

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

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 27, випуск 1(81) 2022

Одеса
ОНУ
2022

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:

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

Редакційна колегія журналу:

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

Закордонні члени редакційної колегії журналу:

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; Muratov Eugen, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France.

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

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 8 від 29 березня 2022 р.

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

ЗМІСТ

А. А.-А. Еннан, Р. Є. Хома, Р. М. Длубовський, Ю. С. Захаренко, Т. С. Бєньковська, І. М. Книш МОНО- ТА БІФУНКЦІОНАЛЬНІ ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	5
О. Е. Марцинка, І. Й. Сейфулліна ПОДВІЙНІ Ge(IV)-Co(II) КОМПЛЕКСИ З 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ.....	31
В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук, Л. В. Садковська ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ТА СИЛА КИСЛОТ І ОСНОВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ	39
А. В. Єгорова, Ю. В. Скрипинець, І. І. Леоненко, Д. І. Александрова, С. М. Кашуцький, І. В. Умецька РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ФАБОМОТИЗОЛУ ДИГІДРОХЛОРИДУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОФІЛІВ РОЗЧИНЕННЯ	49
Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова, О. М. Чеботарьов СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВІСМУТУ (III) З ПЕРХЛОРАТОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО	61
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	73

CONTENT

A. A.-A. Ennan, R. E. Khoma, R. M. Dlubovskii, Yu. S. Zakharenko, T. S. Bienkovka, I. M. Knys MONO- AND BIFUNCTIONAL IMPREGNATED FIBER CHEMOSORBENTS FOR RESPIRATORY PURPOSE	5
E. E. Martsinko, I. I. Seifullina DOUBLE Ge(IV)-Co(II) COMPLEXES WITH 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE	31
V. F. Zinchenko, V. V. Menchuk, L. V. Sadkovska ELECTRONEGATIVITY AND STRENGTH OF ACIDS AND BASES IN AQUEOUS SOLUTIONS	39
A. V. Yegorova, Yu. V. Scrypynets, I. I. Leonenko, D. I. Aleksandrova, S. N. Kashutskyy, I. V. Umetskaya DEVELOPMENT AND VALIDATION OF SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF FABOMOTIZOLE DIHYDROCHLORIDE FOR STUDY OF DISSOLUTION PROFILES	49
D. V. Snigur, D. O. Barbalat, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, T. M. Scherbakova, O. M. Chebotarev SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH (III) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRILUM PERCHLORATE.....	61
INFORMATION FOR AUTHORS	73

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Еннан¹, Р. Є. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹, Ю. С. Захаренко¹,
Т. С. Беньковська¹, І. М. Книш¹

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

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

*e-mail: eksvar@ukr.net, rek@onu.edu.ua

МОНО- ТА БІФУНКЦІОНАЛЬНІ ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Узагальнені дані щодо розробки імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС), призначених для спорядження газоочисного устаткування і засобів індивідуального захисту органів дихання від газоподібних токсикантів кислотної та основної природи.

Для отримання ІВХС основних газів у якості імпрегнуючих реагентів використовуються водні розчини багатоосновних кислот та солей 3d-металів, поглинання токсикантів якими відбувається за рахунок реакцій нейтралізації та комплексування. Для одержання ІВХС кислих газів були застосовані водні розчини карбонату натрію та уротропіну, що містять структуруючі добавки, а також водні розчини на основі моноетаноламіну і поліетиленполіаміну у вигляді їх нелетких похідних з більшою молярною масою. Значне поліпшення захисних характеристик ІВХС було досягнуто шляхом введення до складу вказаних розчинів різних модифікуючих добавок – промоутерів.

Розроблені моношарові ІВХС-амфоліти (ІВХС-А) респіраторного призначення, які в залежності від обставин здатні поглинати як кислоти, так і основні гази (пари), наприклад SO₂ та NH₃. Розроблені хемосорбенти кислих або/і основних газів (ІВХС-І, ІВХС-АІ), момент “спрацювання” динамічної поглинальної ємності яких можливо візуально визначити за зміною забарвлення протигазових елементів під час “проскоку” сорбтиву.

Ключові слова: імпрегновані волокнисті матеріали, хемосорбція, токсичні гази та пари.

Одним із видів нетканих сорбційно-фільтруючих матеріалів (НСФМ), використовуваних в газоочистці, зокрема для спорядження полегшених газопилозахисних респіраторів, є імпрегновані волокнисті хемосорбенти (ІВХС) [1-6]. Зосередження уваги дослідників до цих матеріалів було викликане низкою політичних та економічних причин в нашій країні.

Так, до початку восьмидесятих років минулого століття для виготовлення газопоглинаючих елементів респіраторів (ГПЕ) традиційно використовувалися іонообмінні волокнисті матеріали (ІВМ) [2, 3, 5-9]. Однак, зростаюча потреба в ІВМ випереджала можливості їх виробників [1], а після розпаду СРСР в Україні не залишилось підприємств з їх виробництва, що призвело до різкого подорожчання ІВМ і, відповідно, до зниження рентабельності виробництва респіраторів в нашій країні.

У зв'язку з цим співробітниками Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини (ФХІЗНСІЛ) МОН України та НАН України (м. Одеса) було вжито заходів щодо розробки альтернативних імпортозамінюючих

волокнистих хемосорбентів з доступної і недорогої сировини вітчизняного виробництва, які відрізняються від ІВМ тим, що поглинання газу відбувається не активними групами, що хімічно входять до складу волокна, а реагентом, нанесеним на поверхню волокнистого носія (ВН) [1, 4, 6, 10]. В даній роботі приведено узагальнення даних щодо розробок моно- та біфункціональних ІВХС респіраторного призначення, що проводились у ФХІЗНСІЛ.

В якості ВН застосовуються неткані матеріали з штучних (віскозних (В), вугільних) і синтетичних (поліамідних, поліакрилонітрильних (Н), поліестерних (Л) і поліпропіленових (ПП) тощо) волокон, санітарно-гігієнічні та фізико-механічні властивості яких відповідають вимогам, що висуваються до матеріалів респіраторного призначення [1, 6, 10].

Основними критеріями вибору імпрегнуючих реагентів були: нетоксичність і достатня розчинність у воді, відсутність запаху, виключення утворення шкідливих газоподібних продуктів реакції, стійкість продуктів реакції при кімнатній та близьких до неї температурах, доступність та відносна дешевизна [1]. Імпрегнуючими реагентами (табл. 1), залежно від природи газоподібних полютантів, виступають водні розчини певних сполук, що забезпечують хімічне зв'язування полютантів в результаті реакцій нейтралізації, окислення-відновлення і комплексоутворення [1, 2, 4].

