕРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСНОВИ ШИФФА ГОСИПОЛУ З 3-АМІНО-5-МЕТИЛІЗОКСАЗОЛОМ В ДМСО І ХЛОРОФОРМІ.....	43
К. В. Снігур, О. М. Рахлицька, С. Д. Ряполов, Д. О. Барбалат, О. М. Бліненко, О. М. Гузенко, К. В. Лисенко КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІНУ У ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНАХ.....	52
А. В. Бабенко, В. Ф. Зінченко, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов, П. Г. Дога ОПТИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$	58
В. О. Семенюк, Л. Д. Гулай, М. М. Лукашук, Ю. М. Когут, О. С. Климович, Л. В. Піскач ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Ag}_2\text{Se--Bi}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$...	70
О. В. Перлова АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ Pb(II) З РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ: КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА ПРОЦЕСУ	83
О. М. Данюкіна, М. В. Малюк АДСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМ ПІРОГЕННИМ НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ.....	100
О. П. Шевченко, О. С. Погребняк, О. А. Жабковська, Ю. А. Шафорост ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ТРИПТОФАНУ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ ПЛАТИНИ.....	109
Інформація для авторів	119

CONTENTS

M. A. Martyniuk, O. E. Martsynko, O. A. Finik, O. V. Snurnikova SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ONIUM GALLATOGERMANATES(IV) WITH NITROGEN-CONTAINING ORGANIC CATIONS	5
Yu. I. Slyvka SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A NOVEL MIXED-VALENCE COPPER(I/II) π, σ -COMPLEX $[\text{Cu}_3(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S})_2\text{Cl}_4]$ BASED ON 3-ALLYLTHIO-5-PHENYL-4H-1,2,4-TRIAZOL-4-AMINE	16
O. M. Zhukovetska, S. V. Toporov, T. M. Shcherbakova, A. V. Demchuk, M. O. Virchenko, D. V. Snigur COMPLEXATION OF GALLIUM(III) AND INDIUM(III) WITH 6,7-DIHYDROXY-2-PHENYL-4-METHYLBENZOPYRYLIUM SALTS IN SOLUTIONS	26
R. Yu. Ivanova SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF INDOLE-CONTAINING 1,4-BENZDIAZEPIN-2-ONE DERIVATIVES.....	33
O. M. Dykun, V. M. Anishchenko, A. M. Redko, V. I. Rybachenko TAUTOMERIC TRANSFORMATIONS OF THE SCHIFF BASE OF GOSSYPOL WITH 3-AMINO-5-METHYLISOXAZOLE IN DMSO AND CHLOROFORM	43
K. V. Snihur, O. M. Rakhlytska, S. D. Riapolov, D. O. Barbalat, O. M. Blinenko, O. M. Guzenko, K. V. Lysenko ACID-BASE PROPERTIES OF HEXAMETHYLENETETRAMINE IN WATER-ORGANIC MEDIA	52
A. V. Babenko, V. F. Zinchenko, O. V. Mozkova, I. R. Magunov, P. G. Doga OPTICAL MATERIALS BASED ON THE $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ SYSTEM	58
V. O. Semeniuk, L. D. Gulay, M. M. Lukashchuk, Y. M. Kogut, O. S. Klymovych, L. V. Piskach PHYSICOCHEMICAL INTERACTION IN THE QUASI-TERNARY SYSTEM $\text{Ag}_2\text{Se--Bi}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$	70
O. V. Perlova ADSORPTIVE REMOVAL OF Pb(II) FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS: KINETICS AND EQUILIBRIUM OF THE PROCESS	83
O. M. Daniukina, M. V. Maliuk SULFUR DIOXIDE ADSORPTION BY FUNCTIONALIZED FUMED NANOSILICA.....	100
O. P. Shevchenko, O. S. Pohrebniak, O. A. Zabkovska, Yu. A. Shaforost VOLTAMPEROMETRIC STUDIES OF THE TRYPTOPHAN OXIDATION PROCESS ON A NANOSTRUCTURED PLATINUM SURFACE	109
Information for authors.....	119

UDC 541.49:661.693:547.587.26

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367436](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367436)**M. A. Martyniuk¹, O. E. Martsynko^{1*}, O. A. Finik², O. V. Snurnikova²**¹ Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,
12 Universytetska St, Odesa, 65082, Ukraine;
e-mail: lborn@ukr.net² BUREAU VERITAS COMMODITIES UKRAINE LLC,
1 Udilnyi Ln, Odesa, 65044, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ONIUM GALLATOGERMANATES(IV) WITH NITROGEN-CONTAINING ORGANIC CATIONS

Optimal methods of synthesis of germanium(IV) complexes with gallic acid (H₄Gal) and exo-ligands benzimidazole (Bim), niacin (Nic), and niamide (Nad) in aqueous solution were developed. The composition and structure of the synthesized complexes were determined using elemental analysis, IR spectroscopy, and mass spectrometry. Thermal analysis established the hydrated composition of the complexes and the nature of their thermal decomposition. It was shown that the obtained compounds belong to the cation-anion type. They contain the tris(galato)germanate anion and organic molecules protonated at the nitrogen atom of the heterocycle as the cation. The following formulas of the synthesized compounds were proposed: (HBim)₂[Ge(H₂Gal)₃]·4H₂O (1), (HNic)₂[Ge(H₂Gal)₃]·3H₂O (2), (HNad)₂[Ge(H₂Gal)₃]·4H₂O (3).

Keywords: germanium, gallic acid, coordination compounds, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, mass spectrometry.

Gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid, H₄Gal) is a naturally occurring phenolic acid that is widely distributed in plants, fruits, tea, and various medicinal herbs. Owing to the presence of one carboxyl group and three phenolic hydroxyl groups, gallic acid exhibits remarkable chemical versatility and possesses a high ability to interact with metal ions. The relatively large distances between the phenolic oxygen atoms facilitate different coordination modes, making gallic acid an attractive organic ligand for the design of coordination compounds and metal-organic frameworks [1].

In addition to its coordination ability, gallic acid is well known for its broad spectrum of biological activities, including antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial, anticancer, and antimutagenic properties [2–9]. These beneficial effects are mainly associated with its strong radical-scavenging ability and reducing properties. Historically, gallic acid has been used in the production of iron gallate inks and dyes because of the intense coloration arising from complex formation with iron ions. It has also found applications in photographic developers, food preservation, and pharmaceutical formulations, further demonstrating its chemical and technological importance [10].

The combination of versatile coordination behavior and valuable biological activity has stimulated extensive research on metal complexes of gallic acid. Depending on the metal ion, pH, and synthesis conditions, gallic acid may coordinate in neutral,



partially deprotonated, or fully deprotonated forms, giving rise to mononuclear complexes, coordination polymers, and metal-organic frameworks with diverse structural architectures. Such compounds often exhibit enhanced thermal stability, modified redox properties, catalytic activity, or improved biological performance compared with the free ligand [1, 10, 11].

Among the most remarkable examples are the calcium-based three-dimensional coordination polymers MIL-155 and MIL-156, which were synthesized under hydrothermal conditions using naturally occurring gallic acid. MIL-155 consists of infinite chains of edge-sharing CaO_7 polyhedra interconnected by partially deprotonated gallate ligands ($\text{H}_2\text{Gal}^{2-}$), whereas MIL-156 contains ribbon-like inorganic subunits built from six- and eight-coordinate Ca^{2+} ions linked by fully deprotonated gallate ligands (Gal^{4-}). Biological investigations have demonstrated that both materials are biocompatible [11]. These findings highlight the potential of gallate-based coordination compounds as promising candidates for biomedical and pharmaceutical applications, particularly antioxidant materials.

As well as forming alkaline-earth metal compounds, gallic acid forms stable coordination complexes with p-block elements. An example is the mixed-ligand complex $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})_2(\text{phen})]$ (phen is 1,10-phenanthroline) synthesised by authors [12]. Single-crystal X-ray diffraction analysis showed that the Ge(IV) center adopts a distorted octahedral coordination geometry formed by four oxygen atoms belonging to two doubly deprotonated gallic acid ligands and two nitrogen atoms of the 1,10-phenanthroline molecule. A complex acid $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{H}_3\text{Gal})_2]\times\text{H}_2\text{O}$ was also obtained, in which the composition Ge:ligand = 1:3 is realized [13].

Overall, gallic acid's ability to coordinate a wide range of metal ions, combined with its intrinsic biological activity and multiple coordination modes, makes it an exceptionally attractive ligand for the development of new coordination compounds and metal-organic materials.

This work continues these studies. The goal of this work is to synthesise coordination compounds of Germanium(IV) with gallic acid and organic bioactive molecules (benzimidazole, niacin, niamide) and to research their composition, structure, and properties. The incorporation of such nitrogen-donor ligands into the complex may influence its physicochemical and biological properties.

MATERIALS AND METHODS

The starting reagents (all were purchased from Sigma Aldrich) for the synthesis – Germanium(IV) oxide (GeO_2 , CAS 1310-53-8, 99.99%), gallic acid (H_3Gal , CAS 149-91-7), benzimidazole ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, CAS 51-17-2, $\geq 99\%$), niacin (nicotinic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, CAS 59-67-6, 99%), niamide (nicotinamide, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, CAS 98-92-0, 99.5%).

Synthesis. A portion of GeO_2 (9 mmol, 0.9414 g) was dissolved in 500 ml of distilled water (90 °C), then 27 mmol (4.60 g) of gallic acid was added, stirred, slowly evaporated at 80 °C to a volume of 150 mL, and divided into three parts of 50 mL

each. After cooling to 25 °C (pH = 2.5–3), 20 mmol of benzimidazole (Bim), niacin (Nic) or niamide (Nad) was added and stirred till the reagent was completely dissolved. Precipitates of coordination compounds were formed within a day. They were separated on a Schott glass filter and dried in air at 20–25 °C. Yield: 72–77%.

Elemental analysis was performed in the C,N,H-analyzer Elemental Analyzer CE-440. Germanium content was determined using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with an Optima 8000 (PerkinElmer).

The elemental analysis results:

Calculated for $C_{35}H_{34}GeN_4O_{19}$ (**1**, $M_r = 886.6$) (%): C — 47.37, H — 3.83, Ge — 8.19, N — 6.32. Found (%): C — 47.58, H — 3.75, Ge — 8.30, N — 6.42.

Calculated for $C_{33}H_3GeN_2O_{22}$ (**2**, $M_r = 878.6$) (%): C — 45.07, H — 3.41, Ge — 8.26, N — 3.19. Found (%): C — 45.00, H — 3.31, Ge — 8.45, N — 3.30.

Calculated for $C_{33}H_3GeN_4O_{21}$ (**3**, $M_r = 894.6$) (%): C — 44.27, H — 3.80, Ge — 8.12, N — 6.26. Found (%): C — 44.19, H — 4.00, Ge — 8.25, N — 6.35.

Thermogravimetric analysis was performed on a Q-1500D device with a heating rate of 10 °C/min in an air atmosphere in the temperature range of 20–1,000 °C.

The IR spectra in the range of 4,000–400 cm^{-1} were recorded as potassium bromide pellets on a Frontier spectrometer (PerkinElmer). IR spectra were interpreted based on literature data on the characteristic absorption bands of organic molecules [14, 15] and complex compounds of germanium(IV) and other metals [11, 12, 16, 17].

The ESI mass spectra were taken on TSQ Fortis Triple Quadrupole Mass Spectrometer (ThermoFisher Scientific, USA). All spectra were measured in methanol-water-DMSO (1/1/0.5, v/v/v) solutions with complexes at about 20–50 $\mu g/mL$ concentrations. Samples were infused using a Chemyx Fusion 100T2 syringe pump with a 500 μL Hamilton gas-tight syringe (no. 81265, 1750RNR) at a flow rate of 20 $\mu L/min$. The electric potential to initiate ESI was 3.0 to 3.5 kV in positive ionisation mode and 2.0 to 2.5 kV in negative ionisation mode. Mass spectra were collected in centroid mode in the m/z range of 50–500 Da using Q1 full-scan mode, with FWHM resolution set to 0.4 Da and a scan rate of 250 Da/sec.

RESULTS AND DISCUSSION

The complexes **1–3** are white, homogeneous substances stable in air. The elemental analysis revealed that the complexes have a molar ratio of Ge:Gal:Bim(Nic, Nad) = 1:3:2.

The thermodecomposition of compounds **1–3** is similar (Fig. 1): in the temperature range of 60–180 °C, an endothermic effect with a maximum at ~100 °C is observed (Fig. 1). This effect is accompanied by a decrease in mass by 8.00% ($\Delta m_{theor} = 8.12\%$) for complex **1**; 6.00% ($\Delta m_{theor} = 6.15\%$) for **2**; 8.00% ($\Delta m_{theor} = 8.00\%$) for **3**; which corresponds to 4 (for **1**, **3**) and 3 (for **2**) molecules of crystallization water. The final product at 1,000 °C is GeO_2 ($\Delta m_{TG} = 88.00\%$, $\Delta m_{theor} = 88.20\%$ (**1**), $\Delta m_{TG} = 88.00\%$, $\Delta m_{theor} = 88.10\%$ (**2**), $\Delta m_{TG} = 85.00\%$, $\Delta m_{theor} = 88.30\%$ (**3**)).

When analyzing the IR spectra of **1–3** (Figs. 2, 3), it was noted that the existence of bound OH groups in the molecules of the complexes is unambiguously determined by the presence of a broad band at $\sim 3.400\text{ cm}^{-1}$, as well as the Ge-O valence vibrations at 869 cm^{-1} (for **1, 3**) and 872 cm^{-1} (for **2**).

Coordination of the oxygen atoms of the phenoxy groups is accompanied by a shift in the $\text{C}_{\text{ph}}\text{-O-H}$ vibration band from 1.266 cm^{-1} in gallic acid to 1.219 , 1.223 and 1.224 cm^{-1} in complexes **1**, **2**, and **3**, respectively, rather than a splitting to 1.268 and 1.238 cm^{-1} , as in the previously studied complex germanium(IV) with gallic acid [13]. That is, all hydroxyl groups of the ligand are deprotonated. The carboxyl group of gallic acid is uncoordinated, but it shifts slightly to the low-frequency region to $\nu(\text{COOH}) = 1.679$, 1.674 and 1.689 cm^{-1} in complexes **1**, **2**, and **3**, respectively. This can be explained by the participation of carboxyl groups in a branched hydrogen-bond network.

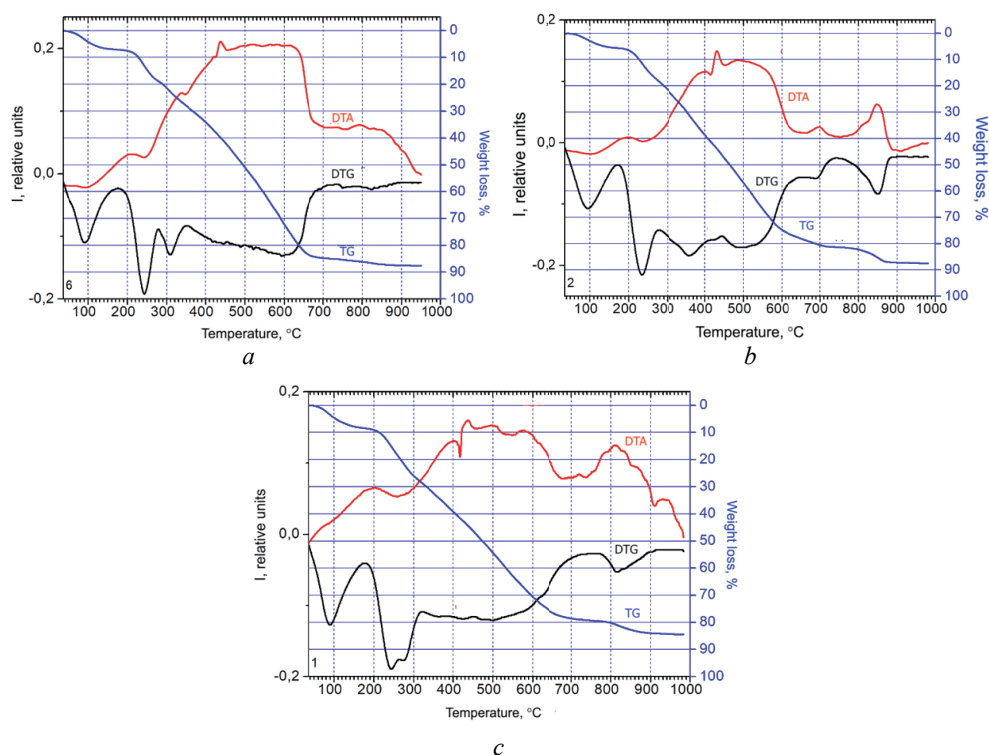
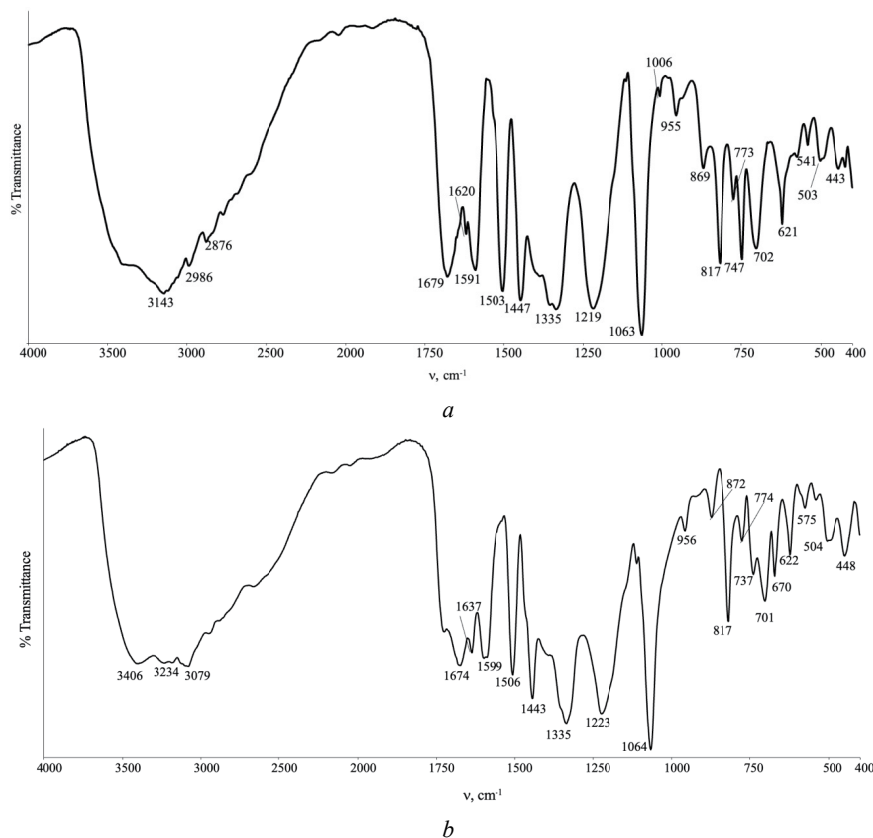


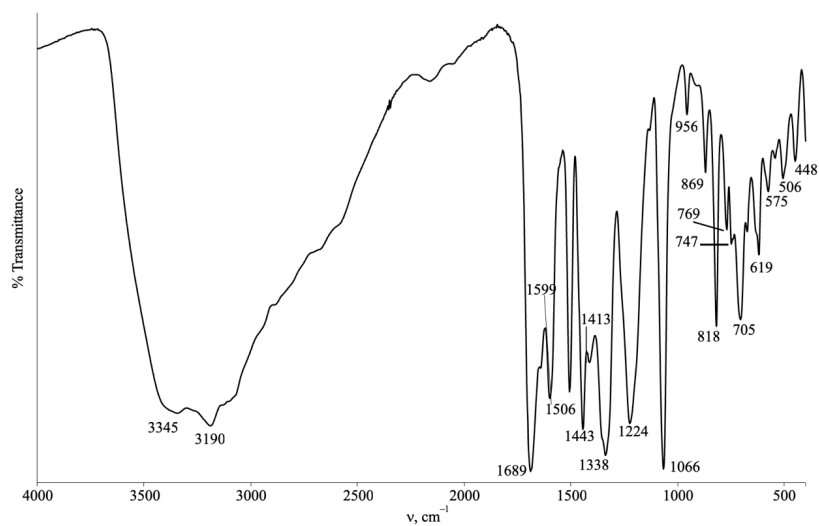
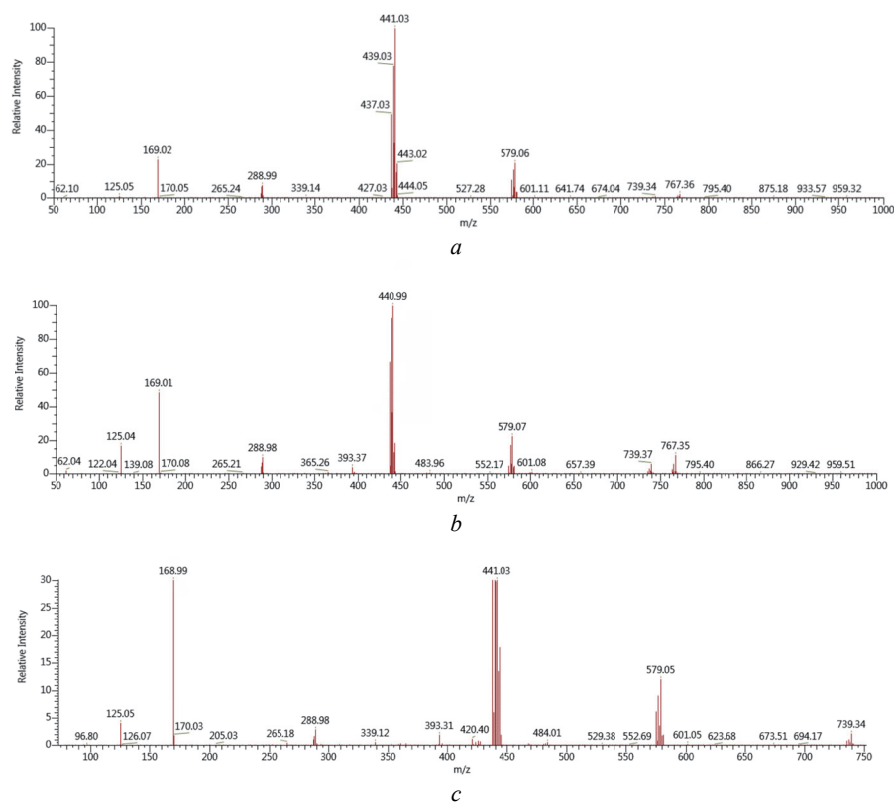
Fig. 1. Thermogravigrams of complexes **1** (a), **2** (b) and **3** (c)

Fig. 2. IR spectra of complexes **1** (a) and **2** (b)

Comparative analysis of the IR spectra of complexes **1–3** and the initial nitrogen-containing molecules Bim, Nic, and Nad showed that onium compounds are formed due to protonation of the nitrogen atom of the heterocyclic ring. An increase in the frequency of its vibrations $\nu(\text{CN})$ by 19–29 cm^{-1} is observed (1.567, 1.570 and 1580 cm^{-1} for Bim, Nic and Nad, and 1.591, 1.599 and 1599 cm^{-1} for **1**, **2** and **3**, respectively).

The behavior of cations and anions in solution was studied by mass spectrometry. ESI(-) mass spectrum of compounds **1–3** (Fig. 4) in negative polarity contains the signal of the gallic acid anion H_3Gal^- ($m/z = 169$), two small signals of the complex anions $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})_3]^{2-}$ ($m/z = 289$), $[\text{Ge}(\text{H}_3\text{Gal})(\text{H}_2\text{Gal})_2]^-$ ($m/z = 579$) and several signals that can be formed during fragmentation of the complex anion, e.g. $m/z = 437$ – 441 .

The mass spectra of the ESI(+) compounds in positive polarity contain signals of protonated benzimidazole ($m/z = 119$), niacin ($m/z = 124$), and niamide ($m/z = 123$), as well as several peaks of solvents and unidentified fragments.

Fig. 3. IR spectrum of complex **3**Fig. 4. ESI(-)-mass spectra of the solution of complexes **1** (a), **2** (b), and **3** (c)

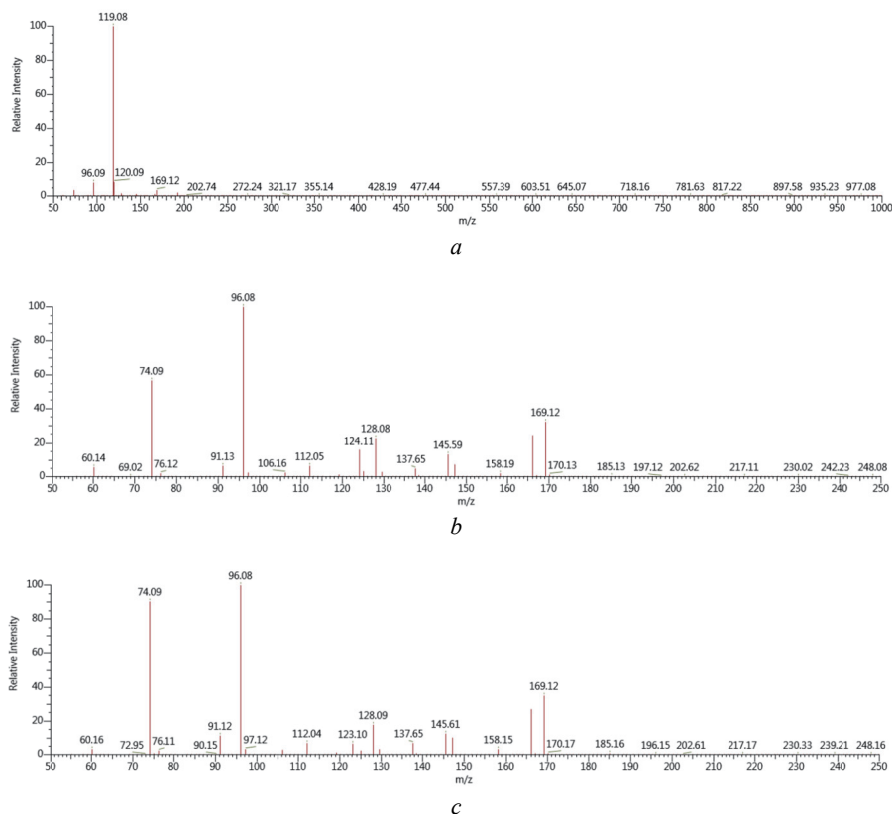


Fig. 5. ESI(+)-mass spectra of the solution of complexes **1** (a), **2** (b), and **3** (c)

Based on the combined results of elemental analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy, and mass spectrometry, considering the coordination number 6 characteristic of Ge(IV), it can be concluded that the obtained onium salts belong to the cation-anion type. They contain the tris(galato)germanate anion and organic molecules protonated at the nitrogen atom of the heterocycle as the cation. The structure schemes for the synthesised complexes (HBim)₂[Ge(H₂Gal)₃]·4H₂O (**1**), (HNic)₂[Ge(H₂Gal)₃]·3H₂O (**2**), (HNad)₂[Ge(H₂Gal)₃]·4H₂O (**3**) were proposed (Fig. 6).

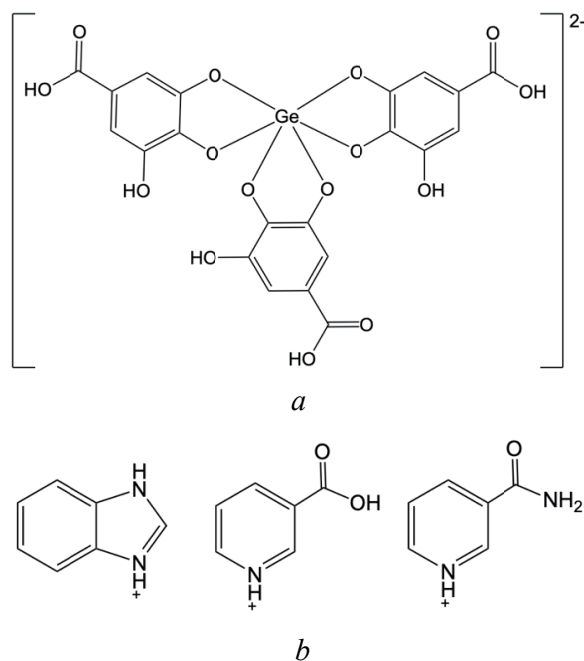


Fig. 6. Schemes of the structures of the complex anion (a) and protonated cations (b) in compounds 1-3

REFERENCES

1. Feller R. K., Cheetham A. K. Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials. *Solid State Sci.* 2006, 8(9), 1121–1125. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.04.013>
2. Yen G.-C., Duh P.-D., Tsai H.-L. Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid. *Food Chem.* 2002, 79, 307–313. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00145-0)
3. Lu Z., Nie G., Belton P. S., Tang H., Zhao B. Structure-activity relationship analysis of antioxidant ability and neuroprotective effect of gallic acid derivatives. *Neurochem. Int.* 2006, 48, 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2005.10.010>
4. Kim Y.-J. Antimelanogenic and antioxidant properties of gallic acid. *Biol. Pharm. Bull.* 2007, 30, 1052–1055. <https://doi.org/10.1248/bpb.30.1052>
5. Bai J., Zhang Y., Tang C., Hou Y., Ai X., Chen X., Zhang Y., Wang X., Meng X. Gallic acid: Pharmacological activities and molecular mechanisms involved in inflammation-related diseases. *Biomed. Pharmacother.* 2021, 133, 110985. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110985>
6. Maurya D. K., Nandakumar N., Devasagayam T. P. A. Anticancer property of gallic acid in A549, a human lung adenocarcinoma cell line, and possible mechanisms. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 2011, 48, 85–90. <https://doi.org/10.3164/jcbn.11-004FR>
7. Zhang T., Ma L., Wu P., Li W., Li T., Gu R., Dan X., Li Z., Fan X., Xiao Z. Gallic acid has anticancer activity and enhances the anticancer effects of cisplatin in non-small cell lung cancer A549 cells via the JAK/STAT3 signaling pathway. *Oncol. Rep.* 2019, 41, 1779–1788. <https://doi.org/10.3892/or.2019.6976>
8. Khorsandi K., Kianmehr Z., Hosseinmardi Z., Hosseinzadeh R. Anti-cancer effect of gallic acid in presence of low level laser irradiation: ROS production and induction of apoptosis and ferroptosis. *Cancer Cell Int.* 2020, 20(18). <https://doi.org/10.1186/s12935-020-1100-y>
9. Birosova L., Mikulasova M., Vaverkova S. Antimutagenic effect of phenolic acids. *Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky. Olomouc Czech Repub.* 2005, 149, 489–491. <https://doi.org/10.5507/bp.2005.087>

10. Saines P. J., Yeung H. H.-M., Hester J. R., Lennie A. R., Cheetham A. K. Detailed investigations of phase transitions and magnetic structure in Fe(III), Mn(II), Co(II) and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates by neutron and X-ray diffraction. *Dalton Trans.* 2011, 40(24), 6401–6410. <https://doi.org/10.1039/c0dt01687j>
11. Hidalgo T., Cooper L., Gorman M., Lozano-Fernández T., Simón-Vázquez R., Mouchaham G., Marrot J., Guillou N., Serre C., Fertey P., González-Fernández A., Devic T., Horcajada P. Crystal structure dependent in vitro antioxidant activity of biocompatible calcium gallate MOFs. *J. Mater. Chem. B.* 2017, 5(15), 2813–2822. <https://doi.org/10.1039/c6tb03101c>
12. Martsinko O. E., Chebanenko O. A., Seifullina I. I., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. Riznolihandni kompleksi germaniiu(IV) z myhdalnoiu, halovoiu kyslotamy ta heterotsyklichnymy aminamy [Different-ligand complexes of Germanium(IV) with mandelic, gallic acids and heterocyclic amines]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2018, 23(3(67)), 86–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803) [in Ukrainian].
13. Martyniuk M. A., Martsynko O. E. Synthesis and research of coordination compounds of germanium(IV) with gallic acid and ethyl gallate. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2024, 29(2(88)), 29–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322127](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322127)
14. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
15. IR spectrum of gallic acid. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_149-91-7_IR1.htm
16. Motloun D., Mashele S., Matowane R., Swain S., Bonnet S., Noreljaleel A., Oyedemi S., Chukwuma C. Synthesis, characterization, antidiabetic and antioxidative evaluation of a novel Zn(II)-gallic acid complex with multi-facet activity: Antidiabetic effect of Zn(II)-gallic acid complex. *J. Pharm. Pharmacol.* 2020, 72(10), 1412–1426. <https://doi.org/10.1111/jphp.13322>
17. Martyniuk M., Martsynko O. Synthesis and characterization of mixed-ligand coordination compounds of Ge(IV) with ethyl gallate and phenanthroline/bipyridine. *Chem. Met. Alloy.* 2025, 18(1/2), 1–5. <https://doi.org/10.30970/cma18.0444>

Стаття надійшла до редакції 15.04.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 06.05.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

М. А. Мартинюк¹, О. Е. Марцинко¹, О. А. Фінік², О. В. Снурнікова²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,
вул. Університетська 12, м. Одеса, 65082, Україна;
e-mail: lborn@ukr.net

² ТОВ «БЮРО ВЕРІТАС КОММОДІТІЗ УКРАЇНА»,
пров. Удільний, 1, м. Одеса, 65044, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА ОНІЄВИХ ГАЛАТОГЕРМАНАТІВ(IV) З НІТРОГЕНВІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ

Розроблено оптимальні методи синтезу комплексів германію(IV) з галловою кислотою (H₄Gal) та екзолігандами бензімідазолом (Bim), нікотиновою кислотою (Nic) і нікотинамілом (Nad) у водному розчині. Склад і будову синтезованих комплексів визначено за допомогою елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії. Показано, що в сполуках реалізується мольне співвідношення Германій : галова кислота : екзо-ліганд = 1:3:2. Запропоновано такі формули синтезованих сполук: (HBim)₂[Ge(H₂Gal)₃]·4H₂O (**1**), (HNic)₂[Ge(H₂Gal)₃]·3H₂O (**2**), (HNad)₂[Ge(H₂Gal)₃]·4H₂O (**3**). Терморозпад сполук є подібним, в інтервалі температур 60–180 °C спостерігається ендотермічний ефект, який супроводжується зменшенням маси, що відповідає 4 (для комплексів **1** та **3**) і 3 (для комплексу **2**) молекулам

кристалізаційної води. При аналізі ІЧ-спектрів комплексів доведена координація де-протонованих гідроксогруп галової кислоти до Германію, що визначається як смугою валентних коливань $\nu(\text{Ge-O})$, так і зміщенням смуги деформаційних коливань $\delta(\text{C}_{\text{ph}}\text{-O-H}) = 1266 \text{ см}^{-1}$ у галовій кислоті до $\sim 1220 \text{ см}^{-1}$ у комплексах. Мас-спектри ESI(-) сполук містять сигнали аніону галової кислоти H_3Gal^- ($m/z = 169$), два сигнали комплексних аніонів $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})_3]^{2-}$ ($m/z = 289$), $[\text{Ge}(\text{H}_3\text{Gal})(\text{H}_2\text{Gal})_2]^-$ ($m/z = 579$) та кілька сигналів, які можуть формуватися під час фрагментації комплексного аніону. Показано, що у сполуках в координації з Германієм(IV) беруть участь дві гідроксильні групи від кожного ліганду, утворюючи октаедричний координаційний поліедр. Отримані онієві солі належать до катіон-аніонного типу. Вони містять трис(галато)германатний аніон та протоновані за атомом Нітрогену гетероциклу органічні молекули в якості катіонів.

Ключові слова: германій, галова кислота, координаційні сполуки, ІЧ-спектроскопія, термогравіметричний аналіз, мас-спектрометрія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Feller R. K., Cheetham A. K. Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials. *Solid State Sci.* 2006, 8(9), 1121–1125. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.04.013>
2. Yen G.-C., Duh P.-D., Tsai H.-L. Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid. *Food Chem.* 2002, 79, 307–313. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00145-0)
3. Lu Z., Nie G., Belton P. S., Tang H., Zhao B. Structure-activity relationship analysis of antioxidant ability and neuroprotective effect of gallic acid derivatives. *Neurochem. Int.* 2006, 48, 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2005.10.010>
4. Kim Y.-J. Antimelanogenic and antioxidant properties of gallic acid. *Biol. Pharm. Bull.* 2007, 30, 1052–1055. <https://doi.org/10.1248/bpb.30.1052>
5. Bai J., Zhang Y., Tang C., Hou Y., Ai X., Chen X., Zhang Y., Wang X., Meng X. Gallic acid: Pharmacological activities and molecular mechanisms involved in inflammation-related diseases. *Biomed. Pharmacother.* 2021, 133, 110985. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110985>
6. Maurya D. K., Nandakumar N., Devasagayam T. P. A. Anticancer property of gallic acid in A549, a human lung adenocarcinoma cell line, and possible mechanisms. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 2011, 48, 85–90. <https://doi.org/10.3164/jcbn.11-004FR>
7. Zhang T., Ma L., Wu P., Li W., Li T., Gu R., Dan X., Li Z., Fan X., Xiao Z. Gallic acid has anticancer activity and enhances the anticancer effects of cisplatin in non-small cell lung cancer A549 cells via the JAK/STAT3 signaling pathway. *Oncol. Rep.* 2019, 41, 1779–1788. <https://doi.org/10.3892/or.2019.6976>
8. Khorsandi K., Kianmehr Z., Hosseinzadeh Z., Hosseinzadeh R. Anti-cancer effect of gallic acid in presence of low level laser irradiation: ROS production and induction of apoptosis and ferroptosis. *Cancer Cell Int.* 2020, 20(18). <https://doi.org/10.1186/s12935-020-1100-y>
9. Birosova L., Mikulasova M., Vaverkova S. Antimutagenic effect of phenolic acids. *Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky. Olomouc Czech Repub.* 2005, 149, 489–491. <https://doi.org/10.5507/bp.2005.087>
10. Saines P. J., Yeung H. H.-M., Hester J. R., Lennie A. R., Cheetham A. K. Detailed investigations of phase transitions and magnetic structure in Fe(III), Mn(II), Co(II) and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates by neutron and X-ray diffraction. *Dalton Trans.* 2011, 40(24), 6401–6410. <https://doi.org/10.1039/c0dt01687j>
11. Hidalgo T., Cooper L., Gorman M., Lozano-Fernández T., Simón-Vázquez R., Mouchaham G., Marrot J., Guillou N., Serre C., Fertey P., González-Fernández A., Devic T., Horcajada P. Crystal structure dependent in vitro antioxidant activity of biocompatible calcium gallate MOFs. *J. Mater. Chem. B.* 2017, 5(15), 2813–2822. <https://doi.org/10.1039/c6tb03101c>
12. Марчинко О. Е., Чебаненко О. А., Сейфулліна І. Й., Дьяконенко В. В., Шишкіна С. В., Кім Ю. Р., Громова М. І. Різномігдальні комплекси германію(IV) з мигдальною, галовою кислотами та гетероциклічними амінами. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2018, 23(3(67)), 86–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803)

13. Martyniuk M. A., Martsynko O. E. Synthesis and research of coordination compounds of germanium(IV) with gallic acid and ethyl gallate. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2024, 29(2(88)), 29–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322127](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322127)
14. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
15. IR spectrum of gallic acid. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_149-91-7_IR1.htm
16. Motloun D., Mashele S., Matowane R., Swain S., Bonnet S., Noreljaleel A., Oyedemi S., Chukwuma C. Synthesis, characterization, antidiabetic and antioxidative evaluation of a novel Zn(II)-gallic acid complex with multi-facet activity: Antidiabetic effect of Zn(II)-gallic acid complex. *J. Pharm. Pharmacol.* 2020, 72(10), 1412–1426. <https://doi.org/10.1111/jphp.13322>
17. Martyniuk M., Martsynko O. Synthesis and characterization of mixed-ligand coordination compounds of Ge(IV) with ethyl gallate and phenanthroline/bipyridine. *Chem. Met. Alloy.* 2025, 18(1/2), 1–5. <https://doi.org/10.30970/cma18.0444>

ORCID iDs

M. A. Martyniuk	https://orcid.org/0009-0001-2730-6291
O. E. Martsynko	https://orcid.org/0000-0002-3374-5987
O. A. Finik	https://orcid.org/0000-0002-3770-615X
O. V. Snurnikova	https://orcid.org/0009-0004-6530-5427

UDC 548.736:546.561

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367438](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367438)

Yu. I. Slyvka

Ivan Franko National University of Lviv,
6 Kyryla i Mefodiya St, Lviv, 79005, Ukraine
e-mail: yurii.slyvka@lnu.edu.ua

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION
OF A NOVEL MIXED-VALENCE COPPER(I/II) π,σ -COMPLEX
[Cu₃(C₁₁H₁₂N₄S)₂Cl₄] BASED ON 3-ALLYLTHIO-5-PHENYL-4H-
1,2,4-TRIAZOL-4-AMINE**

This work is focused on the synthesis and structural characterization of the novel Cu(I)/Cu(II) π,σ -complex [Cu₃(C₁₁H₁₂N₄S)₂Cl₄] (**1**) with the 3-allylthio-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol-4-amine (*Apta*) ligand. Crystals of the compound were obtained by the direct reaction of CuCl₂·2H₂O and *Apta* in the acetonitrile solution and studied by single-crystal X-ray diffraction. The crystal structure of complex **1** is built from isolated fragments, which are composed of a {Cu^I₂(*Apta*)₂}²⁺ organometallic subunit linked to a {Cu^{II}Cl₄}²⁻ moiety. Fragments in **1** are interconnected through strong N—H···Cl and weaker C—H···Cl hydro-gen bonds, as well as by Cl··· π interactions into H-bonded layers.

Keywords: copper(I), π,σ -complex, allyl derivatives of 1,2,4-triazole, crystal structure, Hirshfeld surface analysis.

1,2,4-Triazoles are well-known nitrogen-rich heterocycles used in the design and synthesis of versatile biologically active compounds and are fascinating building blocks in transition-metal organometallic chemistry. Their molecules form stable mononuclear or polynuclear complexes and coordination polymers possessing biochemical, luminescent, nonlinear, catalytic, and other activities [1–4]. Among them, some allyl derivatives of 1,2,4-triazole-3-thiols, namely 3-allylthio-4-allyl-5-phenyl-1,2,4-triazole (*Aapt*) and 3-allylthio-4,5-diphenyl-1,2,4-triazole (*Adpt*), were used in the preparation of copper chloride π,σ -coordination compounds possessing magnetic properties and effective nonlinear optical responses [5,6]. Copper(I) π,σ -coordination compounds with allyl derivatives of many heterocycles are appealing objects for modern interdisciplinary research and may have several potential applications in advanced laser-operated materials [7–9]. Allyl derivatives of heterocycles have proven to be a useful tool for the preparation of unique π -coordination compounds with unusual stereochemistry [10–13]. Previously studied *Aapt* and *Adpt* triazole molecules reveal a strong tendency to form dimeric fragments with copper(I), which act as the main building blocks in crystal structure organization.

To diversify the coordination abilities of triazole allyl derivatives and to determine the influence of different triazole substituents on the resulting complex structural and properties, we synthesized 3-allylthio-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol-4-amine (*Apta*) and, based on this, we focused on the synthesis and structural characterization of a novel copper(I) π,σ -complex [Cu₃(*Apta*)₂Cl₄] (**1**).



EXPERIMENTAL SECTION

Unless otherwise mentioned, all chemicals were obtained from a commercial source (Sigma Aldrich) and used without further purification. NMR spectra for *Apta* was measured on a Bruker BioSpin NMR spectrometer. The chemical shifts are reported in ppm relative to the residual peak of the deuterated solvent — DMSO- d_3). Diffraction data for **1** were collected on an Agilent Gemini A four-circle diffractometer with Atlas CCD detector using Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Hirshfeld surface analysis was performed using the CrystalExplorer 17.5 software [14].

4-Amino-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiol (**I**) was prepared according to the previously reported procedure starting from benzoic acid hydrazide [15]. The ligand 3-allylthio-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine (*Apta*), was synthesized in one stage by stirring of **I** (20 mmol, 3.84 g) with 3-chloroprop-1-ene (23 mmol, 1.76 g) in the presence of KOH (20 mmol, 1.12 g) in ethanol solution at 70 °C for 4 h. Total yield was about 93%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.94 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.47 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 6.09 (s, 1H), 6.02–5.89 (m, 1H), 5.25 (d, $J = 17.0 \text{ Hz}$, 1H), 5.08 (d, $J = 9.9 \text{ Hz}$, 1H), 3.80 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ_{c} 154.03, 152.76, 133.63, 129.64, 128.50, 127.77, 126.94, 118.41, 33.97.

Crystals of complex **1** were obtained by the direct reaction of *Apta* (1.0 mmol, 0.232 g) with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.3 mmol, 0.222 g) in an acetonitrile solution in the presence of metallic copper. The prepared solution of the organic ligand and copper(II) salt was placed into a small 5.0 mL test tube, and then copper wire was inserted. After very slow evaporation of the solution for 5 days, red plate crystals of **1** appeared on the copper wire. The yield was about 60%. M.p. 154 °C.

The collected diffraction data for complex **1** were processed with the CrysAlis PRO program [16]. The structure was solved by ShelXT and refined by the least squares method on F^2 by ShelXL software with the following graphical user interface of OLEX² [17-19]. Atomic displacements for non-hydrogen atoms were refined using an anisotropic model. The amine H atoms were derived from difference Fourier maps and refined isotropically. The other hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. Crystal parameters, data collection and the refinement parameters are summarized in Table 1.

Table 1

Selected crystal data and structure-refinement parameters of **1**

CCDC	2553192
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{Cu}_3\text{N}_8\text{S}_2$
Formula weight	797.03
Temperature, K	150
Wavelength	MoK_α
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$

Unit cell dimensions, Å	
<i>a</i> , Å;	17.7799(5)
<i>b</i> , Å;	7.2785(2)
<i>c</i> , Å;	23.4452(7)
β, °	97.908(3)
<i>V</i> , Å ³	3005.22(16)
<i>Z</i>	4
Calculated density, g/cm ³	1.762
Absorption coeff., mm ⁻¹	2.628
<i>F</i> (000)	1596
Crystal size, mm ³	0.09 × 0.26 × 0.45
Theta range for data collection, °	2.3–28.9
Measured reflections	22703
Used in refinement	3627
Refined parameters	197
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0231
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0581
Δρ _{max} /Δρ _{min} (e/Å ³)	0.424 / –0.469

RESULTS AND DISCUSSION

Compound [Cu₃(*Apta*)₂Cl₄] (**1**) crystallizes in the monoclinic crystal system, the centrosymmetric space group *C2/c*, with one organic molecule, one Cu(I) and one Cu(II) ion in the asymmetric unit. The *Apta* molecule acts as a chelate bridging π,σ-ligand, being attached to univalent Cu1 by means of the C=C bond of the thioallyl group and two N atoms of the 1,2,4-triazole ring (Fig. 1, Table 2). The copper(I) ion adopts distorted tetrahedral (τ₄(Cu1) = 0.86, τ₄ — four-coordinate geometry index) surroundings, including the N1 atom and the unsaturated C=C bond of one *Apta* molecule, the N2 atom of a neighboring triazole ligand, and Cl1 atom. Two Cu1 atoms connect two *Apta* ligands into a dimeric {Cu₂(*Apta*)₂}²⁺ organometallic subunit with two six-membered {CuSNC₃} rings and one six-membered {Cu₂N₄} cycle. The Cu2 atom subunit is represented by a {Cu^{II}Cl₄}²⁻ fragment with see-saw geometry (τ₄(Cu2) = 0.52) (Table 1). Being coordinated through two Cl atoms to two Cu1 centers, the {CuCl₄}²⁻ subunit enables the formation of infinite coordination polymers. Thus, *Apta* influence on π,σ-complex organization significantly differs from the previously studied 3-allylthio-4-allyl-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol which promotes the linking of organometallic dimers {Cu₂(**L**)₂}²⁺ with a centrosymmetric {Cu₂Cl₆}²⁻ anion (based on Cu(II))

into 1D-ladder [6]. The influence of *Apta* on isolated fragment formation in **1** may be caused by both the lesser steric hindrance of the $-\text{NH}_2$ amine group (in contrast to 4-allyl) and the appearance of the $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bond through the same group, which was absent in other studied triazole ligands in their coordination with copper(I). $[\text{Cu}_3(\text{Apta})_2\text{Cl}_4]$ fragments in **1** are interconnected through $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds and the weaker $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds into H-bonded layers (Fig. 2, Table 3).