Монофункціональні ІВХС

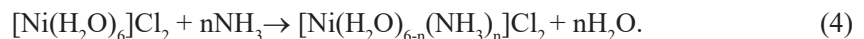
Для отримання монофункціональних ІВХС (табл. 1) використовувалися водні розчини сполук, які активно взаємодіяли із полютантами кислотної і основної природи – карбонати натрію і калію [6], гексаметилентетрамін (НМТА), йодид калію [6], лимонна і винна кислоти [4], хлориди міді (II) та нікелю (II) [1]. Надалі, коли виникла необхідність істотно збільшити час захисної дії респіраторів, склад хемосорбентів ускладнювався.

Для отримання ІВХС основних газів в якості імпрегнуючих реагентів використовуються водні розчини лимонної, винної, шавлевої та оксиетилендифосфонові кислот, якими відбувається поглинання аміаку і амінів за рахунок реакцій солеутворення [1, 4, 11-15]. Наприклад, при використанні лимонної кислоти реалізуються такі реакції:



На користь реалізації реакцій (2) та (3) свідчать факти виділення індивідуальних цитратів [38, 39].

Поглинання аміаку і амінів ІВХС, отриманих просочуванням ВН водними розчинами солей 3d-металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} та Co^{2+}) відбувається за рахунок реакцій комплексоутворення. Наприклад, у випадку хлориду нікелю [1] має місце наступна реакція:



Таблиця 1

Характеристики та результати випробувань монофункціональних ІВХС

Table 1

№ з/п	Хемосорбент	Добавки (Ргrom)	Вміст компонентів у просочуючому розчині, мас. %			Характеристики ВН		$\tau_{\text{в.л.}}^1$, хв	ДА ¹ , мг(SO ₂)/г	Л-ра
			Хемо-сорбент	Ргrom	волокна	Товщина шару (мм)/ густина улаковки волокна, г/м ²				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Тест-газ NH ₃ ²										
1.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃	5,0-50,0	0,5-5,0	B	4/?	195-305	?	[4, 11]	
2.	NiCl ₂	m-C ₆ H ₄ (OH) ₄	25,0	0,5	B	4/?	195	?	[11]	
3.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH C ₃ H ₅ OH	10,0-20,0	2,0-5,0 5,0-25,0	B, III, Л, H	не вказано	455-470	?	[12]	
4.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ O(COOH) ₃ C ₃ H ₅ OH C ₂ H ₅ OH	10,0-20,0	5,0-15,0 5,0-20,0	B, III, Л, H	не вказано	500-585	?	[13]	
5.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH NaCl	10,0-25,0	2,0-5,0 5,0-20,0 5,0-15,0	Л	4/550	520-680	?	[14]	
6.	C ₃ H ₅ O(COOH) ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃	30,0	1,0	B	3/550	250	?	[1]	
7.	CuCl ₂ ·2H ₂ O	C ₃ H ₅ (OH) ₃	20,0	2,5		3/550	240	?	[1]	
8.	CuCl ₂	m-C ₆ H ₄ (OH) ₆	20,0	2,5		4/?	240	?	[11]	
9.	HEDPA	-	40,0-50,0	-		4/550	480-515	?	[15]	
10.	HOOC ⁺ COOH	C ₃ H ₅ (OH) ₃	9,0	5,0		4/?	65	?	[11]	
11.	C ₃ H ₅ O(COOH) ₃	m-C ₆ H ₄ (OH) ₆	60	2,5		4/?	350	?	[11]	
12.	[CH ₂ (OH)COOH] ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃	40	2,0		4/?	250	?	[11]	

продовження таблиці 1

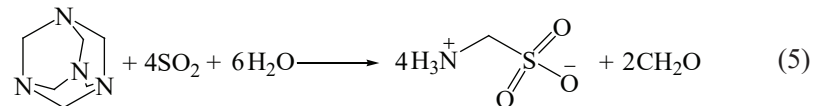
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тест-газ SO₂									
13.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃	20,0	5,0	B	3/?	200	?	[11]
14.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₃ H ₅ OH	5,0-20,0	3,0-5,0 5,0-25,0	B, ПП, Л, Н	не вказано	135-485	?	[16]
15.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH NaOH	12,0-20,0	3,0-5,0 5,0-25,0 2,0-4,0	B, ПП, Л, Н	не вказано	530-620	?	[17]
16.	Na ₂ CO ₃	n-C ₄ H ₆ (OH) ₄	10,0	5,0	B	3/?	210	?	[11]
17.	HMТА	C ₃ H ₅ (OH) ₃	5,0-20,0	0,5-2,5	B	3/500	105-450	?	[4]
18.	HMТА	n-C ₄ H ₆ (OH) ₄	20,0	2,5	B	3/?	450	?	[11]
19.	HMТА	n-C ₄ H ₆ (OH) ₄	5,0	0,5	B	3/?	105	?	[11]
20.	HMТА	C ₃ H ₅ (OH) ₃ Na ₂ CO ₃	10,0-35,0	0,5-5,0; 0,5-5,0	B, ПП, К	не вказано	260-810	?	[18]
21.	MEA	-	5,0-15,0	-	B	4/550	67-127	6,2-18,5	[19]
22.	MEA	NaCl	0,25-15,0	0,25-5,0	B	4/550	90-1010	30,2-114,3	[20]
23.	MEA	NH ₂ CH ₂ COOH	5,0-15,0	5,0-15,0	B	4/550	92-453	13,4-66,2	[21]
24.	MEA	CH ₂ O	5,0-15,0	2,5-7,5	B	4/550	101-250	9,64-24,6	[22]
25.	MEA	EDTA	5,0-15,0	1,9-9,3	B	4/550	274-1025	56,0-173,0	[23]
26.	MEA	H ₃ BO ₃	0,25-5,0	0,77-1,55	B	4/550	141-331	21,2-49,7	[24]
27.	MEA	CH ₃ CH ₂ CHO	5,0-15,0	2,0-5,0	B	4/550	139-331	12,8-30,5	[25]
28.	MEA	-	3-15	-	Vion KN-1	4/550	не вказано	31,2-74,7	[26]
29.	MEA	-	3-15	-	Vion AN-3	4/550	не вказано	20,2-51,9	[27]