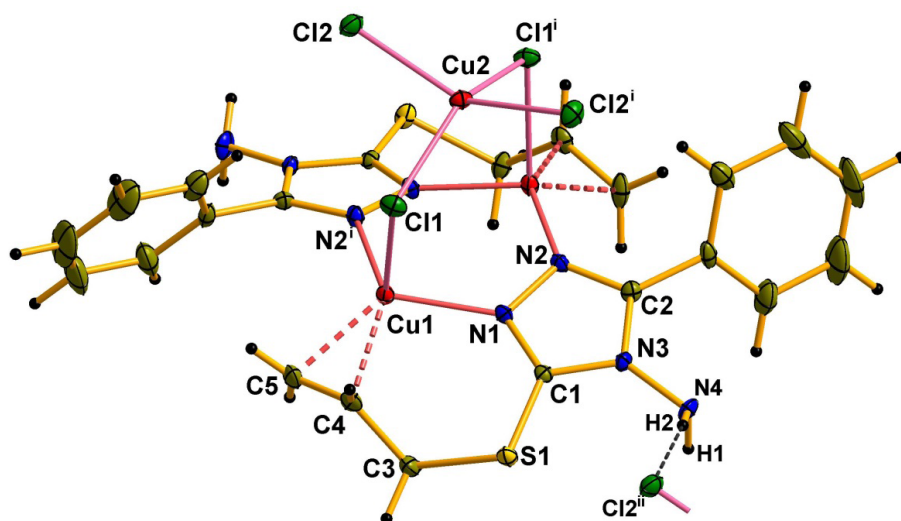


Fig. 1. Fragment of crystal structure **1** with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. The hydrogen bond is shown as a dashed line.
Symmetry codes: (i) $1-x, y, 1.5-z$; (ii) $0.5+x, -0.5+y, z$.

Table 2

Selected bond distances (Å) and angles (°) in the structure **1**

Bond		Angle	
Cu1—Cl1	2.4943(5)	Cl1—Cu1— <i>m</i>	108.22(1)
Cu1—N1	2.009(2)	N1—Cu1— <i>m</i>	114.22(1)
Cu1—N2'	1.988(1)	N2'—Cu1— <i>m</i>	124.5(1)
Cu1— <i>m</i>	1.960(2)	N1—Cu1—N2'	109.14(6)
Cu2—Cl1	2.2749(4)	C4—Cu1—C5	38.33(7)
Cu2—Cl2	2.2321(4)	Cl1—Cu2—Cl2	94.34(2)
N3—N4	1.399(2)	Cl1—Cu2—Cl1 ⁱ	142.75(3)
C4—C5	1.362(3)	C3—C4—C5	122.3(2)

m – is a mid-point of C4=C5 double bond. Symmetry code: $1-x, y, 1.5-z$.

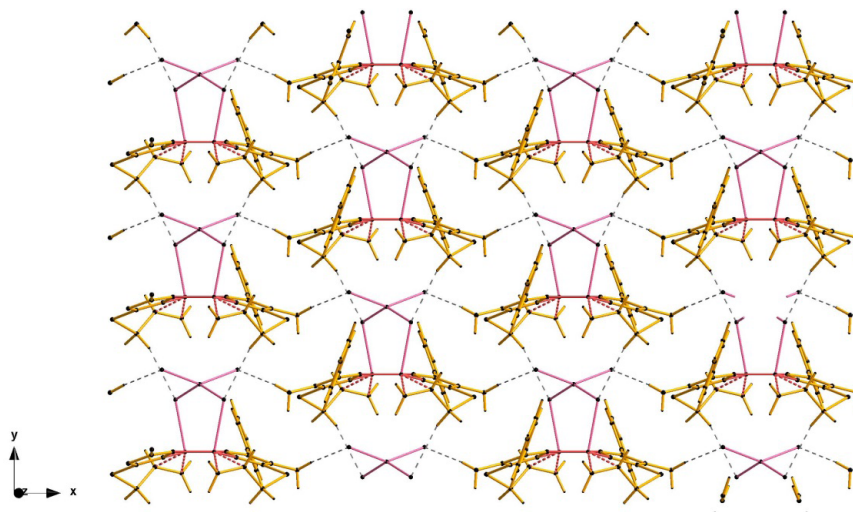


Fig. 2. H-bonded layer in **1** crystal structure. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.

Table 3

Hydrogen bonds geometry in **1**

Atoms involved D—H···A	Distances, Å			Angle, deg D—H···A
	D···H	H···A	D···A	
N4—H2···Cl2 ⁱⁱ	0.85(3)	2.46(3)	3.307(2)	171(2)
C3—H3···Cl1 ⁱⁱⁱ	0.99	2.73	3.637(2)	152

Symmetry code: (ii) $0.5+x, -0.5+y, z$, (iii) $x, -1+y, z$

The strength of Cu(I)–(C=C) interaction in **1** is confirmed by the fact that allylic C=C bond is elongated to 1.362(3) Å (compared with *A in comparison with* uncoordinated allylic C=C (1.30–1.31 Å) bond [5,20]) due to back-donation from an occupied 3*d* metal orbital to a low-lying empty π^* orbital of the olefin. Short Cu–*m* of 1.960(2) Å (*m* — a middle point of C4=C5 bond) distance and moderately large C–Cu–C of 38.33(7)° angle also confirm this conclusion.

For the deeper analysis of the intermolecular interactions among the fragments of **1**, Hirshfeld surface analysis through the mapping of the normalized contact distance (d_{norm}) as well as calculation of the interaction energies were performed using the *CrystalExplorer* software [14]. The most prominent N—H···Cl interactions among the amino-group H atom and Cl atom of the neighboring moiety can be seen in the Hirshfeld surface plot as the strongly red areas (Fig. 3(a)). The other faintly red areas on the surface plot correspond mainly to the C—H···Cl, N—H···S, Cl···S interactions, and Cl··· π interactions. Fingerprint plots were produced to show the

intermolecular surface bond distances with the regions highlighted for $\text{H}\cdots\text{Cl}$ and $\text{H}\cdots\text{S}$ interactions (Fig. 3). $\text{Cl}\cdots\pi$ interactions appear between two Cl atoms of the $\{\text{CuCl}_4\}^{2-}$ subunit and 1,2,4-triazole rings of neighboring fragment (Fig. 4) and contribute 5,7% to the surface area. The contribution to the surface area for $\text{Cl}\cdots\text{S}$ and $\text{H}\cdots\text{H}$ contacts is 1.5% and 45.0%.

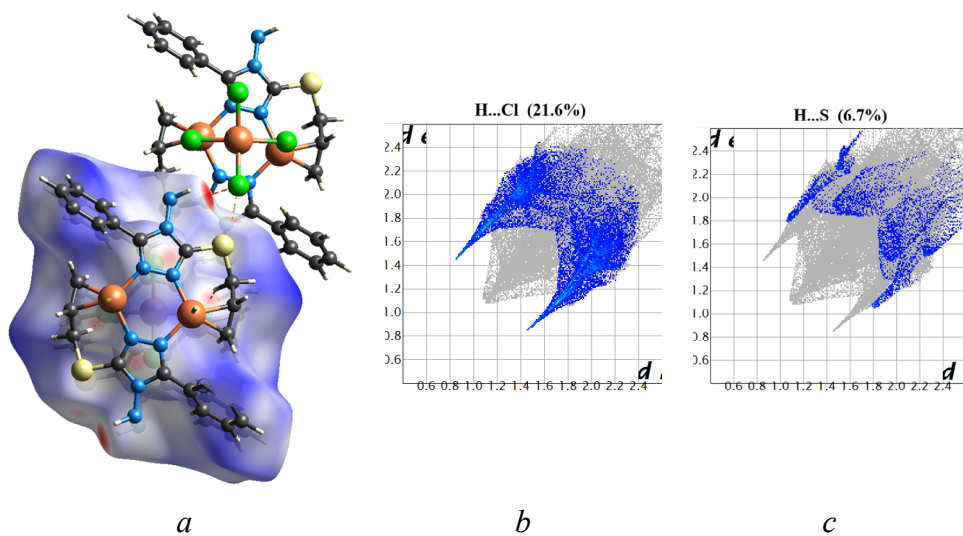


Fig. 3. Hirshfeld surface for a fragment of **1** mapped with d_{norm} over the range -0.39 to 1.83 . Associated nearest moieties are also shown (a). Fingerprint plots for the fragment resolved into $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$ (b) and $\text{S}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{S}$ (c) contacts.

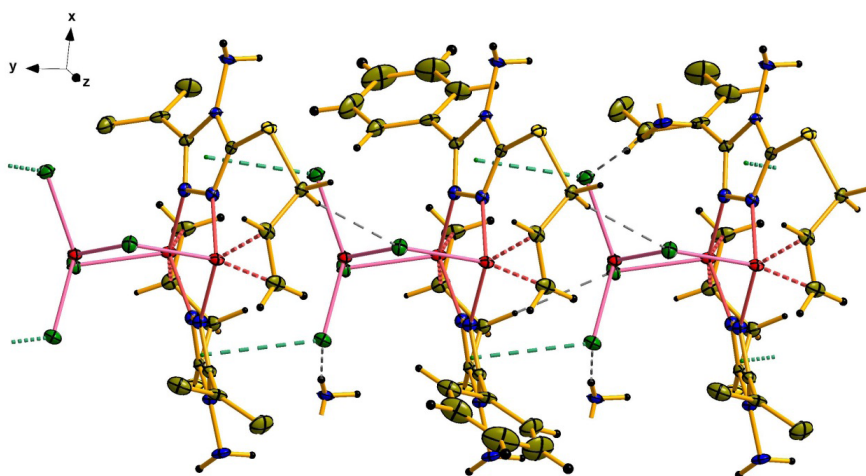


Fig. 4. $\text{Cl}\cdots\pi$ interactions between the fragments in **1**. These interactions are shown as green dashed lines.

The distance between a Cl atom and centroid of the triazole ring is 3.158(1) Å, that is significantly shorter than typically observed at an average distance of 3.6 Å. These Cl $\cdots\pi$ interactions additionally connect the fragments into 1D assemblies within the H-bonded layers. Such organization of the complex is crucial for revealing by its crystals an effective nonlinear optical response, which will be the object of further investigations.

CONCLUSIONS

To sum up, we presented the synthesis and structural characterization of the novel π -complex $[\text{Cu}_3(\text{Apta})_2\text{Cl}_4]$ (**1**) with the 3-allylthio-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine (*Apta*) ligand. The organic molecule reveals coordination behavior similar to other allyl-triazoles, being attached to the metal ion by means of the allylic C=C bond and two heterocyclic N atoms. The presence of a 4-amino substituent at the triazole ring significantly influences the formation of isolated fragments composed of two sub-units $\{\text{Cu}_2(\text{Apta})_2\}^{2+}$ and $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_4\}^{2-}$ attached to each other through two bridging Cl atoms. Hirshfeld surface analysis confirms the major role of N—H $\cdots$ Cl and Cl $\cdots\pi$ interactions in the crystal structure organization. Cl $\cdots\pi$ interactions of 3.158(1) Å together with weak C—H $\cdots$ Cl hydrogen bonds connect the $[\text{Cu}_3(\text{Apta})_2\text{Cl}_4]$ fragments into 1D assemblies. The latter are interconnected by effective N—H $\cdots$ Cl hydrogen bonds into H-bonded layers. Based on the complex construction, crystals of **1** are promising objects for further investigation of their nonlinear optical properties.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

CCDC number 2553192 (**1**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. Copies of the data can be obtained free of charge on applications to the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336–033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

ACKNOWLEDGMENT

The research was supported by the President of Ukraine Grant administered by the National Research Foundation of Ukraine within the project No. 2025.02/0041 “Design and synthesis of olefin-copper complexes based on allyl derivatives of N-containing heterocycles for nonlinear optical devices”.

REFERENCES

1. Ji Ram V., Sethi A., Nath M., Pratap R. Five-membered heterocycles. *The chemistry of heterocycles*. Elsevier, 2019. P. 149–478.
2. Sandoval K. E., Witt K. A., Crider A. M., Kontoyianni M. Somatostatin receptor-4 agonists as candidates for treatment of Alzheimer’s disease. *Drug design and discovery in Alzheimer’s disease*. Elsevier, 2014. P. 566–597.
3. Opsomer T., Dehaen W. 1,2,4-triazoles. *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering*. Elsevier, 2020.

4. Hordiichuk O. R., Kinzhybalov V. V., Goreshnik E. A., Slyvka Yu. I., Krawczyk M. S., Myskiv M. G. Influence of apical ligands on Cu–(C=C) interaction in copper(I) halides (Cl[–], Br[–], I[–]) π -complexes with an 1,2,4-triazole allyl-derivative: Syntheses, crystal structures and NMR spectroscopy. *J. Organomet. Chem.* 2017, 838. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.022>
5. Fedko A. M., Slyvka Yu. I., Goreshnik E. A., Jędryka J., Rakus P., Morozov D. Crystal structure, computational study and nonlinear optical properties of the novel copper(I) π,σ -complexes based on 3,4-diphenyl-5-allylsulfanyl-4H-1,2,4-triazole. *J. Mol. Struct.* 2025, 1319, 139552. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139552>
6. Hordiichuk O. R., Slyvka Yu. I., Kinzhybalov V. V., Goreshnik E. A., Bednarchuk T. J., Bednarchuk O., Jędryka J., Kityk I., Myskiv M. G. Construction of heterometallic and mixed-valence copper(I/II) chloride π -complexes with 1,2,4-triazole allyl-derivative. *Inorganica Chim. Acta.* 2019, 495, 119012. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119012>
7. Cariati E., Lucenti E., Botta C., Giovannella U., Marinotto D., Righetto S. Cu(I) Hybrid inorganic–organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 306, 566–614. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.004>
8. Wang X.-S., Zhao H., Li Y.-H., Xiong R.-G., You X.-Z. Olefin-copper(I) complexes and their properties. *Top. Catal.* 2005, 35, 43–61. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3812-6>
9. Le Bozec H., Guerschais V. Photochromic bipyridyl metal complexes: Photoregulation of the nonlinear optical and/or luminescent properties. *Comptes Rendus Chim.* 2013, 16, 1172–1182. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.06.001>
10. Slyvka Yu., Goreshnik E., Pokhodylo N., Morozov D., Tupychak M., Myskiv M. Allylcytosine as a convenient scaffold for the construction of the π,σ -coordination compound $\{Acyt(H^+)\}[Cu_8\{Acyt(H^+)\}Cl_{10}]$ with the unusual anionic 1D-coordination polymer. *Polyhedron.* 2022, 224, 116022. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116022>
11. Goreshnik E. A., Vervasov G., Morozov D., Slyvka Yu., Ardan B., Myskiv M. G. Solvated copper(I) hexafluoro-silicate π -complexes based on $[Cu_2(Amt)_2]^{2+}$ (Amt = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer. *J. Organomet. Chem.* 2016, 810, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.03.001>
12. Ardan B., Kinzhybalov V., Slyvka Yu., Shyyka O., Lukyanov M., Lis T., Myskiv M. Ligand-forced dimerization of copper(I)–olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2017, 73, 36–46. <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
13. Fedorchuk A. A., Kinzhybalov V. V., Slyvka Yu. I., Goreshnik E. A., Bednarchuk T. J., Lis T., Myskiv M. G. Unexpected complexation of allylpseudothiohydantoin hydrochlorides towards CuX (X = Cl, NO₃, ClO₄, BF₄, 1/2SiF₆). The first known examples of joint Cu^I(Cl,ClO₄) and Cu^I(Cl,BF₄) π -complexes. *J. Coord. Chem.* 2017, 70, 871–884. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1286012>
14. Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer : A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.* 2021, 54, 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
15. Jubie S., Ramesh P. N., Dhanabal P., Kalirajan R., Muruganantham N., Shanish A. A. Synthesis, antidepressant and antimicrobial activities of some novel stearic acid analogues. *Eur. J. Med. Chem.* 2012, 54, 931–935. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.06.025>
16. Rigaku CrysAlisPro Software System, Version 1.171.44.149a. Rigaku Oxford Diffraction, 2026. <http://www.rigaku.com>
17. Sheldrick G. M. SHELXT — integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2015, 71, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
18. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015, 71, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
19. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX² : A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
20. Slyvka Yu. I., Goreshnik E. A., Fedko A. M., Myskiv M. G. 3-phenyl-4-(prop-2-en-1-yl)-5-[(prop-2-en-1-yl)sulfanyl]-4H-1,2,4-triazole. *Molbank.* 2022, 2022, M1405. <https://doi.org/10.3390/M1405>

Стаття надійшла до редакції 15.05.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 08.06.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

Ю. І. Сливка

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна
* e-mail: yurii.slyvka@lnu.edu.ua

**СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО
ЗМІШАНО-ВАЛЕНТНО КУПРУМУ(І/ІІ) π,σ -КОМПЛЕКСУ
[Cu₃(C₁₁H₁₂N₄S)₂Cl₄] НА ОСНОВІ АЛІЛІТІО-5-ФЕНІЛ-4Н-1,2,4-
ТРИАЗОЛ-4-АМІНУ**

Ця робота присвячена синтезу та дослідженню кристалічної структури нового π,σ -комплексу [Cu₃(Apta)₂Cl₄] (**1**) на основі ліганду 3-алілітіо-5-феніл-4Н-1,2,4-тріазол-4-аміну (Apta). Монокристали сполуки були отримані безпосередньою взаємодією CuCl₂·2H₂O та Apta у ацетонітрильному розчині в присутності металічної міді та досліджені за допомогою монокристалічної рентгенівської дифракції. Кристалічна структура комплексу **1** побудована з ізольованих фрагментів, що складаються з металоорганічної субодиниці {Cu₂(Apta)₂}²⁺, сполученої з неорганічним фрагментом {Cu^{II}Cl₄}²⁻. Атом купруму(І) формує деформоване тетраедричне (τ_4 (CuI) = 0,86) оточення, у яке входять атом N1 та ненасичений зв'язок C=C однієї молекули Apta, атом N2 сусіднього триазольного ліганду та атом Cl1 неорганічного фрагмента. Два атоми Cu(І) об'єднують два ліганди Apta у димерну металоорганічну субодиницю {Cu₂(Apta)₂}²⁺ з двома шестичленними циклами {CuSNC₃} та одним семичленним {Cu₂N₄}. Вплив Apta на формування ізольованих фрагментів в **1** може бути зумовлений як меншими стеричними перешкодами групи –NH₂ (у порівнянні з 4-алілілним чи 4-фенільним замісниками), так і появою за участю цієї групи водневого зв'язку N—H···Cl, який був відсутній в інших досліджених координаційних сполуках купруму(І) з триазольними лігандами. Фрагменти в **1** сполучені через слабкі водневі зв'язки C—H···Cl та взаємодії Cl··· π у 1D-полімер. Взаємодії Cl··· π виникають між двома атомами Cl субодиниці {CuCl₄}²⁻ та 1,2,4-тріазольними кільцями сусіднього фрагмента та складають 5,7% площі поверхні. Відстань між атомом Cl та центроїдом триазольного кільця становить 3,158(1) Å, що значно менше за зазвичай спостережувану середню відстань 3,6 Å. Ефективні водневі зв'язки N—H···Cl зшивають структурні одиниці у водневозв'язані шари. Для детального аналізу міжмолекулярних взаємодій між фрагментами проведено аналіз поверхні Гіршфельда. Внесок контактів O···H, S···H і H···H у площу поверхні становить 21,6%, 6,7% і 45,0%, відповідно. Внесок взаємодії Cl··· π у поверхню складає 5,7% площі поверхні Гіршфельда. Зважаючи на особливості побудови сполуки, кристали **1** є перспективними об'єктами для подальшого дослідження їх нелінійно-оптичних властивостей.

Ключові слова: купрум(І), π,σ -комплекс, алільні похідні 1,2,4-тріазолу, кристалічна структура, розрахунки DFT, аналіз поверхні Гіршфельда.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ji Ram V., Sethi A., Nath M., Pratap R. Five-membered heterocycles. *The chemistry of heterocycles*. Elsevier, 2019. P. 149–478.
2. Sandoval K. E., Witt K. A., Crider A. M., Kontoyianni M. Somatostatin receptor-4 agonists as candidates for treatment of Alzheimer's disease. *Drug design and discovery in Alzheimer's disease*. Elsevier, 2014. P. 566–597.
3. Opsomer T., Dehaen W. 1,2,4-triazoles. *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering*. Elsevier, 2020.
4. Hordiichuk O. R., Kinzhybalov V. V., Goreschnik E. A., Slyvka Yu. I., Krawczyk M. S., Myskiv M. G. Influence of apical ligands on Cu–(C=C) interaction in copper(І) halides (Cl[–], Br[–], I[–]) π -complexes with an 1,2,4-triazole allyl-derivative: Syntheses, crystal structures and NMR spectroscopy. *J. Organomet. Chem.* 2017, 838. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.022>

5. Fedko A. M., Slyvka Yu. I., Goreschnik E. A., Jędryka J., Rakus P., Morozov D. Crystal structure, computational study and nonlinear optical properties of the novel copper(I) π,σ -complexes based on 3,4-diphenyl-5-allylsulfanyl-4H-1,2,4-triazole. *J. Mol. Struct.* 2025, 1319, 139552. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139552>
6. Hordiichuk O. R., Slyvka Y. I., Kinzhybalov V. V., Goreschnik E. A., Bednarchuk T. J., Bednarchuk O., Jedryka J., Kityk I., Myskiv M. G. Construction of heterometallic and mixed-valence copper(I/II) chloride π -complexes with 1,2,4-triazole allyl-derivative. *Inorganica Chim. Acta.* 2019, 495, 119012. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119012>
7. Cariati E., Lucenti E., Botta C., Giovannella U., Marinotto D., Righetto S. Cu(I) Hybrid inorganic–organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 306, 566–614. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.004>
8. Wang X.-S., Zhao H., Li Y.-H., Xiong R.-G., You X.-Z. Olefin-copper(I) complexes and their properties. *Top. Catal.* 2005, 35, 43–61. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3812-6>
9. Le Bozec H., Guerschais V. Photochromic bipyridyl metal complexes: Photoregulation of the nonlinear optical and/or luminescent properties. *Comptes Rendus Chim.* 2013, 16, 1172–1182. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.06.001>
10. Slyvka Yu., Goreschnik E., Pokhodylo N., Morozov D., Tupychak M., Myskiv M. Allylcytisine as a convenient scaffold for the construction of the π,σ -coordination compound $\{Acyt(H^+)\}[Cu_8\{Acyt(H^+)\}Cl_{10}]$ with the unusual anionic 1D-coordination polymer. *Polyhedron.* 2022, 224, 116022. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116022>
11. Goreschnik E. A., Vervasyov G., Morozov D., Slyvka Yu., Ardan B., Myskiv M. G. Solvated copper(I) hexafluoro-silicate π -complexes based on $[Cu_2(Amt)_2]^{2+}$ (Amt = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer. *J. Organomet. Chem.* 2016, 810, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.03.001>
12. Ardan B., Kinzhybalov V., Slyvka Y., Shyyka O., Lukyanov M., Lis T., Myskiv M. Ligand-forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2017, 73, 36–46. <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
13. Fedorchuk A. A., Kinzhybalov V. V., Slyvka Yu. I., Goreschnik E. A., Bednarchuk T. J., Lis T., Myskiv M. G. Unexpected complexation of allylpseudothiohydantoin hydrochlorides towards CuX ($X = Cl, NO_3, ClO_4, BF_4, 1/2SiF_6$). The first known examples of joint $Cu^I(Cl, ClO_4)$ and $Cu^I(Cl, BF_4)$ π -complexes. *J. Coord. Chem.* 2017, 70, 871–884. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1286012>
14. Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer : A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.* 2021, 54, 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
15. Jubie S., Ramesh P. N., Dhanabal P., Kalirajan R., Muruganantham N., Shanish A. A. Synthesis, antidepressant and antimicrobial activities of some novel stearic acid analogues. *Eur. J. Med. Chem.* 2012, 54, 931–935. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.06.025>
16. Rigaku CrysAlisPro Software System, Version 1.171.44.149a. Rigaku Oxford Diffraction, 2026. <http://www.rigaku.com>
17. Sheldrick G. M. SHELXT — integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2015, 71, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
18. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015, 71, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
19. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX² : A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
20. Slyvka Yu. I., Goreschnik E. A., Fedko A. M., Myskiv M. G. 3-phenyl-4-(prop-2-en-1-yl)-5-[(prop-2-en-1-yl)sulfanyl]-4H-1,2,4-triazole. *Molbank.* 2022, 2022, M1405. <https://doi.org/10.3390/M1405>

ORCID iD

Yu. I. Slyvka

<https://orcid.org/0000-0003-2751-2543>

УДК 543.054:543.3:543.48

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367439](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367439)

О. М. Жуковецька, С. В. Топоров, Т. М. Щербакова,

А. В. Демчук, М. О. Вірченко, Д. В. Снігур*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;

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

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ГАЛІЮ(III) ТА ІНДІЮ(III) З СОЛЯМИ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4- МЕТИЛБЕНЗОПІРИЛІЮ У РОЗЧИНАХ

В даній роботі вивчено особливості комплексоутворення Галію(III) та Індію(III) з солями 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію (МФДОХ, R) та його галогенопохідними у водних розчинах. Встановлено, що у досліджуваних системах в кислому середовищі (рН 1–3) утворюються комплекси зі стехіометрією $M(III):R = 1:3$. Виявлено, що введення атомів бром і хлору в молекулу МФДОХ зсуває оптимальне рН комплексоутворення в кислу область тим сильніше, чим електронегативнішим є галоген. Для досліджених комплексів розраховані молярні коефіцієнти світлопоглинання та константи стійкості. Показано, що найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси з 6,7-дигідрокси-2-(4'-бромфеніл)-4-метилбензопірилієм та зазначено, що знайдені аналітичні форми можуть бути покладені в основу розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Галію(III) та Індію(III).

Ключові слова: спектрофотометрія, солі 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію, комплексоутворення, Галій(III), Індій(III).

Пошук нових органічних реагентів, моделювання та вдосконалення їх аналітичних властивостей, а також цілеспрямований синтез із подальшою можливістю структурної модифікації залишаються актуальними завданнями аналітичної хімії [1–3]. Певний інтерес становлять 2,4-заміщені похідні солей 7,8- та 6,7-дигідроксибензопірилію, які у практиці хімічного аналізу застосовуються як чутливі спектрофотометричні реагенти для визначення іонів ряду елементів [4–6]. Серед відомих похідних 6,7-дигідроксибензопірилію найбільш чутливими аналітичними реагентами є солі 6,7-дигідроксо-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію [4], що зумовлено їх здатністю утворювати інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з іонами р-, d- та f-елементів.

Для спектрофотометричного визначення Ga(III) та In(III) широко використовують аналітичні форми на основі їх комплексів із поліфенолами (кверцетин, морин), антрахіноновими та іншими реагентами, що містять гідроксильні групи [7]. Відомо [4], що 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-метилбензопірилій хлорид (МФДОХ, R) у водно-етанольних розчинах (80:20) при рН 6 утворює з Ga(III) та In(III) комплекси зі стехіометрією $M(III):R = 1:3$. Серед інших подібних похідних уваги заслуговує 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилій хлорид [4], який утворює з цими іонами комплексні сполуки із молярним співвідношенням $M(III):R = 1:3$ при рН 3,0 та 3,5 відповідно.



Мета представленої роботи полягає у дослідженні та оптимізації умов комплексоутворення Ga(III) та In(III) із солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-метилбензопірилію та його галогенопохідними у водних розчинах, а також у встановленні хіміко-аналітичних характеристик відповідних продуктів взаємодії.

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Спектри поглинання розчинів реєстрували із використанням спектрофотометра Specord UV VIS, а величини рН вимірювали приладом рН-150 із комбінованим скляним електродом.

Реагенти МФДОХ, 6,7-дигідрокси-2-(4'-бромфеніл)-4-метилбензопірилію (Br-МФДОХ) і 6,7-дигідрокси-2-(4'-хлорфеніл)-4-метилбензопірилію (Cl-МФДОХ) синтезовані у формі відповідних солей (хлориди, броміди й перхлорати) та очищені згідно рекомендацій [8]. Вихідні розчини реагентів з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки відповідної бензопірилієвої солі в етанолі. Стандартні розчини Ga(III) та In(III) з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням наважок металів у хлоридній кислоті. Для регулювання рН середовища використовували розчини сульфатної кислоти, натрій гідроксиду та універсальний буферний розчин, а для стабілізації комплексів вводили полівініловий спирт (ПВС). В даній роботі використовували реактиви кваліфікації не нижче ніж «ч.д.а.».

Для оптимізації умов комплексоутворення водні розчини Ga(III) або In(III) та етанольні розчини МФДОХ і його похідних з концентраціями в інтервалі $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л змішували у різних мольних співвідношеннях. Значення рН варіювали в діапазоні $1 \div 8$, а для запобігання осадженню продуктів взаємодії додавали по 2 мл 1%-го розчину ПВС.

Стехіометрію комплексоутворення, молярні коефіцієнти світлопоглинання та константи стійкості відповідних комплексів визначали з використанням класичних спектрофотометричних методів [9].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо [4], що в кислому середовищі (рН 1,5–3,5) реагент МФДОХ характеризується смугою поглинання з максимумом при 430–435 нм. Взаємодія МФДОХ та його галогенопохідних (Br-МФДОХ, Cl-МФДОХ) з іонами Ga(III) і In(III) має подібний характер і супроводжується батохромним зсувом смуг поглинання в досліджених системах. Слід зазначити, що природа аніона-протийона (перхлорат, бромід, хлорид), який входить до складу МФДОХ та його галогенопохідних (Br-МФДОХ, Cl-МФДОХ), істотно не впливає на хіміко-аналітичні характеристики відповідних аналітичних форм. З огляду на подібність перебігу взаємодій у всіх досліджених системах, надалі результати обговорюватимуться на прикладі комплексоутворення Ga(III) з МФДОХ перхлоратом.

Вплив кислотності середовища на комплексоутворення Ga(III) з МФДОХ наведено на рис. 1.

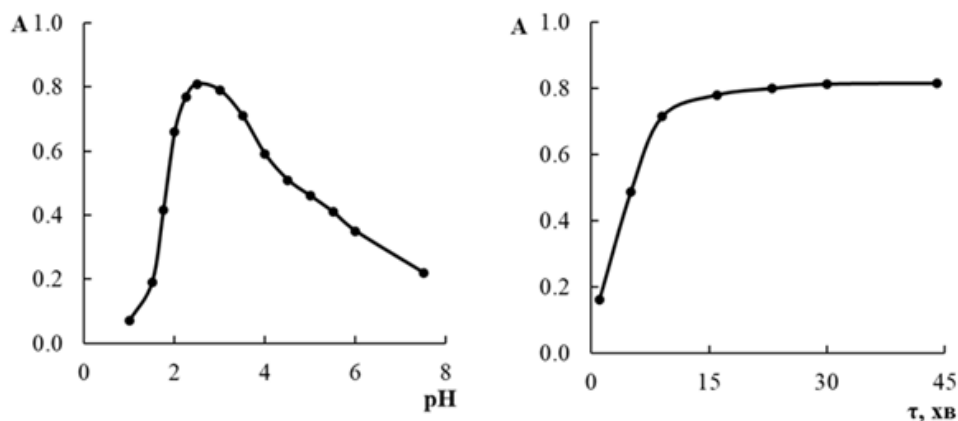


Рис. 1. Вплив кислотності середовища (а) та часу взаємодії (б) на комплексоутворення Ga(III) з МФДОХ: $\lambda = 485$ нм; $C_{\text{Ga(III)}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 5$ см

Fig. 1. Influence of medium acidity (a) and reaction time on the complexation of Ga(III) with reagent: $\lambda = 485$ nm; $C_{\text{Ga(III)}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 5$ cm

З рис. 1а видно, що у водних розчинах Ga(III) утворює з МФДОХ комплексну сполуку, максимальний вихід якої спостерігається при рН 2,5. При дослідженні часу взаємодії Ga(III) з МФДОХ (рис. 1б) встановлено, що 20 хв є оптимальним для утворення даної комплексної сполуки. Стехіометрію продуктів взаємодії в системах «Ga(III)-МФДОХ» та інших досліджених системах «M(III)-R» визначали в оптимальних умовах методами молярних відношень та зсуву рівноваги (рис. 2).

Аналіз даних (рис. 2а, б) дозволяє стверджувати, що в досліджуваній системі при рН 2,5 утворюється комплекс із молярним співвідношенням Ga(III):МФДОХ = 1:3. Методом В. А. Назаренко [10], який дозволяє врахувати константи мономерного гідролізу іону металу та дисоціацію функціональних груп реагенту, встановлено, що координуючою частинкою є катіон M^{3+} , а реагенти входять до складу комплексів у формі відповідних ангідрооснов. Хіміко-аналітичні характеристики аналітичних форм на основі комплексів Ga(III) та In(III) з МФДОХ, Br-МФДОХ та Cl-МФДОХ перхлоратами узагальнено в таблиці.

З таблиці видно, що введення атомів бром і хлору в молекулу МФДОХ зсуває оптимальне рН комплексоутворення з Ga(III) та In(III) в кислу область тим сильніше, чим електронегативнішим є галоген. Молярний коефіцієнт світлопоглинання та контрастність реакції зростають у ряду МФДОХ – Cl-МФДОХ – Br-МФДОХ, що зумовлено ефектом «важкого атома» та відповідним впливом галогензаміщення на електронну структуру молекули.

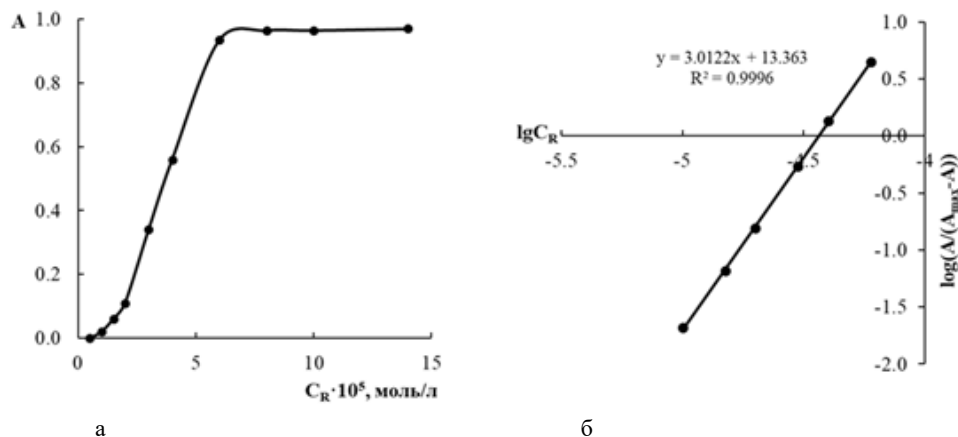


Рис. 2. Визначення складу комплексів в системі «Ga(III)-МФДОХ» методом молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б): pH 2,5; $C_{\text{Ga(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 485$ нм; $l = 3$ см

Fig. 2. Determination of the complexes stoichiometry in «Ga(III)-R» system via molar ratios (a) and equilibrium shift (b) methods: pH 2,5; $C_{\text{Ga(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $\lambda = 485$ nm; $l = 3$ cm

Таблиця

**Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Ga(III) та In(III)
з дослідженими реагентами у водних розчинах**

Table

**The analytical characteristics of complexes of Ga(III) and In(III)
with studied reagents in aqueous solutions**

Реагент	М	pH _{онт}	М:R	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	lg β
МФДОХ	Ga(III)	2,5	1:3	485	50	13500	13,4
МФДОХ	In(III)	3,0	1:3	490	55	15500	12,5
Br-МФДОХ	Ga(III)	2,0	1:3	490	70	17000	12,9
Br-МФДОХ	In(III)	2,2	1:3	495	75	18000	11,8
Cl-МФДОХ	Ga(III)	1,3	1:3	495	65	15000	12,1
Cl-МФДОХ	In(III)	1,5	1:3	500	70	16000	11,3

На підставі аналізу даних, наведених у таблиці, можна зробити висновок, що як аналітичні форми найбільш доцільно розглядати комплекси Ga(III) та In(III) з МФДОХ (з огляду на задовільні аналітичні характеристики та простоту препаративного синтезу), а також з Br-МФДОХ, який забезпечує вищу чутливість визначення.

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості комплексоутворення Ga(III) та In(III) з солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) МФДОХ, Br-МФДОХ та Cl-МФДОХ у водних розчинах. Встановлено, що у досліджуваних системах при pH 1,5–3,0 утворюються комплекси зі стехіометрією 1:3. Зазначено, що знайдені аналітичні форми можуть бути покладені в основу розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Ga(III) та In(III).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Tarafder P. K., Mondal R. K. A review on the complex forming ability of O-O' type ligands with transition metals: Introducing 2,3-dihydroxynaphthalene as a potential analytical reagent. *Reviews in Analytical Chemistry*. 2011, 30(2), 73–81. <https://doi.org/10.1515/REVAC.2011.016>
2. AbhijnaKrishna R., Velmathi S. A review on fluorimetric and colorimetric detection of metal ions by chemodosimetric approach 2013–2021. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, 459, 214401. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214401>
3. Park J., Shin J., Jang S., Seol M., Kang J., Choi S., Eom H., Kwon O., Park S., Noh D., Nam I. Rational design of fluorescent/colorimetric chemosensors for detecting transition metal ions by varying functional groups. *Inorganics*. 2022, 10(11), 189. <https://doi.org/10.3390/inorganics10110189>
4. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д. О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021, 26(2(78)), 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
5. Снігур Д. В., Барбалат Д. О., Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М., Чеботарьов О. М. Спектрофотометричне визначення Вісмуту(III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2022, 27(1(81)), 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832)
6. Snigur D. V., Barbalat D. A., Chebotarev A. N., Synievyd A., Bevziuk K. V. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers*. 2021, 75, 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
7. Marczenko Z., Balcerzak M., Kloczko, E. Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2000. 521 p. [https://doi.org/10.1016/s0926-4345\(00\)x8001-7](https://doi.org/10.1016/s0926-4345(00)x8001-7)
8. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 2020, 76, 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
9. Чундак С. Ю., Барчій І. Є. Основи хімії комплексних сполук : навч. посіб. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.
10. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. Москва: Наука, 1973. 182 с.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 17.03.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

O. M. Zhukovetska, S. V. Toporov, T. M. Shcherbakova,
A. V. Demchuk, M. O. Virchenko, D. V. Snigur*
Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Zmiienska Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;
* e-mail: snigur@onu.edu.ua

COMPLEXATION OF GALLIUM(III) AND INDIUM(III) WITH 6,7-DIHYDROXY-2-PHENYL-4-METHYLBENZOPYRYLIUM SALTS IN SOLUTIONS

The present work investigates the complexation behavior of gallium(III) and indium(III) with salts of 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium and its halogen derivatives in aqueous media. Using classical spectrophotometric techniques (molar ratios and equilibrium shift methods), it was established that in acidic solutions (pH 1–3) a complex is formed in each system with a stoichiometric ratio $M(III):R = 1:3$. It was demonstrated that the introduction of halogen substituents into the 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium reagent molecule shifts the optimal pH of complex formation toward a more acidic region, and the magnitude of this shift increases with the electronegativity of the halogen atom. For the investigated complexes, molar absorptivity coefficients and stability constants were determined, confirming the high analytical sensitivity and suitability of these chromogenic systems for trace analysis.

The most intensely colored complexes were obtained with 6,7-dihydroxy-2-(4'-bromophenyl)-4-methylbenzopyrylium, indicating the beneficial effect of halogen substitution on chromophoric properties and light-absorption efficiency. It was found that color development is completed within 10–15 minutes, while the absorbance of the solutions remains stable for at least two hours, ensuring good reproducibility and operational reliability of measurements. The nature of the counter-anion (chloride, bromide, perchlorate) present in the reagent was shown to have no significant effect on the chemical or analytical characteristics of the complexes.

The obtained analytical forms exhibit high stability, strong optical responses, and reproducible spectroscopic behavior, and therefore can serve as a reliable basis for the development of combined spectroscopic methods for the determination of trace amounts of gallium(III) and indium(III). Overall, the results highlight the promising nature and high potential of the studied benzopyrylium derivatives as efficient chromogenic ligands and broaden their prospective application in analytical chemistry.

Keywords: spectrophotometry, salts of 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium, complexation, gallium(III), indium(III).

REFERENCES

1. Tarafder P. K., Mondal R. K. A review on the complex forming ability of O-O' type ligands with transition metals: Introducing 2,3-dihydroxynaphthalene as a potential analytical reagent. *Reviews in Analytical Chemistry*. 2011, 30(2), 73–81. <https://doi.org/10.1515/REVAC.2011.016>
2. AbhijnaKrishna R., Velmathi S. A review on fluorimetric and colorimetric detection of metal ions by chemodosimetric approach 2013–2021. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, 459, 214401. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214401>
3. Park J., Shin J., Jang S., Seol M., Kang J., Choi S., Eom H., Kwon O., Park S., Noh D., Nam I. Rational design of fluorescent/colorimetric chemosensors for detecting transition metal ions by varying functional groups. *Inorganics*. 2022, 10(11), 189. <https://doi.org/10.3390/inorganics10110189>
4. Chebotarev O. M., Toporov S. V., Snigur D. V., Barbalat D. O. Pohidni 6,7- ta 7,8-dyhidroksybenzopiryliu: syn-tez, vlastyvoli ta analitychne zastosuvannia (ohliad). *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2021, 26(2(78)), 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829) [in Ukrainian].
5. Snigur D. V., Barbalat D. O., Zhukovetska O. M., Guzenko O. M., Shcherbakova T. M., Chebotarev O. M. Spektrofotometrychne vyznachennia Vismutu(III) z perhloratom 6,7-dyhidroksy-4-karboksyl-2-fenilbenzopiryliu. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2022, 27(1(81)), 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832) [in Ukrainian].

6. Snigur D. V., Barbalat D. A., Chebotarev A. N., Synievyd A., Bevziuk K. V. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Pap.* 2021, 75, 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
7. Marczenko Z., Balcerzak M., Kloczko, E. Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis. Amsterdam, Elsevier Science B.V., 2000. 521 p. [https://doi.org/10.1016/s0926-4345\(00\)x8001-7](https://doi.org/10.1016/s0926-4345(00)x8001-7)
8. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 2020, 76(42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
9. Chundak S. Yu., Barchii I. Ye. Osnovy khimii kompleksnykh spolk: navchalnyi posibnyk. Uzhhorod: Vydavnytstvo UzhNU "Hoverla", 2019. 133 p. [in Ukrainian].
10. Nazarenko V. A., Antonovich V. P. Trioksifluorony [Trioxylfluorones]. Mocsow: Nauka, 1973. 182 p. [in Russian].

ORCID iDs

О. М. Жуковецька	https://orcid.org/0000-0002-0382-5003
С. В. Топоров	https://orcid.org/0009-0001-6659-6316
Т. М. Щербакова	https://orcid.org/0000-0001-7680-9883
А. В. Демчук	https://orcid.org/0009-0008-6680-7997
М. О. Вірченко	https://orcid.org/0009-0007-5026-2657
Д. В. Снігур	https://orcid.org/0000-0002-4183-0321

УДК 547.742:547-327

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367441](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367441)**Р. Ю. Іванова**

Одеський національний морський університет,
вул. Мечникова 34, м. Одеса, 65029, Україна;
e-mail: r.yu.ivanova@gmail.com

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНДОЛОВМІСНИХ ПОХІДНИХ 1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНУ

Розроблено метод синтезу 3-індолілметильних похідних 1,4-бенздіазепін-2-ону як перспективних транквілізаторів. Полярографічне відновлення структур дозволило визначити потенціали напівхвиль. Методом потенціометричного титрування визначено значення pK_B та встановлено, що сполуки є слабкими основами. Показано, що основність та здатність до полярографічного відновлення залежать від природи замісника в 7-положенні. Наведено результати фармакологічної активності синтезованих сполук.

Ключові слова: *о*-амінобензофенон, 3-індолілметильні похідні 1,4-бенздіазепін-2-ону, потенціометричне титрування, полярографічне відновлення.

Серцево-судинні та онкологічні захворювання у більшості випадків тісно пов'язані з порушенням функцій центральної нервової системи (ЦНС). Тому створення препаратів для лікування хвороб ЦНС для фармацевтичної хімії є досить актуальним. Знайдено, що похідні 1,4-діазепіну, які фрагментарно включають гетероцикли, є активними транквілізаторами. Інтерес викликають гетероцикли, що містять одночасно індольний та діазепіновий фрагменти. Дані фізіологічної активності деяких похідних індолу, наприклад псілобіцину, LSD-25, які можна розглядати як циклічні біологічно активні похідні триптаміну — γ -карболіни, показали перспективність робіт у цьому напрямку [1–5].

У синтезі таких систем найчастіше як вихідні сполуки використовують *о*-амінокетони та амінокислоти ряду індолу і піролу або відповідні діаміни. З амінокислот для синтезу індольних похідних 1,4-діазепінів найбільш перспективною виглядає триптофан - найважливіша незамінна амінокислота індольного ряду. Як показав аналіз літературних джерел, можливість та перспективність використання триптофану у синтезі похідних 1,4-діазепінів, що містять індольне ядро, вивчено недостатньо.

Вибір такої α -амінокислоти пов'язаний з тим, що триптофан є однією з незамінних амінокислот, які в організмі людини і тварин не синтезуються та використовуються для оновлення білків, піддаючись складному проміжному обміну. Внаслідок цього обміну утворюються метаболіти, що діють на різні системи організму. У разі захворювання проміжний обмін порушується, що пов'язано з посиленням розщеплення триптофану та скупченням його метаболітів в організмі хворого. Це є однією з причин порушення функцій нервової, ендокринної, кровотворної систем, дихання, сечовипускання [6, 7].



Мета роботи: розробити метод синтезу похідних 3-індолілметил-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-ону та визначити вплив природи замісників на кислотно-основні та фармакологічні властивості синтезованих сполук.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

o-Амінокетони (1) (рис. 1а) є найважливішими проміжними сполуками синтезу 1,4-діазепінів та інших гетероциклічних систем. Вони були отримані конденсацією *n*-заміщених анілінів з хлорангідридом бензойної кислоти в присутності цинку хлориду з подальшим кислотним гідролізом проміжних продуктів за методикою [8].