закінчення таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30.	РЕРА	-	1,0-10,0	-	В	4/550	75-595	25,5-86,6	[28]
31.	РЕРА	LiCl	1,0	0,53	В	4/550	174	43,2	
32.	РЕРА	Li ₂ CO ₃	1,0	0,46	В	4/550	248	50,6	
33.	РЕРА	NaCl	1,0-4,3	0,86-3,45	В	4/550	256-437	87,3-130,5	[29]
34.	РЕРА	KI	0,5-7,5	0,50-3,75	В	4/550	97-785	33,5-188,4	[30]
35.	РЕРА	Na ₂ CO ₃	1,0-4,3	0,33-2,65	В	4/550	190-401	65,8-130,5	[31]
36.	РЕРА	K ₂ CO ₃	1,0-4,3	0,43-3,45	В	4/550	195-437	65,3-130,5	[32]
37.	РЕРА	NH ₂ CH ₂ COOH	5,0-10,0	13,0-18,0	В	4/550	420-773	62,5-112,3	[33]
38.	РЕРА	EDTA	5,0-10,0	1,86-10,0	В	4/550	294-920	54,6-157,9	[34]
39.	РЕРА	EDTA NaCl	5,0-10,0	2,5-5,0; 1,0-5,0	В	4/550	851-980	161,7-170,9	[35]
Тест-газ HF⁴									
40.	Na ₂ CO ₃		не вказано	-	ПМВП ⁵	не вказано	179-656	2,78-7,30	[36]
Тест-газ NO₂⁶									
41.	НМТА	Na ₂ CO ₃ C ₂ H ₅ OH PPD ⁷ C ₃ H ₇ (OH) ₂	10,0-20,0	0,5-5,0 5,0-20, 0,65-0,85 0,5-5,0	В, ПП, Л, Н	не вказано	648-720	?	[37]
42.	KI	C ₃ H ₇ (OH) ₃	10-30	0,5-1,0	В	3-6	70-85	?	[4]

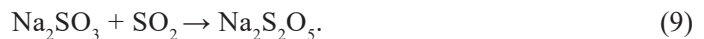
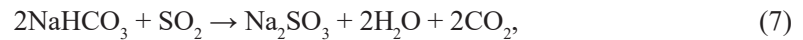
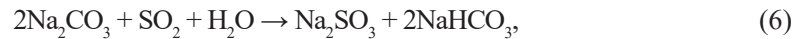
¹ Наведено діапазон значень. ² випробування проведено при відносній вологості при відносній вологості газу-повітряної суміші (ГПС) – 90-95%; концентрації NH₃ – 300 мг/м³ (15 ГДК); швидкості потоку ГПС – 2,0 см/с. ³ випробування проведено при відносній вологості ГПС – 90-95%; концентрації SO₂ – 150 мг/м³ (15 ГДК); швидкості потоку ГПС – 2,0 см/с. ⁴ випробування проведено при відносній вологості ГПС – 65%; концентрації HF – 25 мг/м³ (50 ГДК); швидкості потоку ГПС – 3 см/с. ⁵ПМВП – поліметилвінілпіридин. ⁶ випробування проведено при відносній вологості ГПС – 90-95 %; концентрації NO₂ у ГПС – 65 мг/м³ (30 ГДК), швидкості потоку ГПС – 10 см/с. ⁷ PPD – p-phenylenediamine.

Для одержання ІВХС кислих газів були застосовані карбонат натрію, водні розчини котрого традиційно використовуються як хемосорбенти у хімічній промисловості, та НМТА – доступний продукт великотоннажного виробництва, який використовується в якості хемосорбенту газоподібних фторидів (HF, SiF₄), а в якості носіїв – голкопробивні матеріали з віскозного волокна [1, 4]. Однак, одержані ІВХС мали певні недоліки: нерівномірну адгезію і осипання реагентів з носіїв; менший, ніж очікуваний, час захисної дії внаслідок пасивації поверхні хемосорбенту твердими продуктами реакції. Слід також відзначити, що у випадку НМТА, у структурі молекули котрого чотири атоми азоту, при поглинанні кислих газів і парів кислот відбувається протонування одного атому N, два атоми N – протонуються при взаємодії з сильними протонними кислотами (наприклад у системі H₂SiF₆ – C₆N₄H₁₂ – H₂O [40]), а “спрацьовування” чотирьох атомів N відбувається лише при хемосорбції SO₂ внаслідок специфічного кислотно-каталізованого гідролізу НМТА з утворенням амінометансульфо кислоти (AMSA) та токсичного формальдегіду [41]:



Тому застосування ІВХС з нанесеним НМТА може бути рекомендовано лише для очистки повітря від кислих газів, окрім SO₂ [10].

Продуктами взаємодії SO₂ з карбонатом і гідрокарбонатом натрію є сульфат натрію, а в умовах надлишку SO₂ – гідросульфат або піросульфат натрію [4, 42]:



У випадку карбонату калію кінцевим продуктом взаємодії із SO₂ (p_{SO₂} = 100 кПа; P/P_s = 0,90) може бути гідропіросульфат калію (KHS₂O₅) [42].

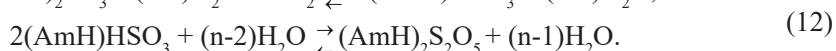
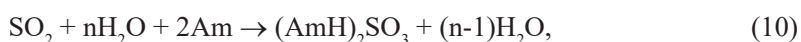
Покращення експлуатаційних властивостей розроблених ІВХС таких як достатня адгезія та рівномірний розподіл хемосорбенту на поверхні волокон було досягнуто шляхом введення у просочуючі водні розчини етанолу та багатоатомного спирту (маніту, гліцерину), а для попередження кислотного гідролізу НМТА під час зберігання ЗІЗОД і збільшення часу захисної дії в імпрегнуючий водний розчин додавали, крім НМТА та гліцерину, карбонат натрію [1, 4, 18].

Згідно даним, наведеними в роботі [4], при висушуванні віскозного волокнистого матеріалу, просоченого водним розчином 20% карбонату натрію без гліцерину та етанолу, на його поверхні утворюються дискретні скупчення кристалів різних розмірів так, що значна частина поверхні волокна залишається вільною. Картина різко змінюється при введенні в просочуючі розчини етанолу та гліцерину: в цьому випадку однорідні більш дрібні кристалики карбонату натрію рів-

номірно розподіляються по всій поверхні волокна. При висушуванні ПП волокнистого матеріалу, просоченого водним розчином, що містить лише 20% Na_2CO_3 , відбувається точкова кристалізація реагенту, а у випадку, коли в просочуючій розчин додані $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та гліцерин, розупорядковані структури з іншою модифікацією кристалів рівномірно покривають поверхню волокон.

ІВХС на основі ВВ з використанням вищезазначених реагентів і до теперішнього часу випускаються дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ, проте, було б привабливим одержати ІВХС з кращими властивостями та спростити технологію їх виготовлення. Тому була здійснена спроба використати для просочення ВВ водні розчини N-вмісних органічних основ (Am), які характеризуються низькими показниками гострої токсичності (LD_{50}) та тиску насиченої пари ($P_{\text{н.п.}}$) [10, 43]. В якості модельних хемосорбентів з урахуванням означеного за сукупністю показників були обрані наступні Am: моноетаноламін (МЕА), N-метилмоноетаноламін (ММЕА), діетаноламін (DEA), N-метилдіетаноламін (MDEA), триетаноламін (TEA), а також поліетиленполіамін (PEPA), які є гідрофільними рідинами, що стійкі до гідролізу (табл. 2) [10].