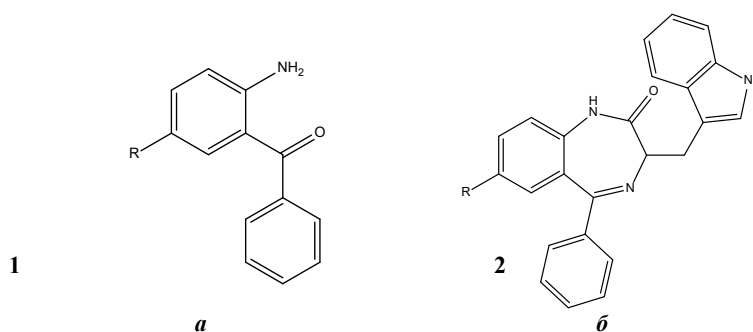


Рис. 1. *a* — Структурна формула *o*-амінокетонів (1), де R = NO₂ (5), Br (6), Cl (7), CH₃ (8), H (10); *б* — Структурна формула 3-індолілметильних похідних 1,4-діазепін-2-ону (2), де R = Br (11), NO₂ (12), Cl (13), CH₃ (14), H (15)

Fig. 1. *a* — Structural formula of *o*-aminoketones (1), where R = NO₂ (5), Br (6), Cl (7), CH₃ (8), H (10); *b* — Structural formula of 3-indolylmethyl derivatives of 1,4-diazepin-2-one (2), where R = Br (11), NO₂ (12), Cl (13), CH₃ (14), H (15)

Конденсація *o*-амінокетонів (1) з похідними α -амінокислот, як один з найважливіших способів синтезу 1,4-діазепінових систем [9], була використана для синтезу 3-індолілметильних похідних 1,4-діазепін-2-онів 2 (рис. 1б).

Спочатку були синтезовані гідрохлорид етилового естеру триптофану (3) і гідрохлорид хлорангідриду триптофану (4) за схемою 1:

За першим способом конденсація *o*-амінобензофенонів 1 проводилася з гідрохлоридом етилового естеру триптофану 3. Однак у даному випадку цей спосіб виявився мало придатним через тривалість експерименту (30–40 годин) та низькі виходи.

За другим способом конденсація сполук 1 проводилася з гідрохлоридом хлорангідриду триптофану 4 при кип'ятінні в хлороформі. Ацильні похідні, що утворюються при цьому, циклізуються в кінцевий продукт при кип'ятінні в толуолі з азеотропною відгонкою води. Сполуки, які були отримані за першим та другим способами ідентичні.

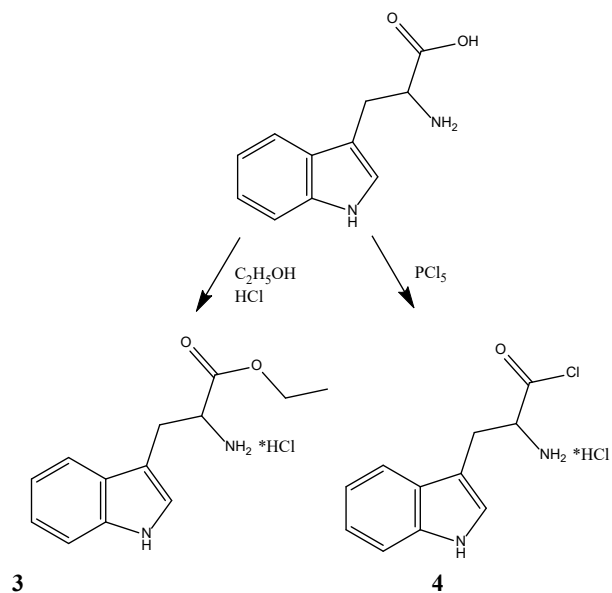


Схема 1

Scheme 1

Синтез похідних **2** здійснювався за схемою 2:

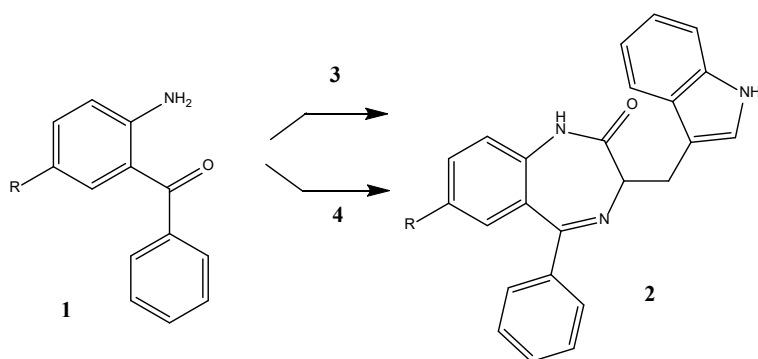


Схема 2

Scheme 2

На даний час відома робота, в якій повідомляється про синтез лише одного представника даного ряду 7-хлор-3-індолілметил-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-ону (**13**) конденсацією 5-хлор-2-амінобензофенону (**7**) з хлорангі-

дридом N-карбобензокситриптофаном з подальшою циклізацією амінопохідного в кінцевий продукт [10]. При цьому фармакологічна активність сполуки **13** не досліджувалась.

Будова 3-індолілметильних похідних **2** підтверджувалася методами ІЧ-, УФ-спектроскопії, мас-спектрометрії.

В ІЧ-спектрах 3-індолілметил-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-онів **11–15** спостерігається інтенсивна смуга поглинання в області 1700–1680 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням карбонільної групи. Смугу поглинання в області 1630–1620 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань азометинового зв'язку. В області 3470–3180 cm^{-1} спостерігається набір поглинання зв'язків, які характерні для індольного ядра (3470 cm^{-1}) та 1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепінон-2-ону (3390, 3180 cm^{-1}).

В мас-спектрах сигнали максимальної інтенсивності сполук ряду **2** відповідають молекулярним іонам. В спектрах також є сигнали, які відповідають фрагментації як 1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-ону, так і індольної частини молекули.

З метою підтвердження структури та визначення реакційної здатності синтезованих сполук **11–15** було проведено їх полярографічне відновлення. Значення потенціалу напівхвиль відновлення азометинового зв'язку в сполуках **11–15** наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Потенціали напівхвиль відновлення ($E_{1/2}$) та значення констант основності (pK_b)
3-індолілметильних похідних 1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-ону

Table 1

Reduction half-wave potentials ($E_{1/2}$) and values of basicity constants (pK_b)
of 3-indolylmethyl derivatives of 1,2-dihydro-3H-1,4-benzdiazepin-2-one

Сполука	R	$E_{1/2}$, В	pK_b
11	Br	0,93	11,34
12	NO ₂	0,43; 1,03	11,71
13	Cl	0,95	11,29
14	CH ₃	1,04	10,37
15	H	1,00	10,81
–	дифенілгуанідин	0	3,88

Як видно з табл. 1, введення в 7-положення електроакцепторного замісника (Cl, Br) призводить до зменшення потенціалу відновлення, а електронодонорного (CH₃) — до його збільшення, що узгоджується з даними про вплив природи заступника у 7-положенні 1,4-бенздіазепінів на потенціал напівхвиль полярографічного відновлення. У разі нітропохідного **12** з'являється друга хвиля при 0,43 В, що свідчить про відновлення нітрогрупи.

З метою вивчення кислотно-основних властивостей 3-індолілметильних похідних **2** було проведено потенціометричне титрування цих сполук у метилетилкетоні розчином хлорної кислоти в цьому ж розчиннику (табл. 1). Як стандартну основу було використано дифенілгуанідин. З порівняння величин pK_b сполук ряду **2** з даними про основність відомих амінів (анілін pK_b 9,37, піридин pK_b 8,74) видно, що представники ряду **2** є слабкими основами.

З наведених даних також видно, що наявність електроноакцепторних замісників у 7-положенні призводить до помітного зниження основності, а введення електронодонорного замісника (CH_3) — до підвищення.

Таким чином отримані дані свідчать, що природа замісника у 7-положенні бенздіазепінового фрагмента впливає на основність сполук. Це свідчить про наявність взаємодії зв'язку $C=N$ гетероциклічної частини молекули з бензольним кільцем.

Відповідна кореляція спостерігається між потенціалами напівхвиль відновлення ($E_{1/2}$) та основністю (pK_b). Це можна пояснити тим, що легкість приєднання протона і процес приєднання електронів при полярографічному відновленні залежить від величини негативного заряду на атомі азоту в 4-положенні.

Була проведена оцінка фармакологічної активності синтезованих сполук, на ЦНС. Вона проводилася за тестами антагонізму з коразолом (протисудомна, транквілізуюча дія), порушення орієнтовних рефлексів та координації рухів. Як еталонні сполуки використовувалися хлордіазепоксид (лібріум, еленіум) і діазепам (седуксен, валіум).

Всі вивчені сполуки мають протисудомну дію, яка виражена різною мірою залежно від структури.

Порушення орієнтовних рефлексів та координації рухів було зафіксовано не для всіх речовин, навіть при введенні відносно великих доз (70–150 мг/кг). Спостерігається зниження фармакологічної активності для 7-заміщених 1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-онів із збільшенням обсягу замісника у положенні 3. Було висловлено припущення, що це пов'язано зі зменшенням кількості речовини, що надходить через гістогематичні бар'єри в ЦНС.

З метою перевірки даного припущення було проведено вивчення динаміки розподілу сполуки **13** у печінці, крові та головному мозку білих мишей (табл. 2). Дозу 40 мг/кг вводили внутрішньочеревинно.

З наведених даних видно, що здатність речовин типу **13** до проникнення через гістогематичні бар'єри в ЦНС не є основним фактором, що визначає рівень фармакологічної активності цих сполук.

Фармакологічні дані, отримані щодо представників класу 3-індолілметил-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепінон-2-онів свідчать, що вони мають перспективи у пошуці нових психотропних препаратів.

Таблиця 2

Концентрація 7-хлоро-3-індолілметил-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4- бенздіазепін-2-она 13 у крові, головному мозку та печінці білих мишей (мкг/г)

Table 2

Concentration of 7-chloro-3-indolylmethyl-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzdiazepin-2-one 13 in blood, brain and liver of white mice (µg/g)

Орган чи тканина	Час експозиції (хв)			
	15	30	120	180
Головний мозок	4,8 ± 0,5	6,9 ± 0,6	7,2 ± 0,5	9,9 ± 0,4
Кров	9,4 ± 0,5	9,3 ± 0,7	6,4 ± 0,2	6,3 ± 0,4
Печінка	9,9 ± 0,7	9,4 ± 0,5	6,3 ± 0,3	6,6 ± 0,6

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

ІЧ спектри отримані на приладі Frontier FT-IR (PerkinElmer) в інтервалі хвильових чисел 200–4000 cm^{-1} в таблетках KBr. УФ спектри вивчали в розчині 96% етанолу на приладі Specord UF VIS. Мас-спектри сполук отримані методом електронного удару на мас-спектрометрі MX-1321, іонізуюча напруга 70 еВ, температура камери іонізації 220 °С. Чистота та індивідуальність сполук контролювалася за допомогою ТШХ на платівках «Silufol-254» системах гексан:ацетон (2:1) і хлороформ-гексан-ацетон (3:2:1) з проявленням в УФ-випромінюванні ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Полярографічне відновлення проводилося на полярографі ЦП-1 з ртутним крапельним електродом; електрод порівняння — насичений каломельний. Точність вимірювання $\pm 3 \text{ мВ}$. Характеристика капіляра: $m = 1,24 \text{ мг/сек}$; $t = 1,0 \text{ сек}$. Потенціали напівхвильового відновлення сполук вимірювалися на рН-метрі «рН-121». Електрод порівняння — хлорсрібний в насиченому розчині хлорида калію. Величина напівхвильового відновлення ($E_{1/2}$) визначалася як середнє арифметичне трьох значень вимірювання. Похибка становила 2–4 мВ. Відновлення проводилося у 50% розчині диметилформаміду на фоні ацетатного буфера (рН = 4,8) [11].

Гідрохлорид етилового естера триптофану (3). Суспензію 26,5 г (0,13 моль) триптофану в 50 мл абсолютного етилового спирту насичують сухим хлористим воднем при перемішуванні та нагріванні. При повному розчиненні кислоти насичення хлористим воднем закінчують та осад хлоргидрата етилового естера триптофану відфільтровують. Білий осад відокремлюють і висушують. Вихід 31,4 г (90%). $T_{\text{топл}}$ 225–227 °С.

Гідрохлорид хлорангідриду триптофану (4). До суспензії 10,2 г (0,05 моль) триптофану в 50 мл хлористого ацетилю додають 12,5 г (0,06 моль) PCl_5 . Суміш перемішують при охолодженні льодом 30 хв та відфільтровують. Осад відокремлюють, промивають хлористим ацетилом та абсолютним етером. Вихід 9,7 г (75%). $T_{\text{топл}}$ 228–229 °С.

5-Нітро-2-амінобензофенон (5). Суміш 250 мл (2,14 моль) хлористого бензоїлу, 138 г (1,0 моль) *n*-нітроаніліну, 180 г (1,32 моль) безводного цинку хлориду нагрівають до 190–195 °С протягом 2 годин при постійному перемішуванні. Охолоджують до 110 °С та при швидкому перемішуванні додають 1 л крижаної води. Осад, що випав, промивають водою, додають 1,2 л 70%-го розчину сульфатної кислоти та нагрівають 30 хв при 140–150 °С. Додають 500 мл води та охолоджують до повного утворення осаду. Залишок бензойної кислоти нейтралізують 10%-ним розчином гідроксиду натрію. Осад відфільтровують та сушать на повітрі. Вихід 101,6 г (42%). $T_{\text{топл}}$ 160–161 °С.

5-Бром-2-амінобензофенон (6) отримують за аналогічною методикою. Вихід 135,8 г (98%). $T_{\text{топл}}$ 109–111 °С.

5-Хлор-2-амінобензофенон (7) отримують за аналогічною методикою. Вихід 105,8 г (91%). $T_{\text{топл}}$ 98–99 °С.

5-Метил-2-амінобензофенон (8) отримують за аналогічною методикою. Вихід 78,8 г (75%). $T_{\text{топл}}$ 60–61 °С.

2-(*n*-Толілсульфонамідо)бензофенон (9) Суміш 5 г (0,017 моль) *N*-тозилантранілової кислоти, 4 г PCl_5 в 50 мл бензолу нагрівають на водяній бані 25 хв. При охолодженні крижаною водою і перемішуванні додають 10 г безводного хлориду алюмінію. Спостерігається бурне виділення хлориду водню. Через деякий час виділення зменшується. Суміш кипятять ще 30 хв, охолоджують, додають 15 мл крижаної води та 10 мл концентрованої хлоридної кислоти. Бензол упарюють з водяною парою, залишки кислоти нейтралізують розчином соди. Осад відфільтровують та висушують. Вихід 4,9 г (83%). $T_{\text{топл}}$ 126–127 °С.

***o*-Амінобензофенон (10)** Суміш 1 г (0,003 моль) 2-(*n*-толилсульфонамідо)бензофенону **9** в 15 мл концентрованої сульфатної кислоти нагрівають 30 хв на водяній бані. Розчин охолоджують, додають подвійний об'єм води, фільтрують та фільтрат нейтралізують 12%-ним розчином аміаку. Жовтий осад відокремлюють і кристалізують з етанолу. Вихід 0,4 г (67%). $T_{\text{топл}}$ 104–105 °С.

7-Бром-3-індолілметил-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-он (11).

Спосіб I.

З розчина 2,76 г (0,01 моль) 5-бром-2-амінобензофенону (**6**) і 3,21 г (0,012 моль) хлоргидрата етилового естеру триптофану **3** в 100 мл безводного піридину при перемішуванні протягом 12 год випарюють 50 мл піридину. Одночасно додають таку саму кількість піридину до реакційного середовища і продовжують нагрівання ще 18 год. По закінченні реакції піридин випарюють у вакуумі. Залишок розчиняють у хлористому метилені, добре промивають водою та висушують. Осад кристалізують із толуолу. Вихід 1,1 г (23%). $T_{\text{топл}}$ 182–184 °С. Розраховано, % $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}$: С, 64,9; Н, 4,1; N, 9,4. Знайдено, %: С, 65,1; Н, 4,4; N, 9,2. ІЧ-спектр (KBr , cm^{-1}) 3447, 3350 (ν_{NH}), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1682 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1548, 1445, 1370, 1350, 1270, 1184, 1130. УФ-спектр: λ_{max} нм ($\lg \epsilon$) 203 (4,25), 248 (4,00), 330 (3,60). Мас-спектр: m/z (I, %): 444 (100%), 400 (45%), 318 (38%). Елімінування CH_2CO групи підтверджено наявністю метастабільного іону з m/z 402 (15%).

Сполуки **13** ($R = Cl$), **14** ($R = CH_3$), **15** ($R = H$) отримують за аналогічною методикою.

Спосіб 2.

В колбу ємністю 100 мл вміщують 2,76 г (0,01 моль) 5-бром-2-амінобензофенону **6**, 3,84 г (0,015 моль) гідрохлорида хлорангіриду триптофану **4**. Додають 50 мл хлороформу та кип'ятять три години, охолоджують, промивають водою та додають аміак до слабколужного середовища ($pH = 7,7-8$). Шар хлороформу відокремлюють та випарюють у вакуумі. Осад, що утворився, відфільтровують і кристалізують з толуолу. Вихід 3,3 г (61%). $T_{\text{топл}}$ 182–184 °C.

Сполуки **12** ($R = NO_2$), **13** ($R = Cl$), **14** ($R = CH_3$), **15** ($R = H$) отримують за аналогічною методикою.

7-Нітро-3-індолілметил-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-он (12).

Спосіб 2. Вихід 19%. $T_{\text{топл}}$ 185–187 °C. Розраховано, % $C_{24}H_{18}N_4O_3$: C, 71,3; H, 4,5; N, 13,6. Знайдено, %: C, 71,3; H, 4,3; N, 13,8. ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}) 3447, 3350 (νNH), 1730 ($\nu C=O$), 1682 ($\nu C=O$), 1550, 1475 (νNO_2), 1370, 1270, 1184, 1135. Мас-спектр: m/z (I, %): 410 (100%), 382 (85%), 367 (45%), 280 (33%).

7-Хлор-3-індолілметил-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-он (13).

Спосіб 1. Вихід 26%. Спосіб 2. Вихід 75%. $T_{\text{топл}}$ 172–174 °C. Розраховано, % $C_{24}H_{18}ClN_3O$: C, 72,1; H, 4,5; N, 10,5. Знайдено, %: C, 72,0; H, 4,8; N, 10,3. Мас-спектр: m/z (I, %): 398 (100%), 371 (83%), 355 (53%), 269 (28%). УФ спектр λ_{max} нм (lgε) 203 (4,45), 248 (4,03), 290 (3,62), 334 (3,37).

7-Метил-3-індолілметил-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-он

(14). Спосіб 1. Вихід 31%. Спосіб 2. Вихід 76%. $T_{\text{топл}}$ 178–180 °C. Розраховано, % $C_{25}H_{21}N_3O$: C, 79,2; H, 5,8; N, 11,0. Знайдено, %: C, 79,3; H, 6,0; N, 10,7. Мас-спектр: m/z (I, %): 379 (100%), 351 (75%), 335 (47%), 251 (31%).

3-Індолілметил-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-он (15).

Спосіб 1. Вихід 21%. Спосіб 2. Вихід 70%. $T_{\text{топл}}$ 168–170 °C. Розраховано, % $C_{24}H_{19}N_3O$: C, 78,9; H, 5,2; N, 11,5. Знайдено, %: C, 78,8; H, 5,3; N, 11,5. Мас-спектр: m/z (I, %): 365 (100%), 337 (79%), 323 (43%), 236 (26%).

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень розроблено метод синтезу похідних 3-індолілметил-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепінон-2-онів. За даними ІЧ- та УФ-спектроскопії, мас-спектрометрії підтверджена будова отриманих сполук.

Полярографічний аналіз синтезованих сполук дозволив встановити особливості їх електровідновлення, тоді як потенціометричне титрування дало змогу охарактеризувати кислотно-основні властивості 3-індолілметилпохідних. Отримані результати свідчать про суттєвий вплив природи замісника в 7-положенні на основність та електрохімічну активність досліджених сполук. Фармакологічні дослідження представників класу 3-індолілметил-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепінон-2-онів вказують на доцільність подальшого вивчення цих сполук як потенційної основи для створення нових психотропних препаратів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Santos R. G., Osório F. L., Crippa J. A., Riba J., Zuardi A. W., Hallak J. E. Antidepressive, anxiolytic, and antiaddictive effects of ayahuasca, psilocybin and lysergic acid diethylamide (LSD): a systematic review of clinical trials published in the last 25 years. *Therapeutic Adv. Psychopharmac.* 2016, 6(3), 193–213. <https://doi.org/10.1177/2045125316638008>
2. De Gregorio D., Aguilar-Valles A., Preller K., Heifets B., Hibicke M., Mitchell J. Hallucinogens in mental health: Preclinical and clinical studies on LSD, psilocybin, MDMA, and ketamine. *J. Neurosci.* 2021, 41(5), 891–900. <https://doi.org/10.1523/jneurosci.1659-20.2020>
3. Goel D. B., Zilate S. Potential therapeutic effects of psilocybin: A systematic review. *Cureus.* 2022, 14(10), 210–214. <https://doi.org/10.7759/cureus.30214>
4. Reiff C. M., Richman E. E., Nemeroff C. B., Carpenter L. L., Widge A. S., Rodriguez C. I., Kalin N. H., McDonald W. M. Psychedelics and psychedelic-assisted psychotherapy. *Am. J. Psychiatry.* 2020, 177(5), 391–410. <https://doi.org/10.1176/appi.ajp.2019.19010035>
5. Nichols D. E. Psychedelics. *Pharmacol. Rev.* 2016, 68(2), 264–355. <https://doi.org/10.1124/pr.115.011478>
6. Безуглий П. О. Фармацевтична хімія: підручник. Вінниця: Нова книга, 2008. С. 421–425, 428.
7. Нековаль І. В., Казанюк Т. В. Фармакологія: підручник. Київ: Медицина, 2011. С. 320, 375.
8. Іванова Р. Ю., Шестакова М. В., Ляшенко О. Б., Савчук Є. В., Рахлицька О. М. Синтез і дослідження нових семичленних структур на основі аміноіндолу. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2024, 29(1(87)), 70–78. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.1\(87\)/307866](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.1(87)/307866)
9. Іванова Р. Ю., Шестакова М. В., Савчук Є. В. Хімічні перетворення похідних піроло-1,5-бенздіазепинів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2024, (2), 67–74. <https://doi.org/10.24144/10.24144/2414-0260.2024.2>
10. Batle E., Lizano E., Vinas M., Dolors Pujol M. 1,4-benzodiazepines and new derivatives: description, analysis and organic synthesis. *Medicinal Chemistry / ed. J. Vašková, L.Vaško. IntechOpen*, 2019. P. 64–91. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79879>
11. Романюк М. О., Крочук А. С., Пашук І. П. Оптика. Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2012. С. 212–215.

Стаття надійшла до редакції 29.01.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 27.02.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

R. Yu. Ivanova

Odesa National Maritime University,
34 Mechnykova St, Odesa, 65029, Ukraine;
e-mail: r.yu.ivanova@gmail.com

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF INDOLE-CONTAINING 1,4-BENZDIAZEPIN-2-ONE DERIVATIVES

The successful method of synthesis of 3-indolylmethyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzdiazepinon-2-one derivatives was developed. As starting materials ethyl ester hydrochloride of tryptophan and the acid chloride of tryptophan hydrochloride were used to obtain derivatives of 3-indolylmethyl-1,4-benzdiazepin-2-one. The stoichiometry and structures of the synthesized compounds were confirmed by IR and UV spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis, polarographic reduction.

To investigate the acid–base properties of 3-indolylmethyl derivatives, potentiometric titration of these compounds was carried out. Experimental results shown that the presence of an electron-withdrawing substituent at position 7 leads to a significant decrease in basicity, whereas the introduction of an electron-donating substituent (CH₃) results in its increase.

A good correlation between the half-wave reduction potentials ($E_{1/2}$) and basicity (pK_b) was observed. This was explained by the fact that both the ease of protonation and the process of electron addition during polarographic reduction ultimately depend on the magnitude of the negative charge at the nitrogen atom in position 4.

All studied compounds exhibited anticonvulsant activity, expressed to varying degrees depending on their structure. A decrease in pharmacological activity observed for 7-substituted

1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepines with increasing size of the substituent at position 7. This was explained by a reduced amount of the substance penetrating the histohematological barriers into the central nervous system. But the investigation of the distribution dynamics of 7-chloro-3-indolylmethyl-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-one in the liver, blood, and brain of white mice indicated that the ability of 3-indolylmethyl-1,4-benzodiazepin-2-one derivatives to penetrate histohematological barriers into the central nervous system is not the determining factor of their biological activity.

So pharmacological data obtained for representatives of the class of 3-indolylmethyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones indicated that these compounds are promising candidates in the search for new psychotropic agents.

Keywords: *o*-aminobenzophenone, 3-indolylmethyl derivatives of 1,4-benzodiazepin-2-one, potentiometric titration, polarographic reduction.

REFERENCES

1. Santos R. G., Osório F. L., Crippa J. A., Riba J., Zuardi A. W., Hallak J. E. Antidepressive, anxiolytic, and antiaddictive effects of ayahuasca, psilocybin and lysergic acid diethylamide (LSD): a systematic review of clinical trials published in the last 25 years. *Therapeutic Adv. Psychopharmac.* 2016, 6(3), 193–213. <https://doi.org/10.1177/2045125316638008>
2. De Gregorio D., Aguilar-Valles A., Preller K., Heifets B., Hibicke M., Mitchell J. Hallucinogens in mental health: Preclinical and clinical studies on LSD, psilocybin, MDMA, and ketamine. *J. Neurosci.* 2021, 41(5), 891–900. <https://doi.org/10.1523/jneurosci.1659-20.2020>
3. Goel D. B., Zilate S. Potential therapeutic effects of psilocybin: A systematic review *Cureus.* 2022, 14(10), 210–214. <https://doi.org/10.7759/cureus.30214>
4. Reiff C. M., Richman E. E., Nemeroff C. B., Carpenter L. L., Widge A. S., Rodriguez C. I., Kalin N. H., McDonald W. M. Psychedelics and psychedelic-assisted psychotherapy. *Am. J. Psychiatry.* 2020, 177(5), 391–410. <https://doi.org/10.1176/appi.ajp.2019.19010035>
5. Nichols D. E. Psychedelics. *Pharmacol. Rev.* 2016, 68(2), 264–355. <https://doi.org/10.1124/pr.115.011478>
6. Bezuhlyi P. O. Farmatsevtichna khimiia: pidruchnyk [Pharmacist chemistry: textbook]. Vinnytsia: Nova knyha, 2008. P. 421–425, 428. [in Ukrainian].
7. Nekoval I. V., Kazaniuk T. V. Farmakolohiia: pidruchnyk [Pharmacology: textbook]. Kyiv, Medicine, 2011. P. 320, 375.
8. Ivanova R. Yu., Shestakova M. V., Lyashenko O. B., Savchuk Ye. V., Rakhlytska O. M. Syntez i doslidzhenia novykh semychlennykh struktur na osnovi aminoindolu [Synthesis and study of new seven-membered ring structures based on aminoindole]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2024, 29(1), 70–78. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.1\(87\)/307866](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.1(87)/307866) [in Ukrainian].
9. Ivanova R. Yu., Shestakova M. V., Savchuk Ye. V. Khimichni peretvorennia pokhidnykh pirolo-1,5-benzodiazepiniv [Chemical transformations of pyrrolo-1,5-benzodiazepine derivatives]. *Sci. Bull. Uzh. Univ. Ser. Chem.* 2024, (2), 67–74. <https://doi.org/10.24144/10.24144/2414-0260.2024.2> [in Ukrainian].
10. Batle E., Lizano E., Vinas M., Dolores Pujol M. 1,4-benzodiazepines and new derivatives: description, analysis and organic synthesis. *Medicinal Chemistry* / ed. J. Vašková, L. Vaško. IntechOpen, 2019. P. 64–91. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79879>
11. Romaniuk M. O., Krochuk A. C., Pashuk I. P. Optyka [Optics]. Lviv: LNU imeni Ivana Franka, 2012. P. 212–215. [in Ukrainian].

ORCID iD

Р. Ю. Іванова

<https://orcid.org/0009-0003-1172-5373>

УДК 544.42:544.176:543.9

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367443](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367443)**О. М. Дикун, В. М. Аніщенко, А. М. Редько, В. І. Рибаченко**

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02155, Україна;
e-mail: amdykun@gmail.com

ТАУТОМЕРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСНОВИ ШИФФА ГОСИПОЛУ З 3-АМІНО-5-МЕТИЛІЗОКСАЗОЛОМ В ДМСО І ХЛОРОФОРМІ

Методами ЯМР спектроскопії і квантової хімії вивчено будову та таутомерні рівноваги основи Шиффа госиполу з 3-аміно-5-метилізоксазолом. У хлороформі сполука існує лише в дієнамінній формі, у ДМСО- d_6 — у двох формах (дієнамінній і діімінній). Встановлено структурні характеристики обох таутомерних форм досліджуваної сполуки. Показано роль водневих зв'язків у таутомерії і визначено термодинамічні параметри реакції таутомерного переходу досліджуваної сполуки в ДМСО- d_6 .

Ключові слова: госипол, таутомерія, основа Шиффа, імінопохідне, 3-аміно-5-метилізоксазол.

ВСТУП

Імінопохідні госиполу давно відомі як біологічно активні сполуки та ефективні антиоксиданти [1–3], що мають меншу токсичність, ніж вихідний поліфенол. Інтерес до сполук цього класу зумовлено насамперед перспективами їхнього використання як протипухлинних і противірусних препаратів [4–7]. Різноманіття біологічних властивостей госиполу і його похідних значною мірою залежить від їхнього існування у різних таутомерних формах. Разом із тим, відомостей щодо таутомерних рівноваг та стану в розчинах імінопохідних госиполу явно недостатньо. Тому дослідження в цьому напрямку є вкрай актуальними.

Відомо, що для імінопохідних госиполу можливі дві таутомерні форми: діімінна і дієнамінна, які є аналогами альдегідної і кетольної форм госиполу відповідно [3, 8]. Таутомерні рівноваги основ Шиффа і гідразонів госиполу інтенсивно вивчаються методами ІЧ, ЯМР спектроскопії і квантової хімії [9–14]. Однак фактори, що визначають співвідношення таутомерів у кожному конкретному випадку залишаються недостатньо з'ясованими.

У цій роботі методами ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопії і квантової хімії досліджено будову і таутомерні рівноваги основи Шиффа госиполу з 3-аміно-5-метилізоксазолом (GAMI) (рис. 1).

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Основа Шиффа госиполу з 3-аміно-5-метилізоксазолом синтезована нами раніше [15]. ^1H і ^{13}C ЯМР спектри розчинів в ДМСО- d_6 і CDCl_3 зареєстровано на спектрометрі Bruker Avance II 400 з робочими частотами 400 МГц для ^1H і



100 МГц для ^{13}C . Як внутрішній стандарт використано сигнал від залишкових протонів і ядер ^{13}C розчинника.

Оптимізацію геометрій і розрахунок дипольних моментів проводили за допомогою програмного пакета NWChem-6.1 [16] методом B3LYP/6-31G(d). Окремо проводили сканування поверхні потенційної енергії для дієдрального кута C(1)-C(2)-C(2')-C(1') методом B3LYP/6-31G(d).

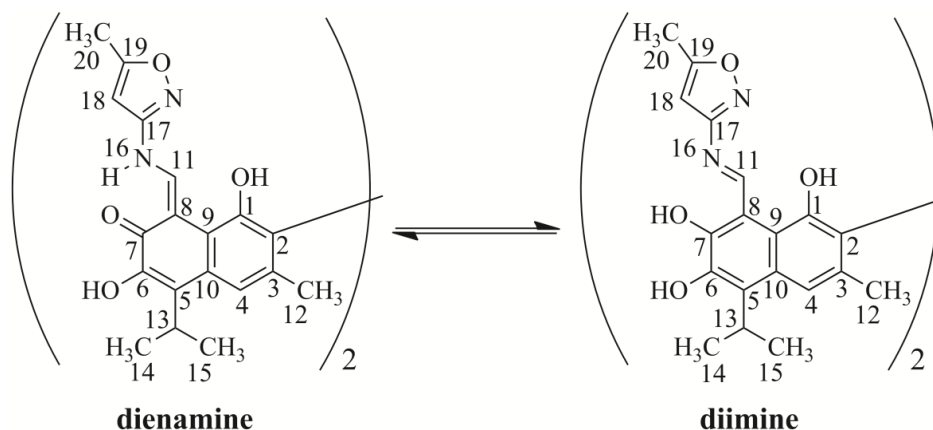


Рис. 1. Структура таутомерів і нумерація атомів GAMI

Fig. 1. Structure of tautomers and numbering of GAMI atoms

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз ^1H ЯМР спектрів свідчить, що GAMI у CDCl_3 існує у дієнамінній таутомерній формі. Це підтверджується наявністю дублетів від протонів C(11)-H і N(16)-H груп при $\delta = 10,02$ м.ч. і $\delta = 14,27$ м.ч., відповідно, з константою спінової взаємодії $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 11,3$ Гц (табл. 1).

В ^1H ЯМР спектрах GAMI в розчині $\text{DMSO}-d_6$ присутні сигнали від протонів як дієнамінної так і діїмінної таутомерних форм. Сигнал від протона C(11)-H групи діїмінної таутомерної форми знаходиться при $\delta = 7,20$ м.ч, а при $\delta = 9,88$ м.ч. спостерігається синглет від протона C(7)-OH групи. Дієнамінна таутомерна форма дає дублети при $\delta = 14,42$ м.ч. і $\delta = 10,18$ м.ч., які віднесено до протонів N(16)-H і C(11)-H груп відповідно ($^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 10,9$ Гц).

Із співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів від протонів C(11)-H груп ($\delta = 10,18$ м.ч.) і C(18)-H груп ($\delta = 5,70$ м.ч.) було визначено, що вміст дієнамінної таутомерної форми при $T = 293$ К становить 10%. При підвищенні температури від 293 К до 363 К в $\text{DMSO}-d_6$ вміст дієнамінної таутомерної форми зростає від 10% до 80%.

Таблиця 1

Хімічні зсуви (м.ч.) протонів GAMI в CDCl_3 і DMSO-d_6

Table 1

Група атомів	δ, м.ч. (DMSO-d_6)		δ, м.ч. CDCl_3
	діімін	діснамін	діснамін
C(14)H ₃	1,41(д)	1,41(д)	1,52(д)
C(15)H ₃	1,43(д)	1,43(д)	1,54(д)
C(12)H ₃	2,05(с)	2,05(с)	2,12(с)
C(13)H	3,71(септ)	3,71(септ)	3,68(септ)
C(1)OH	7,60(с)	7,41(с)	5,79(с)
C(6)OH	8,49(с)	8,59(с)	7,66(с)
C(4)H	7,16(с)	7,16(с)	7,56(с)
C(11)H	7,20(с)	10,18(д)	10,02(д)
N(16)H	—	14,42(рс)	14,27(рс)
C(7)OH	9,88(с)	—	—
C(18)H	5,70(с)	5,70(с)	5,99(с)
C(20)H ₃	2,21(с)	2,21(с)	2,39(с)

с — синглет; д — дублет; септ — септет; рс — розширений синглет.

Для визначення термодинамічних параметрів реакції таутомерного переходу GAMI зареєстровано ^1H ЯМР спектри у DMSO-d_6 при п'яти температурах (в інтервалі 296–363 K).

На основі аналізу інтегральних інтенсивностей сигналів протонів C(11)-H групи визначено константи рівноваги таутомерного переходу та розраховано значення стандартної енергії Гіббса згідно з рівнянням: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Із температурної залежності ΔG° ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) обчислено стандартні ентальпію (ΔH°) і ентропію (ΔS°) процесу (рис. 2).

Як видно, зі зростанням температури значення ΔG° зменшується і проходить через нуль, що свідчить про зміну термодинамічної переваги таутомерних форм.

Додатне значення ΔH° підтверджує ендотермічний характер процесу, тоді як додатне значення ΔS° вказує на ентропійний внесок у механізм таутомерного переходу.

Лінійний характер залежності $\Delta G^\circ(T)$ свідчить про відсутність істотної температурної залежності теплоємності реакції в дослідженому інтервалі, що дозволяє вважати ΔH° та ΔS° температурно незалежними.

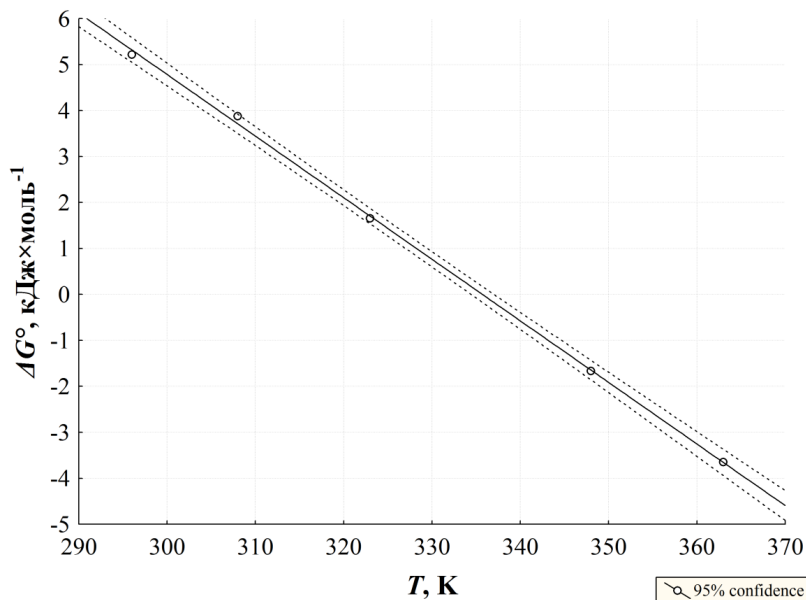


Рис. 2. Температурна залежність стандартної енергії Гіббса таутомерного переходу діімінної форми в дієнамінну в інтервалі 296–363 К.
 $\Delta G^\circ = (45,0 \pm 0,7) - (0,134 \pm 0,005)T$, $R = 0,9996$

Fig. 2. Temperature dependence of the standard Gibbs free energy of the tautomeric transition from the diimine form to the dienamine form in the range 296–363 K.
 $\Delta G^\circ = (45.0 \pm 0.7) - (0.134 \pm 0.005)T$, $R = 0.9996$

Таким чином, знайдені термодинамічні параметри реакції таутомерного переходу GAM1 в ДМСО- d_6 складають: $\Delta G^\circ_{298} = 5,1 \pm 0,6$ (кДж·моль $^{-1}$), $\Delta H^\circ = 45,0 \pm 0,7$ (кДж·моль $^{-1}$), $\Delta S^\circ = 134 \pm 5$ (Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$).

Слід зауважити, що в ^1H ЯМР спектрах GAM1 в CDCl_3 і в ДМСО- d_6 в області 1,4–1,6 м.ч. спостерігаються два дублети, що частково перекриваються, з константами спінової взаємодії $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6\text{--}7$ Гц. Ці дублети віднесено до сигналів від протонів метильних груп C(14)-H і C(15)-H. Розщеплення в даному випадку зумовлене діастереотопністю груп C(14)-H і C(15)-H.

Одним із факторів, що стабілізують дієнамінну форму, може бути утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між воднем C(6)-ОН групи і киснем карбонільної групи C(7)=O. Існування цього зв'язку підтверджується зсувом сигналів від протонів C(6)-ОН груп основ Шиффа госиполу у хлороформі в слабке поле ($\delta = 7,8\text{--}8,0$ м.ч.), тоді як для самого госиполу і його гідразонів сигнали цих протонів спостерігаються в області 6,5–7,0 м.ч. [17].

Дані ^{13}C ЯМР спектрів вказують на наявність в розчині GAM1 в ДМСО- d_6 обох таутомерних форм, причому спостерігається значна різниця між хімічними

зсувами сигналів від діімінної та дієнамінної форм [18]. Так, сигнали від атомів C(6) і C(7) дієнамінної форми зсунуті в бік слабкого поля у порівнянні з сигналами від цих атомів в діімінній формі на 6,6 і 19,9 м.д. відповідно (табл. 2).

Таблиця 2

Хімічні зсуви (м.ч.) в ^{13}C ЯМР спектрах GAMI (діімінна форма) в DMSO-d_6

Table 2

Chemical shifts (ppm) in the ^{13}C NMR spectra of GAMI (diimine form) in DMSO-d_6

Номер атома	δ , м.ч.	Номер атома	δ , м.ч.
C(12,14,15)	21,0	C(8)	108,4
C(20)	12,1	C(9)	121,0
C(1)	146,7	C(10)	123,8
C(2)	115,5	C(11)	167,9
C(3)	135,8	C(13)	26,2
C(4)	112,6	C(17)	162,7
C(5)	125,6	C(18)	94,2
C(6)	139,2	C(19)	168,2
C(7)	155,5	–	–

Сигнали від атомів дієнамінної таутомерної форми реєструються з меншою інтенсивністю при $T = 293\text{K}$ (C(1) $\delta = 150,3$ м.ч., C(6) $\delta = 145,8$ м.ч., C(7) $\delta = 175,4$ м.ч., C(8) $\delta = 106,9$ м.ч., C(11) $\delta = 153,7$ м.ч.).

Квантово-хімічні розрахунки вказують на наявність водневого зв'язку $\text{N}\cdots\text{H}-\text{OC}(7)$ у основи Шиффа GAMI в діімінній формі (табл. 3). Довжина водневого зв'язку $\text{C}(7)\text{O}\cdots\text{H}-\text{OC}(6)$ GAMI в дієнамінній формі менша, ніж довжина аналогічного зв'язку в діімінній формі. Валентний кут $\text{C}(7)\text{O}\cdots\text{H}-\text{OC}(6)$ в діімінній формі менший ніж у дієнамінній. Розраховані дипольні моменти дієнамінної та діімінної таутомерних форм складають 3,1 Д і 0,6 Д відповідно. Більше значення дипольного моменту для дієнамінної форми GAMI, вочевидь, зумовлено наявністю в її структурі двох карбонільних груп. Різниця енергій дієнамінної та діімінної таутомерних форм складає $133,6 \text{ кДж}\times\text{моль}^{-1}$, що свідчить про енергетичну перевагу дієнамінної форми в газовій фазі.

Проведено сканування поверхні потенційної енергії за дієдральним кутом $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(2')-\text{C}(1')$ для обох таутомерних форм GAMI. Встановлено, що нафтільні фрагменти некопланарні і оптимальна величина дієдрального кута $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(2')-\text{C}(1')$ для дієнамінної форми складає $\pm 102,0^\circ$, а для діімінної форми $\pm 101,8^\circ$. Довжини центральних зв'язків між нафтільними фрагментами складають $1,50 \text{ \AA}$ для обох таутомерних форм.

Таблиця 3

Структурні характеристики молекули GAMІ

Table 3

Structural characteristics of the GAMІ molecule

Таутомер	Характеристики водневих зв'язків			Дієдральний кут C(1)-C(2)-C(2')-C(1'), °
	Водневий зв'язок	Довжина водневого зв'язку, Å	Валентний кут, °	
дієнамін	C(7)O...H-N(16)	1,72	135,8	102,0
	C(7)O...H-OC(6)	1,88	122,2	
діімін	N(16)...H-OC(7)	1,57	148,1	101,8
	C(7)O...H-OC(6)	1,96	118,2	

На рис. 3 наведено оптимізовані 3D структури обох таутомерних форм GAMІ.

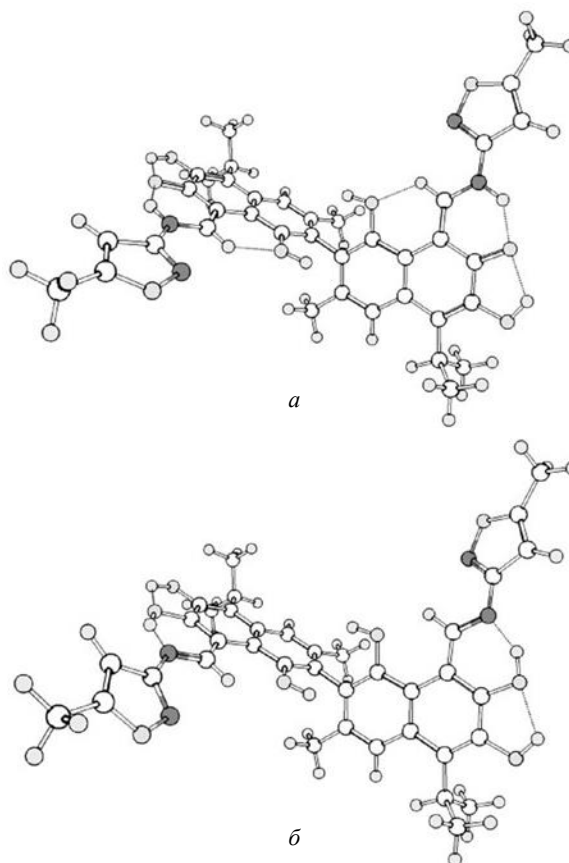


Рис. 3. Оптимізовані 3D структури основи Шиффа госсиполу GAMІ (а — дієнамінна таутомерна форма; б — діімінна таутомерна форма)

Fig. 3. Optimized 3D structures of the gossypol Schiff base GAMІ (a — dieneamine tautomeric form; b — diimine tautomeric form)

ВИСНОВКИ

Методами ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопії і квантової хімії встановлено будову і досліджено таутомерні рівноваги в розчинах DMCO-d_6 і CDCl_3 основи Шиффа госсиполу з 3-аміно-5-метилізоксазолом. Знайдено, що GAMІ в розчині CDCl_3 існує в дієнамінній таутомерній формі, а в DMCO-d_6 як у дієнамінній так і в діімінній таутомерних формах. Визначено термодинамічні параметри реакції таутомерного переходу основи Шиффа GAMІ в DMCO-d_6 ($\Delta G_{298}^\circ = 5,1 \pm 0,6$ кДж·моль $^{-1}$, $\Delta H^\circ = 45,0 \pm 0,7$ кДж·моль $^{-1}$, $\Delta S^\circ = -134 \pm 5$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$). За допомогою квантово-хімічних розрахунків обчислено структурні характеристики обох таутомерних форм GAMІ і знайдено, що у газовій фазі енергетично більш вигідною є дієнамінна таутомерна форма.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dao V.-T., Dowd M. K., Gaspard C., Martin M., Hemez J., Laprevote O., Mayer M., Michelot R. J. New thioderivatives of gossypol and gossypolone, as prodrugs of cytotoxic agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2003, 11(9), 2001–2006.
2. Dykun O. M., Anishchenko V. M., Redko A. M., Rybachenko V. I. Structure, tautomerism, and radical scavenging activity of Schiff bases and hydrazones of gossypol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025, 27, 24040–24050.
3. Kenar J. A. Reaction chemistry of gossypol and its derivatives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83(4), 269–302.
4. Shelley M. D., Hartley L., Groundwater P. W. Structure-activity studies on gossypol in tumor cell lines. *Anticancer Drugs*. 2000, 11(3), 209–215.
5. Dao V.-T., Gaspard C., Mayer M., Werner G. H., Nguyen S. N., Michelot R. J. Synthesis and cytotoxicity of gossypol related compounds. *Eur. J. Med. Chem.* 2000, 35(9), 805–813.
6. Dodou K. Investigations on gossypol: past and present developments. *Expert Opin. Investig. Drugs*. 2005, 14(11), 1419–1434.
7. Liu Y., Wang L., Zhao L., Zhang Y. Structure, properties of gossypol and its derivatives – from physiological activities to drug discovery and drug design. *Nat. Prod. Rep.* 2022, 39, 1282–1304.
8. Przybylski P., Huczynski A., Pyta K. Biological properties of Schiff bases and Azo derivatives of phenols. *Curr. Org. Chem.* 2009, 13, 124–148.
9. Dykun O. M., Anishchenko V. M., Redko A. M., Rybachenko V. I. Intramolecular hydrogen bonds of gossypol imine derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, 25, 12113–12124.
10. Przybylski P., Wojciechowski G., Schilf W., Brzezinski B., Bartl F. Spectroscopic study and PM5 semiempirical calculations of tautomeric forms of gossypol Schiff base with n-butylamine in the solid state and in the solution. *J. Mol. Struct.* 2003, 646(1–3), 161–168.
11. Przybylski P., Maluszynska M., Brzezinski B. Spectroscopic and semiempirical studies of new Schiff base of gossypol with allylamine in solution. *J. Mol. Struct.* 2005, 750(1–3), 152–157.
12. Przybylski P., Bartl F., Brzezinski B. Spectroscopic studies and PM5 semiempirical calculations of new Schiff bases of gossypol with polyoxaalkylamines. *Biopolymers*. 2002, 65(2), 111–120.
13. Przybylski P., Lewandowska W., Brzezinski B., Bartl F. ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR, FT-IR as well as PM5 studies of a new Schiff base of gossypol with 3,6-dioxadecylamine in solution. *J. Mol. Struct.* 2006, 797(1–3), 92–98.
14. Przybylski P., Brzezinski B. Spectroscopic studies and PM3 semiempirical calculations of Schiff bases of gossypol with L-amino acid methyl esters. *Biopolymers*. 2002, 67(1), 61–69.
15. Дикун А. М., Редько А. Н., Анищенко В. Н., Рыбаченко В. И. Количественная оценка антирадикальных свойств оснований Шиффа и гидразонов госсипола. *Український хімічний журнал*. 2018, 84(6), 115–126.
16. Valiev M., Bylaska E. J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T. P., van Dam H. J. J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T. L., de Jong W. A. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* 2010, 181(9), 1477–1489.