Встановлено, що отримані ІВХС характеризуються досить великою поглинальною ємністю, при цьому вода є реакційним середовищем і неодмінним учасником консекутивних реакцій (10)–(12), внаслідок яких утворюються нелеткі амонієві сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти [10]:



На жаль, тривалі дослідження показали [10], що при проходженні крізь матеріал повітря збагачується парами Am і набуває специфічного непріємного запаху, що було головною перешкодою для їх застосування при виготовленні ІВХС респіраторного призначення. Питання було вирішено шляхом використання у складі просочуючих розчинів не чистих Am, а їх нелетких похідних з більшою молярною масою, що досягалось за рахунок одержання комплексів із 3d-металами [10] та солей – продуктів взаємодії з багатоосновними кислотами [21, 23, 24].

Значного поліпшення гідрофільності, захисних характеристик (динамічної та статичної активності) ІВХС можна досягти шляхом введення до їх складу різних модифікуючих добавок – промоутерів (**Prom**) (табл. 1). Висловлено припущення про різний вплив Prom на характер взаємодії оксиду сірки (IV) з активними групами IBM та хемосорбентами ІВХС. Це відбувається за рахунок зміни зовнішньої дифузії та процесів, котрі протікають у рідкій плівці на поверхні ІВХС.

Запропоновано три основні напрямки збільшення ефективності хемосорбційних матеріалів щодо SO_2 :

- підвищення коефіцієнту дифузії речовини у водній плівці ІВХС за рахунок зниження її в'язкості;
- збільшення кількості хімічно активних компонентів у рідкій плівці ІВХС;

- збільшення стехіометричного співвідношення гідросульфід/сульфід у кінцевих продуктах процесу хемосорбції.

Перші два напрямки позитивно впливають на швидкість процесу, а третій – на збільшення стехіометричної ємності хемосорбційних матеріалів.

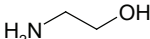
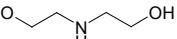
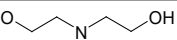
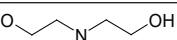
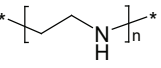
Введення до складу ІВХС на основі МЕА (ІВХС-МЕА) таких гідрофілізуючих добавок, як гліцин, EDTA; та на основі РЕРА (ІВХС-РЕРА) – хлоридів літію, натрію та калію, йодиду калію, карбонатів літію, натрію і калію, гліцину, EDTA, амінометансульфонату та аміноетансульфонату калію призводить до збільшення поглинальної здатності зразків ІВХС-МЕА та ІВХС-РЕРА як в статичних, так і в динамічних умовах (табл. 1) [42].

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики етаноламінів та поліетиленполіаміну

Table 2

Physico-chemical characteristics of ethanolamines and polyethylenepolyamine

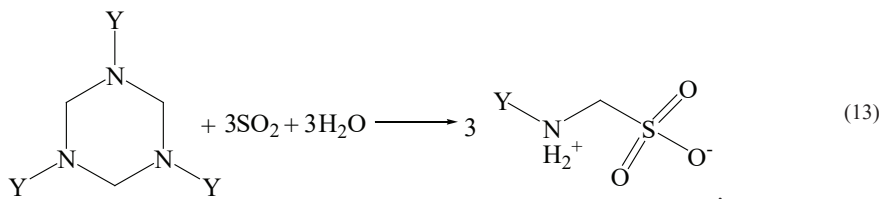
№ з/п	Сполуки	М, г/моль	рK _a	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	P _{д.п.} , Па (20 °C)	МТПС*	
							N : S [44-46]	ммоль(SO ₂)/г
1	 МЕА [43]	61,08	9,2	10,3	170,8	53,3	1 : 1	16,4
2	 DEА [43]	105,14	8,7	28,0	270,0	0,0373	1 : 1	9,5
3	 MDEА [43]	119,16	8,6	-21,0	247,0	201	1 : 1	8,3
4	 TEА [43]	149,19	7,8	20,5	335,4	0,0131	1 : 1	6,7
5	 РЕРА [43]	275	>9,0	-30	(розкл.)	<1,33	2 : 1	12,6

* МТПС – максимальна теоретична поглинальна ємність, розрахована за даними [44-46].

В якості хемосорбентів кислих газів можуть бути використані продукти взаємодії МЕА з формальдегідом та кротоновим альдегідом [22, 25]; естери моноетаноламіну з борною кислотою (2 : 1) [24]; комплексні сполуки Cu(II) з МЕА [47]. Введення до складу ІВХС-МЕА кротонового альдегіду або CuSO₄ надає їм додаткової функції – індикації “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності завдяки зміні забарвлення при поглинанні оксиду сірки (IV) [25].

Добрі результати були одержані також при використанні водного розчину 1,3,5-три-(гідроксиетил)гексагідротриазину [10, 27] для імпрегнування ВН, що дозволило одержати ІВХС з ДА = 9,64 ÷ 24,6 ммоль(SO₂)/г, у 1,46 ÷ 2,15 раз біль-

шою і, до того ж, з кращими експлуатаційними характеристиками ніж у ІВХС на основі етаноламінів [19]. Доречно відзначити, що на відміну від $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]$ (HOSO_2), схильного до гідролітичного розкладу [48], при хемосорбції оксиду сірки (IV) внаслідок реакції конденсації (13) – ковалентного N-C-S зв'язування [49] утворюється практично нетоксична [50] N-гідроксиетиламінометансульфо кислота:



де Y – гідроксиетил.

Показано [26, 27], що просочування аніонообмінних і катіонообмінних ІВМ водними розчинами МЕА та РЕРА призводить до синергічного збільшення їх захисних властивостей. Отримані таким чином зразки ІВМ-МЕА та ІВМ-РЕРА також володіють функцією візуального визначення “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності.

Введення до складу добавок (буферних розчинів, органічних кислот та їхніх солей), що впливають на рН поверхневої водної плівки ІВХС та ІВМ, сприяє переведенню механізму поглинання SO_2 на гідросульфітний (піросульфітний) маршрут [42].

Біфункціональні ІВХС

Для виготовлення одношарових ІВХС-амфолітів (ІВХС-А) респіраторного призначення, які в залежності від обставин здатні поглинати як кислі, так і основні гази (пари), (наприклад, оксид сірки (IV) та аміак – основні забруднювачі атмосфери робочих зон і прилеглих до коксохімічних підприємств територій), використовуються наступні водні розчини:

- комплексних сполук 3d-металів (Ni^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+}) із МЕА, етилендіаміном (EDA), НМТА та РЕРА, одержані при різних мольних співвідношеннях компонентів (наприклад, табл. 3) [51-61];

- буферних сумішей на основі: гідрофталату калію, цитрату натрію, тетраборату натрію; динатрієвої солі N,N-діацетилглутамінової кислоти та ортофосфорної кислоти; гідро- та дигідрофосфатів калію, натрію та піперазинію, амонієвих катіонів МЕА та РЕРА; цитратів, оксалатів, малатів, оксигіліденфосфонатів, етилендіамінтетраацетатів амонієвих катіонів МЕА та РЕРА (табл. 4) [52, 56, 62-67].

При хемосорбції SO_2 вказаними ІВХС-А на основі комплексних сполук NiCl_2 з МЕА (ІВХС-Ni-MEA) [51, 53, 58], CuSO_4 з РЕРА (ІВХС-Cu-PEPA) [57, 59], NiCl_2 з EDA (ІВХС-Ni-EDA) [59-61] та NiCl_2 із НМТА (ІВХС-Ni-НМТА) [54] відбувається руйнування донорно-акцепторних зв'язків в катіонних комплексах між іонами 3d-металів і внутрішньосферними Am з подальшим утворенням більш стійких амонієвих сульфідів, наприклад [57]:

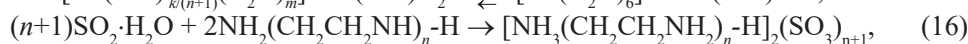
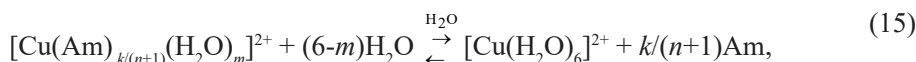
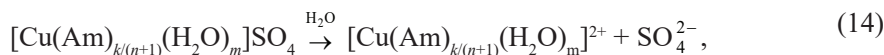
Таблиця 3
Table 3

Характеристики та результати випробувань ІВХС-А на основі комплексних сполук

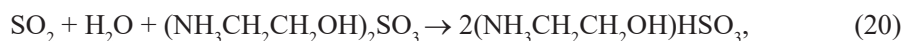
Characteristics and tests results of IFCS-A based on complex compounds

Сіль 3d-металу	Am	Молярне співвідношення сіль : Am	Т _{нат.} (хв.) ІВХС-А при вмісті комплексу						Забарвлення ПГЕ* При подлинні SO ₂ /NH ₃	
			200 мг/л		350 мг/л		початкове		"спрацювання"	
			SO ₂	NH ₃	SO ₂	NH ₃	св.бл.	б./бл.	св.бл.	б./бл.
NiCl ₂	МЕА	0,5:1,0	90	30	158	58	св.бл.	б./бл.		
	НМТА		110	20	178	42	св.бл.	б./бл.		
	РЕРА		5	25	12	49	св.бл.	б./бл.		
	МЕА		50	45	106	100	сал.	б./бл.		
	НМТА		70	30	128	58	сал.	б./бл.		
	РЕРА		0	40	3	71	сал.	б./бл.		
	МЕА		22	60	50	92	сал.	б./бл.		
	НМТА		52	55	110	115	сал.	б./бл.		
	РЕРА		0	90	5	96	сал.	б./бл.		
	МЕА		10	60	21	147	сал.	б./бл.		
	НМТА		30	70	71	126	сал.	б./бл.		
	РЕРА		0	90	8	135	сал.	б./бл.		
CoSO ₄	МЕА	0,5:1,0	**	**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		110	3	151	5	рож.	рож./рож.		
	РЕРА		35	7	60	16	св.кор.	рож./т.кор.		
	МЕА		**	**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		45	15	78	31	рож.	рож./рож.		
	РЕРА		18	20	44	38	св.кор.	рож./т.кор.		
	МЕА		**	**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		28	40	38	69	рож.	рож./рож.		
	РЕРА		10	35	19	57	св.кор.	рож./т.кор.		
	МЕА		**	**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		17	68	26	90	рож.	рож./рож.		
	РЕРА		3	48	9	71	св.кор.	рож.		
МЕА	**	**	**	**	**	**	**	**		
НМТА	**	**	**	**	**	**	**	**		
РЕРА	5	12	12	27	св.бл.	сал./бл.				
МЕА	**	**	**	**	**	**	**	**		
НМТА	**	**	**	**	**	**	**	**		
РЕРА	0	25	2	44	св.бл.	сал./бл.				
МЕА	**	**	**	**	**	**	**	**		
НМТА	**	**	**	**	**	**	**	**		
РЕРА	0	60	0	89	св.бл.	сал./бл.				
МЕА	**	**	**	**	**	**	**	**		
НМТА	**	**	**	**	**	**	**	**		
РЕРА	0	90	0	136	св.бл.	сал./бл.				

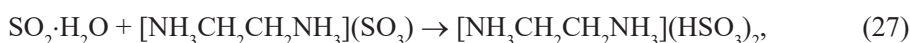
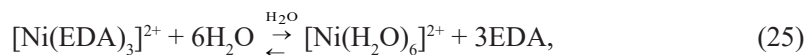
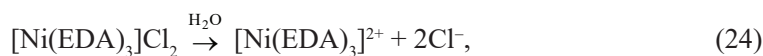
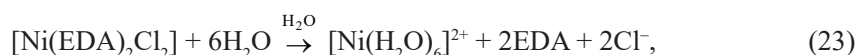
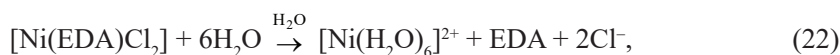
*б. – біле; бл. – блакитне; св.бл. – світло-блакитне; сал. – салатове; св.кор. – світло-коричневе; рож. – рожеве; т.кор. – темно-коричневе
** утворюються осадки основних солей або гідроксокомплексів відповідних 3d-металів



де $\text{Am} = \text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{-H}$ ($n = 4-6$); $k = 1 - 6$;



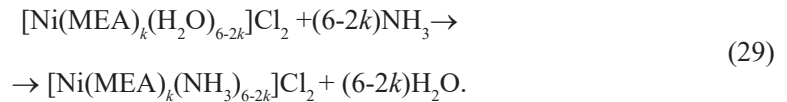
де $\text{MEA} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $k = 1 - 6$;



Зв'язування амінних атомів азоту при хемосорбції оксиду сірки (IV) зразками ІВХС–Cu–PEPA [57, 59] перебігає лише на $\approx 50\%$ від очікуваного $\text{S} : \text{N} = 1,0 : 2,0$ (реакція 16) [42, 68]. При цьому не відбувається повного гідролітичного руйнування комплексних сполук $\text{Cu}(\text{II})$ із Am ; мідь (II) частково перешкоджає більш повному “спрацьовуванню” атомів N по SO_2 . Для зразків ІВХС–Ni–MEA [51, 53] ступінь “спрацьовування” MEA за оксидом сірки (IV) з урахуванням утворення лише сульфатів ($\text{S} : \text{N} = 1,0 : 2,0$) становить $< 73\%$.