17. That Q. T., Phung Nguyen K. Ph., Hansen P. E. Schiff bases of gossypol: an NMR and DFT study. *Magn. Reson. Chem.* 2005, 43(4), 302–308.
18. Przybylski P., Pyta K., Stefanska J., Ratajczak-Sitarz M., Katrusiak A., Huczynski A., Brzezinski B. Synthesis, crystal structures and antibacterial activity studies of aza-derivatives of phytoalexin from cotton plant – gossypol. *Eur. J. Med. Chem.* 2009, 44(11), 4393–4403.

Стаття надійшла до редакції 27.02.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 15.04.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

O. M. Dykun, V. M. Anishchenko, A. M. Redko, V. I. Rybachenko

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry
and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine,
50 Kharkivske Hwy, Kyiv, 02155, Ukraine;
e-mail: amdykun@gmail.com

TAUTOMERIC TRANSFORMATIONS OF THE SCHIFF BASE OF GOSSYPOL WITH 3-AMINO-5-METHYLISOXAZOLE IN DMSO AND CHLOROFORM

The structure and tautomeric equilibria of the Schiff base of gossypol with 3-amino-5-methylisoxazole were investigated by NMR spectroscopy and quantum chemical methods. It was established that in chloroform solution the compound exists exclusively in the dienamine tautomeric form.

The reasons why most Schiff bases of gossypol preferentially exist in the dienamine form are not yet fully understood. One factor influencing the tautomeric equilibrium may be the formation of an intramolecular hydrogen bond between the hydroxyl proton and the oxygen atom of the adjacent carbonyl group. Upon transition from chloroform to DMSO- d_6 , intermolecular hydrogen bonding with solvent molecules occurs, leading to weakening of the intramolecular hydrogen bond. This may lead to a shift of the tautomeric equilibrium toward the diimine form.

According to ^1H NMR data, the Schiff base of gossypol with 3-amino-5-methylisoxazole in DMSO- d_6 exists in both dienamine and diimine tautomeric forms, as evidenced by the presence of characteristic proton signals corresponding to each form. The thermodynamic parameters of the tautomeric transition in DMSO- d_6 were determined. The equilibrium constants were calculated from the integral intensities of the C(11)-H proton signal, and the corresponding standard Gibbs free energy values (ΔG°) were obtained. From the temperature dependence of ΔG° ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$), the standard enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) of the process were derived.

The ^{13}C NMR data further confirm the coexistence of both tautomeric forms in DMSO- d_6 and reveal significant differences in the chemical shifts of the carbon atoms in the diimine and dienamine forms. DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level were performed to establish the structural characteristics of both tautomers. The naphthyl fragments were found to be noncoplanar, with a dihedral angle of approximately 102° . It was established that in the gas phase the dienamine tautomeric form of the studied molecule is energetically more favorable.

Keywords: gossypol, tautomerism, Schiff base, imine derivative, 3-amino-5-methylisoxazole.

REFERENCES

1. Dao V.-T., Dowd M. K., Gaspard C., Martin M., Hemez J., Laprevote O., Mayer M., Michelot R. J. New thioderivatives of gossypol and gossypolone, as prodrugs of cytotoxic agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2003, 11(9), 2001–2006.
2. Dykun O. M., Anishchenko V. M., Redko A. M., Rybachenko V. I. Structure, tautomerism, and radical scavenging activity of Schiff bases and hydrazones of gossypol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025, 27, 24040–24050.
3. Kenar J. A. Reaction chemistry of gossypol and its derivatives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83(4), 269–302.
4. Shelley M. D., Hartley L., Groundwater P. W. Structure-activity studies on gossypol in tumor cell lines. *Anticancer Drugs*. 2000, 11(3), 209–215.
5. Dao V.-T., Gaspard C., Mayer M., Werner G. H., Nguyen S. N., Michelot R. J. Synthesis and cytotoxicity of gossypol related compounds. *Eur. J. Med. Chem.* 2000, 35(9), 805–813.
6. Dodou K. Investigations on gossypol: past and present developments. *Expert Opin. Investig. Drugs*. 2005, 14(11), 1419–1434.
7. Liu Y., Wang L., Zhao L., Zhang Y. Structure, properties of gossypol and its derivatives – from physiological activities to drug discovery and drug design. *Nat. Prod. Rep.* 2022, 39, 1282–1304.
8. Przybylski P., Huczynski A., Pyta K. Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols. *Curr. Org. Chem.* 2009, 13, 124–148.
9. Dykun O. M., Anishchenko V. M., Redko A. M., Rybachenko V. I. Intramolecular hydrogen bonds of gossypol imine derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, 25, 12113–12124.
10. Przybylski P., Wojciechowski G., Schilf W., Brzezinski B., Bartl F. Spectroscopic study and PM5 semiempirical calculations of tautomeric forms of gossypol Schiff base with n-butylamine in the solid state and in the solution. *J. Mol. Struct.* 2003, 646(1–3), 161–168.
11. Przybylski P., Maluszynska M., Brzezinski B. Spectroscopic and semiempirical studies of new Schiff base of gossypol with allylamine in solution. *J. Mol. Struct.* 2005, 750(1–3), 152–157.
12. Przybylski P., Bartl F., Brzezinski B. Spectroscopic studies and PM5 semiempirical calculations of new Schiff bases of gossypol with polyoxaalkylamines. *Biopolymers*. 2002, 65(2), 111–120.
13. Przybylski P., Lewandowska W., Brzezinski B., Bartl F. ¹H, ¹³C and ¹⁵N NMR, FT-IR as well as PM5 studies of a new Schiff base of gossypol with 3,6-dioxadecylamine in solution. *J. Mol. Struct.* 2006, 797(1–3), 92–98.
14. Przybylski P., Brzezinski B. Spectroscopic studies and PM3 semiempirical calculations of Schiff bases of gossypol with L-amino acid methyl esters. *Biopolymers*. 2002, 67(1), 61–69.
15. Dikun A. M., Redko A. N., Anishchenko V. N., Rybachenko V. I. Kolichestvennaya otsenka antiradikalnykh svoystv osnovaniy Shiffa i gidrazonov gossipola [Quantitative evaluation of radical scavenging properties of gossypol Schiff bases and hydrazones]. *Ukrainian Chemical Journal*. 2018, 84(6), 115–126 [in Russian].
16. Valiev M., Bylaska E. J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T. P., van Dam H. J. J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T. L., de Jong W. A. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* 2010, 181(9), 1477–1489.
17. That Q. T., Phung Nguyen K. Ph., Hansen P. E. Schiff bases of gossypol: an NMR and DFT study. *Magn. Reson. Chem.* 2005, 43(4), 302–308.
18. Przybylski P., Pyta K., Stefanska J., Ratajczak-Sitarz M., Katrusiak A., Huczynski A., Brzezinski B. Synthesis, crystal structures and antibacterial activity studies of aza-derivatives of phytoalexin from cotton plant – gossypol. *Eur. J. Med. Chem.* 2009, 44(11), 4393–4403.

ORCID iDs

О. М. Дикун	https://orcid.org/0000-0003-1550-5979
В. М. Аніщенко	https://orcid.org/0000-0001-5076-3549
А. М. Редько	https://orcid.org/0000-0001-7741-1834
В. І. Рибаченко	https://orcid.org/0000-0002-5568-7335

УДК 543.4:535.6

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367444](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367444)

К. В. Снігур, О. М. Рахлицька, С. Д. Ряполов,
Д. О. Барбалат, О. М. Бліненко, О. М. Гузенко*, К. В. Лисенко
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;
* e-mail: guzenko@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІНУ У ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНАХ

У даній роботі вивчені кислотно-основні властивості гексаметилентетраміну та методом потенціометричного титрування визначені відповідні константи іонізації (pK_a) у водно-етанольних, водно-діоксанових, водно-диметилформамідних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонових середовищах при різних концентраціях органічного розчинника в системі. Показано, що на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності гексаметилентетраміну впливають природа і фізико-хімічні властивості середовища. Зазначено, що при переході від води до органічного розчинника величини pK_a гексаметилентетраміну помітно зростає, а ΔpK_a досягає 0,68 од. у випадку ацетонітрилу.

Ключові слова: гексаметилентетрамін, потенціометричне титрування, константи іонізації, кислотно-основні властивості, організовані середовища.

Гексаметилентетрамін (ГМТА) використовується для виробництва фенол-формальдегідних смол, як сухе паливо і компонент гумових й текстильних клеїв [1, 2], а також є хемосорбентом кислих газів [3]. В практиці хімічного аналізу ГМТА виступає компонентом буферних розчинів [4]. Для сполук, які проявляють кислотно-основні властивості, необхідно мати можливість оперувати їх величинами показників констант іонізації (pK_a) у широкому інтервалі температур та вмісту органічних розчинників або поверхнево-активних речовин, які суттєво впливають на їх силові показники. Потрібно зазначити, що інформація про кислотно-основні властивості ГМТА у органічних та водно-органічних розчинах розрізнена та несистемна.

Дана робота є продовженням опублікованих нами раніше досліджень [5–7], у яких за допомогою методу потенціометричного титрування були визначені pK_a аніліну, піридину, октиламіну, морфоліну, бензиламіну, піперидину та етаноламінів у водно-етанольних, водно-ацетонових, водно-диметилформамідних, водно-ацетонітрильних та водно-діоксанових середовищах.

Дана робота присвячена визначенню pK_a гексаметилентетраміну (ГМТА) у водних, органічних (етанол, ацетон, диметилформамід, діоксан, ацетонітрил) та водно-органічних розчинах методом потенціометричного титрування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для визначення pK_a ГМТА були виготовлені його 0,01 М водний, етанольний, ацетонітриловий, ацетоновий, діоксановий, диметилфосфамідний (ДМФА) та відповідні водно-органічні розчини із вмістом органічного розчинника 25, 50, 75 об.%. Установка для потенціометричного титрування складалась з іоніміру І-130 зі скляним (ЭСЛ-43-07) індикаторним та хлоридсрібним (ЭВЛ-1) електродами і була попередньо налаштована з використанням стандартних буферних розчинів. Для потенціометричного титрування у хімічний стакан вносили 20 мл 0,01 М досліджуваного розчину ГМТА, занурювали електроди та титрували 0,1 М розчином хлоридної кислоти порціями по 0,05 мл, а показання приладу реєстрували після встановлення рівноваги. Величини pK_a обчислювали у відповідності до рекомендацій авторів [8].

Величини діелектричної проникності досліджуваних водно-органічних розчинів розраховували аналогічно до методики, яка описана в попередніх роботах [5–7]. Використовували величини діелектричної проникності для води (81), етанолу (26), ацетонітрилу (37,5), діоксану (2,2), ДМФА (36,7) та ацетону (20), взяті з роботи [9]. Оскільки шкала кислотності не однакова для водних і водно-органічних розчинів, тому для врахування складу таких систем вводили поправки [10]. Усі використовувані в роботі реактиви мали кваліфікацію не гірше ніж «ч.д.а.».

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вивчено залежності кислотно-основних властивостей ГМТА у водно-етанольних, водно-ацетонітрильних, водно-діоксанових, водно-диметилфосфамідних та водно-ацетонових розчинах від вмісту органічного розчинника у системі. Величини pK_a ГМТА, які були визначені за результатами потенціометричних досліджень представлено в таблиці. Для водного розчину величина pK_a складає $4,85 \pm 0,02$

Таблиця 1

Константи іонізації ГМТА у розчинах ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 1

Ionization constants of HMTA in solutions ($n = 3$; $P = 0,95$)

СОРГ*	Етанол-вода	Діоксан-вода	Ацетон-вода	ДМФА-вода	Ацетонітрил-вода
25	$4,71 \pm 0,03$	$4,76 \pm 0,01$	$4,79 \pm 0,02$	$4,63 \pm 0,04$	$4,79 \pm 0,02$
50	$4,60 \pm 0,02$	$4,70 \pm 0,03$	$4,84 \pm 0,01$	$4,15 \pm 0,03$	$4,87 \pm 0,02$
75	$4,52 \pm 0,04$	$4,58 \pm 0,05$	$4,86 \pm 0,03$	$4,45 \pm 0,02$	$4,96 \pm 0,03$
100**	$4,35 \pm 0,02$	$4,44 \pm 0,03$	$5,30 \pm 0,02$	$4,69 \pm 0,01$	$5,50 \pm 0,04$

* вміст органічного розчинника, об. %; ** для етанолу — 96 об.%.

З наведених в таблиці даних видно, що визначенні нами величини pK_a ГМТА у водно-органічних середовищах закономірно змінюються, свідчать про її виражену залежність від складу змішаного розчинника. Слід відмітити, що для ГМТА при переході від води до органічного розчинника pK_a помітно змінюються, а ΔpK_a досягає 0,68 од. у випадку ацетонітрилу. Спостережувані закономірності мають систематичний характер і корелюють із фізико-хімічними властивостями компонентів системи. Для демонстрації впливу природи середовища на кислотно-основні властивості ГМТА побудовані графічні залежності pK_a від оберненої величини діелектричної проникності змішаних розчинників (рисунк).

У водно-етанольних (таблиця, рис. а) і водно-діоксанових (таблиця) сумішах значення pK_a монотонно зменшується зі збільшенням вмісту органічного розчинника. Така поведінка узгоджується зі зниженням діелектричної проникності середовища порівняно з чистою водою. Зменшення діелектричної проникності призводить до послаблення електростатичної стабілізації протонованої форми ГМТА, що зумовлює зміщення рівноваги та відповідне зменшення pK_a . Також виражений ефект спостерігається у водно-діоксанових розчинах (таблиця), що пояснюється низькою діелектричною проникністю останнього. У водно-ацетонітрильних (таблиця, рис. б) та водно-ацетонітрильних (таблиця) сумішах значення pK_a практично не змінюється за низького вмісту органічного компонента (25–50 об. %), але суттєво зростає за високих його концентрацій. Ацетон і ацетонітрил характеризуються відносно високими значеннями дипольного моменту та діелектричної проникності порівняно з етанолом і діоксаном. За помірних концентрацій загальна полярність суміші залишається достатньою для стабілізації протонованої форми, а при збільшенні вмісту органічного розчинника зростає роль дипольних взаємодій при специфічній сольватації катіона, що призводить до підвищення pK_a . У водно-диметилформідних (таблиця, рис. в) сумішах значення pK_a проходить через мінімум за приблизно 50%-ому вмісті ДМФА, після чого зростає зі збільшенням його частки. Такий немонотонний характер залежності свідчить про конкуренцію між зменшенням загальної діелектричної проникності середовища та посиленням специфічної сольватації ДМФА. За проміжних складів сумішей зниження полярності послаблює стабілізацію катіона, а за високого вмісту ДМФА суттєву роль відіграють донорно-акцепторні взаємодії між ДМФА та протонованою формою ГМТА, що зумовлює її додаткову стабілізацію і, відповідно, зростання pK_a .

Отже, із використанням методу потенціометричного титрування, в даній роботі визначено константи іонізації ГМТА в водно-діоксанових, водно-диметилформідних, водно-етанольних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонітрильних середовищах при різних концентраціях органічного розчинника у системах. Показано, що на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності ГМТА впливають природа і фізико-хімічні властивості середовища. Зазначено, що при переході від води до органічного розчинника величини pK_a ГМТА помітно змінюються, а ΔpK_a досягає 0,68 од. у випадку ацетонітрилу.

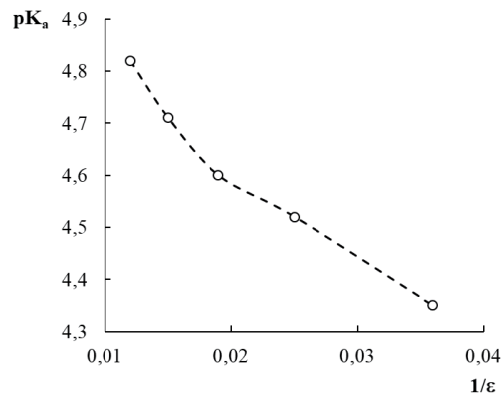
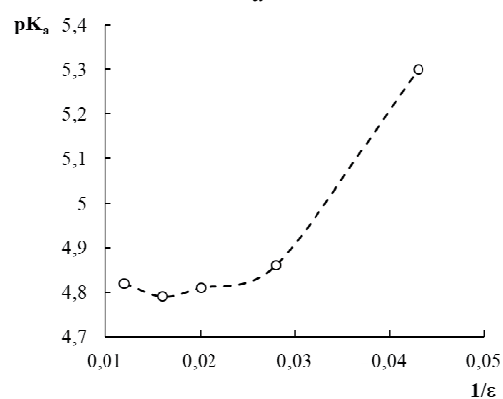
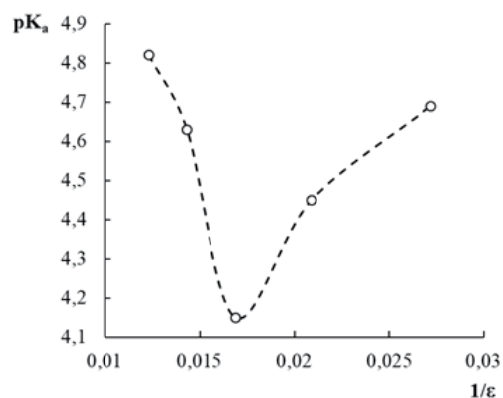
*a**б**в*

Рис. Залежність pK_a ГМТА від оберненої величини діелектричної проникності у водно-етанольних (а), водно-ацетонових (б) та водно-диметилформамідних (в) розчинах.

Fig. Dependence of pK_a of HMTA on the inverse dielectric permittivity in aqueous-ethanolic (a), aqueous-acetonic (b) and aqueous-DMF (c) solutions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H. Amines, aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. https://doi.org/10.1002/14356007.a02_001
2. Kaur N., Kishore D. An insight into hexamethylenetetramine: a versatile reagent in organic synthesis. *J. Iran. Chem. Soc.* 2013, 10, 1193–1228. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0260-2>
3. Еннан А. А.-А., Хома Р., Длубовський Р. М., Захаренко Ю. С., Беньковська Т., Книш І. М. Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2022, 27(1(81)), 5–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
4. Хома Р. С., Чеботарьов О. М., Снігур Д. В., Беньковська Т. С. Фізико-хімічні характеристики буферної системи НМТА – HCl – H₂O. *J. Chem. Technol.* 2023, 1, 28–36. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.273194>
5. Chebotaryov A. N., Snigur D. V., Bevziuk K. V., Kachan S. V., Chernyi O. S. The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2012, 17(3), 29–36.
6. Чеботарьов О. М., Рахлицька О. М., Снігур Д. В., Щербакова Т. М., Бевзюк К. В., Снігур К. В. Іонізація деяких нітрогеновмісних органічних основ у водно-етанольних і водно-ацетонових розчинах. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2020, 25(2(74)), 97–102. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386)
7. Снігур Д. В., Чеботарьов О. М., Щербакова Т. М., Рахлицька О. М., Шаповаленко В. В. Іонізація етаноламінів у водно-органічних середовищах. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2023, 28(1(84)), 53–57. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277061](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277061)
8. Albert A., Sargent E. Ionization constants of acids and bases. New York, 1962. 178 p.
9. Hansen C.M. Solubility parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. 521 p.
10. Irving H. M., Rossotti H. S. The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents. *J. Chem. Soc.* 1954, 157, 2904–2910. <https://doi.org/10.1039/JR9540002904>

Стаття надійшла до редакції 04.03.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 22.03.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

**K. V. Snihur, O. M. Rakhlytska, S. D. Riapolov,
D. O. Barbalat, O. M. Blinenko, O. M. Guzenko*, K. V. Lysenko**
Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;
* e-mail: guzenko@onu.edu.ua

**ACID-BASE PROPERTIES OF HEXAMETHYLENETETRAMINE
IN WATER-ORGANIC MEDIA**

In this paper, the ionization constants (pK_a) of the nitrogen-containing organic base hexamethylenetetramine in water-dioxane, water-dimethylformamide, water-ethanol, water-acetone, and water-acetonitrile mixtures at different organic solvent contents were determined by potentiometric titration. The study was aimed at elucidating the role of solvent composition and physicochemical parameters of the medium in regulating the acid-base behavior of the compound. It has been demonstrated that both the nature of the organic component and the polarity characteristics of the mixed solvent significantly affect the character and magnitude of changes in the electron-donating ability of hexamethylenetetramine. Upon transition from pure water to aqueous-organic media, noticeable shifts in pK_a values were observed, with ΔpK_a reaching 0.68 units in acetonitrile-containing systems. The influence of dielectric constant, dipole moment, and specific solvation effects on the stabilization of the protonated and unprotonated forms was analyzed. In aqueous-ethanol and aqueous-dioxane mixtures,

the pK_a value decreases monotonically with increasing organic solvent fraction, which can be explained by a decrease in the overall dielectric constant of the medium and the resulting weakening of electrostatic stabilization of the conjugate acid. In contrast, in aqueous-acetone and aqueous-acetonitrile systems, pK_a remains nearly unchanged at low organic solvent contents but increases markedly at higher concentrations, reflecting the growing contribution of specific interactions and solvation of the cation. In aqueous-dimethylformamide mixtures, a nonmonotonic dependence of pK_a on solvent composition was observed, with a minimum at approximately 50% DMF. This behavior indicates competition between reduced bulk polarity and enhanced donor-acceptor interactions, which provide additional stabilization of the protonated species at higher DMF fractions. Overall, the results highlight the complex interplay between nonspecific electrostatic and specific solvation effects in controlling the acid-base properties of nitrogen-containing bases in mixed solvents.

Keywords: hexamethylenetetramine, potentiometric titration, ionization constants, acid-base properties, organized media.

REFERENCES

1. Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H. Amines, aliphatic. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. https://doi.org/10.1002/14356007.a02_001
2. Kaur N., Kishore D. An insight into hexamethylenetetramine: a versatile reagent in organic synthesis. *J. Iran. Chem. Soc.* 2013, 10, 1193–1228. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0260-2>
3. Ennan A. A.-A., Khoma R. E., Dlubovskii R. M., Zuharenko Yu. S., Bienkovska T.S., Knysh I. M. Mono- ta bifunktsionalni impregnovani voloknysti khemosorbenty respiratornoho pryznachennya. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2022, 27(1(81)), 5–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297) [in Ukrainian].
4. Khoma R. E., Chebotarev O. M., Snigur D. V., Bienkovska T. S. Fizyko-khimichni kharakterystyky bufernoi systemy HMTA – HCl – H₂O. *J. Chem. Technol.* 2023, 1, 28–36. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.273194> [in Ukrainian].
5. Chebotarev A. N., Snigur D. V., Bevziuk K. V., Kachan S. V., Chernyi O. S. The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2012, 17(3), 29–36.
6. Chebotarev O. M., Rakhlytska E. M., Snigur D. V., Shcherbakova T. M., Bevziuk K. V., Snihur K.V. Ionizatsiia deiakyykh nitrohenovmisnykh orhanichnykh osnov u vodno-etanolnykh i vodno-atsetonovykh rozchynakh. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2020, 25(2), 97–102. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386) [in Ukrainian].
7. Snigur D. V., Chebotarev O. M., Shcherbakova T. M., Rakhlytska O. M., Shapovalenko V. V. Ionizatsiia etanolaminiv u vodno-orhanichnykh seredovyshchakh. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(1(84)), 53–57. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277061](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277061) [in Ukrainian].
8. Albert A., Sargent E. Ionization constants of acids and bases. New York, 1962. 178 p.
9. Hansen C. M. Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. 521 p.
10. Irving H. M., Rossotti H. S. The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents. *J. Chem. Soc.* 1954, 157, 2904–2910. <https://doi.org/10.1039/JR9540002904>

ORCID iDs

К. В. Снігур	https://orcid.org/0009-0006-4619-3866
О. М. Рахлицька	https://orcid.org/0009-0007-3871-7751
С. Д. Ряполов	https://orcid.org/0009-0006-6569-480X
Д. О. Барбалат	https://orcid.org/0000-0002-8366-5694
О. М. Бліненко	https://orcid.org/0009-0005-1812-4356
О. М. Гузенко	https://orcid.org/0000-0003-4002-2629
К. В. Лисенко	https://orcid.org/0009-0008-1862-6921

УДК 546.47:546.16.22

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367445](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367445)**А. В. Бабенко^{1,2*}, В. Ф. Зінченко¹, О. В. Мозкова³, І. Р. Магунов¹,
П. Г. Дога¹**¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дор., 86, м. Одеса, 65080, Україна;² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;³ Державне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал»,
вул. Князів Острозьких, 8, м. Київ, 02010, Україна;

*e-mail: anton.octane.sr@gmail.com

ОПТИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$

Проведено синтез ZnF_2 , що відбувався при взаємодії фторидної кислоти з цинковим пилом. Методом рентгенівського фазового аналізу виявлено домішку $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у синтезованому продукті з вмістом 10%, що також було підтверджено методом ІЧ спектроскопії. Показано, що термообробка синтезованого ZnF_2 у вакуумі, призвела до видалення кристалізаційної води з $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Зроблено висновок, що результатом термообробки є утворення ZnO , який погіршує оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з системи на основі ZnF_2 . Встановлено, що сам ZnF_2 утворює не надто міцне покриття, що є наслідком передчасного перегорання випарника через імовірну наявність домішки ZnO . Аналогічною є дія домішки ZnO у ZnS . Для зменшення негативного ефекту запропоновано додавати ZnS , який зв'язує оксидну домішку у складну сполуку і, як наслідок, покращує оптичні властивості покриття, одержаного з ZnF_2 . Показано, що спостерігається погіршення властивостей покриття, одержаного з ZnF_2 з добавкою ZnS , що містить домішку ZnO . Виявлено, що добавка ZnS , що не містить оксидної домішки, покращує властивості базового матеріалу. Зроблено висновок, що ZnF_2 є перспективним для застосування як матеріалу інтерференційної оптики з низьким показником заломлення.

Ключові слова: фторид Цинку, тонкоплівкове покриття, ІЧ спектроскопія, люмінесценція, рентгенівський фазовий аналіз, інтерференційна оптика, синтез

ВСТУП

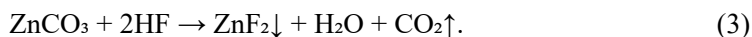
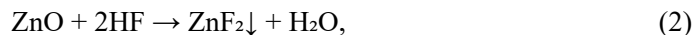
Фториди та сульфід металів II–IV груп привертають значну увагу завдяки своїм оптичним властивостям. Фторид Цинку є відомим матеріалом, який широко використовується в оптичних покриттях [1, 2] та різного типу матеріалах [3, 4]. Автори [2] досліджують тонкі плівки, отримані методом електронно-променевого випаровування у вакуумі, на основі ZnF_2 як оптичного матеріалу в УФ області прозорості, аналогічного до таких матеріалів, як CaF_2 [5] та MgF_2 [6], що доводить перспективність використання фториду Цинку. Він впливає на густину та переважно на структуру стекол, покращуючи їхні оптичні властивості [3]. Окрім того, автори [4] застосували ZnF_2 як зневоднюючий агент для зв'язування гідроксильних груп з метою поліпшення структурних та оптичних властивостей матеріалу. Також фторид Цинку застосовується у гетерогенному каталізі як кислотно-основний каталізатор [7]. У роботі [8] описано дослідження коливань у кристалах



ZnF_2 методом ІЧ спектроскопії відбиття за різних температур. Невід'ємною частиною ZnF_2 , синтезованого з водних розчинів, є домішка його кристалогідрату — $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, що досліджується у роботі [9]. Хоча деякі експерименти щодо властивостей фториду Цинку були проведені раніше, їх результати відрізняються від таких отриманих нами. Автори [1] звертають увагу на процес взаємодії у системі $ZnS-EuF_3$, одним з продуктів якої є ZnF_2 . Отримане покриття на основі цієї системи відзначилося високою міцністю, що відіграє велику роль в приладобудуванні оптичних систем. Сульфід Цинку широко застосовують як матеріал для оптичних елементів та тонкоплівкових покриттів інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [10]. Їхні оптичні властивості легко піддаються зміненню шляхом уведення спеціальних добавок; як альтернатива, домішки у базовому матеріалі виникають у процесі синтезу, обробки, зберігання або застосування матеріалів та виробів з сульфиду Цинку [11]. Спираючись на перелічені факти щодо оптичних властивостей ZnF_2 та ZnS , було створено систему ZnF_2-ZnS і отримано покриття на її основі як матеріалі інтерференційної оптики.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У деяких джерелах описуються різні методи синтезу ZnF_2 . Найпростіші з них представлені у вигляді наступних схем:



За допомогою термодинамічних розрахунків проведено прогнозування перебігу таких реакцій з метою визначення найбільш ефективного способу отримання фториду Цинку [12]. Вихідні дані для розрахунків термодинаміки реакцій взято з довідника [13].

Таблиця 1

Термодинамічні функції ймовірних реакцій утворення ZnF_2 [12]

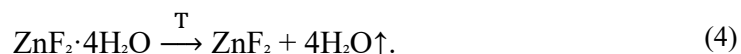
Table 1

Thermodynamic functions of probable reactions of ZnF_2 formation [12]

Рівняння реакції	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·К	ΔG_{298}° , кДж/моль
(1)	-124,20	-61,30	-105,93
(2)	-59,50	-123,90	-22,58
(3)	14,40	51,10	-0,83

За результатами термодинамічних розрахунків встановлено, що реакція за схемою 1 є більш сприятливою. Виходячи з цього, розроблено спосіб синтезу ZnF_2 фторуванням цинкового пилу кваліфікації ос.ч. (Південна Корея) водним розчи-

ном фторидної кислоти H_2F_2 (40%). Синтез проводився у тефлоновому посуді на електричній плитці з періодичним перемішуванням розчину. У процесі реакції спостерігалось активне виділення газу та випадіння білого осаду. Після тривалої реакції проводилося випаровування розчину на електричній плитці та висушування осажденного порошку безпосередньо у тефлоновій склянці. Одержаний білий порошок фториду Цинку з домішкою його кристалогідрату — $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ прожарювали в печі у вакуумі при $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом однієї години для видалення води за схемою 4 [12].



Отриманий ZnF_2 зберігали в ексикаторі з метою недопущення прояву гігроскопічних властивостей даної речовини.

Системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) готували з синтезованого ZnF_2 пресуванням з ZnS у масовому співвідношенні 1:1 та проводили термообробку при $300\text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі. Сульфід цинку одержано методом самопоширюваного високотемпературного синтезу з суміші порошків цинку та сірки, взятих у молярному співвідношенні 1:1 так, як описано в [14]. За вмістом домішок важких металів (Cu, Fe, Ni, тощо) продукт синтезу відповідав кваліфікації ос.ч., натомість вміст кисню в ZnS не нормувався. Один із вихідних продуктів синтезу ZnS було взято з периферійної області (з високим вмістом ZnO), а другий — з центральної частини булі (позбавлений кисню). Їх позначено, відповідно, як ZnS (у.) та ZnS (г.) через те, що перший зі зразків мав біле з жовтуватим (yellowish) відтінком забарвлення, у той час як другий мав сіруватий (grayish) відтінок [14].

ІЧ-спектри записували в координатах $T = f(\tilde{\nu})$, де T означає пропускання і $\tilde{\nu}$ — хвильове число, використовуючи ІЧ спектрофотометр з Фур'є перетворенням Frontier Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Inc., Waltham, MA, USA) в діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ [15]. ІЧ-спектри пропускання записували для зразків шихти та розтертих у порошок таблеток, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при $180\text{ }^\circ\text{C}$ CsI кваліфікації ос.ч. (виробництво Інституту монокристалів НАН України, Харків) у масовому співвідношенні зразок: матриця = 1:20 [16]. Для ІЧ спектроскопії пропускання, спектральний діапазон становив $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$, а роздільна здатність приладу біля $0,4\text{ см}^{-1}$; відтворюваність довжини хвилі становила приблизно $0,008\text{ см}^{-1}$; а відношення сигнал/шум перевищувало 50 000:1 [15].

Спектри люмінесценції (емісії) та її збудження записували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3-22 (HORIBA Jobin Yvon Inc, Longjumeau Cedex, Франція). Джерелом збудження слугувала ксенонова лампа потужністю 450 Вт (модель 1907). Для видимої області спектра як детектор випромінювання використовувався фотопомножувач R928P. Діапазон довжин хвиль збудження становив від 240 до 600 нм, діапазон довжин хвиль люмінесценції — від 290 до 850 нм.

Фотопомножувач реєстрував інтенсивність випромінювання шляхом підрахунку окремих фотонів світла, зберігаючи пропорційність у діапазоні від 1 000 до 2 000 000 відліків за секунду (CPS). На основі цього діапазону чутливості було налаштовано вхідні та вихідні щілини приладу, відповідно. Вимірювання люмінесценції проводили в спеціалізованій кюветі для твердих порошкових матеріалів глибиною 1,5 мм і площею поверхні 70 мм². Перед реєстрацією спектру люмінесценції кристалічний зразок подрібнювали до однорідного дрібного порошку [15].

Дифрактограми зразків полікристалічних матеріалів (порошків) одержували на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3М у мідному фільтрованому випромінюванні (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, вхідні щілини 2 і 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм) в дискретному режимі. В залежності від хімічного складу зразка та мети подальшого його дослідження крок сканування становив 0,05°, час експозиції у кожній точці від 2 до 20 с, кутовий інтервал запису від 8° до 150°. Зйомка відбувалася з обертанням зразка у площині вертикально закріпленої кювети з досліджуваною речовиною [17].

Тонкоплівкові одношарові покриття наносили на підкладки з лейкосапфіру (монокристалічний Al_2O_3 , показник заломлення 1,75) та кварцового скла (SiO_2 , показник заломлення 1,54). Процес випаровування у вакуумі проводили за допомогою установки ВУ-1А із застосуванням випарників «човників» з молібдену, нагрівання відбувалося за допомогою струму (I) (резистивний варіант). При цьому підкладки мали підвищену температуру (120 °C), швидкість нанесення шарів у середньому становила біля 1,1 нм/с для ZnF_2 , 0,4 для системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та 0,5 нм/с для системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

ІЧ спектри пропускання ZnF_2 значно відрізняються від таких для ZnS (у.) та ZnS (г.), описаних в [1]. На рис. 1а, зображені смуги поглинання близько 392 см⁻¹, на обох кривих. Ця смуга характеризує валентні коливання зв'язків Zn–F, проте на кривій 2 зображено дуплет у діапазоні 392–400 см⁻¹. Ймовірно, таке явище відбувається за присутності домішки кристалогідрату у зразку. Молекули води створюють додаткову взаємодію з йонами Zn^{2+} та F^- , що впливає на коливальні моди зв'язків Zn–F. Після прожарювання зразка – рис. 1а, крива 1, дуплет у 392 см⁻¹ зникає через, вочевидь, видалення кристалізаційної води із суміші зразку, що також підтверджується методом РФА. Також спостерігається смуга поглинання при 244 см⁻¹, що, ймовірно, відповідає деформаційним коливанням зв'язків Zn–F. На відміну від смуги, характерної для валентних коливань цих зв'язків, смуга при 244 см⁻¹ є синглетною і зберігається незалежно від наявності у матеріалі домішки кристалогідрату.

Спектри люмінесценції, рис. 1б, показали, що інтенсивність термообробленого зразка (крива 4), на 25% вища за таку для зразка з домішкою кристалогідрату (крива 6). Ймовірно, що вода у кристалогідраті виконує функцію гасіння люмінесценції у зразку з його домішкою $\text{ZnF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Після видалення води внаслідок тер-

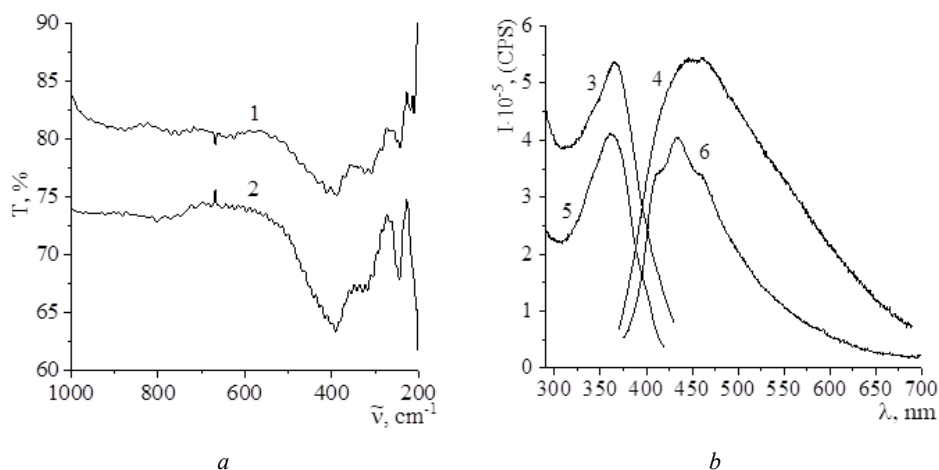


Рис. 1. (а) ІЧ спектри пропускання: 1 — ZnF₂; 2 — ZnF₂ з домішками ZnF₂·4H₂O; (б) Спектри збудження та люмінесценції з щілиною 5–1 нм: 3 — спектр збудження при $\lambda_{em} = 450$ нм та 4 — люмінесценції при $\lambda_{ex} = 357$ нм - ZnF₂; 5 — спектр збудження при $\lambda_{em} = 440$ нм та 6 — люмінесценції при $\lambda_{ex} = 362$ нм - ZnF₂ з домішками ZnF₂·4H₂O [12]

Fig. 1. (a) IR transmission spectra: 1 — ZnF₂; 2 — ZnF₂ with ZnF₂ impurities 4H₂O; (b) Excitation and luminescence spectra with a slit of 5–1 nm: 3 — excitation spectrum at $\lambda_{em} = 450$ nm and 4 — luminescence at $\lambda_{ex} = 357$ nm - ZnF₂; 5 — excitation spectrum at $\lambda_{em} = 440$ nm and 6 — luminescence at $\lambda_{ex} = 362$ nm - ZnF₂ with ZnF₂ impurities 4H₂O [12]

мообробки спостерігається уширення кривої 4 в порівнянні з кривою 6. Відбулася деформація кристалічної решітки, що могло викликати батохромне зміщення кривої 4 та її уширення. Також є ймовірність, що молекули H₂O впорядковують локальне розміщення йонів Цинку у кристалічній структурі, що створює однорідні умови для електронних переходів.

На рис. 2 спостерігається деяка розбіжність між дифрактограмами, а саме зникнення деяких піків в області 20 та 30 2 θ градусів, а також зниження їх інтенсивності на рис. 2а, в порівнянні з такими на рис. 2б. Встановлено, що ZnF₂ кристалізується у тетрагональній сингонії, а ZnF₂·4H₂O — в орторомбічній сингонії. Параметри решіток обох зразків подібні, але відрізняються від літературних даних. Для ZnF₂ ймовірно є деформація решітки внаслідок термообробки, а для зразка з домішкою ZnF₂·4H₂O — вплив кристалогідрату.

На рис. 3 подано залежності пропускання підкладок з лейкосапфіру без покриття, (крива 1), та з покриттям з ZnF₂, (крива 2). Крива 2 на рис. 3а, майже цілком лежить під кривою 1 і перетинає її у видимій області спектра. Слабка інтерференція спостерігається на кривій 2 через доволі низький показник заломлення — (n) порівняно з підкладкою (відповідно, ~1,60 та 1,75). На кривих пропускання в ІЧ діапазоні спектру інтерференція не спостерігається, тим не менш, для встановлення області прозорості у далекому ІЧ діапазоні спектру, межу поділу

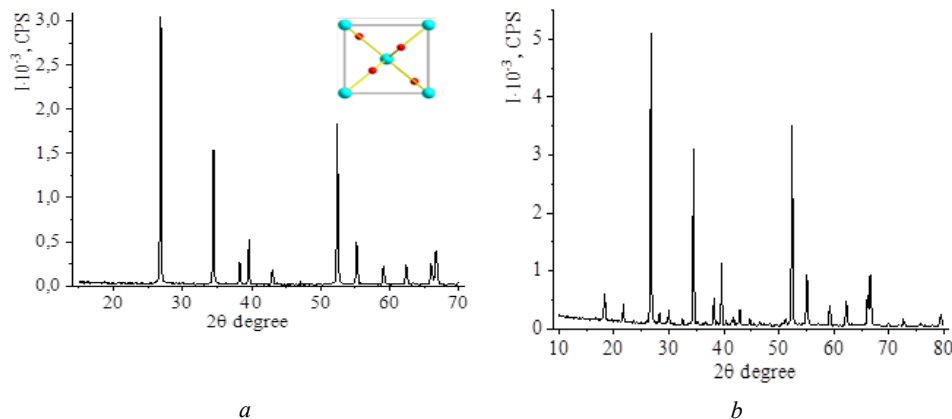


Рис. 2. Дифрактограми зразків: *a* — ZnF_2 та *b* — $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9:1) [12] і схематичне зображення ZnF_2 , де атоми Цинку позначено блакитним кольором, атоми фтору — червоним.

Fig. 2. Diffraction patterns of samples: *a* — ZnF_2 and *b* — $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9:1) [12] and a schematic image of ZnF_2 ; where zinc atoms are marked in blue, fluorine atoms in red.

Таблиця 2

Параметри структури фториду та сульфїду Цинку [12]

Table 2

Structure parameters of Zinc fluoride and sulfide [12]

Зразок	Фазовий склад	Тип структури	Просторова група	Параметри решіток фази, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ZnF_2	ZnF_2 (100%)	TiO_2 rutile	$P4_2/mnm$	4,7108(8)	4,7108(8)	3,1301(5)
ZnF_2 з домішкою кристало-гідрату	ZnF_2 (90%)	TiO_2 rutile	$P4_2/mnm$	4,7172(7)	4,7172(7)	3,1212(5)
	$\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10%)		$Pmmm$	7,5440(0)	12,6410(0)	5,2920(0)
ZnS (y.)	ZnS (98%) ZnO (2%)	ZnS wurtzite	$P6_3mc$	0,38117(10)	0,38117(10)	0,62390(21)

фаз не виявлено, через збіг показників заломлення покриття та підкладки у цьому діапазоні. Виразнішою видається інтерференційна картина на кривій відбиття, що зображена на рис. 4.

З інтерференційного спектру відбиття, рис. 4, розраховано показник заломлення ZnF_2 за допомогою програми Optylayer. Виявилося, що покриття є неоднорідним і це вплинуло на показник заломлення. Його значення лежить у межах 1,58–1,61 при довжині хвилі 500 нм. Оптична товщина (d_{opt}) покриття становила 530 нм, а його фізична товщина — приблизно 331 нм; міцність покриття (H_m) біля 1000 обертів. Справа в тому, що у процесі випаровування ZnF_2 перегорів молібденовий випарник. Це відбулося, скоріш за все, через перебіг реакції між молібде-

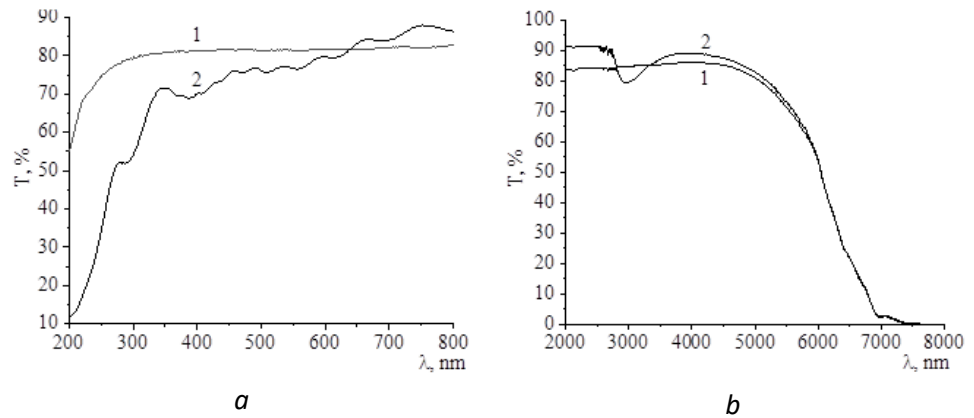


Рис. 3. Інтерференційний спектр на кривій пропускання в УФ–видимому діапазоні (а) та спектр пропускання в ІЧ діапазоні (b): 1 — сапфірова підкладка без покриття; 2 — сапфірова підкладка з покриттям ZnF_2

Fig. 3. Interference spectrum on the transmission curve in the UV–visible range (a) and the transmission spectrum in the IR range (b): 1 — uncoated sapphire substrate; 2 — sapphire substrate coated with ZnF_2

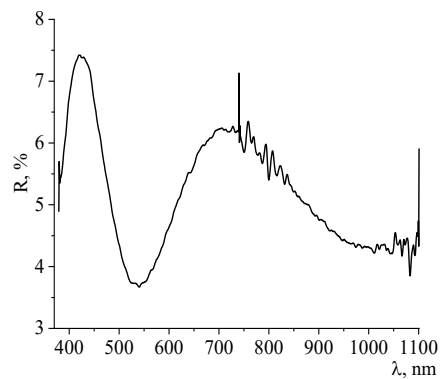


Рис. 4. Інтерференційний спектр відбиття від клиноподібної кварцової підкладки з покриттям ZnF_2

Fig. 4. Interference spectrum of reflection from a wedge-shaped quartz substrate coated with ZnF_2

ном та домішкою ZnO , яка утворилася внаслідок термообробки фториду Цинку при видаленні води з його кристалогідрату за схемою:



Для зменшення негативного впливу оксиду Цинку на властивості покриття, до фториду Цинку були додані ZnS (у.) та ZnS (г.). Характеристики покриття з ZnF_2 внесені до табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики покриття з ZnF_2 на підкладці з кварцу

Table 3

Characteristics of ZnF_2 coating on quartz substrate

Покриття	I, A	$\tau, \text{хв}$	$d_{\text{opt}}, \text{нм}$	$H_m, \text{об. (група)}$	n
ZnF_2	120	5	530	1000, (3)	1,60

Покриття, отримане з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (рис. 5), значно відрізняється від покриття з ZnF_2 . На спектрі пропускання (рис. 5а) майже не помітно інтерференцію через надто тонкі покриття, отримані з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.). Цікавою видається смуга при довжині хвилі $\sim 745 \text{ нм}$, що спостерігається на обох кривих. Вона показує відносно сильне падіння інтенсивності для кривої 2 (рис. 5а), та ледь помітне — для кривої 1. Ймовірно, це вказує на мінімум інтерференції, що може виникати через накладання коливань з протилежними фазами, проте важко встановити точну причину через надто тонкий шар покриття. На спектрі відбиття (рис. 5б) спостерігається виразна інтерференційна картина, з якої розраховано значення показників заломлення для обох систем.

Обидва покриття з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) виявилися надто тонкими: товщина становила приблизно 203 нм та 161 нм відповідно. Це пояснюється

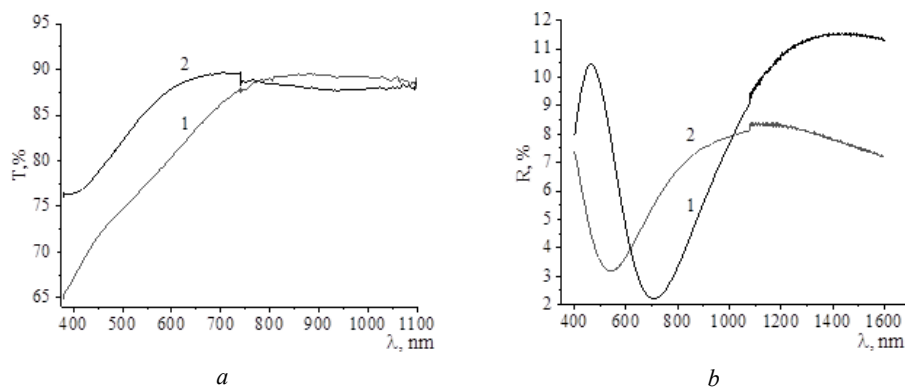


Рис. 5. Спектри пропускання (а) та відбиття (б) в УФ – ближньому ІЧ діапазоні на підкладці з кварцового скла з покриттями систем: 1 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.); 2 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.)

Fig. 5. Transmission spectra (а) and reflection ones (б) in the UV – near IR ranges on a quartz glass substrate coated with the systems: 1 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.); 2 — $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.)

тим, що у процесі випаровування зразків в обох випадках перегорів випарник, що також підтверджує наявність домішки оксиду Цинку у системах $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), особливо у першій з них. Покриття, отримане з системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.), вийшло надто крихким і стиралося звичайною серветкою, змоченою спиртом, під час підготовки зразка до перевірки на міцність, що зробило неможливим встановлення його механічної міцності. Покриття, отримане із системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), навпаки, виявилось достатньо міцним, що пояснюється можливо частковим зв'язуванням кисню, що перешкоджало негативному впливу ZnO на покриття. Під час перевірки покриття даної системи на міцність, розтріскування та утворення подряпин на ньому не виявлено: вочевидь, його було просто механічно стерто з підкладки. Тому саме через надто тонкий шар покриття, встановити граничну міцність не вдалось. Характеристики покриттів, отриманих із систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), внесені до табл. 4.

Таблиця 4

Характеристики покриттів з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.)
на підкладки з кварцу

Table 4

Characteristics of coatings from the $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) and $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.) systems
on quartz substrates

Покриття	I , А	τ , хв	d_{opt} , нм	H_m , об. (група)	n
ZnS (у.)– ZnF_2	130	8	350	—, (—)	1,72
ZnS (г.)– ZnF_2	130	5	260	3000, (1)	1,61

ВИСНОВКИ

Синтезовано ZnF_2 прямою взаємодією цинкового пилу з фторидною кислотою за схемою (1). Отриманий фторид Цинку містив домішку у вигляді кристалогідрату, $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Після термообробки при 300°C у вакуумі, спектроскопічними методами встановлено факт позбавлення ZnF_2 від небажаної домішки. Описано оптичні характеристики ZnF_2 і систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.). Методом рентгенівського фазового аналізу виявлено небажану домішку кристалогідрату $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, наявність якої було підтверджено методом ІЧ спектроскопії пропускання. Характерною зміною після термообробки ZnF_2 з його кристалогідратом було зникнення дуплету у діапазоні $392\text{--}400\text{ см}^{-1}$ і утворення однієї смуги поглинання з мінімумом при 392 см^{-1} . Відповідні зміни виявлено й у спектрах люмінесценції зразків. Встановлено зростання інтенсивності на 25% та деяке уширення смуги люмінесценції термообробленого зразка у порівнянні з таким, що не пройшов термообробку. Вочевидь, гасіння люмінесценції ZnF_2 відбувається за рахунок кристалізаційної води, а уширення смуги люмінесценції — завдяки дефектам у структурі ZnF_2 , що утворилися внаслідок дегідратації зразка. Методом РФА доведено деяку зміну кристалічної решітки унаслідок термообробки отри-

маної суміші, що було підтверджено попередніми спектроскопічними методами. Проведено випробування методом термічного випаровування у вакуумі зразків, за яким одержано тонкоплівкові покриття з ZnF_2 і системи $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.), які дали не надто позитивний результат, імовірно, через наявну домішку ZnO . Проте механічна міцність покриття, одержаного з $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), сягнула 3 000 обертів, що вказує на зменшення впливу оксиду Цинку на властивості покриття. Покриття, отримане з ZnF_2 , мало товщину приблизно 330 нм з показником заломлення 1,60. Проте покриття, отримані з систем $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (у.) та $\text{ZnF}_2\text{--ZnS}$ (г.), виявилися надто тонкими (приблизно 203 нм та 161 нм відповідно), що не дозволило провести визначення деяких характеристик цих покриттів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zinchenko V. F., Mozkova O. V., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Khoma R. E. Study of the interaction of Zinc sulfide with Europium (III) fluoride by spectroscopic methods. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2025, 26(4), 781–786. <https://doi.org/10.15330/pess.26.4.781-786>
2. Suzuki T., Ohishi Y., Horiuchi T., Yoshida H., Saito T. Fabrication of ZnF_2 thin films and their vacuum ultraviolet transparency. *Thin Solid Films*. 2013, 539(4), 340–344. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.071>
3. Almuqrin A. H., Sayyed M. I. Influence of ZnF_2 and WO_3 on radiation attenuation features of oxyfluoride tellurite $\text{WO}_3\text{--ZnF}_2\text{--TeO}_2$ glasses using Phy-X/PSD software. *Materials*. 2022, 15(6), 2285. <https://doi.org/10.3390/ma15062285>
4. Capelo R. G., Baltieri R. S., De Oliveira Junior M., Manzani D. Exploring the influence of ZnF_2 on zinc-tellurite glass: Unveiling changes in OH content, structure, and optical properties. *ACS Omega*. 2023, 8(38), 35266–35274. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05010>
5. Hahn D. Calcium fluoride and barium fluoride crystals in optics. *Optik & Photonik*. 2014, 9(4), 45–48. <https://doi.org/10.1002/opph.201400066>
6. Патент Німеччини DE685767. МПК: G02B1/10. Verfahren zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit optischer Teile durch Erniedrigung des Brechungsindex an den Grenzflächen dieser optischen Teile. Smakula A. № 685767; заявл. 01.11.1935; опубл. 1935. <https://patents.google.com/patent/DE685767C/>
7. Guo Y., Wuttke S., Vimont A., Daturi M., Lavalley J.-C., Teinz K., Kemnitz E. Novel sol-gel prepared zinc fluoride: synthesis, characterisation and acid-base sites analysis. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(29), 14587–14593. <https://doi.org/10.1039/c2jm31357j>
8. Giordano J. Temperature dependence of IR spectra of zinc and magnesium fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987, 20(10), 1547–1562. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/10/023>
9. Swanepoel J., Heyns A. M. An infrared study of the stretching modes of the water molecules in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1991, 47(11), 1595–1605. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80147-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80147-6)
10. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: A review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
11. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials for interference optics based on ZnS--CeF_3 . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2024, 60(6), 353–358. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
12. Babenko A. V., Zinchenko V. F. Синтез, структура та спектральні властивості ZnF_2 . *The process and dynamics of the scientific path*: collection of scientific papers “Scientia” with proceedings of the IX International scientific and theoretical conference (Strasbourg, 7 November 2025). Strasbourg, French Republic: International Center of Scientific Research, 2025. P. 74–77. <https://doi.org/10.36074/scientia-07.11.2025>
13. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. 2nd rev. and ext. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 3–467. <https://archive.org/details/thermochemicalda0000binn>
14. Klocek P. Handbook of infrared optical materials. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc. 1991, 632 p. <https://doi.org/10.1201/9781315213996>
15. Zinchenko V., Volchak G., Chivireva N., Doga P., Bobitski Y., Ierimomin O., Smola S., Babenko A., Sznajder M. Solidified salt melts of the $\text{NaCl--KCl--CeF}_3\text{--EuF}_3$ system as promising luminescent materials. *Materials*. 2024, 17(22), 5565. <https://doi.org/10.3390/ma17225565>

16. Зінченко В. Ф., Чигринов В. С., Мозкова О. В., Магунов І. Р., Садковська Л. В. Вплив взаємодії у системах GeO-GeO_2 та Ge-GeO_2 (SnO_2) на оптичні властивості композитів. *Український хімічний журнал*. 2013, 79(10), 91–95. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2013_79_9-10_18
17. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Металофізика та новітні технології*. 2017, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

Стаття надійшла до редакції 15.03.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 28.04.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

A. V. Babenko^{1,2*}, V. F. Zinchenko¹, O. V. Mozkova³, I. R. Magunov¹, P. G. Doga¹

¹ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

86 Lustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine;

² Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Zmiiienka Vsevoloda, Odesa, 65026, Ukraine;

³ State Enterprise of Special Instrumentation “Arsenal”,
9 Kniaziv Ostrozkykh St, Kyiv, 02010, Ukraine;

* e-mail: anton.octane.sr@gmail.com

OPTICAL MATERIALS BASED ON THE ZnF_2 – ZnS SYSTEM

The aim of this work is the development of a synthesis method for zinc fluoride and the optimization of its preparation conditions, taking into account its high practical significance. In particular, the prospects of its use as a material in interference optics are demonstrated. The advantages of synthesizing ZnF_2 using finely dispersed zinc (zinc powder) and concentrated hydrofluoric acid are shown. It was established that during synthesis, a crystalline hydrate of the composition $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is formed as an impurity, which negatively affects the properties of the main synthesis product. It was revealed that the hydrate impurity primarily influences the operational characteristics of ZnF_2 , since ZnO , a harmful impurity, is formed during thermal treatment. To minimize the negative impact of ZnO impurities, the addition of ZnS was proposed, which binds zinc oxide into oxysulfide-type compounds. Experimental tests confirmed the feasibility of introducing such an additive. It was shown that pure ZnF_2 forms coatings of insufficient strength due to its hygroscopicity. Two samples of ZnF_2 – ZnS system materials were synthesized, both of which demonstrated significantly lower hygroscopicity. It was shown that this substantially affects the operational properties of materials with ZnS additives. While the material with the additive containing oxide impurity exhibited unsatisfactory operational properties (the coating degraded), the second, without oxide impurity, demonstrated sufficiently high mechanical strength of the coating, indicating that the goal was at least partially achieved. It was concluded that in this case, the influence of the acid–base factor on the mechanical and optical properties of both the materials themselves and the coatings based on them cannot be excluded. From the interference curves of transmittance and reflectance versus wavelength, the refractive indices of the materials in thin-film coatings were calculated. They are 1.60, 1.72, and 1.61, respectively, for ZnF_2 , ZnF_2 – ZnS (with and without oxide impurity). A conclusion was made about the possibility of using ZnS without oxide impurity to improve the operational properties of the base material, ZnF_2 . In the future, ZnF_2 may be applied not only in interference optics but also as an effective component in glasses transparent in the UV spectral range.

Keywords: zinc fluoride, thin film coating, IR spectroscopy, luminescence, X-ray phase analysis, interference optics

REFERENCES

1. Zinchenko V. F., Mozkova O. V., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Khoma R. E. Study of the interaction of Zinc sulfide with Europium (III) fluoride by spectroscopic methods. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2025, 26(4), 781–786. <https://doi.org/10.15330/pcss.26.4.781-786>
2. Suzuki T., Ohishi Y., Horiuchi T., Yoshida H., Saito T. Fabrication of ZnF_2 thin films and their vacuum ultraviolet transparency. *Thin Solid Films*. 2013, 539(4), 340–344. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.071>
3. Almuqrin A. H., Sayyed M. I. Influence of ZnF_2 and WO_3 on radiation attenuation features of oxyfluoride tellurite $\text{WO}_3\text{--ZnF}_2\text{--TeO}_2$ glasses using Phy-X/PSD software. *Materials*. 2022, 15(6), 2285. <https://doi.org/10.3390/ma15062285>
4. Capelo R. G., Baltieri R. S., De Oliveira Junior M., Manzani D. Exploring the influence of ZnF_2 on zinc-tellurite glass: Unveiling changes in OH content, structure, and optical properties. *ACS Omega*. 2023, 8(38), 35266–35274. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05010>
5. Hahn D. Calcium Fluoride and barium fluoride crystals in optics. *Optik & Photonik*. 2014, 9(4), 45–48. <https://doi.org/10.1002/opph.201400066>
6. Smakula A. Verfahren zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit optischer Teile durch Erniedrigung des Brechungsexponenten an den Grenzflächen dieser optischen Teile. Patent Deutsches DE685767, Reich No. 685767; filed 01.11.1935; publ. 1935. IPC: G02B1/10. <https://patents.google.com/patent/DE685767C/>
7. Guo Y., Wuttke S., Vimont A., Daturi M., Lavalley J.-C., Teinz K., Kemnitz E. Novel sol-gel prepared zinc fluoride: synthesis, characterisation and acid–base sites analysis. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(29), 14587–14593. <https://doi.org/10.1039/c2jm31357j>
8. Giordano J. Temperature dependence of IR spectra of zinc and magnesium fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987, 20(10), 1547–1562. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/10/023>
9. Swanepoel J., Heyns A. M. An infrared study of the stretching modes of the water molecules in $\text{ZnF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1991, 47(11), 1595–1605. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80147-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80147-6)
10. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: A review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
11. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials for interference optics based on ZnS--CeF_3 . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2024, 60(6), 353–358. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
12. Babenko A. V., Zinchenko V. F. Syntez, struktura ta spektralni vlastyivosti ZnF_2 [Synthesis, structure and spectral properties of ZnF_2]. *The process and dynamics of the scientific path: collection of scientific papers “Scientia” with proceedings of the IX International scientific and theoretical conference (Strasbourg, 7 November 2025)*. Strasbourg, French Republic: International Center of Scientific Research, 2025. P. 74–77. <https://doi.org/10.36074/scientia-07.11.2025> [in Ukrainian].
13. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. 2nd rev. and ext. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 3–467. <https://archive.org/details/thermochemicalda0000binn>
14. Kloczek P. Handbook of infrared optical materials. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc. 1991. 632 p. <https://doi.org/10.1201/9781315213996>
15. Zinchenko V., Volchak G., Chivireva N., Doga P., Bobitski Y., Ieromin O., Smola S., Babenko A., Sznajder M. Solidified salt melts of the $\text{NaCl--KCl--CeF}_3\text{--EuF}_3$ System as Promising Luminescent Materials. *Materials*. 2024, 17(22), 5565. <https://doi.org/10.3390/ma17225565>
16. Zinchenko V. F., Chyhyrnov V. E., Mozkova O. V., Mahunov I. R., Sadkovska L. V. Vplyv vzaiemodii u systemakh GeO--GeO_2 ta $\text{Ge--GeO}_2(\text{SnO}_2)$ [The influence of the interaction in the GeO--GeO_2 and $\text{Ge--GeO}_2(\text{SnO}_2)$ systems on the optical properties of composites]. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2013, 79(10), 91. http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2013_79_9-10_18 [in Ukrainian].
17. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2017, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

ORCID iDs

A. B. Бабенко <https://orcid.org/0009-0004-1637-7424>
В. Ф. Зінченко <https://orcid.org/0000-0003-4778-495X>
О. В. Мозкова <https://orcid.org/0009-0006-0257-5854>
І. Р. Магунов <https://orcid.org/0009-0008-3057-9670>
П. Г. Дога <https://orcid.org/0009-0007-9312-7244>

УДК 544.344.4:546.23(546.57+546.87+546.814)

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367446](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367446)**В. О. Семенюк^{1,3*}, Л. Д. Гулай¹, М. М. Лукашук², Ю. М. Когут¹,
О. С. Климович³, Л. В. Піскач¹**¹ Волинський національний університет імені Лесі Українки, кафедра неорганічної та фізичної хімії,

просп. Волі, 13, 43025, м. Луцьк, Україна;

² Комунальний заклад вищої освіти «Рівненська медична академія» Рівненської обласної ради,

вул. М. Карнаухова, 53, 33018, м. Рівне, Україна;

³ Волинський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, вул. Винниченка, 43, 43006, м. Луцьк, Україна;

* e-mail: Semeniyuk.Vitaliia@vnu.edu.ua

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$

Встановлено в усьому концентраційному та температурному інтервалах фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ з використанням рентгенофазового, мікроструктурного та диференційно-термічного методів аналізу. За результатами дослідження побудовано ізотермічний за температури 300 К, ключові політермічні перерізи та проекцію поверхні ліквідуса. Встановлено, що в системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ при температурі 300 К присутні дві двофазні рівноваги між сполуками обмежувачих перерізів; розчинність при температурі відпалу по перерізах складає до 5 мол. %. Представлені діаграми стану систем $\text{AgBiSe}_2-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ та $\text{AgBiSe}_2-\text{SnSe}_2$ евтектичного типу з координатами: 37 мол. % Ag_8SnSe_6 при 905 К і 70 мол. % SnSe_2 при 790 К, відповідно. Побудовано проекцію поверхні ліквідуса системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$; встановлені склади неваріантних процесів. У трьох утворених після тріангуляції підсистемах протікають неваріантні процеси евтектичного типу.

Ключові слова: квазіпотрійна система, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проекція поверхні ліквідусу.

ВСТУП

Дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, що містять складні халькогеніди, а також встановлення меж існування твердих розчинів і виявлення нових фаз є невід'ємною частиною системного аналізу взаємодії в таких матеріалах.

Актуальність вивчення фізико-хімічної взаємодії компонентів у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ полягає в можливості створення перспективних матеріалів на її основі, так як сполуки, що утворюють дану систему, мають практичне використання у напівпровідниковому матеріалознавстві, термоелектриці та фотовольтаїці. Зокрема, Ag_2Se — вузькозонний напівпровідник *n*-типу, з шириною забороненої зони $\Delta E = 0,18$ еВ, характеризується високою питомою електричною провідністю $5 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, важливими термоелектричними властивостями [1]; SnSe_2 — напівпровідник з шириною забороненої зони $\Delta E = 1,0-1,1$ еВ, належить до групи дихалькогенідів перехідних металів із шаруватою



структурою, використовується у двовимірній електроніці та енергетиці. Bi_2Se_3 є надзвичайно важливим для оптоелектроніки та термоелектрики, оскільки є одним із найбільш вивчених топологічних ізоляторів [2, 3].

Тернарні сполуки, що утворюються в системі $Ag_2Se-Bi_2Se_3-SnSe_2$, є матеріалами для практичного використання, зустрічаються в природі у вигляді мінералів, містять екологічно чисті елементи та є перспективними напівпровідниковими матеріалами для техніки. $AgBiSe_2$, що має шарувату кристалічну структуру та здатність до іонної провідності, становить інтерес як провідникова матриця [4, 5]. У свою чергу, Ag_8SnSe_6 виступає перспективним фазоутворюючим агентом, здатним стабілізувати нові тверді розчини з покращеними властивостями [6-8].

Бінарні сполуки Ag_2Se , Bi_2Se_3 , $SnSe_2$ володіють конгруентним характером плавлення (табл. 1), тому можуть виступати вихідними компонентами вище зазначеної квазіпотрійної системи. Кристалографічні характеристики всіх модифікацій бінарних сполук та їх температурні перетворення наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук

Table 1

Crystallographic characteristics of binary compounds

Сполука	$T_{пл}, K$	ПГ	Параметри ґратки, нм	Л-ра
НТМ- Ag_2Se	406 [9]*	$P2_12_12_1$	$a = 0,4333; b = 0,7062; c = 0,7764$	[11]
ВТМ- Ag_2Se	1283 [10]	$Im \bar{3} m$	$a = 0,4983$	
$SnSe_2$	948 [12]	$P \bar{3} ml$	$a = 0,3811; c = 0,6141$	[13]
Bi_2Se_3	998 [14]	$R \bar{3} m$	$a = 0,41404; c = 2,8640$	[15]

* $T_{пл}$ — температура фазового переходу

ПГ — просторова група

НТМ — низькотемпературна модифікація

ВТМ — високотемпературна модифікація

У двох обмежуючих системах $Ag_2Se-Bi_2Se_3$ та $Ag_2Se-SnSe_2$ утворюються тернарні фази двокатіонного типу: $AgBiSe_2$ та Ag_8SnSe_6 із конгруентним характером плавлення при 1033 [16] та 1017 K [17] відповідно.

$AgBiSe_2$ — це тернарний напівпровідник, який привертає увагу завдяки своїй нетоксичності та поширеності у природі, перспективними термоелектричними та фотовольтаїчними властивостями. Кристалічна структура цієї сполуки залежить від температури і демонструє поліморфізм. Її НТМ кристалізується в тригональній структурі (ПГ $P \bar{3} ml$). Із підвищенням температури до 510 K проходить незначне спотворення елементарної комірки з переходом у ромбоєдричну структуру (ПГ $P \bar{3} m$). Подальше підвищення температури до 580 K спричиняє перехід із ромбоєдричної в кубічну фазу (ПГ $Fm \bar{3} m$) [5, 18, 19].

Сполука Ag_8SnSe_6 є суперіонним напівпровідником і демонструє чітко виражений поліморфізм, який залежить від температури; існує у двох основних модифікаціях з фазовим переходом при 356 К. Низькотемпературна фаза, стабільна за кімнатної температури, кристалізується в орторомбічній структурі (ПГ $Pmn2_1$), є ізоструктурною з $\text{HTM-Ag}_8\text{GeSe}_6$. Унаслідок нагрівання до температури близько 355–356 К відбувається фазовий перехід у кубічну структуру (ПГ $F\bar{4}3m$) [20].

Кристалографічні характеристики та температури плавлення тернарних фаз наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Table 2

Crystallographic characteristics of ternary compounds

Сполука	$T_{\text{фп}}, \text{ К}$	ПГ	Параметри ґратки, нм	Л-ра
HTM- AgBiSe_2	<510*	$P\bar{3}m1$	$a = 0,418; c = 1,967$	[5, 18, 19]
BTM1- AgBiSe_2	~510-580*[5]	$P\bar{3}m$	$a = 0,7022; \alpha = 34,5^\circ$	
BTM2- AgBiSe_2	1033 [16]	$Fm\bar{3}m$	$a = 0,5832$	
HTM- Ag_8SnSe_6	356 [21]*	$Pmn2_1$	$a = 0,79168(6),$ $b = 0,78219(6),$ $c = 1,10453(8)$	[20]
BTM- Ag_8SnSe_6	1017 [17]	$F\bar{4}3m$	$a = 1,112$	[21]
		$P4_232$	$a = 1,096$	[22]
		$P2_13$	$a = 1,107$	[23]

* $T_{\text{фп}}$ — температура фазового переходу

ПГ — просторова група

Система $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ евтектичного типу (V тип діаграм стану за Розебомом) з температурою плавлення евтектики 833 К при 33 мол. % Bi_2Se_3 [24].

Досліджено аналогічні до досліджуваної арсено- та стибієвмісні квазіпотрійні системи [25, 26]. В системі $\text{Ag}_2\text{Se--As}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ побудовано ізотермічний переріз при 513 К, проекцію поверхні ліквідуса за шістьма політермічними перерізами: $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--AgAsSe}_2$, $\text{SnSe}_2\text{--AgAsSe}_2$, $\text{SnSe}_2\text{--AgAs}_3\text{Se}_5$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--AgAs}_3\text{Se}_5$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--As}_2\text{Se}_3$; встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, що утворюється за перитектичною реакцією: $\text{L} + \text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{BTM-Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ при 675 К з фазовим переходом при 525 К. Тетрарна сполука проіндексована у тригональній сингонії (ПГ $R\bar{3}m$) з періодами комірки $a = 0,38118(2)$ нм, $c = 3,9724(3)$ нм [25]. Для системи $\text{Ag}_2\text{Se--Sb}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ побудовано ізотермічний переріз при 570 К, який триангулюється двома перерізами $\text{AgSbSe}_2\text{--Ag}_8\text{SnSe}_6$ та $\text{AgSbSe}_2\text{--SnSe}_2$ на відповідні три підсистеми: $\text{Ag}_2\text{Se--Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--AgSbSe}_2$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--AgSbSe}_2\text{--SnSe}_2$, $\text{AgSbSe}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ [26].

Зважаючи на вищенаведене, детальне дослідження квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ є актуальним.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез зразків проводили ампульним методом із простих речовин високої чистоти (99,99 мас. %), які сплавляли в запаяних, попередньо вакуумованих (10^{-2} Па) кварцових контейнерах. Нагрів здійснювали зі швидкістю 40 К/год. Максимальна температура синтезу становила 1 220 К, гомогенізуючий відпал проводили при 500 К протягом 300 год. Далі сплави охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 20 К/год. Ідентифікацію відомих сполук та дослідження отриманих сплавів здійснювали методами рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$ випромінювання, мікроструктурного (МСА) (металографічний мікроскоп Альтами MET-1M) та диференціального термічного (ДТА) (Pt/Pt-Rh термопара) аналізів. Співставлення результатів теоретично розрахованих та експериментальних дифрактограм проводили з допомогою програми Powder Cell [27]. Для проведення фазового аналізу використовували пакети програм Full Prof [28].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

При дослідженні фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ підтверджено існування бінарних Ag_2Se (ПГ $Im\bar{3}m$), Bi_2Se_3 (ПГ $R\bar{3}m$), SnSe_2 (ПГ $P\bar{3}1$) та тернарних сполук AgBiSe_2 (ПГ $P\bar{1}$), Ag_8SnSe_6 (ПГ $Pmn2_1$). Для Ag_8SnSe_6 не вдалося зафіксувати кубічну модифікацію, так як незалежно від умов відпалу та гарту в кінцевому варіанті фіксується ромбічна НТМ. Результати ідентифікації інших сполук добре узгоджуються з літературними даними.

Квазіпотрійну систему $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ вивчено за перерізами $\text{AgBiSe}_2-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ та $\text{AgBiSe}_2-\text{SnSe}_2$, а також по декількох зразках в околі імовірних потрійних нонваріантних процесів досліджуваної системи. Після проведення триангуляції [29] квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ встановлено, що при кімнатній температурі існує дві двофазні рівноваги між бінарними та тернарними сполуками обмежуваних перерізів: $\text{AgBiSe}_2-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ та $\text{AgBiSe}_2-\text{SnSe}_2$. Згідно даних РФА отримані дифрактограми зразків цих перерізів не містять сторонніх рефлексів, лише спостерігається на дифрактограмах часткове зміщення відбить, що свідчить про утворення твердих розчинів (рис. 1 а, б). Не залежно від умов відпалу та способу гарту проходить утворення НТМ- Ag_8SnSe_6 ПГ $Pmn2_1$.

По дифрактограмах, одержаних у кроковому режимі зйомки, також уточнювали параметри елементарної комірки та координати атомів в межах твердих розчинів на основі AgBiSe_2 (ПГ $P\bar{3}1$; $a = 0,41894(8)$, $c = 1,9665(4)$, $V = 0,2989 \text{ нм}^3$). У системі $\text{AgBiSe}_2-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ зі збільшенням вмісту Ag_8SnSe_6 параметри ґратки збільшуються до $a = 0,41907(7) \text{ нм}$, $c = 1,9679(4) \text{ нм}$, $V = 0,2993 \text{ нм}^3$ (для сплавів $> 5 \text{ мол. \% Ag}_8\text{SnSe}_6$). Для системи $\text{AgBiSe}_2-\text{SnSe}_2$ параметри ґратки в межах об-

ласті гомогенності змінюються до $a = 0,41523(6)$, $c = 1,9666(3)$ нм, $V = 0,2935$ нм³ (для сплавів > 10 мол. % SnSe₂). Зі зміною складів проходить незначне зміщення ліній відбиття в межах твердих розчинів. Заміна атомів Ві на атоми Sn призводить до зменшення параметрів ґратки.

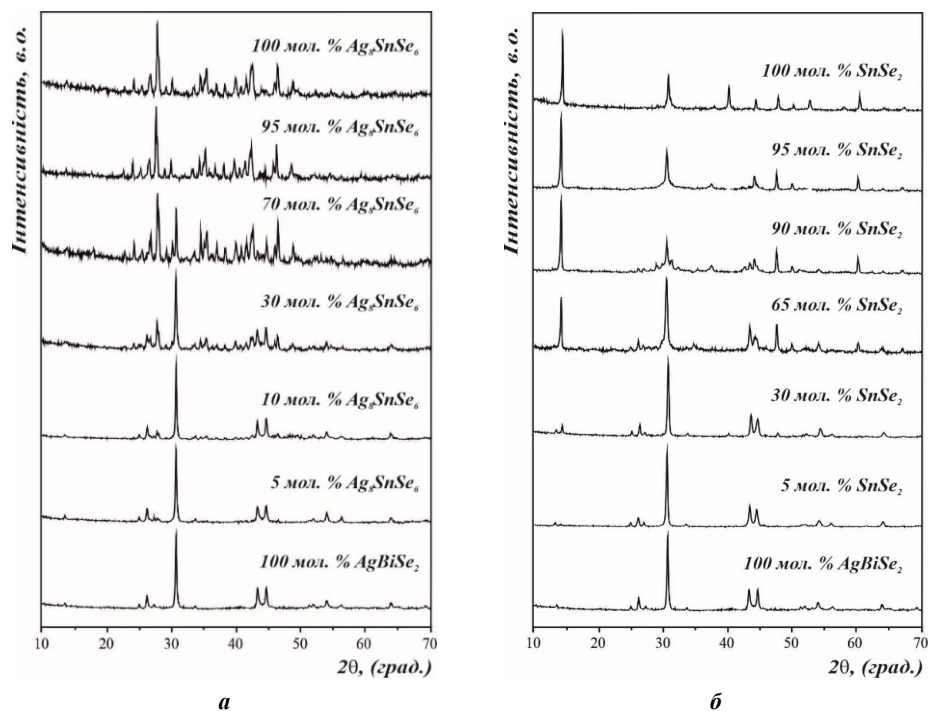


Рис. 1. Дифрактограми типових зразків систем:

а) AgBiSe₂–Ag₈SnSe₆; б) AgBiSe₂–SnSe₂

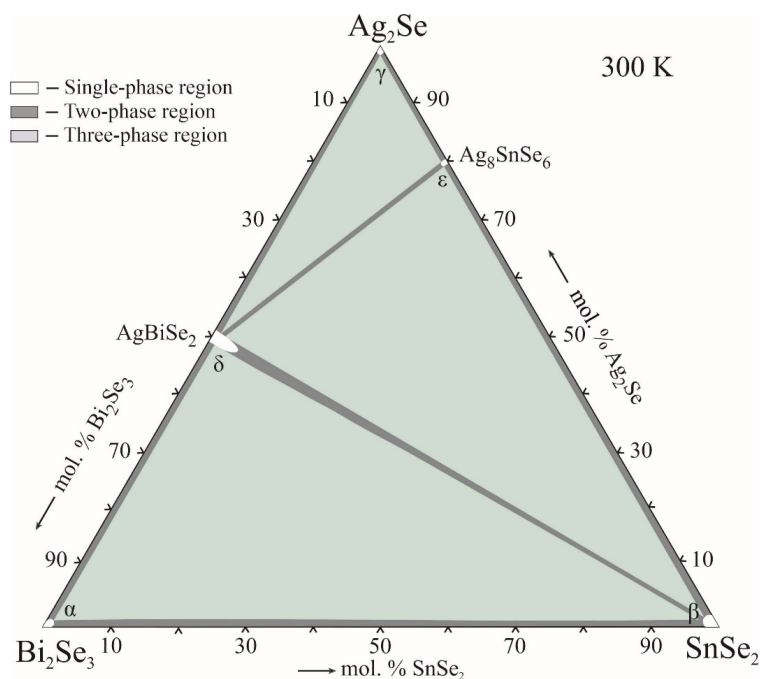
Fig. 1. Diffraction patterns of the representative samples of the systems:

а) AgBiSe₂–Ag₈SnSe₆; б) AgBiSe₂–SnSe₂

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі Ag₂Se–Bi₂Se₃–SnSe₂ за температури 300 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 2). У досліджуваній системі концентраційний простір поділяється на окремі три фазові області: Ag₂Se–Ag₈SnSe₆–AgBiSe₂, Ag₈SnSe₆–AgBiSe₂–SnSe₂ та AgBiSe₂–SnSe₂–Bi₂Se₃.

Усі сполуки мають незначні області гомогенності (α — на основі Bi₂Se₃, β — SnSe₂, γ — Ag₂Se, δ — AgBiSe₂, ϵ — Ag₈SnSe₆) в досліджуваних ділянках концентраційного простору (розчинність складає близько 5 мол. %); найбільша на основі AgBiSe₂ — до 15 мол. %.

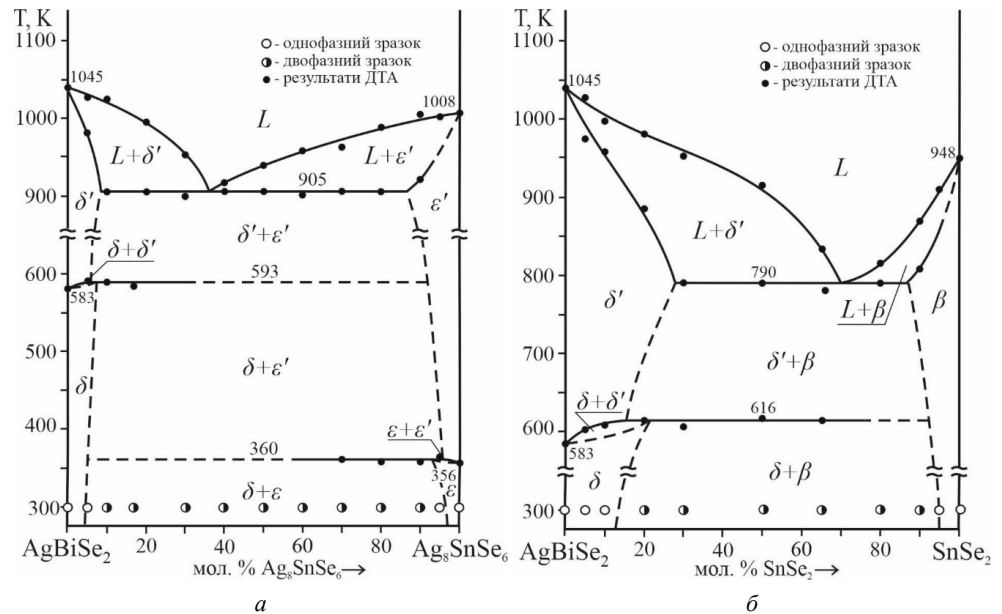
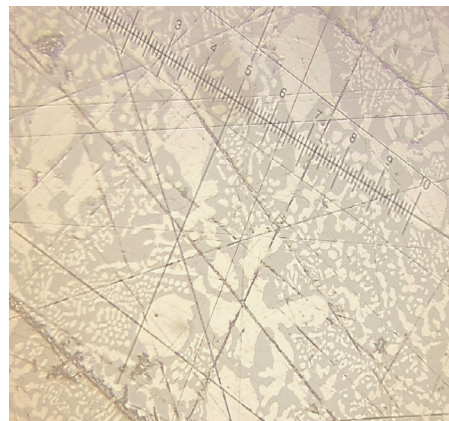
Політермічний переріз **AgBiSe₂–Ag₈SnSe₆**, є квазібінарним і відноситься до евтектичного типу ($L \leftrightarrow \delta' + \epsilon'$, де δ' , ϵ' — тверді розчини на основі BTM–AgBiSe₂ та BTM–Ag₈SnSe₆), координати евтектичної точки: 37 мол. % Ag₈SnSe₆ і 905 К,

Рис. 2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ при 300 КFig. 2. Isothermal section of the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ system at 300 K

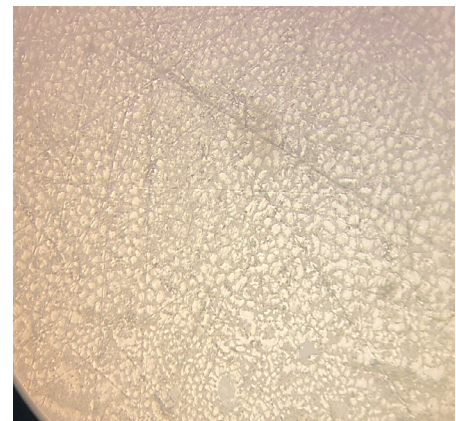
з твердими розчинами на основі модифікацій вихідних компонентів. При евтектичній температурі розчинність складає близько 7 мол. % AgBiSe_2 та 12 мол. % Ag_8SnSe_6 ; при кімнатній — близько 5 мол. %. Підсолідусні нонваріантні процеси при 593 К (AgBiSe_2) та 360 К (Ag_8SnSe_6) пов'язані з поліморфізмом вихідних тернарних селенідів (рис. 3 а).

Переріз $\text{AgBiSe}_2-\text{SnSe}_2$ квазібінарний, евтектичного типу з характерною реакцією тверднення розплаву $L \leftrightarrow \delta' + \beta$. Координати евтектичної точки: 70 мол. % SnSe_2 , 790 К. Крім евтектичної реакції, у системі виявлено перитектоїдне перетворення $\delta' + \beta \leftrightarrow \delta$, що відбувається за температури 616 К. Ця горизонталь у діаграмі відповідає твердофазовому поліморфному переходу на основі AgBiSe_2 , що свідчить про складну термічну поведінку цього компонента з пониженням температури (рис. 3 б).

Методом мікроструктурного аналізу досліджено морфологію поверхонь зразків близьких до евтектичних складів по досліджуваних перерізах. Отримані результати представлено на рис. 4 а, б. В обох випадках сплави показують евтектичну картину взаємодії, хоча частково проглядається первинна кристалізація δ -твердого розчину на основі $\text{HTM}-\text{AgBiSe}_2$, так як це доевтектичні зразки.

Рис. 3. Діаграми стану систем: а) $\text{AgBiSe}_2\text{--Ag}_8\text{SnSe}_6$; б) $\text{AgBiSe}_2\text{--SnSe}_2$ Fig. 3. Phase diagrams of the systems: а) $\text{AgBiSe}_2\text{--Ag}_8\text{SnSe}_6$; б) $\text{AgBiSe}_2\text{--SnSe}_2$ 

а



б

Рис. 4. Мікроструктура зразків системи $\text{Ag}_2\text{Se--Bi}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$

(збільшення 400x (об'єктив Plan 40x/65, окуляр 10x):

а) 70 мол. % AgBiSe_2 / 30 мол. % Ag_8SnSe_6 ; б) 35 мол. % AgBiSe_2 / 65 мол. % SnSe_2 Fig. 4. Microstructure of samples of the $\text{Ag}_2\text{Se--Bi}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ system

(magnification 400x (Plan 40x/65 objective, 10x eyepiece):

а) 70 mol. % AgBiSe_2 / 30 mol. % Ag_8SnSe_6 ; б) 35 mol. % AgBiSe_2 / 65 mol. % SnSe_2

За результатами дослідження двох квазібінарних перерізів, а також з урахуванням літературних даних по системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ та $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$, побудована проекція поверхні ліквідуса[у] квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ (рис. 5), на якій окреслені поля первинної кристалізації фаз, що розділені моноваріантними кривими та точками неваріантних рівноваг. Також враховувалися результати ДТА додатково підготовлених індивідуальних зразків у межах близьких до потрійних евтектичних процесів. Поверхня ліквідусу досліджуваної системи складається з 5 полів первинної кристалізації твердих розчинів на основі вихідних бінарних сполук Ag_2Se , Bi_2Se_3 та SnSe_2 (α , β , γ) та двох тернарних ВТМ- AgBiSe_2 та ВТМ- Ag_8SnSe_6 (δ' , ϵ'). Найбільше поле первинної кристалізації належить твердому розчину на основі сполуки AgBiSe_2 . В системі протікають три (E_1-E_3) евтектичні неваріантні процеси: $L_{E_1} \leftrightarrow \alpha + \delta' + \epsilon'$ при температурі 875 К (склад 83 мол. % Ag_2Se / 9 мол. % Bi_2Se_3 / 8 мол. % SnSe_2); $L_{E_2} \leftrightarrow \delta' + \epsilon' + \gamma$ при температурі 740 К (склад 38 мол. % Ag_2Se / 7 мол. % Bi_2Se_3 / 55 мол. % SnSe_2); $L_{E_3} \leftrightarrow \beta + \delta' + \gamma$ при температурі 765 К (склад 9 мол. % Ag_2Se / 27 мол. % Bi_2Se_3 / 64 мол. % SnSe_2).

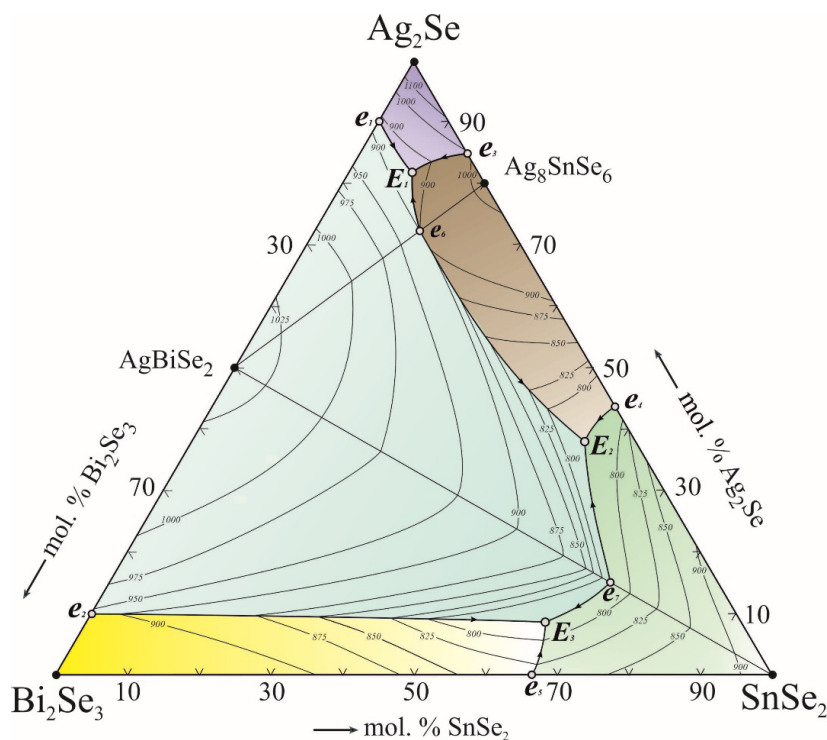


Рис. 5. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$

Fig. 5. The liquid surface projection of the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$

Отже, досліджувана квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ при 300 К поділяється можливими рівноважними перерізами на три вторинні часткові підсистеми: $\text{AgBiSe}_2-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$, $\text{AgBiSe}_2-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{SnSe}_2$ та $\text{AgBiSe}_2-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

ВИСНОВКИ

Таким чином, на основі результатів фізико-хімічних аналізів вивчено при 300 К фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$, побудовано два політермічні перерізи, які є діаграмами евтектичного типу, та проекцію поверхні ліквідусу; встановлені склади нонваріантних процесів. Порівняльний аналіз із раніше дослідженими системами засвідчив закономірну зміну характеру взаємодії при заміні атомів пніктогену: на відміну від арсеновмісного аналога ($\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$), де утворюється складна тетрарна сполука, система з вісмутом демонструє подібність до стибієвмісної системи відсутністю нових четвертинних фаз та простішим характером рівноваг. Така тенденція узгоджується зі зростанням металічних властивостей та розмірного фактора в ряду $\text{As}^{+3} \rightarrow \text{Sb}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+3}$ (ефективні іонні радіуси становлять 0,058 нм, 0,076 нм та 0,103 нм відповідно [30]), що знижує ймовірність стабілізації нових багатокомпонентних структур. Отримані результати поглиблюють уявлення про фазові рівноваги в багатокомпонентних халькогенідних системах і слугують надійною науковою основою для одержання нових матеріалів на основі твердих розчинів сполук досліджуваної системи із прогнозованими властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ayele D. W. A facile one-pot synthesis and characterization of Ag_2Se nanoparticles at low temperature. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 2016, 3(2), 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.01.002>
2. Abrikosov N. K., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Shelimova L. E., Skudnova E. V. Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI compounds. New York: Springer, 1969. 65–157. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6373-4>
3. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Phys.* 2009, 5, 438–442. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>
4. Xu X., Chen Yu., Liu P., Luo H., Li Z., Li D., Wang H., Song X., Wu J., Zhou X., Zhai T. General synthesis of ionic-electronic coupled two-dimensional materials. *Nature Commun.* 2024, 15, 4368. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48690-7>
5. Jang H., Jung Y. S., Oh M.-W. Advances in thermoelectric AgBiSe_2 : Properties, strategies, and future challenges. *Heliyon.* 2023, 9(11), e21117. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21117>
6. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnezv V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electron. Rev.* 2017, 25(1), 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>
7. Chen H. M., Maohua C., Adams S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 16494–16506. <https://doi.org/10.1039/C5CP01841B>
8. Ajiboye T. O., Mafolasire A. A., Lawrence S., Tyhali N., Mhlanga D. S. Composite and pristine silver bismuth sulphide: synthesis and up-to-date applications. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2024, 34, 433–457. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02838-y>
9. Rajkumar V. B., Chen S.-W. Ag–Se phase diagram calculation associating *ab-initio* molecular dynamics simulation. *Calphad.* 2018, 63, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.08.004>
10. Tsuchiya Y. Velocity of sound and high-energy γ -ray attenuation in liquid Ag–Se alloys. *J. Phys. Condens. Matter.* 1996, 8(12), 1897–1908. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/12/005>

11. Billetter H., Ruschewitz U. Structural phase transitions in Ag_2Se (naumannite). *J. Inorg. Gen. Chem.* 2008, 634(2), 241–246. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700452>
12. Ostap'yuk T. A., Yermiyuchuk I. M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Chem. Met. Alloys.* 2009, 2, 164–169. <https://doi.org/10.30970/cma2.0100>
13. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and SnSe_2 . *J. Appl. Crystallog.* 1989, 22, 622–623. <https://doi.org/10.1107/S0021889889006916>
14. Chen Y., Liu Y., Chu M., Wang L. Phase diagrams and thermodynamic descriptions for the Bi–Se and Zn–Se binary systems. *J. Alloys Compd.* 2014, 617, 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.001>
15. Sosovska S. M., Yurchenko O. M., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase diagram of the $\text{CdGa}_2\text{Se}_4-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ system and growth of CdGa_2Se_4 single crystals. *J. Alloys Compd.* 2006, 417(1-2), 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.031>
16. Babanly N. B., Zlomanov V. P., Velieva G. M., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ system. *Inorg. Mater.* 2012, 48(2), 106–113. <https://doi.org/10.1134/S0020168512010025>
17. Olekseyuk I. D., Krykhovets O. V. The $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ system. *J. Alloys Compd.* 2001, 316(1-2), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01283-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01283-4)
18. Xiao C., Qin X., Zhang J., An R., Xu J., Li K., Cao B., Yang J., Ye B., Xie Y. High thermoelectric and reversible p-n-p conduction type switching integrated in dimetal chalcogenide. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134(44), 18460–18466. <https://doi.org/10.1021/ja308936b>
19. Guin N. S., Srihari V., Biswas K. Promising thermoelectric performance in n-type AgBiSe_2 : effect of aliovalent anion doping. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 648–655. <https://doi.org/10.1039/C4TA04912H>
20. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of beta- $(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)$. *J. Alloys Compd.* 2002, 339(1–2), 113–117. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01970-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3)
21. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, (6), 2263–2275.
22. Hahn H. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit-Typ. *Naturwiss.* 1965, 52(15), 451–455.
23. Gorochov O., Flahaut J. Chimie minérale. Les composés Ag_8MX_6 avec $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 1967, (264), 2153–2155.
24. Козьма А. А., Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Цигика В. В. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $\text{SnSe}_2-\text{TlBiSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія»*. 2009, (21), 6–12.
25. Ivashchenko I. A., Klymovych O. S., Halyan V. V., Novosad O. V., Zelinskiy A. V., Pankevych V. Z., Piskach L. V., Gulay L. D., Matras-Postolek K. Physical properties of AgAs_3Se_5 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ (co-doped with Er^{3+} , Nd^{3+}) single crystals formed in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. *J. Solid State Chem.* 2024, 332, 124581. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124581>
26. Олексеюк І. Д., Остап'юк Т. А., Юхимук Т. В., Змії О. Ф. Фазові рівноваги на ізотермічному перерізі при 570 К у системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник ВНУ імені Лесі Українки. Серія: Хімія*. 2009, (29), 35–40.
27. Kraus W., Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29, 301–303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
28. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program Full Prof. Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newslett.* 2001, 26, 12–19.
29. Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Різак В. М., Худолій В. О. Гетерогенні рівноваги. Ужгород: Вид-во Закарпаття, 2003. 213 с.
30. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Стаття надійшла до редакції 15.05.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 25.05.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

V. O. Semeniuk^{1,3*}, L. D. Gulay¹, M. M. Lukashchuk², Y. M. Kogut¹, O. S. Klymovych³, L. V. Piskach¹

¹ Lesya Ukrainka Volyn National University, Department of Inorganic and Physical Chemistry,

13 Voli Ave, 43025, Lutsk, Ukraine;

² Municipal Institution of Higher Education "Rivne Medical Academy" of the Rivne Regional Council,

53 M. Karnaukhova St, 33018, Rivne, Ukraine;

³ Volyn Scientific Research Expert and Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine,

43 Vynnychenka St, 43006, Lutsk, Ukraine;

* e-mail: Semeniuk.Vitaliia@vnu.edu.ua

PHYSICOCHEMICAL INTERACTION IN THE QUASI-TERNARY SYSTEM Ag₂Se–Bi₂Se₃–SnSe₂

The quasi-ternary Ag₂Se–Bi₂Se₃–SnSe₂ system was investigated along the AgBiSe₂–Ag₈SnSe₆ and AgBiSe₂–SnSe₂ sections, as well as by studying a large number of alloys covering the quasi-ternary composition range. The samples were synthesized by the sealed ampoule technique from high-purity elements (99.99 wt.%), which were melted in evacuated (10⁻² Pa) sealed quartz ampoules. The heating rate was 40 K/h, and the maximum synthesis temperature was 1,220 K. Homogenizing annealing was held at 500 K for 300 h. Subsequently, the alloys were cooled to room temperature at a rate of 20 K/h. The known compounds were identified, and the synthesized alloys were characterized by X-ray powder diffraction (DRON-4-13 diffractometer, CuK α radiation), microstructure analysis (Altami MET-1M metallographic microscope), and differential thermal analysis (Thermodent MP-40 furnace with a Pt/Pt–Rh thermocouple).