У випадку зразків ІВХС–Ni–EDA [60, 61] ступінь “спрацьовування” N по SO_2 з урахуванням утворення гідросульфатів або піросульфатів (реакцій 27 та 28; $\text{S} : \text{N} = 1,0 : 1,0$) у статичних умовах досягає $> 85\%$. В той же час при хемосорбції оксиду сірки (IV) водними розчинами діамінів, зокрема EDA, повне “спрацьовування” N по SO_2 спостерігається лише при співвідношенні $\text{S} : \text{N} = 3,0 : 4,0$, що відповідає утворенню змішаної солі – сульфату-гідросульфату $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{SO}_3) \cdot [\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{HSO}_3)_2$.

При хемосорбції NH_3 вказаними зразками ІВХС-А відбувається витіснення внутрішньосферної води зі складу аквамінокомплексів та заміна її на еквівалентну кількість молекул аміаку з утворенням змішанолігандних комплексів за такою схемою:



Згідно [53, 57, 60] ІВХС–Cu–PEPA, ІВХС–Ni–MEA та ІВХС–Ni–EDA можуть бути використані для поглинання кислих газів при співвідношеннях $\text{Cu} : \text{N}(\text{PEPA}) = 1:5 \div 1:6$, $\text{Ni} : \text{N}(\text{MEA}) = 1:2 \div 1:4$ та $\text{Ni} : \text{N}(\text{EDA}) = 1:4 \div 1:6$, а аміаку при співвідношеннях $1:1 \div 1:2$, $1:0 \div 1:1$ та $1:0,5$, відповідно. При співвідношеннях $\text{Cu} : \text{N}(\text{PEPA}) = 1:3 \div 1:4$, $\text{Ni} : \text{N}(\text{MEA}) = 1:1$ та $\text{Ni} : \text{N}(\text{EDA}) = 1:1 \div 1:3$ вказані ІВХС здійснюють комбіноване очищення повітря як від оксиду сірки (IV), так і від аміаку.

Була зроблена спроба отримати зразки ІВХС-А з використанням класичних буферних розчинів: цитратного ($\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$; $\text{pH} = 4,96$), фосфатного ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{pH} = 7,00$), боратного ($\text{NaHB}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $\text{pH} = 7,71$), фталатного ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4$; $\text{pH} = 6,20$), які були приготовлені згідно [69]; а також аміноетанової ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), α -амінопропанової ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$), γ -аміногексанової $\text{H}_3\text{C}_2(\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_2)_2\text{-COOH}$ та амінометансульфонової ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{H}$) кислот з вмістом 200 мг/г. Однак, захисні властивості вказаних зразків ІВХС-А характеризуються незначними значеннями $\tau_{3д}$ (≤ 12 хв. та ≤ 5 хв. по SO_2 та NH_3 , відповідно). Очевидно, це пов'язано із їхньою відносно низькою буферною ємністю (π) за вказаними хемосорбтивами, яку можна підвищити за рахунок збільшення концентрацій компонентів буферних систем або введення додаткової буферної системи до складу ІВХС-А. Перший спосіб підвищення π не привів до бажаних результатів. Збільшувати концентрацію компонентів в просочуючих розчинах можна лише до певних меж внаслідок обмеженої їх розчинності у воді; при підвищенні вмісту вказаних вище сполук у складі ІВХС-А перші осипалися із поверхні носія внаслідок їхньої кристалічної будови.

У зв'язку з цим були розроблені ІВХС-А, які отримані шляхом просочення нейтральних волокнистих носіїв водними розчинами солей багатоосновних органічних (лимонної, яблучної, оксиетилендифосфонової, етилендіамінтетраоцтової та ін.) і мінеральної (ортофосфорної) кислот (табл. 4) із слабкими основами – Am (MEA та PEPA) [62-66]. Характеристики використовуваних кислот наведено в табл. 5.

ІВХС, отримані шляхом просочування ВН водними розчинами ди(моноетаноламоніум)гідрофосфату $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2(\text{HPO}_4)$ ($\text{pH} = 9,5 \div 10,0$) та ди(моноетаноламоніум)сукцинату $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ ($\text{pH} = 10,0 \div 10,5$), поглинають лише SO_2 . В той же час використання ди(моноетаноламоніум)гідродитрату – $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[(\text{OOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}]$ дозволяє отримати ІВХС-А. Оптимальні співвідношення компонентів у просочуючих розчинах (їх pH) на основі амонієвих солей із аніонами багатоосновних кислот наведено в табл. 6.

Так, у разі ІВХС-А на основі H_3PO_4 та МЕА при оптимальному молярному співвідношенні компонентів $\nu(H_3PO_4) : \nu(МЕА) = 1,85 : 2,00$ (рН = 6,0 ÷ 6,5) перебігають такі реакції [56]:



При цьому молярне співвідношення $[H_2PO_4^-] : [HPO_4^{2-}] = 1,70 : 0,15$.

Таблиця 4

Характеристики та результати випробувань ІВХС-А на основі амонієвих солей

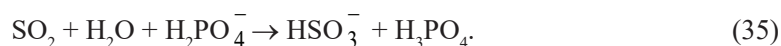
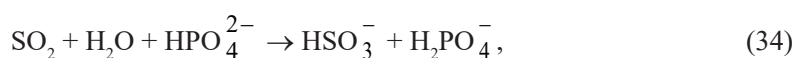
Table 4

Characteristics and tests results of IVHS-A based on ammonium salts

№	Ам	Кислота	Вміст компонентів у просочуючому розчині, мас. %		SO ₂		NH ₃		Л-ра
			Ам	Кислота	τ _{зд} *, хв	ДА*, мг(SO ₂)/г	τ _{зд} *, хв	ДА*, мг(NH ₃)/г	
1	МЕА	H ₃ PO ₄	1,50÷4,5	4,90÷7,35	58-116	18,5-27,5	75-95	31,5-72,1	[62]
2	РЕРА	H ₃ PO ₄	1,00÷3,5	0,80÷2,80	40-128	14,2-31,7	12-105	8,8-47,3	[66]
3	МЕА	НEDPA	1,50÷4,5	2,60÷7,75	75-146	24,4-61,1	29-110	24,3-85,3	[64]
4	МЕА	CitrAc	1,50÷4,5	4,80÷9,60	70-148	15,8-26,7	74-136	26,3-47,1	[63]
5	РЕРА	CitrAc	2,50÷5,0	2,00÷4,00	144-236	32,4-43,9	74-136	35,9-50,7	[66]

CitrAc – лимонна кислота

Поглинання кислого газу – оксиду сірки (IV) протікає відповідно до наступних рівнянь:



Поглинання основного газу – аміаку протікає відповідно до наступних рівнянь:

Очевидно, що захисні властивості по SO₂ та NH₃ зразків ІВХС-А, отриманих шляхом просочення ВН водними розчинами сумішей амонієвих солей аніонів багатоосновних кислот (табл. 4, 6), зумовлені їхньою буферною ємністю. Остання спричинена не лише наявністю амонійних, дигідрофосфат/гідрофосфат, тригідрооксietenдифосфонат/дигідрооксietenдифосфонат, гідросукцинат/сукцинат, дигідроцитрат/гідроцитрат, тригідроцитрат/дигідроцитрат систем (табл.