The phase equilibria in the quasi-ternary Ag₂Se–Bi₂Se₃–SnSe₂ system at 300 K are represented by the isothermal section and two vertical sections, AgBiSe₂–Ag₈SnSe₆ and AgBiSe₂–SnSe₂. Both sections are of the eutectic type, with the eutectic coordinates of ~905 K at 37 mol.% Ag₈SnSe₆, and ~790 K at 70 mol.% SnSe₂, respectively. The composition space of the investigated system is divided into three three-phase regions, Ag₂Se–Ag₈SnSe₆–AgBiSe₂, Ag₈SnSe₆–AgBiSe₂–SnSe₂, and AgBiSe₂–SnSe₂–Bi₂Se₃. All compounds exhibit narrow homogeneity ranges within the investigated composition intervals, with solubility limits up to 5 mol.% for most phases, whereas the solid solution range of AgBiSe₂ extends to about 15 mol.%.

The liquidus surface of the investigated system consists of five primary crystallization fields of solid solution ranges of the binary compounds Ag₂Se, Bi₂Se₃, and SnSe₂ (α , β , and γ), as well as the ternary phases AgBiSe₂ (δ') and Ag₈SnSe₆ (ϵ'). Three invariant eutectic reactions occur in the system: $L_{E1} \leftrightarrow \alpha + \delta' + \epsilon'$ at 875 K and the composition 83 mol.% Ag₂Se / 9 mol.% Bi₂Se₃ / 8 mol.% SnSe₂; $L_{E2} \leftrightarrow \delta' + \epsilon' + \gamma$ at 740 K and the composition 38 mol.% Ag₂Se / 7 mol.% Bi₂Se₃ / 55 mol.% SnSe₂; and $L_{E3} \leftrightarrow \beta + \delta' + \gamma$ at 765 K and the composition 9 mol.% Ag₂Se / 27 mol.% Bi₂Se₃ / 64 mol.% SnSe₂.

Keywords: quasi-ternary system, phase equilibria, isothermal section, liquid surface projection.

REFERENCES

1. Ayele D. W. A facile one-pot synthesis and characterization of Ag_2Se nanoparticles at low temperature. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 2016, 3(2), 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.01.002>
2. Abrikosov N. K., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Shelimova L. E., Skudnova E. V. Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI compounds. New York: Springer, 1969. 65–157. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6373-4>
3. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Phys.* 2009, 5, 438–442. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>
4. Xu X., Chen Yu., Liu P., Luo H., Li Z., Li D., Wang H., Song X., Wu J., Zhou X., Zhai T. General synthesis of ionic-electronic coupled two-dimensional materials. *Nature Commun.* 2024, 15, 4368. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48690-7>
5. Jang H., Jung Y. S., Oh M.-W. Advances in thermoelectric AgBiSe_2 : Properties, strategies, and future challenges. *Heliyon.* 2023, 9(11), e21117. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21117>
6. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnez V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electron. Rev.* 2017, 25(1), 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>
7. Chen H. M., Maohua C., Adams S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 16494–16506. <https://doi.org/10.1039/C5CP01841B>
8. Ajiboye T. O., Mafolasire A. A., Lawrence S., Tyhali N., Mhlanga D. S. Composite and pristine silver bismuth sulphide: synthesis and up-to-date applications. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2024, 34, 433–457. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02838-y>
9. Rajkumar V. B., Chen S.-W. Ag–Se phase diagram calculation associating *ab-initio* molecular dynamics simulation. *Calphad.* 2018, 63, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.08.004>
10. Tsuchiya Y. Velocity of sound and high-energy γ -ray attenuation in liquid Ag–Se alloys. *J. Phys. Condens. Matter.* 1996, 8(12), 1897–1908. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/12/005>
11. Billetter H., Ruschewitz U. Structural phase transitions in Ag_2Se (naumannite). *J. Inorg. Gen. Chem.* 2008, 634(2), 241–246. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700452>
12. Ostapyuk T. A., Yermiyuk I. M., Zmii O. F., Oleksyuk I. D. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Chem. Met. Alloys.* 2009, 2, 164–169. <https://doi.org/10.30970/cma.2.0100>
13. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and SnSe_2 . *J. Appl. Crystallog.* 1989, 22, 622–623. <https://doi.org/10.1107/S0021889889006916>
14. Chen Y., Liu Y., Chu M., Wang L. Phase diagrams and thermodynamic descriptions for the Bi–Se and Zn–Se binary systems. *J. Alloys Compd.* 2014, 617, 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.001>
15. Sosovska S. M., Yurchenko O. M., Romanyuk Y. E., Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase diagram of the $\text{CdGa}_2\text{Se}_4-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ system and growth of CdGa_2Se_4 single crystals. *J. Alloys Compd.* 2006, 417(1–2), 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.031>
16. Babanly N. B., Zlomanov V. P., Velieva G. M., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ system. *Inorg. Mater.* 2012, 48(2), 106–113. <https://doi.org/10.1134/S0020168512010025>
17. Oleksyuk I. D., Krykhovets O. V. The $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ system. *J. Alloys Compd.* 2001, 316(1–2), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01283-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01283-4)
18. Xiao C., Qin X., Zhang J., An R., Xu J., Li K., Cao B., Yang J., Ye B., Xie Y. High thermoelectric and reversible p–n–p conduction type switching integrated in dimetal chalcogenide. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134(44), 18460–18466. <https://doi.org/10.1021/ja308936b>
19. Guin N. S., Srihari V., Biswas K. Promising thermoelectric performance in n-type AgBiSe_2 : effect of aliovalent anion doping. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 648–655. <https://doi.org/10.1039/C4TA04912H>
20. Gulay L. D., Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of beta- $(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)$. *J. Alloys Compd.* 2002, 339(1–2), 113–117. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01970-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3)
21. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, (6), 2263–2275.
22. Hahn H. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit-Typ. *Naturwiss.* 1965, 52(15), 451–455.
23. Gorochov O., Flahaut J. Chimie minérale. Les composés Ag_8MX_6 avec $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 1967, (264), 2153–2155.
24. Kozma A. A., Barchii I. Ie., Peresh Ye. Iu., Tsyhyka V. V. Fyzyko-khimichna vzaiemodiia u kvazipotriinii systemi $\text{SnSe}_2-\text{TlBiSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [Physicochemical interaction in the quasi-ternary system $\text{SnSe}_2-\text{TlBiSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$]. *Naukovyi Visnyk UzhNU. Seriya Khimiia* [Scientific Bulletin of UzhNU. Series Chemistry]. 2009, (21), 6–12. [in Ukrainian].

25. Ivashchenko I. A., Klymovych O. S., Halyan V. V., Novosad O. V., Zelinskiy A. V., Pankevych V. Z., Piskach L. V., Gulay L. D., Matras-Postolek K. Physical properties of AgAs_3Se_5 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ (co-doped with Er^{3+} , Nd^{3+}) single crystals formed in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. *J. Solid State Chem.* 2024, 332, 124581. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124581>
26. Olekseiuk I. D., Ostapiuk T. A., Yukhymuk T. V., Zmii O. F. Fazovi rivnovahy na izotermichnomu pererizi pry 570 K u systemakh $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ [Phase equilibria on the isothermal cross section at 570 K in the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ systems]. *Naukovyi Visnyk VNU imeni Lesi Ukrainky. Seriya Khimiia* [Scientific Bulletin of Lesia Ukrainka Volyn National University. Series Chemistry]. 2009, (29), 35–40. [in Ukrainian].
27. Kraus W., Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29, 301–303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
28. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program Full Prof. Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newslett.* 2001, 26, 12–19.
29. Barchii I. Ye., Peresh Ye. Yu., Rizak V. M., Khudolii V. O. Heterohenni rivnovahy [Heterogeneous equilibria]. Uzhhorod: Vydavnytstvo Zakarpattia, 2003. 213 p. [in Ukrainian].
30. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

ORCID iDs

В. О. Семенюк	https://orcid.org/0009-0008-3330-9393
Л. Д. Гулай	https://orcid.org/0000-0003-3495-5027
М. М. Лукашук	https://orcid.org/0000-0001-9177-7808
Ю. М. Когут	https://orcid.org/0000-0002-7076-5549
О. С. Климович	https://orcid.org/0000-0002-7846-8047
Л. В. Піскач	https://orcid.org/0000-0003-3117-4006

УДК 544.723:546.81

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367447](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367447)**О. В. Перлова**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;
e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ Рb(II) З РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ: КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА ПРОЦЕСУ

Встановлено, що з використанням наносорбенту на основі SiO_2 і ZrO_2 за оптимальних умов проведення процесу (доза адсорбенту 1 г/л, рН розчину 10, час контакту фаз 180 хв, температура 310 К) Рb(II) може бути вилучений з розчинів на 99,6%. Кінетика процесу найкраще описується моделями псевдо-другого порядку та Єловича. Встановлено змішано-дифузійний механізм масоперенесення; модель Думбвальда–Вагнера найточніше описує експериментальні дані. Ізотерми адсорбції описуються моделями Фрейндліха, Тьомкіна та Дубиніна–Радушкевича. Розраховано константи цих моделей, які вказують на хемосорбційний характер процесу з певним внеском йонного обміну, а також термодинамічні параметри адсорбції, які свідчать про самочинність перебігу процесу, ендотермічний характер адсорбції та розупорядкування системи внаслідок адсорбції.

Ключові слова: адсорбція, адсорбент, свинець, ізотерми адсорбції, кінетика адсорбції.

Забруднення довкілля важкими металами зумовлене інтенсивним розвитком промисловості, урбанізацією, зростанням техногенного навантаження на довкілля та залишається однією з найгостріших екологічних проблем ХХІ століття, оскільки ці елементи є одними з найнебезпечніших забруднювачів біосфери [1]. Особливу загрозу становить свинець [2] через високу токсичність навіть за низьких концентрацій та здатність накопичуватися в харчових ланцюгах, створюючи ризики для здоров'я людини та стабільності екосистем. Свинець здатний накопичуватися в організмі з кумулятивним ефектом, спричиняючи пригнічення синтезу гемоглобіну, дисфункцію нирок, суглобів, репродуктивної і серцево-судинної систем, а також ураження центральної і периферичної нервової системи. Інші наслідки включають пошкодження шлунково-кишкового тракту і сечовивідних шляхів, складні фізіологічні порушення, алергічні реакції, онкологічні захворювання тощо [1–2].

ВООЗ та Агенція з охорони навколишнього середовища США вважають свинець однією з 10 хімічних речовин, які завдають серйозної шкоди здоров'ю населення та потребують на державному рівні вживання заходів щодо охорони здоров'я працівників, дітей та жінок репродуктивного віку [3–4]. В Україні регламентується гранично-допустима концентрація (ГДК) свинцю у воді водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб на-



селення, яка складає 0,03 мг/л [5]. ВООЗ [6] встановила більш жорсткі вимоги щодо ГДК свинцю у питній воді — 0,01 мг/л.

Стічні води промислових підприємств, зокрема, гальванічні та металургійні підприємства, гірничодобувна та машинобудівна промисловість, виготовлення свинцевих акумуляторів, текстилю, фарб та барвників, можуть містити йони важких металів у високих концентраціях [7–11]. У стічних водах більшості гальванічних та акумуляторних виробництв вміст свинцю складає 10–60 мг/л [8–10], в концентрованих батарейних стоках досягає 120 мг/л [7], а в стічних водах деяких гальванічних виробництв може сягати 4 000 мг/л [11]. Це на 3–4 порядки більше, ніж у господарсько-побутових стоках, що пояснює необхідність локальної очистки безпосередньо на підприємстві та зумовлює необхідність створення ефективних технологій вилучення свинцю з водних середовищ.

Традиційні методи очищення води від йонів важких металів, у тому числі свинцю (хімічне осадження, мембранні та електрохімічні процеси), часто характеризуються високими енерговитратами, утворенням вторинних токсичних відходів, складністю та значною вартістю експлуатації. У зв'язку з цим дедалі більшої уваги набувають адсорбційні технології, які поєднують високу ефективність, технологічну простоту, екологічність та можливість використання доступних матеріалів природного або техногенного походження, що робить їх особливо привабливими для локальних систем очищення промислових стоків. Саме тому адсорбція розглядається як один з найбільш перспективних і економічно доцільних методів вилучення Pb(II) з водних середовищ.

Сучасні дослідження, присвячені адсорбційному вилученню свинцю з водних розчинів, спрямовані на створення високодисперсних матеріалів з розвинутою питомою поверхнею, функціоналізованими активними центрами та керованою пористістю [12–16]. Вивчається також можливість вилучення свинцю з водних розчинів методом адсорбції за допомогою товарних іонітів [17], природних матеріалів [18], відходів виробництва [11] тощо.

Отже, актуальним завданням є пошук ефективних адсорбентів для вилучення Pb(II) з водних середовищ, зокрема, природних та техногенних вод. Хоча на сьогодні відомо досить багато різноманітних адсорбційних матеріалів, необхідним є удосконалення їх складу для більш міцного зв'язування свинцю, зменшення дозування та підвищення швидкості адсорбції.

Мета роботи — встановити деякі фізико-хімічні закономірності вилучення Pb(II) з розбавлених водних розчинів з використанням наносорбенту на основі діоксидів силіцію та цирконію (IV), а також провести кінетичні та рівноважні дослідження адсорбції включно з математичним моделюванням кінетики та ізо-терм адсорбції.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Адсорбатами в роботі були сполуки Pb(II), присутні у 0,048–0,482 мМ водних розчинах плюмбум (II) нітрату, що містили 10–100 мг Pb(II) в літрі. Початкове значення рН розчинів дорівнювало 5,5.

В якості адсорбенту використовували наносорбент на основі діоксидів силіцію та цирконію (IV), синтезований українськими вченими [19]. У роботі [20] досліджено властивості даного наносорбенту. Адсорбент містив 37% ZrO₂, питома поверхня дорівнювала 800 м²/г, середній діаметр пор — 3,4 нм, сумарний об'єм пор — 0,9 см³/г, розмір частинок коливався в межах від 2 до 52 мкм, середньочисельний радіус частинок дорівнював 8,5 мкм, їх середньомасовий радіус — 30,6 мкм, ізоелектрична точка знаходилась при рН 3,5.

Досліди з адсорбції Pb(II) проводили у статичному режимі при температурах 293 і 310 К. У конічну колбу ємністю 100 мл вносили 0,02 г адсорбенту (за виключенням дослідів, спрямованих на визначення оптимальної дози адсорбенту), додавали 25 мл 0,482 мМ розчину солі (за виключенням дослідів, спрямованих на отримання ізотерм адсорбції) з рН 8 (за виключенням дослідів, спрямованих на визначення оптимального значення рН) та поміщали в термостат. Після проведення адсорбції протягом 3 годин (за виключенням дослідів, спрямованих на вивчення кінетики адсорбції) фази розділяли шляхом фільтрування через паперовий фільтр «синя стрічка», фільтрат аналізували на вміст йонів свинцю фотоколориметричним методом з дифенілкарбазоном [21]. Величину оптичної густини вимірювали відносно холостого розчину на КФК-2МП при $\lambda = 540$ нм і $l = 5$ см.

Для характеристики ефективності адсорбції свинцю даним адсорбентом розраховували ступінь адсорбції (S, %):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \% \quad (1)$$

і значення адсорбції (A, моль/г):

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (2)$$

де C_0 і C — початкова і кінцева (у фільтраті) концентрація Pb(II); V — об'єм розчину; m — маса адсорбенту, г.

Середню відносну похибку (ARE) розраховували за рівнянням [22]:

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{A_{i, \text{мод.}} - A_{i, \text{експ.}}}{A_{i, \text{експ.}}} \right|, \quad (3)$$

де $A_{i, \text{експ.}}$ — експериментальні значення адсорбції; $A_{i, \text{мод.}}$ — значення адсорбції, розраховані за допомогою обраної моделі; N — число дослідів.

Для характеристики протолітичних властивостей поверхневих функціональних груп адсорбенту використовували залежність рН суспензій (0,2 г зразку з 20 мл дистильованої води) від часу та рівноважне значення рН. Вимірювання рН здійснювали при постійному перемішуванні суспензії через кожні 15 хв. Одержані дані використовували для розрахунку величини суспензійного ефекту (ΔpH_c):

$$\Delta pH_c = pH_p - pH_0, \quad (4)$$

де pH_0 , pH_p — початкове та рівноважне значення рН суспензії адсорбенту.

Для вимірювання рН розчинів використовували універсальний йономір І-160 МІ зі скляним електродом. Для регулювання величин рН використовували 0,1 М і 1 М розчини НСІ і КОН.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені з метою вивчення протолітичних властивостей адсорбенту дослідження показали (рис. 1), що при перемішуванні суспензії адсорбенту значення її рН зменшується від 4,64 до 4,53. Рівноважне значення рН встановлюється протягом 90 хв і складає 4,53. Величина суспензійного ефекту $\Delta pH_c < 0$ ($\Delta pH_c = -0,9$), що вказує на наявність у складі адсорбенту поверхневих кислотних центрів Бренстеда та відповідає перебігу реакції [23]:

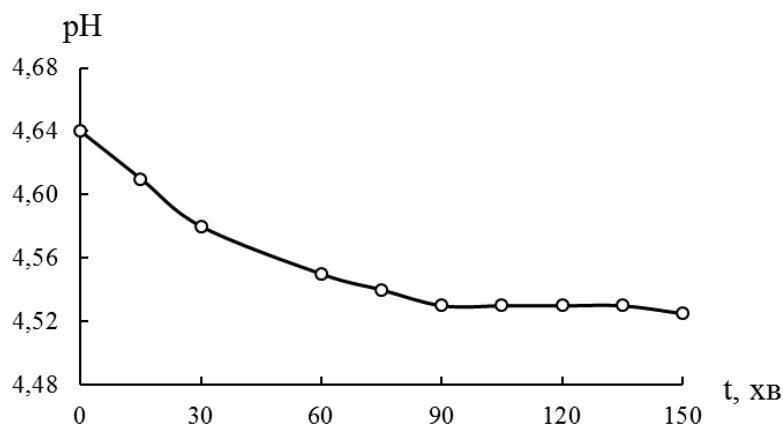
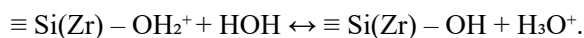


Рис. 1. Вплив часу перемішування (t) на величину рН суспензії досліджуваного адсорбенту.

Fig. 1. Effect of mixing time (t) on the pH value of the studied adsorbent suspension.

Отже, частина поверхні адсорбенту заряджена позитивно і може вступати в реакцію катіонного обміну з катіонними формами Pb(II).

Вивчено вплив основних параметрів (рН розчинів, доза адсорбенту, час контакту фаз, температура) на ефективність адсорбційного вилучення Pb(II). Встановлено (табл. 1), що при збільшенні рН розчинів ступінь адсорбційного вилучення Pb(II) зростає від 0% (рН 2) до 95% (рН 10). Порівнюючи отриману залежність з формами знаходження свинцю в розчинах з різними рН [24] (табл. 1), можна констатувати, що найвищою адсорбційною здатністю володіють гідроксокомплекси свинцю складу $PbOH^+$ і $Pb(OH)_2$. Присутність у розчинах гідроксокомплексів свинцю призводить до того, що крім основних механізмів (при рН > 3,5 — електростатичне притягання катіонних форм адсорбату до негативно зарядженої поверхні адсорбенту; катіонний обмін) можуть реалізовуватися додаткові механізми взаємодії адсорбату з адсорбентом, наприклад, утворення водневих зв'язків, сополімеризація [20]. Катіонообмінний механізм адсорбції підтверджено дослідями з вивчення рН розчинів до і після адсорбції (табл. 1), які показали, що катіонний обмін відбувається при адсорбції свинцю з розчинів при рН > 4, причому найсуттєвіше зниження рН має місце в інтервалі рН вихідного розчину 7–10.

Таблиця 1

Вплив рН розчинів на ступінь (S) адсорбційного вилучення Pb(II), величину адсорбції (A), зміну рН розчинів після адсорбції Pb(II) та вміст форм знаходження Pb(II) у розчинах

Table 1

Effect of solution pH on the degree (S) of Pb(II) adsorption removal, adsorption capacity (A), changes in solution pH after Pb(II) adsorption, and the distribution of Pb(II) species in the solutions

рН	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S, %	0	8,4	24,1	50,8	54,5	62,3	79,8	92,6	95,2
A, мг/г	0	10,5	30,6	63,5	68,1	77,9	99,8	115,8	119,0
ΔрН	1,2	0,3	−0,4	−0,6	−0,9	−1,8	−1,8	−1,5	−1,1
Вміст форм знаходження Pb(II) у розчинах (W, %) [24]									
Pb^{2+}	100	100	100	100	99	71	22	2	0
$Pb(OH)^+$	0	0	0	0	1	29	77	88	42
$Pb(OH)_2$	0	0	0	0	0	0	1	10	57
$Pb(OH)_3^-$	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Доза адсорбенту 0,8 г/л, $C_0(Pb) = 100$ мг/л, час адсорбції 180 хв, температура 310 К.

Результати вивчення впливу дози адсорбенту на ефективність вилучення свинцю з розбавлених водних розчинів при даних умовах дослідів показали (табл. 2), що для досягнення максимального ступеня вилучення свинцю з 1 л розчину необхідно витратити 1 г даного адсорбенту. Подальше збільшення дози адсорбенту до 1,2 г/л не є доцільним. Збільшення дози адсорбенту призводить до суттєвого зниження рН розчинів після адсорбції — на 1,9 од. рН при оптимальній витраті адсорбенту 1 г/л. Отже, чим більше адсорбенту використано для вилучення свинцю, тим інтенсивніше відбувається катіонний обмін, оскільки збільшується кількість функціональних груп на поверхні адсорбенту, здатних до катіонного обміну з Pb^{2+} і $PbOH^{+}$.

Таблиця 2

Вплив дози адсорбенту на ступінь (S) адсорбційного вилучення Pb(II), величину адсорбції (A) та зміну рН розчинів після адсорбції Pb(II)

Table 2

Effect of adsorbent dosage on the degree (S) of Pb(II) adsorption removal, adsorption capacity (A), and changes in solution pH after Pb(II) adsorption

Доза адсорбенту, г/л	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
S, %	33,2	43,2	60,4	74,6	79,8	84,6	85,1
A, мг/г	332,0	216,0	151,0	124,3	99,8	84,6	70,9
ΔpH	-0,8	-1,1	-1,3	-1,4	-1,8	-1,9	-2,0

Значення рН розчину 8, $C_0(Pb) = 100$ мг/л, час адсорбції 180 хв, температура 310 К.

Результати досліджень, присвячених вивченню часу контакту фаз на ефективність адсорбційного вилучення Pb(II) досліджуваним наносорбентом, наведені у табл. 3. Встановлено, що швидкість адсорбційного вилучення Pb(II) даним адсорбентом суттєво залежить від температури і рН розчинів. Так, при вилученні Pb(II) з розчинів з рН 8 при температурі 310 К час досягнення адсорбційної рівноваги складає 180 хв, причому більша частина металу (67,5% від максимально можливого) поглинається за перші 30 хв контакту фаз, а час напівсорбції близький до 15 хв. Зниження температури до 293 К (рН 8) і зменшення рН розчинів до 5,5 (293 К) призводить до суттєвого зниження швидкості адсорбції — час адсорбційної рівноваги зростає до 240–300 хв, а час напівсорбції — до 75 хв (293 К, рН 8) і 140 хв (293 К, рН 5,5).

Необхідним етапом досліджень кінетики адсорбції є її математичне моделювання з використанням сучасних моделей хімічної кінетики та деяких дифузійних моделей.

Для визначення впливу швидкості хімічної реакції на поверхні адсорбенту на загальну швидкість процесу були використані три моделі хімічної кінетики [14] (тут і далі наведено лінійні форми використаних моделей):

Таблиця 3

Вплив часу контакту фаз на ступінь (S) адсорбційного вилучення Pb(II),
величину адсорбції (A) та зміну рН розчинів після адсорбції Pb(II)

Table 3

Effect of phase contact time on the degree (S) of Pb(II) adsorption removal,
adsorption capacity (A), and changes in solution pH after Pb(II) adsorption

Час контакту фаз, хв	30	45	60	90	120	150	180	240	300
рН розчинів 8, доза адсорбенту 0,8 г/л, C₀(Pb) = 100 мг/л, температура 310 К									
S, %	54,1	61,2	65,5	69,0	73,1	76,2	78,9	79,5	80,1
A, мг/г	67,6	76,5	81,9	86,3	91,4	95,3	98,6	99,4	100,1
ΔрН	-1,07	-1,15	-1,2	-1,35	-1,4	-1,5	-1,8	-1,81	-1,82
рН розчинів 8, доза адсорбенту 0,8 г/л, C₀(Pb) = 100 мг/л, температура 293 К									
S, %	12,2	19,1	29,0	44,1	59,2	68,1	73,4	75,1	80,0
A, мг/г	15,3	23,9	36,3	55,1	74,0	85,1	91,8	93,9	100,0
рН розчинів 5,5, доза адсорбенту 0,8 г/л, C₀(Pb) = 100 мг/л, температура 293 К									
S, %	7,0	9,2	11,1	17,4	22,2	31,1	38,0	55,3	56,4
A, мг/г	8,8	11,5	13,9	21,8	27,8	38,9	47,5	69,1	70,5

модель псевдо-першого порядку:

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 \cdot t, \quad (5)$$

модель псевдо-другого порядку:

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 \cdot A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot t, \quad (6)$$

модель Єловича:

$$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t, \quad (7)$$

де A_p — рівноважна адсорбція, моль/г; k_1 — константа швидкості псевдо-першого порядку, хв⁻¹; k_2 — константа швидкості псевдо-другого порядку, г·(моль·хв)⁻¹; $A_p^2 \cdot k_2 = r_0$ та α — початкова швидкість адсорбції, моль/(г·хв); β — константа десорбції, л/моль.

Встановлено (табл. 4), що для описання кінетики адсорбції сполук свинцю даним адсорбентом не можна використовувати модель псевдо-першого порядку. В цьому випадку, незважаючи на високі значення коефіцієнтів лінійної кореляції, одержано надвисокі величини середньої відносної похибки, значна розбіжність

розрахункових та експериментальних значень рівноважної адсорбції, а також у випадку адсорбції Pb(II) з розчинів з рН 8 однакові значення констант швидкості k_t при 293 і 310 К, що протирічить теоретичним положенням фізичної хімії, згідно яких швидкість реакцій зростає при збільшенні температури, а також результатам експерименту (табл. 3). Кінетика адсорбції Pb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂ найкраще описується моделлю псевдо-другого порядку і дещо гірше — моделлю Єловича (табл. 4). В цих випадках одержано найменші значення похибки, найвищі коефіцієнти лінійної кореляції та (для моделі псевдо-другого порядку) краще співвіднесення розрахункових та експериментальних значень рівноважної адсорбції. При використанні моделей псевдо-другого порядку та Єловича отримано співставні чисельні значення початкової швидкості адсорбції (табл. 4). Підпорядкування кінетики адсорбції моделям псевдо-другого порядку та Єловича свідчить про хемосорбційний характер процесу адсорбції. Використовуючи значення початкової швидкості адсорбції, за рівнянням Арреніуса розраховано величини уявної енергії активації адсорбції Pb(II) з розчинів з рН 8, які дорівнюють 75,4 кДж/моль (модель псевдо-другого порядку) і 41,0 кДж/моль (модель Єловича) і свідчать про те, що процес адсорбції Pb(II) перебігає в кінетичній області і відповідає активованій специфічній хімічній адсорбції [25].

Для визначення механізму масоперенесення були використані дифузійні моделі [22]:

модель зовнішньої дифузії:

$$\ln(1 - A / A_p) = -k_{\text{зовн.}} \cdot t, \quad (8)$$

модель внутрішньої дифузії Вебера–Морріса

$$A = k_{B-M} \cdot t^{1/2} + I, \quad (9)$$

модель внутрішньої дифузії Думбвальда–Вагнера

$$\ln(1 - (A / A_p)^2) = -k_{D-B} \cdot t, \quad (10)$$

де $k_{\text{зовн.}}$, k_{B-M} , k_{D-B} — константи швидкості зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Вебера–Морріса і Думбвальда–Вагнера, відповідно.

Показано (табл. 5), що адсорбція Pb(II) досліджуваним адсорбентом відбувається у змішанодифузійному режимі. Це підтверджується тим, що прямолінійні залежності (з високими коефіцієнтами апроксимації) в координатах усіх використаних моделей не виходять з початку координат, що свідчить про те, що адсорбційний процес перебігає в змішанодифузійному режимі [22]. При використанні моделі Вебера–Морріса відрізок, що відтинає пряма на осі ординат (константа I), характеризує товщину поверхневої плівки, через яку відбувається плівкова (зовнішня) дифузія. При адсорбції Pb(II) з розчинів з рН 8 при 310 К $I > 0$,

Таблиця 4
Моделювання експериментальних кінетичних кривих адсорбції Рb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂
(моделі хімічної кінетики)

Table 4
Modeling of experimental kinetic curves of Pb(II) adsorption by nanosorbent based on SiO₂ and ZrO₂ (chemical kinetics models)

Умови адсорбції		Модель псевдо-першого порядку				Модель псевдо-другого порядку				Модель Єловича					
pH	T, К	$A_{p,exp} \cdot 10^4$, моль/г	$A_{p,exp} \cdot 10^4$, моль/г	k_1 , хв ⁻¹	R ²	ARE, %	$A_{p,exp} \cdot 10^4$, моль/г	k_2 , г/(моль·хв)	$\Gamma_0 \cdot 10^6$, моль/(г·хв)	R ²	ARE, %	$\beta \cdot 10^{-4}$, л/моль	$\alpha \cdot 10^6$, моль/(г·хв)	R ²	ARE, %
5,5	293	3,4	2,9	0,0045	0,894	38,0	5,6	107,54	3,34	0,899	19,5	0,87	6,04	0,870	18,3
8,0	293	4,6	7,6	0,019	0,974	132,7	6,4	120,48	4,99	0,948	6,3	0,49	8,70	0,979	9,9
8,0	310	4,8	3,5	0,019	0,978	32,0	5,1	1 019,42	27,24	0,999	1,1	1,43	21,90	0,986	5,3

Таблиця 5
Моделювання експериментальних кінетичних кривих адсорбції Рb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂ (дифузійні моделі)
Table 5
Modeling of experimental kinetic curves of Pb(II) adsorption by nanosorbent based on SiO₂ and ZrO₂ (diffusion models).

Умови адсорбції		Модель зовнішньої дифузії					Модель Вебера–Морріса					Модель Думбавальда–Вагнера		
pH	T, К	Рівняння ліній тренда	$k_{\text{зовн}}$, хв ⁻¹	R ²	ARE, %	$k_{B-M} \cdot 10^5$, моль/(г·хв ^{1/2})	$\Gamma \cdot 10^5$, моль/г	R ²	ARE, %	k_{LW} , хв ⁻¹	R ²	ARE, %		
5,5	293	$y = -0,0017x - 0,5501$	0,0017	0,871	65,0	2,0	-2,0	0,859	29,5	0,0012	0,866	13,7		
8,0	293	$y = -0,0087x + 0,7426$	0,0087	0,974	61,7	2,0	-20,0	0,996	39,2	0,015	0,915	21,7		
8,0	310	$y = -0,0147x - 0,7348$	0,0147	0,989	18,7	4,6	30,0	0,937	22,8	0,018	0,987	2,4		

отже, зовнішня дифузія суттєво впливає на загальну швидкість процесу, а при адсорбції Pb(II) з розчинів при 293 К незалежно від рН розчинів константа I має має від'ємне значення, вказуючи, що товщина плівки мала і вплив зовнішньої дифузії на загальну швидкість адсорбції незначний.

Константи швидкості усіх дифузійних моделей збільшуються при підвищенні температури та зростанні рН розчинів, з яких відбувається адсорбція. Аналіз одержаних результатів показав, що середня відносна похибка набуває найменших значень при використанні моделі Думбвальда–Вагнера, отже, саме ця модель найкраще з усіх використаних дифузійних моделей підходить для опису кінетики адсорбції Pb(II) даним адсорбентом.

Вивчення адсорбції в рівноважних умовах дозволяє одержати ізотерми адсорбції, за типом яких можна зробити висновок про силу взаємодії адсорбату з адсорбентом, характер адсорбції (моно- чи полімолекулярна), механізм адсорбції. Важливу інформацію дає також аналіз впливу температури на взаємне розташування ізотерм адсорбції, а також проведення моделювання ізотерм адсорбції з наступним розрахунком констант адсорбційних моделей для остаточного висновку про механізм та характер адсорбції.

Експериментальні ізотерми адсорбції Pb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂ (рис. 2) з розчинів з рН 8 можна віднести до ізотерм S-типу за класифікацією Джайлса [22].

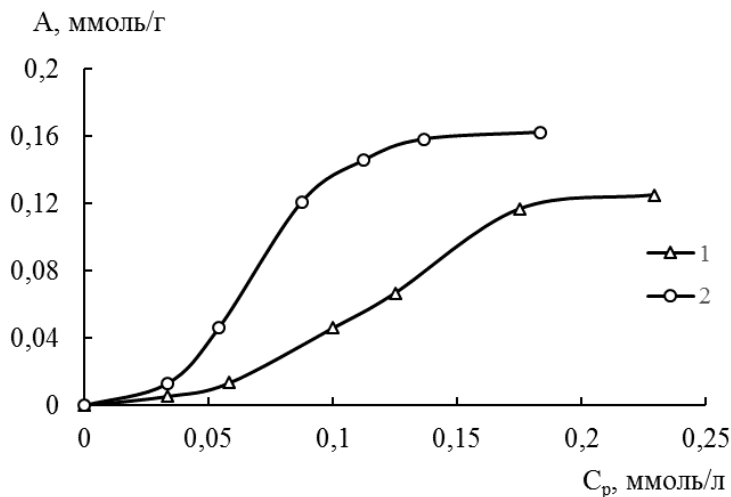


Рис. 2. Ізотерми адсорбції Pb (II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂.
Значення рН розчинів 8, доза адсорбенту 0,8 г/л, час адсорбції 180 хв,
температура 293 К (1); 310 К (2).

Fig. 2. Pb (II) adsorption isotherms by nanosorbent based on SiO₂ and ZrO₂.
Values of solutions pH were 8, adsorbent doze was 0,8 g/l, time of adsorption was 180 min,
temperature was 293 K (1); 310 K (2).

Різке збільшення адсорбційної ємності адсорбенту при збільшенні концентрації адсорбату після точки перегину може бути обумовлено зміною орієнтації адсорбованих молекул (йонів) відносно поверхні адсорбенту або переходом до полімолекулярної адсорбції.

В області рівноважних концентрацій 0,175–0,215 (293 К) і 0,136–0,182 (310 К) ммоль/л відбувається насичення адсорбційного шару адсорбенту частинками адсорбату, що відповідає адсорбційній ємності адсорбенту 0,131 ммоль/г (27,12 мг/г) для 293 К і 0,170 ммоль/г (35,19 мг/г) для 310 К. При збільшенні температури адсорбція Pb(II) (рис. 2) збільшується, що характерне для хемосорбції [25].

Для проведення моделювання експериментальних ізотерм адсорбції Pb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂ були обрані моделі Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна і Дубініна–Радускевича, лінійні форми яких [22] представлені у табл. 6.

Встановлено (табл. 6), що експериментальні ізотерми адсорбції Pb(II) не описується моделлю Ленгмюра: хоча і одержано лінійні залежності у відповідних координатах з досить високими коефіцієнтами лінійної кореляції, але вільний член в рівняннях ліній тренду від'ємний, що протирічить його фізичному змісту як зворотній величині ємності моношару. Непідпорядкованість експериментальних ізотерм моделі Ленгмюра може бути пов'язана з S-типом ізотерм, а також, вірогідно, з енергетичною неоднорідністю поверхні адсорбенту та можливістю взаємодії між частинками адсорбату в поверхневому шарі адсорбенту.

Експериментальні ізотерми адсорбції можуть бути описані моделями Фрейндліха, Тьомкіна і Дубініна–Радускевича (табл. 6). Найкращі результати (максимальні значення R^2 , мінімальні значення ARE) одержані при застосуванні моделі Тьомкіна, яку вживають [22] для опису процесу адсорбції на гетерогенній поверхні адсорбенту і яка враховує взаємодію адсорбат – адсорбат в поверхневому шарі адсорбенту. Неоднорідність поверхні адсорбенту підтверджується чисельними значеннями коефіцієнтів неоднорідності поверхні ($1/n$) в моделі Фрейндліха, які більші за 1 (табл. 8), що відповідає підвищенню енергії взаємодії адсорбент-адсорбат по мірі заповнення поверхні, узгоджується з S-типом ізотерм адсорбції і характерно для хемосорбційного механізму процесу [22].

Розраховані величини констант Фрейндліха K_F (табл. 6) демонструють збільшення відносної адсорбційної здатності адсорбенту до Pb(II) з підвищенням температури. Чисельні значення констант адсорбційної рівноваги K_{Te} у моделі Тьомкіна також збільшуються при підвищенні температури, що підтверджує висновок про хемосорбційну взаємодію адсорбату з адсорбентом. Чисельні значення характеристичної енергії адсорбції (E) у моделі Дубініна–Радускевича (табл. 6) дещо більші за 8 кДж/моль, що вказує на йонообмінний механізм адсорбції [14, 22].

Оскільки за фізичним змістом K_{Te} є константами адсорбційної рівноваги, їх чисельні значення були використані для розрахунку термодинамічних параметрів адсорбції, таких як вільна енергія Гіббса адсорбції (ΔG_{ads}^0):

Таблиця 6

Модельювання ізоTERM адсорбції Pb (II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂
та термодинамічні параметри адсорбції

Table 6

Modelling of Pb (II) adsorption isotherms by nanosorbent based on SiO₂ and ZrO₂
and adsorption thermodynamic parametres

Параметри моделі	Температура	
	293 К	310 К
Модель Ленгмюра $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_p}$		
Не описує експериментальні ізоТЕРМИ		
Рівняння лінії тренда	$y = 7,1208x - 37,104$	$y = 2,9085x - 18,399$
R^2	0,9768	0,9032
Модель Фрейндліха $\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p$		
$1/n$	1,75	1,53
K_F , ммоль ^(1-1/n) л ^(1/n) /г	2,15	3,32
R^2	0,9795	0,8935
ARE , %	15,0	27,3
Модель Дубініна–Радущкевича $\ln A = \ln A_{DR} - \frac{[RT \ln(1+1/C_p)]^2}{E^2}$		
A_{DR} , ммоль/г	0,11	0,10
E , кДж/моль	8,12	9,03
R^2	0,9842	0,9091
ARE , %	13,6	24,9
Модель Тьомкіна $A = \frac{RT}{b_{Te}} \cdot \ln K_{Te} + \frac{RT}{b_{Te}} \cdot \ln C_p$		
$b_{Te} \cdot 10^{-7}$, Дж·г/моль ²	2,77	2,58
$K_{Te} \cdot 10^{-4}$, л/моль	1,86	3,52
R^2	0,962	0,9530
ARE , %	18,0	15,0
$\Delta G_{адс.}$, кДж/моль	-25,33	-25,50
$\Delta H_{адс.}$, кДж/моль	28,34	
$\Delta S_{адс.}$, Дж/(моль·К)	183,18	173,67

Значення рН розчинів 8, доза адсорбенту 0,8 г/л, час адсорбції 180 хв

де K_L і K_{Te} — константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра і Тьомкіна, відповідно; A_{∞} і A_{DR} — гранична адсорбція Ленгмюра і Дубініна–Радущкевича, відповідно; K_F і $1/n$ константи рівняння Фрейндліха; E — характеристична енергія адсорбції; b_{Te} — константа моделі Тьомкіна, пов'язана з теплою адсорбції.

$$\Delta G_{\text{адс.}}^0 = -RT \ln K_{\text{Te}}, \quad (11)$$

зміна ентальпії в процесі адсорбції ($\Delta H_{\text{адс.}}^0$):

$$\Delta H_{\text{адс.}}^0 = R \cdot T_1 \cdot T_2 \ln \frac{K_{\text{Te},2}}{K_{\text{Te},1}} / (T_2 - T_1), \quad (12)$$

зміна ентропії системи в процесі адсорбції ($\Delta S_{\text{адс.}}^0$):

$$\Delta S_{\text{адс.}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{адс.}}^0 - \Delta G_{\text{адс.}}^0}{T}. \quad (13)$$

Значення вільної енергії Гіббса адсорбції $\Delta G_{\text{адс.}}^0$, які є мірою спорідненості адсорбату до адсорбенту (табл. 6), від'ємні, що свідчить про самочинне здійснення процесу адсорбції, досить значну спорідненість Pb(II) до досліджуваного адсорбенту і переважно хімічний характер даного процесу. Процес адсорбції Pb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂ з розчинів з pH 8 є ендотермічним (табл. 6), що підтверджує хемосорбційний механізм адсорбції; супроводжується розпорядкуванням системи ($\Delta S_{\text{адс.}}^0 > 0$). Останнє пов'язано, вочевидь, з витісненням молекул води з адсорбційного шару адсорбенту і порушенням упорядкованої структури води.

Результати дослідів, спрямованих на дослідження десорбції Pb(II) з поверхні даного адсорбенту дистильованою водою, показали, що протягом 3 годин контакту фаз дистильована вода десорбує лише 4,5% Pb(II), що підтверджує зроблений раніше висновок про хемосорбційний характер адсорбційної взаємодії Pb(II) з наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂.

Отже, встановлено оптимальні умови проведення адсорбції Pb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂ для початкової концентрації Pb(II) у розчині 100 мг/л: значення pH розчину 10; доза адсорбенту 1 г/л; температура 310 К, час контакту фаз 180 хв. Дослідження показали, що за зазначених умов Pb(II) може бути вилучений з розчинів на 99,6%, що відповідає залишковій концентрації Pb(II) 0,4 мг/л.

Враховуючи низьку вартість наносорбенту на основі SiO₂ і ZrO₂, для температурного синтезу якого використовувались недорогі реагенти – натрій силікат, цирконій хлорид, промислові фракції ПАР; його розвинену питому поверхню та досить невелику витрату, яка забезпечує надвисоку ефективність адсорбційного вилучення Pb(II), можна вважати доцільним використання досліджуваного адсорбенту для очистки стічних вод гальванічних, акумуляторних та батарейних виробництв від сполук свинцю у локальних адсорбційних установках безпосередньо на підприємстві.

ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності адсорбції Pb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂. Вивчення впливу pH середовища, температури, дози сорбенту та часу контакту фаз на ефективність процесу дозволило встановити оптимальні умови

здійснення адсорбційного вилучення свинцю з розчинів (рН 10, доза адсорбенту 1 г/л, час контакту фаз 180 хв, температура 310 К), за яких ступінь вилучення свинцю склав 99,6%. Підвищення рН розчину до 10 сприяло зростанню ступеня вилучення свинцю завдяки участі гідроксокомплексів Pb(II) у взаємодії з поверхнею адсорбенту.

Здійснено моделювання кінетики адсорбції з використанням сучасних кінетичних та дифузійних моделей. Встановлено, що кінетика процесу підпорядковується моделям псевдо-другого порядку та Єловича, що свідчить про хемосорбційний характер адсорбції, та здійснюється за змішано-дифузійним механізмом.