Таблиця 5
Table 5

Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики багатоосновних кислот

Physicochemical and toxicological characteristics of polybasic acids

Кислота	М, г/моль	pK _a	T _{пл} ^{літ} , °C	T _{пл} ^{дист} , °C	P _{літ} ^{літ} , Па (20 °C)	lgP _{ов}	LD ₅₀ [*] , мг/кг	LC ₅₀ [*] , мг/(м ³ ·ч)	Літ-ра
Ортофосфорна	98,00	2,14 7,20 12,37	42,4	158	4,000	-2,15	1530	850	[70-72]
Окситетилдифосфоновна (HEDPA)	206,03	1,35 2,87 7,03 11,30	198	579	NA***	-3,80	2400	NA***	[70, 71, 73]
Щавлева	90,04	1,25 4,14	190	-	0,133	-0,81	7500	NA***	[70, 71]
Янтарна	118,09	4,20 5,60	188	235	2,5×10 ⁻⁵	-0,59	2260	1284	[70, 71]
Яблучна	134,10	3,40 5,20	131	-	4,4×10 ⁻⁶	-1,26	3200	NA***	[70, 71]
Лімонна (CitricAc)	192,12	3,13 4,76 6,39	156	310	2,3×10 ⁻⁶	-1,64	3000	180	[70, 71]
Етилендіамінтетраоцтова	292,24	1,99 2,67 6,16 10,26	250	-	NA	-0,836	4500	NA***	[70, 71]

* щури, перорально; ** щури, інгаляційно; ***NA – недоступно

Таблиця 6

Характеристики буферних розчинів для отримання ІВХС-А

Table 6

Buffer solutions characteristics for IVCS-A obtaining

№	Am	Кислота	Оптимальне		Буферні системи
			молярне співвідношення Кислота : Am	pH	
1	MEA	H ₃ PO ₄	1,85 : 2,00	6,0 ÷ 6,5	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ /HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻
2	MEA	HEPRA	1,00 : (1,30 ÷ 1,50)	5,5 ÷ 6,1	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ /HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ [H ₃ C ₂ H ₄ P ₂ O ₇] ⁻ /[H ₂ C ₂ H ₄ P ₂ O ₆] ²⁻
3	MEA	HOOCCH ₂ H ₄ COOH	1,00 : (1,15 ÷ 1,60)	6,0 ÷ 6,5	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ /HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ HOOCCH ₂ H ₄ COO ⁻ /[OOCCH ₂ H ₄ COO] ²⁻
4	MEA	HOCH ₂ H ₄ (COOH) ₃	1,00 : (2,55 ÷ 2,90)	6,0 ÷ 6,2	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ /HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ HC ₆ H ₅ O ₇ ²⁻ /C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻
5	MEA	C ₂ H ₄ N ₂ (COOH) ₄	1,00 : (2,10 ÷ 2,50)	6,0 ÷ 6,1	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ /HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ C ₂ H ₄ N ₂ (COOH) ₂ (COO) ₂ ⁻ / C ₂ H ₄ N ₂ (COOH)(COO) ₃ ⁻
6	PEPA	HOCH ₂ H ₄ (COOH) ₃	1,00 : 5,60*	6,5 ÷ 7,2	[NH ₃ (CH ₂ CH ₂ NH) _n] ⁺ / [NH ₂ (CH ₂ CH ₂ NH) _n H] HOCH ₂ H ₄ (COOH) ₃ /HOCH ₂ H ₄ (COOH) ₂ COO ⁻

* співвідношення кислота : N(PEPA)

6), а й іонних асоціатів, подібно розчинам $\text{YNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ [74, 75].

Авторами [76] також розроблений ІВХС, який в залежності від обставин здатний поглинати аміак, сірководень та оксид сірки (IV), з візуальним визначенням моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності. Вказаний ІВХС отриманий шляхом просочування ВН розчинами сполук, які отримано при послідовному змішуванні у воді CuSO_4 , NH_4OH та $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.



ІВХС з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності

При використанні відомих респіраторів момент їх “спрацьовування” встановлюється працівниками відділів охорони праці на основі даних щодо поглинальної ємності протигазових елементів (ПГЕ), важкості роботи, що виконує користувач, результатів інструментальних вимірювань рівня забруднення повітря під час експлуатації користувачем респіратору або органолептично. При цьому в першому випадку для одержання необхідної інформації потрібні спеціальне обладнання та підготовлений персонал, а в другому – момент “проскоку” встановлюється суб’єктивно і може привести до отруєння користувача. Тобто суттєвий недолік відомих фільтруючих респіраторів, призначених для захисту від токсичних кислих газів, – неможливість своєчасного визначення моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності ПГЕ – фіксації проскоку сорбтиву у підмасковий простір.

Тому в подальшому були розроблені хемосорбенти кислих газів (ІВХС-І), “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності яких можливо візуально визначити за зміною забарвлення ПГЕ з оберненої до обличчя сторони під час “проскоку” сорбтиву. Вони одержані шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами Am , до складу яких додавались кислотно-основні індикатори з інтервалом переходу забарвлення у межах $\text{pH } 5,0 \div 9,2$ [77-85]. Поряд з цим існують аналогічні хемосорбенти ІВХС-І для основних газів [86, 87].

Розроблено індикаторний двошаровий хемосорбційний матеріал-амфоліт ІВХС-АІ [77, 88], хемосорбційний шар якого виготовляється з волокнистого матеріалу просоченого водними розчинами МЕА і хлориду нікелю (II), а дублюючий – з віскозних волокон, на котрі нанесено змішаний кислотно-основний індикатор (суміш фенолового червоного з бромкрезоловим зеленим) з інтервалом переходу забарвлення у межах $\text{pH} = 6,8 \div 7,4$. Розроблено одношарові ІВХС-АІ [89-93], виготовлені з голкопробивного нетканого матеріалу, просочених водними розчинами, що містять буферні суміші (табл. 6) і вказаний вище змішаний кислотно-основний індикатор.