Хемосорбційний характер адсорбції Pb(II) наносорбентом на основі SiO₂ і ZrO₂ підтверджується дослідженнями у рівноважних умовах та вивченням десорбції Pb(II) дистильованою водою. Здійснено моделювання експериментальних ізотерм адсорбції з використанням низки моделей (Фрейндліха, Дубініна–Радушкевича, Тьомкіна), визначено параметри, які характеризують адсорбційний процес. Доведено, що ізотерми адсорбції Pb(II) краще описуються моделлю Тьомкіна. Встановлено, що процес адсорбції Pb(II) є самочинним ($\Delta G_{\text{адс.}}^0 \approx -25$ кДж/моль), ендотермічним ($\Delta H_{\text{адс.}}^0 = 28,34$ кДж/моль), супроводжується розупорядкуванням системи ($\Delta S_{\text{адс.}}^0 = 173,67 \div 183,18$ Дж/(моль·К)). Величини характеристичної енергії адсорбції (модель Дубініна–Радушкевича), знаходяться в інтервалі 8,12–9,03 кДж/моль, що характерно для йонообмінного механізму адсорбції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Okerefor U., Makhatha M., Mekuto L., Uche-Okerefor N., Sebola T., Mavumengwana V. Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health. *Int J. Environ. Research Public Health*. 2020, 17(7), 2204. <https://doi.org/10.3390/ijerph17072204>
2. Трахтенберг І. М., Дмитруха Н. М., Луговський С. П., Чекман І. С., Купрій В. О., Дорошенко А. М. Свинць – небезпечний політанта. Проблема стара і нова. *Український журнал сучасних проблем токсикології*. 2015, 71(3), 14–24.
3. WHO. Guideline for clinical management of exposure to lead. Geneva, 2021. 90 p. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240037045>
4. US EPA Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities (TSDF) Toolkit Last updated. US EPA, 2025. 530-R-11-006. <https://nepis.epa.gov>
5. Про затвердження Гігієнічних нормативів якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення: Наказ МОЗ України № 721 від 02.05.2022 р. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22#Text>
6. WHO. Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies. Geneva, 2024. 220 p. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240088740>
7. Shakir K. I., Husein I. B. Lead removal from industrial wastewater by electrocoagulation process. *Iraqi J. Chem. Petroleum Eng.* 2009, 10(2), 19–25. <https://doi.org/10.31699/IJCPE.2009.2.4>
8. Bharti P. S.K., Kumar N. Kinetic study of lead (Pb²⁺) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent. *Appl. Water Sci.* 2018, 8, 119. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0765-z>
9. Lejwoda P., Świnder H., Thomas M. Evaluation of the mobility of heavy metals in the sediments originating from the post-galvanic wastewater treatment processes. *Environ. Geochem. Health*. 2023, 45(11), 7877–7888. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01686-6>
10. Gök Z., Gülyaşar H.C. Preliminary laboratory assessment of the removal of heavy metals from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Water Air Soil Pollut.* 2025, 236, 327. <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07979-z>

11. García-Chirino J., Van Eygen G., Todd R., Ramírez-Zamora R. M., Van der Bruggen B. Waste-treating-waste: Effective heavy metals removal from electroplating wastewater by ladle slag. *Chemosphere*. 2024, 361, 142532. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142532>
12. Li X., Cui Y., Du W., Cui W., Huo L., Liu H. Adsorption kinetics and mechanism of Pb(II) and Cd(II) adsorption in water through oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Sci.* 2024, 14(5), 1745. <https://doi.org/10.3390/app14051745>
13. Mobasherpour I., Javaherai M., Salahi E., Ebrahimi M., Ashrafi Z., Orooji Y. Removal of Pb(II) from aqueous solution by ceramsite prepared from Isfahan bentonite and γ -alumina. *Chem. Chem. Technol.* 2021, 15(2), 263–273. <https://doi.org/10.23939/chcht15.02.263>
14. Seitzhapar N., Barsbay M., Mashentseva A. A., Aimanova N. A., Alimkhanova A. N., Zheltov D. A., Zhumabayev A. M., Temirgaziev B. S., Almanovab A. A., Sadyrbekov D. T. Adsorption isotherms and kinetics for Pb(II) ion removal from aqueous solutions with biogenic metal oxide nanoparticles. *RSC Adv.* 2023, 13(38), 26839–26850. <https://doi.org/10.1039/d3ra05347d>
15. Smagulova G., Imash A., Baltabay A., Keneshbekova A., Abdisattar A., Kazhdanbekov R., Lesbayev A., Mansurov Z. Mechanistic evaluation of Pb(II) adsorption on magnetic activated carbon/Fe₃O₄ composites: influence of hydrothermal and ultrasonic synthesis routes. *C – J. Carbon Res.* 2025, 11(4), 83. <https://doi.org/10.3390/c11040083>
16. Arce V. B., Gargarello R.M., Ortega F., Romañano V., Mizrahi M., Ramallo-López J. M., Cobos C. J., Airolidi C., Bernardelli C., Donati E. R., Mártire D. O. EXAFS and DFT study of the cadmium and lead adsorption on modified silica nanoparticles. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015, 151(5), 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.093>
17. Іванова В. П. Концентрування та вилучення іонів важких металів із води: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01. Київ, 2019. 239 с.
18. Falkowska E., Wasilowska A., Rydelek P. Heavy metal sorption in postglacial soils: Linking cadmium and lead retention to landscape geomorphology. *J. Environ. Manag.* 2025, 394, 127346. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.127346>
19. Yaroshenko N.A., Ilin V.G. Solubilization compositions for template synthesis of mesoporous sorbents. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004, 77(11), 1769–1776. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0157-7>
20. Перлова Н.О. Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонітами: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11. Київ, 2017. 178 с.
21. Sandell E. B. Colorimetric determination of traces of metals. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1959. 1032 p.
22. Солдаткіна Л. М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод) : практикум для студентів хім. спец. закл. вищ. освіти. Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 100 с.
23. Lucas E., Decker S., Khaleel A., Seitz A., Fultz S., Ponce A., Li W., Carnes C., Klabunde K. J. Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents. *Chem. Eur. J.* 2001, 7(12), 2505–2510. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R)
24. Brown P. L., Ekberg C. Hydrolysis of metal ions. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 952 p.
25. Hunter R. J. Foundations of colloid science. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001. 816 p.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 19.04.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

O. V. Perlova

Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy,
Department of Physical and Colloid Chemistry,
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;
e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

**ADSORPTIVE REMOVAL OF Pb(II) FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS:
KINETICS AND EQUILIBRIUM OF THE PROCESS**

Wastewater from galvanic and metallurgical plants, the mining and engineering industries, and the manufacture of lead-acid batteries, textiles, paints and dyes may contain lead ions at concentrations of 60–120 mg l⁻¹. Adsorption is regarded as one of the most promising and most economically viable methods for the removal of Pb(II) from aqueous media. A priority task is to find effective adsorbents for the removal of Pb(II) from natural and industrial wastewater. The aim of this research is to establish physicochemical regularities of Pb(II) removal from dilute aqueous solutions using a nanosorbent based on silicon and zirconium (IV) dioxides, and to study the kinetics and equilibrium of adsorption, including mathematical modelling of the adsorption kinetics and isotherms. The nanosorbent had a specific surface area 800 m² g⁻¹ and contained 37% of ZrO₂. It was found that under optimal process conditions (adsorbent dosage 1 g l⁻¹, solution pH 10, phase contact time 180 min, temperature 310 K), a Pb(II) removal efficiency of 99.6% can be achieved. Kinetic studies revealed a significant dependence of the adsorption rate on temperature and solution acidity. The process kinetics are the best described by the pseudo-second-order and the Elovich models, suggesting a chemisorption-driven interaction. A mixed-diffusion mass transfer mechanism was identified, with the Dumwald–Wagner model providing the most accurate description of the experimental data. Equilibrium studies demonstrated that the Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich isotherm models show the best agreement with experimental results, with the Temkin model yielding the minimum error. The constants for these models were calculated, and their values confirm the chemisorption nature of adsorption with a certain contribution from ion exchange. The thermodynamic parameters of adsorption indicate the spontaneity of the process ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads.}} \approx -25 \text{ kJ mol}^{-1}$), the endothermic character of adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads.}} = 28.34 \text{ kJ mol}^{-1}$), and increased disorder of the system as a result of adsorption ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads.}} = 173.67 \div 183.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). The obtained results may be used in the development of efficient technologies for water purification from toxic lead compounds.

Keywords: adsorption, adsorbent, lead, adsorption isotherms, adsorption kinetics, adsorption modeling.

REFERENCES

1. Okerefor U., Makhatha M., Mekuto L., Uche-Okerefor N., Sebola T., Mavumengwana V. Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health. *Int J. Environ. Research Public Health*. 2020, 17(7), 2204. <https://doi.org/10.3390/ijerph17072204>
2. Trakhtenberh I. M., Dmytrukha N. M., Luhovskyi S. P., Chekman I. S., Kuprii V. O., Doroshenko A. M. Svinets – nebezpechnyi polutant. Problema stara i nova [Lead is a dangerous pollutant. The problem is old and new]. *Ukrainskyi zhurnal suchasnykh problem toksykologii* [Ukrainian Journal of Modern Problems of Toxicology]. 2015, 71(3), 14–24. [in Ukrainian].
3. WHO. Guideline for clinical management of exposure to lead. Geneva, 2021. 90 p. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240037045>
4. US EPA Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities (TSDF) Toolkit Last updated. US EPA, 2025. 530-R-11-006 <https://nepis.epa.gov>
5. Pro zatverdzhennia Hihiiienichnykh normatyviv yakosti vody vodnykh ob'ektiv dlia zadovolennia pytnykh, hospodarsko-pobutovykh ta inshykh potreb naselennia: Nakaz MOZ Ukrainy No. 721 vid 02.05.2022 r. [On the approval of hygienic standards for the water quality of water bodies to meet the nutritional, domestic and other needs of the population: Order of the Ministry of Health of Ukraine No. 721 dated 05/02/2022]. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22#Text> [in Ukrainian].

6. WHO. Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies. Geneva, 2024. 220 p. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240088740>
7. Shakir K. I., Husein I. B. Lead removal from industrial wastewater by electrocoagulation process. *Iraqi J. Chem. Petroleum Eng.* 2009, 10(2), 19–25. <https://doi.org/10.31699/IJCPE.2009.2.4>
8. Bharti P. S. K., Kumar N. Kinetic study of lead (Pb²⁺) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent. *Appl. Water Sci.* 2018, 8, 119. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0765-z>
9. Lejwoda P., Świnder H., Thomas M. Evaluation of the mobility of heavy metals in the sediments originating from the post-galvanic wastewater treatment processes. *Environ. Geochem. Health.* 2023, 45(11), 7877–7888. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01686-6>
10. Gök Z., Gülyaşar H.C. Preliminary laboratory assessment of the removal of heavy metals from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Water Air Soil Pollut.* 2025, 236, 327. <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07979-z>
11. García-Chirino J., Van Eygen G., Todd R., Ramírez-Zamora R. M., Van der Bruggen B. Waste-treating-waste: Effective heavy metals removal from electroplating wastewater by ladle slag. *Chemosphere.* 2024, 361, 142532. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142532>
12. Li X., Cui Y., Du W., Cui W., Huo L., Liu H. Adsorption kinetics and mechanism of Pb(II) and Cd(II) adsorption in water through oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Sci.* 2024, 14(5), 1745. <https://doi.org/10.3390/app14051745>
13. Mobasherpour I., Javaherai M., Salahi E., Ebrahimi M., Ashrafi Z., Orooji Y. Removal of Pb(II) from aqueous solution by ceramsite prepared from Isfahan bentonite and γ -alumina. *Chem. Chem. Technol.* 2021, 15(2), 263–273. <https://doi.org/10.23939/chcht15.02.263>
14. Seitzhaphar N., Barsbay M., Mashentseva A. A., Aimanova N. A., Alimkhanova A. N., Zheltov D. A., Zhumabayev A. M., Temirgaziev B. S., Almanovab A. A., Sadyrbekov D. T. Adsorption isotherms and kinetics for Pb(II) ion removal from aqueous solutions with biogenic metal oxide nanoparticles. *RSC Adv.* 2023, 13(38), 26839–26850. <https://doi.org/10.1039/d3ra05347d>
15. Smagulova G., Imash A., Baltabay A., Keneshbekova A., Abdisattar A., Kazhdanbekov R., Lesbayev A., Mansurov Z. Mechanistic evaluation of Pb(II) adsorption on magnetic activated carbon/Fe₃O₄ composites: influence of hydrothermal and ultrasonic synthesis routes. *C – J. Carbon Research.* 2025, Vol. 11(4), 83. <https://doi.org/10.3390/c11040083>
16. Arce V. B., Gargarello R. M., Ortega F., Romañano V., Mizrahi M., Ramallo-López J. M., Cobos C. J., Airolidi C., Bernardelli C., Donati E. R., Mártire D. O. EXAFS and DFT study of the cadmium and lead adsorption on modified silica nanoparticles. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015, 151(5), 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.093>
17. Ivanova V. P. Kontsentruvannia ta vyluchennia ioniv vazhkykh metaliv iz vody [Concentration and removal of heavy metal ions from water]: CandSc dissertation in chemical sciences: 21.06.01. Kyiv, 2019. 239 p. [in Ukrainian].
18. Falkowska E., Wasilowska A., Rydelek P. Heavy metal sorption in postglacial soils: Linking cadmium and lead retention to landscape geomorphology. *J. Environ. Manag.* 2025, 394, 127346. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.127346>
19. Yaroshenko N. A., Ilin V. G. Solubilization compositions for template synthesis of mesoporous sorbents. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004, 77(11), 1769–1776. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0157-7>
20. Perlova N. O. Sorbtsiia spoluk uranu (VI) z vodnykh rozchyniv syntetychnykh ionitamy [Sorption of uranium (VI) compounds from aqueous solutions by synthetic ionites]: CandSc dissertation in chemical sciences: 02.00.11. Kyiv, 2017. 178 p. [in Ukrainian].
21. Sandell E. B. Colorimetric determination of traces of metals. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1959. 1032 p.
22. Soldatkina L. M. Adsorbenty ta adsorbtsiyni protsesy (ochystka pryrodnykh ta stichnykh vod) [Adsorbents and adsorption processes (purification of natural and wastewater)]: praktykum dlia studentiv himichnykh spetsialnostei zakladiv vyshchoi osvity. Odesa: Odeskyi natsionalnyi universytet imeni I. I. Mechnykova, 2021, 100 p. [in Ukrainian].
23. Lucas E., Decker S., Khaleel A., Seitz A., Fultz S., Ponce A., Li W., Carnes C., Klabunde K. J. Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents. *Chem. Eur. J.* 2001, 7(12), 2505–2510. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R)
24. Brown P. L., Ekberg C. Hydrolysis of metal ions. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 952 p.
25. Hunter R. J. Foundations of colloid science. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001. 816 p.

ORCID iD

O. B. Перлова

<https://orcid.org/0000-0001-9139-9165>

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367448](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367448)О. М. Данюкіна¹, М. В. Малюк^{2*}¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,

вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;

² Національний університет «Києво-Могилянська академія», кафедра хімії,

вул. Григорія Сковороди, 2, м. Київ, 04070, Україна;

*e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

АДСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМ ПІРОГЕННИМ НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ

Проведене модифікування аеросилу А-300 з отриманням шести типів зразків, залежно від поверхневих груп та наявності на поверхні комплексів ванаділу. Для одержаних зразків та вихідного аеросилу А-300 під час вивчення кінетики адсорбції діоксиду сульфуру визначено та порівняно параметри адсорбції зразків, а саме кількість поглинутого SO_2 ($Q_{\text{експ}}$, моль SO_2) питому адсорбційну ємність (q , мг/г) віднесено до 1 г сорбенту та час захисної дії зразку $\tau_{\text{гдк}}$. Для зразків, що не мають ванадійних комплексів на поверхні, адсорбційні параметри залежать від типу функціональних груп на поверхні і погіршуються в ряду $-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{N}=\text{C}$. Комплекси ванадію(IV), незалежно від способу закріплення на поверхні аеросилу, є малоактивними в реакції з діоксидом сульфуру за умов експерименту. Адсорбційні показники цих зразків залежно від природи функціональної групи, погіршуються в ряду $-\text{N}=\text{C} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$. З протестованих зразків вихідний аеросил є найбільш перспективним для очистки повітря від низьких концентрацій діоксиду сульфуру (час захисної дії складає 115 хв).

Ключові слова: діоксид сульфуру, аеросил А-300, пірогенний кремнезем, адсорбція.

Діоксид сульфуру за рахунок природних та антропогенних джерел є одним з найпоширеніших забруднювачів навколишнього середовища. Серед антропогенних джерел майже 70% припадає на сектор виробництва енергії, де використовується сульфурвмісне паливо (вугілля, нафта) [1–3]. Знешкодження діоксиду сульфуру зазвичай проводять адсорбційним методом з використанням різних целітів та неорганічних матеріалів [4, 5]. У скидних газах паливно-енергетичних комплексів, окрім діоксиду сульфуру, присутні діоксид карбону та оксиди нітрогену, які також адсорбуються і тим погіршують адсорбцію діоксиду сульфуру. Селективна адсорбція SO_2 досягається шляхом модифікування сорбентів різними амінами. Досліджені аміносорбенти на основі мезопористих матеріалів SBA-15 [6–9], MCM-41 [10–11] та силікаліту [12–15], металорганічних структур MOF_s [16–19], силікагелю [20], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21], пористого полімеру [22, 23].

Із аналізу результатів сорбції SO_2 випливають наступні висновки. Крім [23], усі дослідження виконані за умови високих концентрацій SO_2 (0,05–4,0% (1429–11 428 мг/м³), 500–2 000 ppm (1 429–5 714 мг/м³)). З підвищенням температури питома адсорбційна ємність (q , мг/г) зменшується, тому практично всі дослі-



дження виконані в інтервалі 20–25 °С. Підвищення відносної вологості газової суміші сприяє адсорбції SO₂ аміносорбентами. Питома адсорбційна ємність залежить від природи носія та прищепленого аміна. Вихідні носії, крім силікаліту та MOF_s, мають низьку адсорбційну ємність, але вона суттєво зростає після амінофункціоналізації сорбенту.

Адсорбція діоксиду сульфуру комерційним силікагелем вивчалась за умови початкової концентрації $C_{SO_2}^n = 600$ ppm і 200 °С, як модельна для апробації відомих рівнянь адсорбції та розрахунку констант рівноваги.

Як зазначають дослідники, алканоаміни та аміни мають високу леткість та токсичність, тому запропоновано використовувати амінокислоти для отримання ефективних сорбентів діоксиду сульфуру. Як приклад, досліджено адсорбційні властивості зразка Am/ γ -Al₂O₃, де Am – L- α -аланін [21].

Не зважаючи на великий обсяг досліджень із залученням неорганічних матеріалів, відсутня інформація про перспективи використання пірогенного кремнезему та його функціоналізованих форм як адсорбентів діоксиду сульфуру за умови його низьких концентрацій (не більше 150 мг/м³), температури 20–25 °С та наявності парів води у газоповітряній суміші (ГПС).

Мета роботи — дослідити вплив способів функціоналізації пірогенного нанокремнезему на величину питомої адсорбції та час захисної дії щодо діоксиду сульфуру.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

1. Пірогенний кремнезем (Аеросил А-300). Пірогенний аморфний дисперсний SiO₂. Площа поверхні $S_{\text{нут}} = 300$ м²/г, $C_{\text{ОН}} = 1$ ммоль/г (0.8–1.2 ммоль/г), виробництво ДП «Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАНУ».

2. Амінопропілаеросил (АПА). $C_{\text{NH}_2} = 0,70$ ммоль/г.

Реактиви: Аеросил А-300 — 25 г, 3-амінопропілтриетоксисилан — 6,741 г, толуен — 500 мл.

Синтез: До висушеного за температури 200 °С аеросилу додаємо толуен до покриття всього об'єму твердої фази. Далі додаємо 3-амінопропілтриетоксисилан (взятий у надлишку з розрахунку 1,5 ммоль/г SiO₂). Проводили реакцію модифікування за температури кипіння розчинника протягом 3–5 годин. Відділяли твердий продукт і відмивали надлишок непрореагованого модифікатора толуеном (до зникнення забарвлення промивного толуену за реакцією з саліциловим альдегідом). Продукт сушили за температури 100–120 °С (до зникнення запаху толуену). Концентрація аміногруп — 0,70 ммоль/г силіки.

3. Основа Шифа, саліцилальмін, іммобілізований на поверхні пірогенної аміносиліки. $C_{\text{Шиф}} = 0,70$ ммоль/г

Реактиви: АПА з $C_{\text{NH}_2} = 0,70$ ммоль/г — 5 г, саліциловий альдегід — 1,660 г, толуен.

Синтез: розчин саліцилового альдегіду в толуені додавали до аміносиліки в двогорлому реакторі з насадкою Діна–Старка (з відбором води) і кип'ятили про-

тягом 4 годин (саліцилового альдегіду брали в 1,5 кратному надлишку відносно кількості аміногруп). Після реакції яскраво жовтий продукт відфільтровували, промивали толуеном до видалення надлишкового альдегіду, сушили за 110 °С до повітряносухого стану та зникнення запаху толуену.

4. Комплекс ванадилацетату $\text{VO}(\text{асас})_2$, імпрегнований на поверхні аеросилу А-300

Реактиви: Аеросил А-300 — 2 г, $\text{VO}(\text{асас})_2$ — 0,530 г (з розрахунку 1 ммоль/г силіки), спирт — 50 мл.

Синтез: Зважили аморфний SiO_2 . Розчинили $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті за температури ~50 °С, перемішуючи до повного розчинення приблизно 30 хв. Поступово додавали розчин $\text{VO}(\text{асас})_2$ до SiO_2 , ретельно перемішуючи для рівномірного розподілу. Сушили матеріал у сушильній шафі за 80 °С протягом доби.

5. АПА + $\text{VO}(\text{асас})_2$ методом просочення. $C_{\text{VO}} = 1$ ммоль/г

Комплекс ванадилацетилацетонату $\text{VO}(\text{асас})_2$, імпрегнованого на поверхні амінофункціоналізованого SiO_2 .

Реактиви: амінофункціоналізований SiO_2 — 2 г, $\text{VO}(\text{асас})_2$ — 0,530 г (з розрахунку 1 ммоль/г аміносиліки), спирт.

Синтез: амінофункціоналізований SiO_2 поступово при перемішуванні обробляли розчином $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті, щоб розчин покривав тверду фазу з розрахунку 1 ммоль комплексу на грам SiO_2 . Отриману суспензію сушили при 80 °С протягом доби. Отримували повітряно сухий порошок, який після розтирання ставав пухким і летким.

6. АПА + $\text{VO}(\text{асас})_2$ методом адсорбції зі спиртового розчину. $C_{\text{VO}} = 0,7$ ммоль/г

$\text{VO}(\text{асас})_2$ адсорбований на амінофункціоналізованому кремнеземі після видалення надлишку реагенту (рівноважна адсорбція)

Реактиви: аморфний дисперсний SiO_2 (Аеросил А-300) — 2 г; $\text{VO}(\text{асас})_2$ — 0,530 г (з розрахунку 1 ммоль/г аміносиліки); спирт — 50 мл.

Синтез: амінофункціоналізований SiO_2 поступово при перемішуванні обробляли розчином $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті. Відокремлювали тверду фазу центрифугуванням та декантацією надлишкового розчину. Продукт сушили при 80 °С протягом доби. Отримували повітряно сухий порошок, який після розтирання ставав пухким і летким.

7. Комплекс ванадилу з основою Шифа (саліцилальмініом), іммобілізований на поверхні дисперсного SiO_2 . $C_{\text{VO}} = 0,5$ ммоль/г

Реактиви: іммобілізована основа Шифа; $\text{VO}(\text{асас})_2$; спирт.

Синтез: Розчин $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті за ~50 °С, перемішуючи додавали до іммобілізованої основи Шифа у розрахунку 1,5 ммоль/г SiO_2 . Реакцію комплексоутворення здійснювали при тривалому нагріванні з перемішуванням протягом 4 годин за температури кипіння спирту. Продукт зеленкуватого кольору відокремлювали фільтруванням, промивали спиртом для видалення незакріплених сполук ванадилу, сушили до сталої маси за температури 100 °С. Отримали повітряно сухий порошок.

Тестування зразків в реакції з діоксидом сульфуру

Методика дослідження динаміки сорбції діоксиду сульфуру. Газоповітряну суміш, що містить SO_2 у концентрації 150 мг/м^3 , отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Початкову ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$) та кінцеву ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою приладу «Газоаналізатор 667EX08» («Аналітприлад», Україна), чутливість якого 2 мг/м^3 ; час встановлення концентрації не більше 60 с .

Дослідження динаміки сорбції SO_2 сорбентами здійснювали в проточній за газом і термостатованій за температури 25°C установці, у реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС (ω) 1 л/хв і відносній вологості повітря (φ) $\sim 65\%$. Розміри реактора, дисперсність зразків і об'ємна витрата ГПС забезпечують відсутність зовнішнього та внутрішньо-дифузійного гальмування процесу, режим ідеального витиснення і перебігу реакції в кінетичній області. Оцінку ефективності зразків здійснювали за такими критеріями: кількість поглинутого SO_2 ($Q_{\text{експ}}$, моль або мг) — розрахований з використанням експериментальних даних, які представлені у координатах $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ — τ ; питома адсорбційна ємність зразків (q , мг/г) віднесена до 1 г сорбенту; $\tau_{\text{ГДК}}$ — час захисної дії сорбенту від SO_2 , тобто час, протягом якого на виході з реактору виміряна концентрація SO_2 не більша за гранично допустиму (10 мг/м^3 для робочої зони).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені кінетичні криві в координатах $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ — τ , що характеризують поглинання діоксиду сульфуру зразками, нумерація кривих відповідає нумерації зразків в табл. 1. Значення показників адсорбції зразків узагальнені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати тестування зразків в реакції з діоксидом сульфуру

Table 1

Results of sample testing in the reaction with sulfur dioxide

Зразок	$\tau_{\text{ГДК}}$, хв	$Q_{\text{досл}}$, мг	q , мг/г	$Q_{\text{досл}}$, моль SO_2
1. А-300	115	24,01	48,02	$3,75 \cdot 10^{-4}$
2. АПА	25	7,50	15,00	$1,17 \cdot 10^{-4}$
3. Основа Шифа (L) з саліцилалімінопропіл	—	1,01	2,02	$1,57 \cdot 10^{-5}$
4. VO(асас) ₂ /А-300 імпрегнований	—	0,21	0,42	$3,27 \cdot 10^{-6}$
5. VO(асас) ₂ /АПА імпрегнований	—	0,01	—	—
6. VO(асас) ₂ /АПА адсорбований	—	0,10	0,20	$1,63 \cdot 10^{-6}$
7. VO(асас) ₂ /Salen VOL ₂	—	0,29	0,58	$4,55 \cdot 10^{-6}$

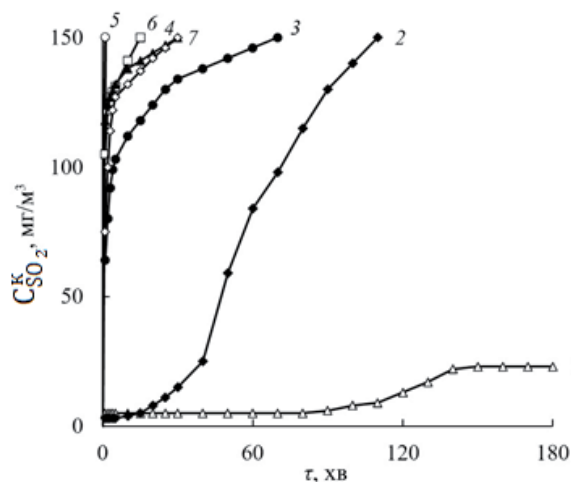


Рис. 1. Кінетика поглинання SO_2 зразками вихідного і модифікованого аеросилу А-300.

$$C_{\text{SO}_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; m = 0,5 \text{ г}; \varphi = 65\%$$

Fig. 1. Kinetics of SO_2 adsorption by pristine and modified aerosol A-300.

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; m = 0,5 \text{ g}; \varphi = 65\%$$

За результатами тестування можна зробити наступні висновки: профілі кінетичних кривих визначаються природою зразків. Так, у випадках вихідного аеросилу (крива 1) та АПА (крива 2) кінетичні криві мають ділянки, на яких кінцева концентрація діоксиду сульфуру нижче гранично допустимої, але час захисної дії вихідного аеросилу складає 115 хв, тоді як у АПА всього 25 хв (табл. 1).

Прищеплений на аеросилі саліцилальмін (наявність азометинової групи) поглинає діоксид сульфуру впродовж 70 хв (крива 3), але питома ємність цього зразка складає всього 2,02 мг/г. Виходячи із даних табл. 1, можна висувати, що питома ємність адсорбентів залежить від природи поверхневої функціональної групи та спадає в ряду $-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{N}=\text{C}$.

Всі протестовані комплекси ванадію(IV), незалежно від способу закріплення на поверхні аеросилу, є малоактивними в реакції з діоксидом сульфуру за умов експерименту. Відомо [24], що в розчині за умов $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ і рН 4,1–9,2 фталаціаніновий комплекс V(IV) на відміну від фталаціанінового комплексу кобальту(II), не каталізує окиснення діоксиду сульфуру киснем.

Зважаючи на результати табл. 1 поглинальна ємність комплексів V(IV) залежно від природи функціональної групи, спадає в ряду $-\text{N}=\text{C} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$ майже в 3 рази.

В табл. 2 узагальнені показники адсорбції діоксиду сульфуру деяких вихідних сорбентів. Проте порівняти ці результати з одержаними нами в цій роботі неможливо, у зв'язку з тим, що вони отримані за різних умов. Найбільш близькими за умовами тестування є результати з використанням смоли Меррифілда [23].

Таблиця 2

Адсорбційні характеристики деяких сорбентів щодо діоксиду сульфуру

Table 2

SO₂ adsorption characteristics of sorbents of different origins

Зразок	Умови тестування	$\tau_{гдк}$, хв	q , мг/г	Література
Аеросил А-300	$C_{SO_2}^n = 150$ мг/м ³ (52,5 ppm); $t = 25$ °C; $m = 0,5$ г; $\omega = 1000$ мл/хв; $\varphi = 65\%$	115	48,02	Ця робота
SBA-15	$C_{SO_2}^n = 3511$ мг/м ³ (1340 ppm); $t = 25$ °C; $\omega = 312$ мл/хв; $\varphi = 80\%$	–	8,30	[6]
Силікаліт LZ 115	$C_{SO_2}^n = 1422,6$ мг/м ³ (543 ppm); $t = 25$ °C; $m = 0,5125$ г; $\omega = 150$ мл/хв	30	29,00	[13]
γ -Al ₂ O ₃	$C_{SO_2}^n = 1,7\%$ (48571 мг/м ³); 5 % O ₂ , 20% H ₂ O; $t = 30$ °C; $m = 0,3$ г; $\omega = 15$ мл/хв	–	23,40	[21]
Смола Меррифилда (полістирен)	$C_{SO_2}^n = 262$ мг/м ³ (100 ppm); $t = 25$ °C; $m = 0,5$ г; $\omega = 100$ мл/хв	–	0,18	[23]

Отже, встановлено, що зі збільшенням C_{SO_2} питома ємність збільшується і можна зробити висновок, що пірогенний нанокремнезем має найбільшу величину питомої ємності та найбільший час захисної дії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Bernstein J. A., Alexis N., Barnes C., Bernstein I. L., Nel A., Peden D., Diaz-Sanchez D., Tarlo S. M., Williams, P. B. Health effects of air pollution. *J. Allergy Clin. Immunol.* 2004, 114(5), 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2004.08.030>
- Peden D. B. Respiratory health effects of air pollutants. *Immunol. Allergy Clin. N. A.* 2024, 44(1), 15–33. <https://doi.org/10.1016/j.iac.2023.07.004>
- Діоксид сірки (SO₂). Загальна екологія (Online курс лекцій). <https://ecologyknu.wixsite.com/ecologymanual/12-5>
- Liu Y., Bisson T. M., Yang H., Xu Z. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91(10), 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
- Hanif M. A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27(22), 27515–27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
- Zhi Y., Zhou Y., Su W., Sun Y., Zhou L. Selective adsorption of SO₂ from flue gas on triethanolamine-modified large pore SBA-15. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011, 50(14), 8698–8702. <https://doi.org/10.1021/ie2004658>
- Wei L., Gao Z., Wang Y. Integrated two-stage adsorption for selective removal of CO₂ and SO₂ by amine-functionalized SBA-15. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2017, 12(4), 660–670. <https://doi.org/10.1002/apj.2108>
- Khatir R. A., Chuang S. S., Soong Y., Gray M. Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO₂ capture. *Energy & Fuels.* 2006, 20(4), 1514–1520. <https://doi.org/10.1021/ef050402y>
- Ritesh T., Mohamed A., Abdelhamid S. Supported polytertiary amines: Highly efficient and selective SO₂ adsorbents. *Environ. Sci. & Technol.* 2014, 48(3), 2025–2034. <https://doi.org/10.1021/es404135j>

10. Tailor R, Ahmadalinezhad A, Sayari A. Selective removal of SO₂ over tertiary amine-containing materials. *Chem. Eng. J.* 2014, 240, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.002>
11. Tailor R., Sayari A. Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO₂ in the presence of CO₂. *Chem. Eng. J.* 2016, 289, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>
12. Shultz-Sibbel G. M. W., Gjerde D. T., Chriswell C. D., Fritz J. S., Coleman W.E. Analytical investigation of the properties and uses of a new hydrophobic molecular sieve. *Talanta*. 1982, 29(6), 447–452. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80192-6)
13. Chriswell C. D., Gjerde D. T. Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent. *Anal. Chem.* 1982, 54(11), 1911–1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
14. Gollakota S. V., Chriswell C. D. Study of an adsorption process using silicalite for sulfur dioxide removal from combustion gases. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1988, 27(1), 139–143. <https://doi.org/10.1021/ie00073a025>
15. Tantet J., Eic M., Desai R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites. *Gas Separ. & Purif.* 1995, 9(3), 213–220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-E](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-E)
16. Brandt P., Nuhnen A., Lange M., Möllmer J., Weingart O., Janiak C. Metal–organic frameworks with potential application for SO₂ separation and flue gas desulfurization. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2019, 11(19), 17350–17358. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00029>
17. Brandt P., Xing S. H., Liang J., Kurt G., Nuhnen A., Weingart O., Janiak C. Zirconium and aluminum MOFs for low-pressure SO₂ adsorption and potential separation: elucidating the effect of small pores and NH₂ groups. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2021, 13(24), 29137–29149. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06003>
18. Chen F., Lai D., Guo L., Wang J., Zhang P., Wu K., Zhang Z., Yang Q., Yang Y., Chen B., Ren Q., Bao Z. Deep desulfurization with record SO₂ adsorption on the metal–organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143(24), 9040–9047. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02176>
19. Xu X., Wu P., Li C., Zhao K., Wang C., Deng R., Zhang, J. Reversible removal of SO₂ with amine-functionalized ZIF8 dispersed in n-heptanol. *Energy & Fuels*. 2021, 35(6), 5110–5121. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04271>
20. Kopaç T., Kocabaş S. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2002, 41(3), 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00137-4)
21. Deng R., Jia L. Reversible removal of SO₂ at low temperature by L- α -alanine supported on γ -Al₂O₃. *Fuel*. 2012, 93, 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.024>
22. Lan H. C., Zou Y. T., Wang Y. C., Cheng N. N., Xu W. L., Peng H. L., Huang K., Kong L. Y., Du J. Mesoporous polymer densely functionalized with tertiary amine groups as effective sorbents for SO₂ capture. *Chem. Eng. J.* 2021, 422, 129699. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129699>
23. Yu X., Hao J., Xi Z., Liu T., Lin Y., Xu B. Investigation of low concentration SO₂ adsorption performance on different amine-modified Merrifield resins. *Atmos. Pollut. Res.* 2019, 10(2), 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.08.015>
24. Boyce S. D., Hoffman M. R., Hong P. A., Moberly L. M. Catalysis of the autoxidation of aquated sulfur dioxide by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Env. Sci. Technol.* 1983, 17(10), 602–611. <https://doi.org/10.1021/es00116a008>

Стаття надійшла до редакції 25.04.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 22.05.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

O. M. Daniukina¹, M. V. Maliuk^{2*}

¹ Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,

2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;

² National University of Kyiv-Mohyla Academy, Department of Chemistry,

2 Hryhoriia Skovorody St, Kyiv, 04070, Ukraine;

* e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

SULFUR DIOXIDE ADSORPTION BY FUNCTIONALIZED FUMED NANOSILICA

Aerosil A-300 was modified to obtain six types of samples differing in the nature of their surface functional groups and the presence of vanadyl complexes on the surface. For the prepared samples and the pristine aerosil A-300, the adsorption kinetics of sulfur dioxide were investigated, and the main adsorption parameters were determined and compared, including the amount of adsorbed SO₂ (Q_{exp} , mol or mg), the specific adsorption capacity (q , mg/g) per gram of sorbent, and the protective action time (τ_{MPC}). For the samples without surface vanadyl complexes, the adsorption parameters depended on the type of surface functional groups and decreased in the order $-OH > -NH_2 > -N=C$. Vanadium(IV) complexes, regardless of the method used for their immobilization on the aerosil surface, exhibited low activity toward sulfur dioxide under the experimental conditions. For these samples, the adsorption performance, depending on the nature of the functional group, decreased in the order $-N=C > -OH > -NH_2$. Among all the tested samples, pristine aerosil proved to be the most promising sorbent for the removal of low concentrations of sulfur dioxide from air, providing a protective action time of 115 min.

Keywords: sulfur dioxide, aerosil A-300, fumed nanosilica, adsorption.

REFERENCES

1. Bernstein J. A., Alexis N., Barnes C., Bernstein I. L., Nel A., Peden D., Diaz-Sanchez D., Tarlo S. M., Williams, P. B. Health effects of air pollution. *J. Allergy Clin. Immunol.* 2004, *114*(5), 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2004.08.030>
2. Peden D. B. Respiratory health effects of air pollutants. *Immunol. Allergy Clin. N. A.* 2024, *44*(1), 15–33. <https://doi.org/10.1016/j.iac.2023.07.004>
3. Dioksyd sirky (SO₂). Zahalna ekolohiia (Online kurs leksii). <https://ecologyknu.wixsite.com/ecologymanual/12-5>
4. Liu Y., Bisson T. M., Yang H., Xu Z. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Process. Technol.* 2010, *91*(10), 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
5. Hanif M. A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, *27*(22), 27515–27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
6. Zhi Y., Zhou Y., Su W., Sun Y., Zhou L. Selective adsorption of SO₂ from flue gas on triethanolamine-modified large pore SBA-15. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011, *50*(14), 8698–8702. <https://doi.org/10.1021/ie2004658>
7. Wei L., Gao Z., Wang Y. Integrated two-stage adsorption for selective removal of CO₂ and SO₂ by amine-functionalized SBA-15. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2017, *12*(4), 660–670. <https://doi.org/10.1002/apj.2108>
8. Khatri R. A., Chuang S. S., Soong Y., Gray M. Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO₂ capture. *Energy & Fuels.* 2006, *20*(4), 1514–1520. <https://doi.org/10.1021/ef050402y>
9. Ritesh T., Mohamed A., Abdelhamid S. Supported polytertiary amines: Highly efficient and selective SO₂ adsorbents. *Environ. Sci. & Technol.* 2014, *48*(3), 2025–2034. <https://doi.org/10.1021/es404135j>
10. Tailor R., Ahmadelinezhad A., Sayari A. Selective removal of SO₂ over tertiary amine-containing materials. *Chem. Eng. J.* 2014, *240*, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.002>
11. Tailor R., Sayari A. Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO₂ in the presence of CO₂. *Chem. Eng. J.* 2016, *289*, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>

12. Shultz-Sibbel G. M. W., Gjerde D. T., Chriswell C. D., Fritz J. S., Coleman W.E. Analytical investigation of the properties and uses of a new hydrophobic molecular sieve. *Talanta*. 1982, 29(6), 447–452. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80192-6)
13. Chriswell C. D., Gjerde D. T. Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent. *Anal. Chem.* 1982, 54(11), 1911–1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
14. Gollakota S. V., Chriswell C. D. Study of an adsorption process using silicalite for sulfur dioxide removal from combustion gases. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1988, 27(1), 139–143. <https://doi.org/10.1021/ie00073a025>
15. Tantet J., Eic M., Desai R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites. *Gas Separ. & Purif.* 1995, 9(3), 213–220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-E](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-E)
16. Brandt P., Nuhnen A., Lange M., Möllmer J., Weingart O., Janiak C. Metal–organic frameworks with potential application for SO₂ separation and flue gas desulfurization. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2019, 11(19), 17350–17358. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00029>
17. Brandt P., Xing S. H., Liang J., Kurt G., Nuhnen A., Weingart O., Janiak C. Zirconium and aluminum MOFs for low-pressure SO₂ adsorption and potential separation: elucidating the effect of small pores and NH₂ groups. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2021, 13(24), 29137–29149. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06003>
18. Chen F., Lai D., Guo L., Wang J., Zhang P., Wu K., Zhang Z., Yang Q., Yang Y., Chen B., Ren Q., Bao Z. Deep desulfurization with record SO₂ adsorption on the metal–organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143(24), 9040–9047. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02176>
19. Xu X., Wu P., Li C., Zhao K., Wang C., Deng R., Zhang, J. Reversible removal of SO₂ with amine-functionalized ZIF8 dispersed in n-heptanol. *Energy & Fuels*. 2021, 35(6), 5110–5121. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04271>
20. Kopaç T., Kocabaş S. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2002, 41(3), 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00137-4)
21. Deng R., Jia L. Reversible removal of SO₂ at low temperature by L- α -alanine supported on γ -Al₂O₃. *Fuel*. 2012, 93, 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.024>
22. Lan H. C., Zou Y. T., Wang Y. C., Cheng N. N., Xu W. L., Peng H. L., Huang K., Kong L. Y., Du J. Mesoporous polymer densely functionalized with tertiary amine groups as effective sorbents for SO₂ capture. *Chem. Eng. J.* 2021, 422, 129699. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129699>
23. Yu X., Hao J., Xi Z., Liu T., Lin Y., Xu B. Investigation of low concentration SO₂ adsorption performance on different amine-modified Merrifield resins. *Atmos. Pollut. Res.* 2019, 10(2), 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.08.015>
24. Boyce S. D., Hoffman M. R., Hong P. A., Moberly L. M. Catalysis of the autoxidation of aquated sulfur dioxide by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Env. Sci. Technol.* 1983, 17(10), 602–611. <https://doi.org/10.1021/es00116a008>

ORCID iDs

О. М. Данюкіна <https://orcid.org/0009-0004-1950-0272>
М. В. Малюк <https://orcid.org/0009-0008-4966-8534>

УДК 544.654.076.324.2

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367449](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367449)**О. П. Шевченко, О. С. Погребняк*, О. А. Жабковська, Ю. А. Шафорост**Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
ННІ природничих та аграрних наук, кафедра хімії та наноматеріалознавства,
бул. Шевченка, 81, м. Черкаси, 18031, Україна;

* e-mail: pogrebniak_oleg@ukr.net

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ
ОКИСНЕННЯ ТРИПТОФАНУ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ
ПОВЕРХНІ ПЛАТИНИ**

Електрохімічне окиснення триптофану досліджували вольтамперометрично на наноструктурованих електродах, модифікованих платиною. Інтенсивність розряду деполаризатора на модифікованому електроді була в 1,45 разів вища порівняно з гладким платиновим електродом. Відсутність катодних максимумів струму свідчить про необоротність процесу, а продукти окиснення адсорбуються на поверхні електроду, впливаючи на кінетику реакції. Лінійна залежність між $I_{\max}$ та концентрацією триптофану зберігається в діапазоні $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Межа виявлення триптофану становить $4,9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, що дозволяє визначати його концентрацію в інтервалі $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Розраховано константу швидкості, енергію активації та коефіцієнт дифузії процесу. Підвищення температури призводить до зростання інтенсивності розряду та поляризації на 60 мВ.

Ключові слова: вольтамперометрія, триптофан, наноструктуровані електроди, потенціал окиснення, реакція Кольбе.

ВСТУП

Однією з важливих проблем при проведенні електрохімічних досліджень є використання специфічних, чутливих і надійних методів, які можуть надати клінічно корисну інформацію на ранніх стадіях захворювання [1]. Амінокислоти відіграють значну роль у регулюванні ключових функцій людського організму, і останнім часом зростає зацікавленість до амінокислот через їх потенційне застосування для виявлення та діагностики численних хвороб.

Аномальні концентрації амінокислот в організмі людини пов'язані з деякими захворюваннями, включаючи діабет, ниркову недостатність, м'язову дискомфортну функцію та рак [2]. Так нижчу концентрацію триптофану виявили в плазмі пацієнтів із хворобою Альцгеймера. Загальний рівень амінокислот тирозину та триптофану у сечі знижувався зі збільшенням тяжкості раку простати. Таким чином, виявлення та кількісне визначення амінокислот у біологічних рідинах може призвести до зменшення інвазійних підходів та підвищення діагностичного потенціалу.

Фізико-хімічні методи, такі як високоефективна рідинна хроматографія, мас-спектрометрія, газова хромато-мас-спектрометрія, спектрофотометрія та флуо-



рометрія успішно застосовуються для виявлення триптофану. Однак ці методи потребують коштовного обладнання та висококваліфікованого персоналу [3].

Електрохімічні методи дослідження продемонстрували багатообіцяючі переваги для виявлення триптофану: простота, низька вартість, достатня чутливість і вибірковість, а також можливість аналізу поза лабораторією [4].

Завдяки окисно-відновним властивостям можна виявити та кількісно визначити амінокислоти за допомогою електрохімічного датчика без обробки зразку. Електрохімічне біосенсування амінокислот є перспективним, швидким і надійним діагностичним інструментом у дослідженні багатьох хвороб. Проте існують серйозні проблеми, які необхідно подолати, перш ніж електрохімічні методи можуть бути схвалені для таких досліджень. Однією з проблем електрохімічного визначення амінокислот є відсутність електрохімічного сигналу для деяких амінокислот на звичайних гладких електродах. Тому підбір та розробка електрохімічно-активних та селективних електродів для даних досліджень є актуальним завданням.

Наноструктуровані електроди різної модифікації мають електрокаталітичний ефект при окисненні (відновленні) як органічних, так і неорганічних речовин за рахунок зниження перенапруги електродних процесів, підвищують селективність та чутливість електроаналізу. Зростання інтенсивності процесу окиснення органічних сполук на металевих поверхнях можливе не тільки за рахунок зміни зовнішніх геометричних характеристик електроду, але й надання поверхні особливого стану [5]. Наявність наноструктурованих елементів на поверхні, на відміну від звичайних і пористих матеріалів, в силу специфічності своєї будови призводить до інтенсифікації окисно-відновних процесів. Відтворюваність результатів контролювали за формою вольтамперометричних кривих та силою струму максимумів. Стан поверхні робочого електроду контролювали фотографуючи поверхню за допомогою електронного мікроскопу до та після електролізу. Стан робочої поверхні електроду практично не змінювався. Тому в даній роботі були використані наноструктуровані поверхні платини в якості електродних матеріалів для дослідження електрохімічного процесу окиснення триптофану.

Метою роботи є дослідження електрохімічного процесу окиснення триптофану з використанням в якості електродних матеріалів масивів гострих структур нікелю типу кластер-глобула-поверхня [6], які були модифіковані платиною. Інтенсивність роботи одержаного електроду порівнювали із інтенсивністю на гладкому платиновому електроді.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

При проведенні експериментальних досліджень використали вольтамперометрію з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу. Для одержання лінійних та циклічних вольтамперометричних кривих у роботі використовували вольтамперометричну установку на базі потенціостату ПИ-50-1 та програматора ПР-8. З метою більш точної реєстрації потенціалу індикаторного електроду та

зменшення впливу омичного опору використали триелектродну комірку з додатковим електродом порівняння. Видима поверхня індикаторного мікроелектрода складала $0,2375 \text{ см}^2$.

Вольтамперометричні криві реєстрували за допомогою комп'ютерної програми Sianse Plotter. Усі значення рН були виміряні за допомогою універсального рН-метра рН-150М з рН-селективним електродом ЭСК-10601/4.

Допоміжним електродом (катодом) була платинова платинована пластинка з видимою площею поверхні 7 см^2 . Усі потенціали індикаторного електрода, вказані в тексті роботи, приведені відносно електрода порівняння, насиченого Ag/AgCl при температурі $293 \pm 3 \text{ К}$.

Потенціал індикаторного електрода змінювався за лінійним законом. Розгортка потенціалу складала від 0 до 1,5 В. Швидкість накладання потенціалу на індикаторний електрод, який виступав анодом, складала $0,01\text{--}0,2 \text{ В/с}$. Дослідження процесу електроокиснення триптофану проводили без примусового перемішування робочого розчину при температурі $293 \pm 3 \text{ К}$. Для видалення атмосферного оксигену перед кожним вимірюванням протягом 10–15 хвилин через електрохімічну комірку пропускали очищений аргон.

Для одержання робочого модифікованого електрода на металеві структури нікелю типу кластер-глобула-поверхня наносили мікрокількості платини електрохімічним осадженням із насиченого розчину $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ при температурі 293 К шляхом подавання 1–3 імпульсів напругою $-0,5 \text{ В}$ протягом часу, що не перевищував 1 секунди. Конусоподібна форма гостряка структури забезпечує на вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Така нерівномірність у розподілі потенціалу приводить до того, що мікрокількості платини в першу чергу осаджуються лише на вершині конуса, утворюючи наноструктуровану поверхню [7].

Досліджувані розчини триптофану одержували розчиненням точної наважки деполаризатора марки (х.ч.) у фоновому електроліті. Фоновим розчином слугував $0,5 \text{ М}$ розчин натрій перхлорату, який готували на бідистильованій воді.

Розчини менших концентрацій готували розведенням вихідного робочого розчину фоновим розчином електроліту. Величину рН змінювали в межах від 3 до 9 шляхом введення в досліджуваний розчин 3 М розчину сульфатної кислоти або 3 М розчину натрій гідроксиду.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На досліджувану електрохімічну реакцію окиснення деполаризатора має значний вплив значення рН досліджуваних розчинів. Вплив рН досліджували за допомогою циклічної вольтамперометрії, одержуючи криві в діапазоні значень рН 3,0–9,0. Максимуми струмів окиснення на анодних ділянках кривих зростали зі збільшенням рН від 3,0 до 7,5, набуваючи максимального значення при рН 7,0. Коли рН перевищує 8,5, спостерігається значне зниження струму максимумів (рис. 1).

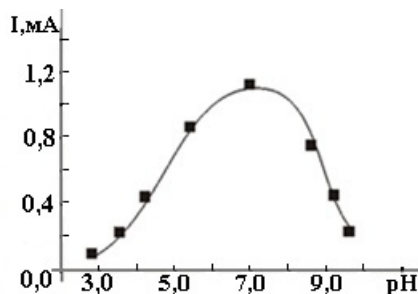
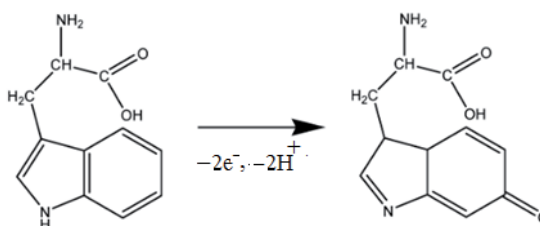


Рис. 1. Сила струму максимумів (I_{max}) для $2 \cdot 10^{-4}$ М водного розчину триптофану при потенціалі 1,05 В від рН середовища ($V = 0,05$ В/с, фон — 0,5 М NaClO_4 , $T = 293$ К).

Fig. 1. Maximum current (I_{max}) for a $2 \cdot 10^{-4}$ M aqueous solution of tryptophan at a potential of 1.05 V as a function of pH ($V = 0.05$ V/s, background electrolyte 0.5 M NaClO_4 , $T = 293$ K).

При значенні рН 9,0 не вдалося одержати характерної вольтамперної кривої. При зростанні величини рН спостерігалась незначна деполаризація процесу. Була отримана лінійна залежність між потенціалом анодного максимуму струму і рН розчину в межах 4,5–7,0. Зменшення швидкості процесу окиснення триптофану зі зростанням величини рН > 7 наводить на думку, що протони гідрогену беруть участь в окисно-відновній реакції досліджуваного деполаризатора. Для одержаної лінійної залежності в координатах E_m –рН кут нахилу прямої становив 62 мВ/рН. Дана величина є близькою до теоретичного значення 59 мВ/рН, що є характерним для двохелектронного процесу. Виходячи з цього, можна припустити, що в процесі електрохімічного окиснення триптофану бере участь рівна кількість протонів і електронів. Процес електрохімічного окиснення триптофану можна подати наступною схемою:



Для дослідження кінетики електрохімічного окиснення триптофану була використана циклічна вольтамперометрія. Форма одержаної потенціо-динамічної кривої вказує на необоротний процес окиснення деполаризатора при потенціалі 1,05–1,10 В на модифікованому електроді та 1,15 В на гладкому платиновому електроді (рис. 2).

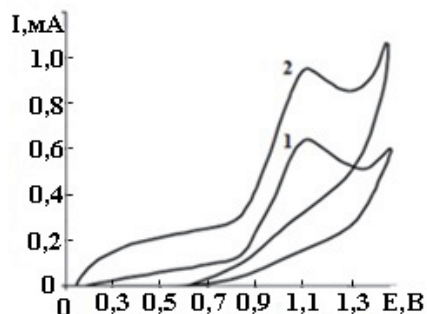


Рис. 2. Вольтамперометричні циклічні криві окиснення триптофану на модифікованому платановому електроді у фоновому 0,5 М розчині NaClO_4 ($\text{pH} = 6,9$; $V = 0,05 \text{ В/с}$; $T = 293 \text{ К}$).

Концентрація деполяризатора, моль/дм³: $1,0 \cdot 10^{-4}$ (1); $5,0 \cdot 10^{-3}$ (2).

Fig. 2. Cyclic voltammograms of tryptophan oxidation at a modified platinum electrode in a 0.5 M NaClO_4 background electrolyte ($\text{pH} = 6.9$; $V = 0.05 \text{ V/s}$; $T = 293 \text{ K}$).

Близькі значення потенціалів окиснення вказують, що їх природа пов'язана саме із процесом окиснення досліджуваної амінокислоти. Інтенсивність розряду деполяризатора була в 1,45 разів вища на модифікованому електроді в порівнянні з гладким платиновим електродом. Інтенсивність визначали за величиною сили струмів максимумів на анодних ділянках вольтамперометричних циклічних кривих.

Збільшення концентрації деполяризатора веде до лінійного зростання пікового струму окиснення. Була одержана лінійна залежність між анодним піковим струмом і концентрацією триптофану. Проведений розрахунок встановив, що в наших умовах лінійність залежності $I_m - C(\text{триптофану})$ зберігається в межах $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ триптофану. У цьому діапазоні рівняння градуувального графіку має вигляд ($R^2 = 0,991$; $n = 6$):

$$I_{\text{max}} = (0,62 \pm 0,01) + (61,17 \pm 2,62) \cdot C(\text{триптофану}), \text{ моль/дм}^3.$$

Межа виявлення триптофану, розрахована за 3s-критерієм, становить $4,9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Отже, за даною методикою можна визначати триптофан в інтервалі $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Необоротна реакція, яка включає два електрони, може супроводжуватися подальшими реакціями, утворюючи проміжні продукти. Крім того, продукти окиснення триптофану мають тенденцію адсорбуватися на поверхні електроду, що впливає на швидкість електрохімічного процесу.

Адсорбційні процеси деполяризатора на поверхні електроду відбуваються за рахунок карбоксильної групи амінокислоти. Негативно заряджена карбоксильна група переважно адсорбується в діапазоні анодних потенціалів за механізмом, подібним до реакції Кольбе [8].

Анодний піковий струм (I) лінійно зростає при збільшенні швидкості сканування V згідно з функцією $I \propto \sqrt{V}$, що свідчить про те, що окиснення триптофану на досліджуваному модифікованому електроді є процесом, контрольованим дифузією, оскільки перемішування розчину було відсутнє.

Зростання швидкості розгортки потенціалу зміщує потенціал піку окиснення в сторону зростання поляризації процесу. Зростання перенапруги процесу складо 120 мВ (рис. 3).

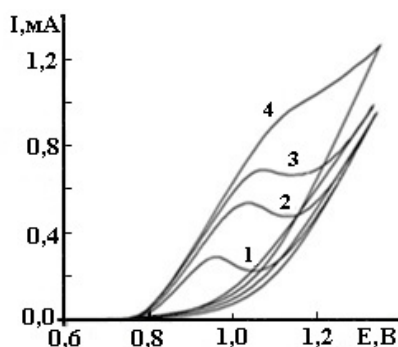


Рис. 3. Потенціодинамічні циклічні криві окиснення триптофану на модифікованому платиновому електроді на фоні натрій перхлорату (pH = 6,9; $c = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $T = 293$ K).

Швидкість розгортки потенціалу, В/с: $1,0 \cdot 10^{-2}$ (1); $2,0 \cdot 10^{-2}$ (2); $5,0 \cdot 10^{-2}$ (3); $1,0 \cdot 10^{-1}$ (4).

Fig. 3. Potentiodynamic cyclic curves of tryptophan oxidation at a modified platinum electrode in a sodium perchlorate background (pH = 6.9; $c = 5.0 \cdot 10^{-3}$ M; $T = 293$ K). Potential scan rate, V/s: $1.0 \cdot 10^{-2}$ (1); $2.0 \cdot 10^{-2}$ (2); $5.0 \cdot 10^{-2}$ (3); $1.0 \cdot 10^{-1}$ (4).

Зростання перенапруги процесу пов'язано з кінетикою електрохімічного процесу та процесами дифузії і адсорбції. При незначній швидкості сканування більший вплив на швидкість розряду деполаризатора має адсорбція – при високій швидкості розгортки потенціалу, відповідно, дифузія. Така закономірність кінетичних обмежень обумовлена зниженням адсорбуючої здатності триптофану при підвищенні температури.

Форма одержаних циклічних вольтамперометричних кривих та розраховані діагностичні критерії підтверджують, що досліджуваний процес необоротний. Відповідно проведений розрахунок лінійних залежностей ($dE_p/d\lg V = 0,115$ В; $dE_p/d\lg I_p = 0,128$ В), близький до теоретичного значення ($0,118$ В), що дає змогу підтвердити необоротність досліджуваного процесу.

Досліджено вплив зростання температури на електрохімічний процес окиснення триптофану. При підвищенні температури на 40 °C відбувається не лише зростання інтенсивності процесу розряду, а і зміщення потенціалу розряду деполаризатора в анодну область складо 60 мВ (рис. 4).

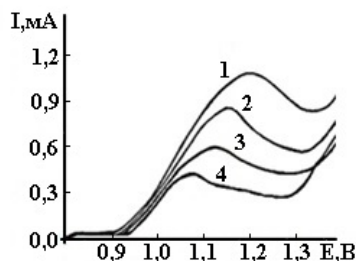


Рис. 4. Залежність сили струму анодних максимумів триптофану від температури на платиновому модифікованому електроді. pH = 6,9; $V = 0,05$ В/с; $c = 5,0 \cdot 10^{-3}$ М. Температура, К: 323 (1); 313 (2); 303 (3); 293 (4).

Fig. 4. Dependence of the anodic peak current of tryptophan on temperature at the modified platinum electrode.

pH = 6.9; $V = 0.05$ V/s; $c = 5.0 \cdot 10^{-3}$ M. the temperature, K: 323 (1); 313 (2); 303 (3); 293 (4).

Величина розрахованого температурного коефіцієнту склала 1,5. За формою одержаних потенціодинамічних кривих та відповідними кінетичними рівняннями провели розрахунок величини константи швидкості, яка становила $1,8 \cdot 10^{-3}$ см $\cdot$ с $^{-1}$ та коефіцієнта дифузії ($6,4 \cdot 10^{-6}$ см 2 /с) для електрохімічного процесу окиснення триптофану на платиновому наноструктурованому електроді.

Відомо, що величина енергії активації E_a визначально впливає на величину швидкості електрохімічного процесу. Розрахована за напівлогарифмічною залежністю $\ln i - 1/T$ енергія активації електрохімічного процесу окиснення триптофану $\Delta E_a = 33,4 \pm 0,2$ кДж/моль, що менше порівняно з енергією активації хімічних процесів і може вказувати на суттєвий вплив дифузійних обмежень (рис. 5).

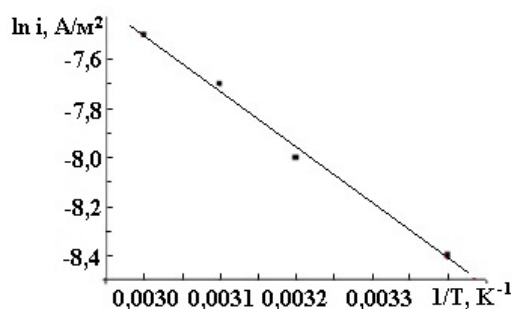


Рис. 5. Напівлогарифмічна залежність густини струмів максимумів електрохімічного процесу окиснення триптофану від оберненої температури. pH = 6,9; $V = 0,05$ В/с; $c = 5,0 \cdot 10^{-3}$ М.

Fig. 5. Semilogarithmic dependence of the peak current density of the electrochemical oxidation of tryptophan on the inverse temperature. pH = 6.9; $V = 0.05$ V/s; $c = 5.0 \cdot 10^{-3}$ M.

Одержана енергія активації корелює з одержаними енергіями активації для інших амінокислот [9].

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження дали змогу оцінити окисно-відновні властивості триптофану на електроді, модифікованому додатково осадженою платиною.

Одержані результати показали, що на інтенсивність процесу окиснення значний вплив має структура поверхні електродів. Показано, що при дослідженні окисно-відновних процесів для амінокислот доречніше використовувати саме комбіновані електроди, які модифіковані наночастинками металів.

Запропонований вольтамперометричний метод з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу на наноструктурованих поверхнях платини є хорошою альтернативою для аналітичного визначення триптофану в чистих розчинах, оскільки він простий, дешевий, має низьку межу виявлення, а також є достатньо чутливим. Межа виявлення деполяризатора становить $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Socha E., Koba M., Kośliński P. Amino acid profiling as a method of discovering biomarkers for diagnosis of neurodegenerative diseases. *Amino Acids*. 2019, 51, 367–371. <https://doi.org/10.1007/s00726-019-02705-6>
2. Nagao K., Kimura T. Use of plasma-free amino acids as biomarkers for detecting and predicting disease risk. *Nutr. Rev.* 2020, 78, 79–85. <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuaa086>
3. Elshiekh B., Basheir A., Elbashir A. A. Spectrophotometric methods for the determination of L-tyrosine in pharmaceutical formulations. *Original Article ChemXpress*. 2015, 8, 95–101.
4. Li C. Voltammetric determination of tyrosine based on an L-serine polymer film electrode. *Colloids Surf. B Biointerfaces*. 2006, 50, 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.05.004>
5. Shevchenko O., Lut O., Aksimentyeva O. Highly sensitive sensor for detection of vitamin B₁ on the nanostructural surface of nickel. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2011, 2(8)(1), 69–73.
6. Шевченко О. П., Лут О. А., Шафорост Ю. А., Шкунида Д. П. Електрохімічні дослідження процесу відновлення тіамін броміду на нікелевих гострійних структурах модифікованих нанорозмірними частинками вісмуту. *Український журнал природничих наук*. 2023, (5), 80–89. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.9>
7. Мінаєв Б. П., Аксєментьєва О. І., Лут О. А., Шевченко О. П., Погребняк О. С. Електрохімічне окиснення саліцилової кислоти на наноструктурованих електродах на основі нікелю з додатково осадженою платиною. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021, (2), 73–80. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-73-80>
8. Мінаєв Б. П., Аксєментьєва О. І., Лут О. А., Шевченко О. П. Електрохімічне окиснення тирозину в кислому середовищі. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019, (5), 77–83. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-77-83>
9. Parimala Vijayanthi S., Mathiyalagan N. Kinetics of oxidation of aminoacids by a newly synthesized oxidant, N-chloropyrazinamide in aqueous acetic acid medium. *International Letters of Chemistry Physics and Astronomy*. 2013, 16, 1–8. <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.16.1>

Стаття надійшла до редакції 23.01.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 21.02.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

O. P. Shevchenko, O. S. Pohrebniak*, O. A. Zabkovska, Yu. A. Shaforost

Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Educational and Scientific Institute of Natural and Agricultural Sciences, Department of Chemistry and Nanomaterials Science, 81 Shevchenko Blvd, Cherkasy, 18031, Ukraine;

* e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net

VOLTAMPEROMETRIC STUDIES OF THE TRYPTOPHAN OXIDATION PROCESS ON A NANOSTRUCTURED PLATINUM SURFACE

Electrochemical oxidation of amino acids is a complex process influenced by factors such as amino acid structure, electrode material, pH value, and medium composition. The kinetics of such reactions can be studied using voltammetry with linear and cyclic potential scans. Voltammetric studies were conducted on the electrochemical oxidation of tryptophan using nickel-based nanostructured electrode arrays modified with platinum. The analysis of the voltammograms showed that the depolarizer discharge intensity was 1.45 times higher on the modified electrode compared to the smooth platinum electrode. The absence of cathodic current maxima, clearly visible on the anodic sections of voltammograms, indicates the irreversibility of the oxidation process, meaning the reaction product is electrochemically inactive within the reverse potential scan range. The irreversible reaction involves two electrons, and the oxidation products of tryptophan tend to adsorb onto the electrode surface, affecting the rate of the electrochemical process. Calculations established a linear dependence of peak current on tryptophan concentration within the range of 1×10^{-4} – 1×10^{-2} mol/dm³, with the calibration curve equation given as: $I_{\text{max}} = (0.62 \pm 0.01) + (61.17 \pm 2.62) \times C(\text{tryptophan}) \text{ mol/dm}^3$ ($R^2 = 0.991$; $n = 6$). The detection limit of tryptophan, determined using the 3s criterion, was 4.9×10^{-4} mol/dm³, enabling its quantification within the range of 5×10^{-4} – 1×10^{-2} mol/dm³. The rate constant, activation energy, and diffusion coefficient of the oxidation process were calculated based on voltammetric data and corresponding kinetic equations. Temperature increase enhanced the discharge intensity and induced polarization by 60 mV. The findings help evaluate the redox properties of tryptophan on electrodes further modified by platinum deposition. Additionally, variations in electrode surface structure significantly influenced reaction kinetics, highlighting the potential of nanostructured platinum electrodes for improved electrocatalysis. The study provides a fundamental understanding of electrochemical oxidation mechanisms that can be applied to biochemical sensing and analytical chemistry.

Keywords: voltammetry, tryptophan, nanostructured electrodes, oxidation potential, Kolbe reaction.

REFERENCES

1. Socha E., Koba M., Kośliński P. Amino acid profiling as a method of discovering biomarkers for diagnosis of neurodegenerative diseases. *Amino Acids*. 2019, 51, 367–371. <https://doi.org/10.1007/s00726-019-02705-6>
2. Nagao K., Kimura T. Use of plasma-free amino acids as biomarkers for detecting and predicting disease risk. *Nutr. Rev.* 2020, 78, 79–85. <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuaa086>
3. Elshiekh B., Basheir A., Elbashir A.A. Spectrophotometric methods for the determination of L-tyrosine in pharmaceutical formulations. *Original Article ChemXpress*. 2015, 8, 95–101.
4. Li C. Voltammetric determination of tyrosine based on an L-serine polymer film electrode. *Colloids Surf. B Biointerfaces*. 2006, 50, 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.05.004>
5. Shevchenko O., Lut O., Aksimentyeva O. Highly sensitive sensor for detection of vitamin B₁ on the nanostructural surface of nickel. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2011, 2(8)(1), 69–73.
6. Shevchenko O. P., Lut O. A., Shaforost Yu. A., Shkunyda D. P. Elektrokhimichni doslidzhennia protsesu vidnovlennia tiamin bromidu na nikelovykh hostriinykh strukturakh modyfikovanykh nanorozmirnymy chastynkamy vismutu. *Ukrainskyi Zhurnal Pryrodnychyykh Nauk*. 2023, (5), 80–89. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.9> [in Ukrainian].
7. Minaiev B. P., Aksementieva O. I., Lut O. A., Shevchenko O. P., Pohrebniak O. S. Elektrokhimichne oksynennia salitsylovoi kysloty nananostруктурованыkh elektrodakh na osnovi nikeliu z dodatkovu osadzhenoii platynoiu.

- Pytannia Khimii ta Khimichnoi Tekhnolohii*. 2021, (2), 73–80. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-73-80> [in Ukrainian].
8. Minaiev B. P., Aksimentieva O. I., Lut O. A. Shevchenko O. P. Elektrokhimichne okysnennia tyrozynu v kyslomu seredovyshchi. *Pytannia Khimii ta Khimichnoi Tekhnolohii*. 2019, (5), 77–83. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-77-83> [in Ukrainian].
9. ParimalaVaijayanthi S., Mathiyalagan N. Kinetics of oxidation of amino acids by a newly synthesized oxidant, N-chloropyrazinamide in aqueous acetic acid medium. *International Letters of Chemistry Physics and Astronomy*. 2013, 16, 1–8. <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.16.1>

ORCID iDs

О. П. Шевченко	https://orcid.org/0009-0007-5769-1884
О. С. Погребняк	https://orcid.org/0009-0000-2289-0487
О. А. Жабковська	https://orcid.org/0000-0002-0288-4255
Ю. А. Шафорост	https://orcid.org/0000-0002-0002-2803

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» публікує такі типи матеріалів:

- 1) наукові статті (рецензовані);
- 2) короткі повідомлення (рецензовані);
- 3) оглядові статті (рецензовані);
- 4) матеріали конференцій (рецензовані та чітко позначені як матеріали конференцій);
- 5) рецензії на книги (редакційний розгляд);
- 6) листи до редакції (редакційний розгляд).

1.2. У певному випуску журналу кожен автор може опублікувати лише одну статтю, зокрема написану у співавторстві.

1.3. Мови видання: українська та англійська.

1.4. До редакції подається:

1. Рукопис з анотацією (рисунки та підписи до них, таблиці слід розміщувати у тексті після першого посилання на них);
2. Резюме;
3. Колонтитул;
4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
5. Відомості про авторів;
6. Відредагований і узгоджений з редколегією рукопис, збережений на електронному носії у форматі документа MS Word (кегель 14; 1,5 міжрядковий інтервал; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє — не менш 20 мм, праве — 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА РУКОПISУ ДО ПОДАННЯ — ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальний рукопис має містити:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотацію (мовою оригіналу) та авторське резюме (другою мовою видання).
- 2.7. Ключові слова (від трьох до п'яти).
- 2.8. Колонтитул.

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

3.1. Граничний обсяг не має перевищувати:

- для наукових статей: 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури;
- для листів в редакцію: 4 сторінки;
- для оглядових статей: 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність розташування окремих складових рукопису має бути такою:

1. УДК — зліва.
2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.
3. Назва наукової установи (зокрема відділу, кафедри, де виконано дослідження).
4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), електронна адреса, ідентифікатор ORCID (обов'язково) та телефон для співпраці з авторами — на окремому аркуші.
5. Заголовок статті. Заголовок має точно відбивати зміст дослідження, бути коротким, містити ключові слова.
6. Анотація мовою оригіналу розміщується після заголовка перед початком основного тексту статті з відступом абзацу 20 мм від лівого поля.
7. Під анотацією наводяться ключові (основні) слова (мовою оригіналу).
8. Текст статті і списки літератури мовою оригіналу та транслітерований (References).
9. Резюме подається на окремому аркуші разом з такими даними: заголовок статті, прізвища та ініціали авторів, назва та адреса наукової установи, електронна адреса, ідентифікатор ORCID, текст резюме та ключові слова. Кожна стаття українською супроводжується англomовним резюме обсягом не менш ніж 1800 знаків разом з ключовими словами. Кожна стаття англійською супроводжується україномовним резюме обсягом не менш ніж 1800 знаків разом з ключовими словами.

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

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

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, відповідні пояснення абревіатур наводять у дужках при першому вживанні.

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

4.4. Цифровий матеріал, за можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці мають бути компактними, мати порядковий номер; граfi та рядки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки надаються в електронному вигляді на електронному носії окремими файлами в одному з графічних форматів (.tif, .psx, .jpg або .bmp). Позначення на рисунках мають бути короткими, їх слід за можливості замінювати цифрами чи буквами, котрі розшифровуються у підписах до відповідних рисунків; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві слід виконувати в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендовано застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок.

Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Усі ілюстрації слід пронумерувати у послідовності, що відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підрисуючих підписів.

У разі об'єднання декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендовано позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



б

Рис. Підпис рисунку

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

Основний **список літератури** надається мовою оригіналу рукопису. Назви праць у списку літератури розташовуються за порядком згадування в тексті. Список літератури подається із зазначенням прізвищ та ініціалів усіх авторів незалежно від їх кількості (не допускаються записи та ін., et al.). Для усіх джерел, що мають ідентифікатор DOI, слід наводити його у вигляді повного гіперпосилання.

До основного списку літератури обов'язково додається транслітерований латиницею перелік джерел **References**. Транслітерація латиницею здійснюється згідно з Постановою КМУ від 27.01.2010 № 55 «Про впорядкування транслітерації українського алфавіту латиницею». Транслітерація застосовується лише до джерел, мова оригіналу яких не використовує латинську абетку. Для зручності транслітерації україномовних джерел можна скористатися онлайн-конвертером.

ПРИКЛАДИ ОФОРМЛЕННЯ БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

КНИГА

Чеботарьов О. М., Снігур Д. В., Щербакова Т. М., Гузенко О. М., Рахлицька О. М., Жуковецька О. М. Сорбційні методи в аналітичній хімії: кол. монографія. Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2025. 322 с.

Корнілович Б. Ю., Ковальчук І. А. Селективна сорбція важких металів і радіонуклідів природними та модифікованими шаруватими силікатами. Київ: Наукова думка, 2024. 204 с. <https://doi.org/10.15407/978-966-00-1902-7>

Сторіжко В. Ю., Жирко Ю. І., Щур Д. В., Гаврилюк Н. А., Золотаренко О. Д., Золотаренко А. Д. Особливості зберігання водню в твердому тілі та фазові перетворення в металогідридах з різною кристалічною структурою. Київ: Наукова думка, 2024. 524 с. <https://doi.org/10.15407/978-966-00-1962-1>

Nadtochiy A., Gorb A. M., Gorelov B. M., Polovina O., Korotchenkov O. Graphene-based Polymer nanocomposites: models and applications. Singapore: Springer, 2024. (Springer briefs in applied sciences and technology). <https://doi.org/10.1007/978-981-97-2792-6>

КНИГА БЕЗ ЗАЗНАЧЕННЯ АВТОРА (ЗА РЕДАКЦІЄЮ)

Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали : кол. монографія / за заг. ред. А. О. Колодяжної. Київ: Інтерсервіс, 2025. 378 с.

Фармацевтична хімія: підруч. для студентів вищ. фармац. навч. закл. і фармац. ф-тів вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації / за заг. ред. П. О. Безуглого. 3-тє вид., випр., доопрац. Вінниця: Нова книга, 2017. 456 с.

Green chemistry methods for producing biopolymeric nanomaterials / ed. K. A. Abd-Elsalam. Singapore: Springer, 2025. P. XI, 586. (Smart nanomaterials technology). <https://doi.org/10.1007/978-981-96-9501-0>

КНИГА — ОКРЕМИЙ ТОМ (ЧАСТИНА) БАГАТОТОМНОГО ВИДАННЯ

Державна Фармакопея України: у 3-х т. / ДП «Укр. наук. фармакоп. центр якості лікар. засобів». 2-е вид. Харків: Укр. наук. фармакоп. центр якості лікар. засобів, 2016. Т. 1. 1128 с.

Енциклопедія Куяльницького лиману: у 8 т. [монографія] / гол. ред. А. А.-А. Еннан. Київ: Освіта України, 2018. Т. 2: Водорості / В.П. Герасимюк, А.-А. А. Еннан, Г.М. Шихалєєва; відп. ред. П.М. Царенко, А.-А. А. Еннан. Одеса: Астропринт, 2020. 448 с.

Langley R., Moore J. General chemistry: Understanding moles, bonds, and equilibria. Cognella Academic Publishing, 2020. Vol. 2. 586 p.

ЧАСТИНА (РОЗДІЛ) КНИГИ

Мілюкін М. Органічні екотоксиканти у водних системах України. *Сучасні тенденції розвитку хімії, матеріалознавства та хімічної екології*: монографія. Луцьк: Вежа-Друк, 2023. Розд. 4. С. 47–61.

Єрмоленко І. Ю., Сахненко М. Д., Тур Ю. І., Степанова І. І., Желавська Ю. А., Сарай В. В. Каталітична активність Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo)-електродів в реакції електрохімічного виділення водню. *Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи*: кол. монографія / уклад.: А. О. Омельчук, О. В. Лінючева, Ю. В. Погоренко, С. В. Фроленкова. Київ: Гордон, 2021. С. 76–77.

Kricheldorf H. R. The polycondensation processes of the chemical evolution. *Life by chemical evolution: A review and evaluation of experiments and hypotheses*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2025. P. 55–67. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4_3

Yokozawa T., Ohta Y. Control of polycondensation. *Macromolecular Engineering: From precise synthesis to macroscopic materials and applications*. New York: Wiley-VCH GmbH, 2022. Polymer synthesis II. <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0013>

Seiffert S. Struktur der Makromoleküle. *Lechner, Gehrke, Nordmeier — Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker* / eds. S. Seiffert, M. Susoff, C. Kummerlöwe. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2024. P. 3–60. https://doi.org/10.1007/978-3-662-69248-6_2

СТАТТЯ У ПЕРІОДИЧНОМУ ВИДАННІ

Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Снігур Д. В. Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2023, 28(3(86)), 62–71. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826)

Тищенко Я. С. Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. *Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства*: пр. Ін-ту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. 2017, (26), 31–36.

Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>

ТЕЗИ ДОПОВІДІ КОНФЕРЕНЦІЇ

Гудзенко О. В., Варбанець Л. Д. Модифікація протеаз новими координаційними сполуками германію. *Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості*: матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф. (Хмельницький, 30 трав. 2025 р.) / під ред. Л. В. Салєби, М. Є. Рацук. Хмельницький, 2025. С. 47–49.

Кірюшкіна Г. М., Шихалєєва Г. М. Динаміка морфометричних характеристик Куяльницького лиману у 2024 р. з використанням методів дистанційного зондування землі. *Global trends in science and education: proceedings of the 5th International scientific and practical conference (2–4 June 2025)*. Kyiv: SPC “Sci-conf. com.ua”, 2025. P. 433–439.

Dzyazko Y., Volfkovich Y., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review). *Nanophotonics, nanooptics, nanobiotechnology, and their applications: selected proceedings of the 6th International conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2018), August 27–30, 2018, Kyiv, Ukraine* / eds. O. Fesenko, L. Cham: Springer, 2019. P. 235–253. (Springer Proceedings in Physics, vol. 222). https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_16

ДИСЕРТАЦІЯ

Алексєєв С. О. Хімія поверхні, методи функціоналізації та властивості наноматеріалів на основі кремнію та карбїду кремнію: дис. ... д-ра хім. наук: 01.04.18. Київ, 2023. 433 с.

Жуковецька О. М. Хімічно-ініційована міцелярна екстракція та її застосування для концентрування і визначення Германію(IV) спектроскопічними методами: дис. ... д-ра філос.: 102 Хімія. Одеса, 2024. 176 с.

Day J. C. Nanoporous silicon in gas preconcentration and sensing: a PhD thesis. Pembroke College, 2021. <https://doi.org/10.17863/CAM.78655>

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ

Шандура М. П. Довгохвильові барвники на основі борадипірометенів та діоксаборинів: автореф. дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.03, 102. Київ, 2025. 34 с.

Фігурка О. М. Синтез нових амінопохідних 1,4-нафтохінону та їх біологічна активність: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03. Львів, 2016. 22 с.

ПАТЕНТ

Патент України на корисну модель UA161505. МПК: C07C211/00. Спосіб отримання сульфіту 2-гідроксипропіламонію. Хома Р. Є., Водзінський С. В., Гельмбольдт В. О., Ішков Ю. В. № u202502906; заявл. 17.06.2025; опубл. 10.12.2025, бюл. № 50/2025. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1889909/>

Патент України на корисну модель UA131700. МПК: A62B23/06, B01J20/00, B01D39/00, D06M13/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.-А. А., Хома Р. Є., Захаренко Ю. С., Абрамова Н. М. № u201808224; заявл. 25.07.2018; опубл. 25.01.2019, бюл. № 2/2019. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/737162/>

Patent USA US-4894296-A. IPC: H01M 4/00, B29C 59/00. Cathode for zinc air cells. Borbely A., Molla J.; filed 27.10.87; publ. 16.01.90. <https://surl.li/nkbpbu>

СТАНДАРТ

ДСТУ 2439:2018. Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи. [На заміну ДСТУ 2439-94; чинний від 01.10.2019]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2019. 12 с.

ДСТУ ISO 6107-1:2004. Якість води. Словник термінів. Частина 1 (ISO 6107-1:1996, IDT). [Чинний від 01.04.2005]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 22 с.

ТРАНСЛІТЕРОВАНІЙ ЛАТИНИЦЕЮ СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ – REFERENCES

КНИГА

Chebortaryov O. M., Snigur D. V., Shcherbakova T. M., Guzenko O. M., Rakhlytska O. M., Zhukovetska O. M. Sorbtsiini metody v analitychnii khimii: collective monograph [Sorption methods in analytical chemistry]. Odesa: Odeskyi natsionalnyi universytet imeni I. I. Mechnykova, 2025. 322 p. [in Ukrainian].

Kornilovych B. Yu., Kovalchuk I. A. Selektivna sorbtsiia vazhkykh metaliv i radionuklidiv pryrodnymy ta modyfikovanymy sharuvatymy sylikatamy [Selective sorption of heavy metals and radionuclides by natural and modified layered silicates]. Kyiv: Naukova dumka, 2024. 204 p. <https://doi.org/10.15407/978-966-00-1902-7> [in Ukrainian].

Storizhko V. Yu., Zhyrko Yu. I., Shchur D. V., Havryliuk N. A., Zolotarenko O. D., Zolotarenko A. D. Osoblyvosti zberihannia vodniu v tverdomy tili ta fazovi peretvorennia v metalohidrydakh z riznoiu krystalichnoiu strukturoiu [Features of hydrogen storage in a solid and phase transformations in metal hydrides with different crystal structures]. Kyiv: Naukova dumka, 2024. 524 p. <https://doi.org/10.15407/978-966-00-1962-1> [in Ukrainian].

Nadtochiy A., Gorb A. M., Gorelov B. M., Polovina O., Korotchenkov O. Graphene-based polymer nanocomposites: models and applications. Singapore: Springer, 2024. (Springer briefs in applied sciences and technology). <https://doi.org/10.1007/978-981-97-2792-6>

КНИГА БЕЗ ЗАЗНАЧЕННЯ АВТОРА (ЗА РЕДАКЦІЮ)

Bioaktyvni spoluky, novi rehovyny i materialy: kolektyvna monohrafiia [Bioactive compounds, new substances and materials: collective monograph] / ed. A. O. Kolodiazhna. Kyiv: Interservis, 2025. 378 p.

Farmatsevychna khimiia: pidruchnyk dlia studentiv vyshchykh farmatsevychnykh zakladiv i farmatsevychnykh fakultetiv vyshchykh medychnykh navchalnykh zakladiv III–IV rivniv akredytatsii [Pharmaceutical chemistry: textbook for students of higher pharmaceutical schools and pharmaceuticals faculties of higher medical institutions of the III–IV levels of accreditation] / ed. by P. O. Bezuglyi. 3rd ed., rev., ext. Vinnytsia: Nova knyha, 2017. 456 p. [in Ukrainian].

Green chemistry methods for producing biopolymeric nanomaterials / ed. K. A. Abd-Elsalam. Singapore: Springer, 2025. P. XI, 586. (Smart nanomaterials technology). <https://doi.org/10.1007/978-981-96-9501-0>

КНИГА — ОКРЕМИЙ ТОМ (ЧАСТИНА) БАГАТОТОМНОГО ВИДАННЯ

Derzhavna Farmakopeia Ukrainy [State Pharmacopoeia of Ukraine]: in 3 vols. / DP “Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv” [State enterprise “Ukrainian Scientific Pharmacopoeia Center for the Quality of Medicinal Products”]. 2nd ed. Kharkiv: Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv, 2016. Vol. 1. 1128 p. [in Ukrainian].

Entsyklopediia Kuialnytskoho lymanu [Encyclopedia of the Kuialnyk estuary]: in 8 vols. / ed. by A. A.-A. Ennan. Vol. 2: Vodorosti [Algae] / V. P. Gerasymiuk, A. A.-A. Ennan, G. M. Shykhaleyeva; ed. by P. M. Tsarenko, A. A.-A. Ennan. Odesa: Astroprint, 2020. 438 p. [in Ukrainian].

Langley R., Moore J. General chemistry: Understanding moles, bonds, and equilibria. Cognella Academic Publishing, 2020. Vol. 2. 586 p.

ЧАСТИНА (РОЗДІЛ) КНИГИ

Miliukin M. Orhanichni ekotoksykanty u vodnykh systemakh Ukrainy [Organic ecotoxics in aquatic systems of Ukraine]. *Suchasni tendentsii rozvytku khimii, materialoznavstva ta khimichnoi ekolohii*: monohrafiia [Current trends in the development of chemistry, materials science and chemical ecology: monograph]. Lutsk: Vezha-Druk, 2023. Section 4. P. 47–61. [in Ukrainian].

Yermolenko I. Yu., Sakhnenko M. D., Tur Yu. I., Stepanova I. I., Zhelavska Yu. A., Sarai V. V. Katalitychna aktyvnist Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo)-elektrodiv v reaktsii elektrokhimichnoho vydilennia vodniu [Catalytic activity of Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo) electrodes in the electrochemical hydrogen evolution reaction]. *Elektrokhimiiia sohodennia: zdobutky, problemy ta perspektyvy*: kolektyvna monohrafiia [Electrochemistry today: achievements, problems and prospects: a collective monograph] / comp. A. O. Omelchuk, O. V. Liniucheva, Yu. V. Pohorenko, S. V. Frolenkova. Kyiv: Hordon, 2021. P. 76–77. [in Ukrainian].

Kricheldorf H. R. The polycondensation processes of the chemical evolution. *Life by chemical evolution. A review and evaluation of experiments and hypotheses*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2025. P. 55–67. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4_3

Yokozawa T., Ohta Y. Control of polycondensation. *Macromolecular Engineering: From precise synthesis to macroscopic materials and applications*. New York: Wiley-VCH GmbH, 2022. Polymer synthesis II. <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0013>

Seiffert S. Struktur der Makromoleküle. *Lechner, Gehrke, Nordmeier — Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker* / eds. S. Seiffert, M. Susoff, C. Kummerlöwe. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2024. P. 3–60. https://doi.org/10.1007/978-3-662-69248-6_2

СТАТТЯ У ПЕРІОДИЧНОМУ ВИДАННІ

Zhukovetska O. M., Guzenko O. M., Snigur D. V. Nyzkotemperaturna analitychna mitseliarna elstraktsiia. Povidomlennia 1: Protolitychni vlastyvoli kyslotnykh initsiatoriv u orhanizovanykh seredovyshchakh [Low temperature analytical cloud point extraction. 1: Protolytic properties of acidic extraction initiators in organized media]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(3(86)), 62–71. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826) [in Ukrainian].

Tyshchenko Ya. S. Proieksiia poverkhni likvidusa diahramy stanu systemy $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [Projection of the liquidus surface of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system state diagram]. *Suchasni problem fizychnoho materialoznavstva: pratsi Instytutu problem materialoznavstva imeni I. M. Frantsevycha* [Contemporary problem of physical material science: proceedings of Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2017, (26), 31–36. [in Ukrainian].

Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>

ТЕЗИ ДОПОВІДІ КОНФЕРЕНЦІЇ

Gudzenko O. V., Varbanets L. D. Modyfikatsiia proteaz novymy koordynatsiinymy spolukamy hermaniiu [Modification of proteases with novel coordination compounds of Germanium]. *Stan i perspektyvy rozvytku khimichnoi, kharchovoi ta parfumerno-kosmetychnoi haluzei promyslovosti: materialy VII Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii* (Khmelnyskyi, 30 travnia 2025) [State and prospects for the development of chemical, food, and perfumery-and-cosmetic industries: proceedings of the 7th All-Ukrainian scientific and practical conference (Khmelnyskyi, 30 May 2025)] / ed. by L. V. Salieba, M. Ye. Ratsuk. Khmelnyskyi, 2025. P. 47–49. [in Ukrainian].

Kiryushkina G. M., Shykhaleyeva G. M. Dynamika morfometrychnykh kharakterystyk Kuialnytskoho lymanu u 2024 r. z vykorystanniam metodiv dystantsiinoho zonduvannia zemli [Dynamics of morphometric characteristics of the Kuialnyk estuary in 2024 using remote sensing methods]. *Global trends in science and education: proceedings of the 5th International scientific and practical conference* (2–4 June 2025). Kyiv: SPC “Sci-conf.com.ua”, 2025. P. 433–439. [in Ukrainian].

Dzyazko Y., Volfkovich Y., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review). *Nanophotonics, nanooptics, nanobiotechnology, and their applications: Selected proceedings of the 6th International conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine* / eds. O. Fesenko, L. Cham: Springer, 2019. P. 235–253. (Springer Proceedings in Physics, vol. 222). https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_16

ДИСЕРТАЦІЯ

Aleksieiev S. O. Khimiia poverkhni, metody funktsionalizatsii ta vlastyvoli nanomaterialiv na osnovi kremniiu ta karbidu kremniiu [Surface chemistry, functionalization methods and properties of silicon and silicon carbide-based nanomaterials]: doctoral dissertation in chemical sciences: 01.04.18. Kyiv, 2023. 433 p. [in Ukrainian].

Zhukovetska O. M. Khimichno-initsiiiovana mitseliarna ekstraktsiia ta yii zastosuvannia dlia kontsentruvannia i vyznachennia Hermaniiu(IV) spektroskopichnymy metodamy [Chemically initiated micellar extraction and its application for concentration and determination of Germanium(IV) by spectroscopic methods]: PhD thesis: 102 Chemistry. Odesa, 2024. 176 p. [in Ukrainian].

Day J. C. Nanoporous silicon in gas preconcentration and sensing: PhD thesis. Pembroke College, 2021. <https://doi.org/10.17863/CAM.78655>

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ

Shandura M. P. Dovhokhvylovi barvnyky na osnovi boradypirometeniv ta dioksaboryniv [Longwavelength dyes based on boradipyrromethenes and dioxaborines]: extended abstract of doctoral dissertation in chemical sciences: 02.00.03, 102. Kyiv, 2025. 34 p. [in Ukrainian].

Fihurka O. M. Syntez novykh aminopokhidnykh 1,4-naftokhinonu ta yikh biolohichna aktyvnist [Synthesis of new amino derivatives of 1,4-naphthoquinone and their biological activity]: extended abstract of CandSc dissertation in chemical sciences: 02.00.03. Lviv, 2016. 22 p. [in Ukrainian].

ПАТЕНТ

Khoma R. E., Vodzinskyi S. V., Helmboldt V. O., Ishkov Yu. V. Sposib otrymannia sulfitu 2-hidroksypropilamoniiu [Method for obtaining 2-hydroxypropylammonium

sulfite]. Patent UA, no. 161505; filed 17.06.2025; publ. 10.12.2025. IPC: C07C211/00. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1889909/> [in Ukrainian].

Ennan A. A.-A., Khoma R. E., Zakharenko Yu. S., Abramova N. N. Sklad dlia prosochuvannia filtruiuchoho materialu [Composition for impregnation of filter material]. Patent UA, no. 131700; filed 25.07.2018; publ. 25.01.2019. IPC: A62B23/06, B01J20/00, B01D39/00, D06M13/00. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/737162/> [in Ukrainian].

Borbely A., Molla J. Cathode for zinc air cells. Patent US, no. 4894296; filed 27.10.1987; publ. 16.01.90. IPC: H01M 4/00, B29C 59/00. <https://surl.li/nkbpbu>

СТАНДАРТ

DSTU 2439:2018. Khimichni elementy ta prosti rechovyny. Terminy ta vyznachennia osnovnykh poniat, nazvy yi symvoly [State Standard of Ukraine (DSTU) 2439:2018 Chemical elements and simple substances. Terms and definitions of basic concepts, names and symbols]. [To replace DSTU 2439-94; effective as of 01.10.2019]. Official ed. Kyiv: UkrNDNTs, 2019. 12 p. [in Ukrainian].

DSTU ISO 6107-1:2004. Yakist vody. Slovyk terminiv. Chastyna 1 (ISO 6107-1:1996, IDT) [State Standard of Ukraine (DSTU) ISO 6107-1:2004. Water quality. Glossary of terms. Part 1 (ISO 6107-1:1996, IDT)]. [Effective as of 01.04.2005]. Official ed. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2006. 22 p. [in Ukrainian].

6. АНОТАЦІЯ. КОЛОНТИТУЛ

АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

6.3 **Авторське резюме** (реферат) подається другою мовою видання окремим файлом та містить: заголовок статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, електронну адресу, ідентифікатор ORCID, підзаголовок «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

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

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та міжнародних інформаційних системах і базах даних, в яких індексується журнал. Воно розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

В Авторському резюме слід надавати істотні факти роботи, воно не має перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендовано використовувати структуру анотації, що повторює структуру статті і складається з вступу, мети і завдання, методів, результатів, висновку (висновків). Водночас, предмет і тема дослідження зазначаються, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору цієї роботи.

Результати роботи слід описувати точно і інформативно. Рекомендовано наводити основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. Зокрема перевага надається новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

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

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

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

Авторське резюме має містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках; за використання скорочень, їхню розшифровку та визначення наводять за першого вживання в тексті авторського резюме.

У тексті авторського резюме слід використовувати такі слова та словосполучення: «*отже*», «*більш того*», «*наприклад*», «*в результаті*» тощо (“*therefore*”, “*moreover*”, “*for example / for instance*”, “*as a result*” etc.). Розрізнені положення мають логічно впливати один з одного. Слід використовувати активний, а не пасивний стан, як-от “*the study tested*” замість “*it was tested in this study*” (поширена помилка в перекладах анотацій/резюме англійською).

Текст авторського резюме має бути лаконічним і чітким, вільним від другої рядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих виразів.

В авторському резюме посилення на джерела зі списку літератури не наводяться.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їхньою науковою цінністю та/або практичною значущістю), втім не може становити менше ніж 1800 друкованих знаків.

Рукописи приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія журналу має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з авторами.

Верстка В. Г. Вітвицька

Підп. до друку 25.07.2026 р. Формат 70х108/16.
Ум.-друк. арк. 11,55. Наклад 50 пр. Зам. № 3256.

Видавець:
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Змієнка Всеволода, буд. 2, м. Одеса, 65001, Україна
Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 8592 від 23.03.2026 р.
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua

Виготовлювач:
Друкарня «Апрель» ФОП Бондаренко М.О.
Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4684 від 13.02.2014 р.
вул. В. Арнаутська, 60, Одеса, 65045, Україна
Тел.: +38 (048) 703 11 86
E-mail: info@aprel.od.ua

Надруковано з готового оригінал-макета