ПГЕ, виготовлені із ІВХС-А, використані при спорядженні респіраторів для поглинання кислих або/і основних газів (залежно від умов експлуатації) [94]; ІВХС-І – респіраторів для уловлювання кислих газів [95] та основних газів [96] з індикацією “спрацьовування” протигазового фільтра. ПГЕ, виготовлені із ІВХС-АІ, можна рекомендувати для спорядження штатних ЗІЗОД робочих та інженерно-технічного персоналу багатопрофільних хімічних комбінатів, де повітря в різ-

них цехах забруднене кислими і/або основними газами та парами, а також ЗІЗ цивільного населення, що використовується в умовах надзвичайних ситуацій, коли невідома природа газоподібних токсикантів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С., Гальбрайт Л.С., Лишевская М.О., Захаренко В.Н. Импрегнированные сорбционно-активные волокнистые материалы // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 422-431.
2. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противогазовой защиты // Вісник ОНУ. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7. – С. 24-39.
3. Эннан А.А., Асаулова Т.А., Байденко В.И. Производство игопробивных сорбционно-фильтрующих материалов из ионообменных волокнистых отходов. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 2. – С. 42-46.
4. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50-56.
5. Генис А.В., Кузнецов А.В. Новые виды волокнистых фильтрующесорбирующих композиционных материалов для создания современных средств индивидуальной защиты // Полимеры и материалы. – 2017. – № 4. – С. 48-52.
6. Генис А.В., Кузнецов А.В. Перспективные разработки в производстве волокнистых полимерных сорбентов. // Росс. хим. журн. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 27-45. <http://dx.doi.org/10.6060/rcj.20196312>
7. Эннан А.А., Асаулова Т.А. Разработка, производство и внедрение ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы и поликапроамида // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса : Астропринт, 2002. – С. 286–295.
8. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор). // Экологические и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
9. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. // Укр. хім. журн. – 2021. – Т. 87, № 7. – С. 11-32. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
10. Эннан А.А.-А., Хома Р.С. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
11. А. с. 1051760 СССР, МКИ В 01 J 20/32. Способ получения фильтрующего материала для респираторов / Эннан А.А.-А., Роговин З.А., Лишевская М.О., Байденко В.И., Газиев Г.А., Иванникова В.М., Калекина Ю.А., Здон В.А., Залерцов О.А., Долгий Э.М., Захаренко Ю.С. – № 3396373; заявл. 12.02.1982; не публикуется.
12. Патент України на корисну модель UA79642, МПК В01D 39/00, В01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201313014; заявл. 15.11.2012, опубл. 25.04.2013. Бюл. № 8.
13. Патент України на корисну модель UA84139, МПК В01J 20/22, В01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201304831; заявл. 16.04.2013, опубл. 10.10.2013. Бюл. № 19.
14. Патент України на корисну модель № 131700, МПК А62В 23/06, В01J 20/00, В01D 39/00, D06M 13/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201808224; заявл. 25.07.2018, опубл. 25.01.2019. Бюл. № 2.
15. Патент України на корисну модель UA127588, МПК В01D 309/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А. А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201802705; заявл. 16.03.2018, опубл. 10.08.2018. Бюл. № 15.
16. Патент України на корисну модель UA43412, МПК В 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u200903919; заявл. 21.04.2009, опубл. 10.08.2009. Бюл. № 15.
17. Патент України на корисну модель 70927, МПК В 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С. Абрамова Н.М. – № u201115451; заявл. 27.12.2011, опубл. 25.06.2012. Бюл. № 12.

18. *Патент* України на корисну модель 43409, МПК В 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Чететов М.О. – № u200903898; заявл. 21.04.2009, опубл. 10.08.2009. Бюл. № 15.
19. *Патент* України на корисну модель UA73387, МПК В01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Шевцова Н.І., Короєва Л.В., Гельмбольдт В.О. – № u201201951; заявл. 21.02.2012, опубл. 25.09.2012. Бюл. № 18.
20. *Патент* України на корисну модель UA133559, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201811395; заявл. 19.11.2018, опубл. 10.04.2019. Бюл. № 7.
21. *Патент* України на корисну модель UA115533, МПК В01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Галак А.В., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201608800; заявл. 15.08.2016, опубл. 25.04.2017. Бюл. № 8.
22. *Патент* України на корисну модель UA94661, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405986; заявл. 02.06.2014, опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
23. *Патент* України на корисну модель UA147596, МПК В01D 39/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202006340; заявл. 30.09.2020, опубл. 27.05.2021. Бюл. № 21.
24. *Патент* України на корисну модель UA149123, МПК В01D 39/00, А61D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. – № u202102500; заявл. 12.05.2021, опубл. 20.10.2021. Бюл. № 42.
25. *Патент* України на корисну модель UA144039, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202002248; заявл. 06.04.2020, опубл. 25.08.2020. Бюл. № 16.
26. *Патент* України на корисну модель UA 97535, МПК В01D 39/00 Сорбційно-фільтруючий матеріал. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № 201408996; заявл. 11.08.2014, опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6.
27. *Патент* України на корисну модель UA 97536, МПК В01D 39/00. Сорбційно-фільтруючий матеріал. / Еннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № 201408997; заявл. 11.08.2014, опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6.
28. *Патент* України на корисну модель UA85878, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201304341; заявл. 08.04.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
29. *Патент* України на корисну модель UA 135210 МПК В01D 39/00, D06M 11/00. Склад для просочування волокнистого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201812908; заявл. 26.12.2018, опубл. 25.06.2019. Бюл. № 12.
30. *Патент* України на корисну модель UA143862 В01D 39/00, В01D 37/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u202002240; заявл. 06.04.2020, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
31. *Патент* України на корисну модель UA143600, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912043; заявл. 19.12.2019, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
32. *Патент* України на корисну модель UA143601, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912044; заявл. 19.12.2019, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
33. *Патент* України на корисну модель UA113021, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
34. *Патент* України на корисну модель UA121424, МПК В01D 39/00, D06M 13/00, C07C 229/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201704528; заявл. 10.05.2017, опубл. 11.12.2017. Бюл. № 23.
35. *Патент* України на корисну модель UA149659, МПК В01D 39/00, D06M 11/83, D06M 13/467, А62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u202103970; заявл. 07.07.2021, опубл. 25.11.2021. Бюл. № 47.
36. *Патент* України на корисну модель UA50614, МПК В01D 39/00, В01D 39/16. Нетканний сорбційно-фільтруючий матеріал респіраторного призначення. / Еннан А.А.-А., Байденко В.І., Захаренко Ю.С., Асаулова Т.П., Абрамова Н.М. – № u201001717; заявл. 18.02.2010, опубл. 10.06.2010. Бюл. № 11.

37. Патент України на корисну модель UA79641, МПК B01D 39/00, B01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201313011; заявл. 15.11.2012, опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8.
38. Weston C.W., Parcun J.R., Dery M. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Ammonium Compounds. – 2000. <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0113131523051920.a01.pub2>
39. Iranpour R., Zhao J., Wang A., Yang F., Li X. A Green Route to Mass Production of Anhydrous Triammonium Citrate // Adv. Mater. Res. – 2012. – Vol. 518-523. – P. 3908-3911. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3908>
40. Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Эннан А.А. Фазовые равновесия в системе кремнефтороводородная кислота – гексаметилентетрамин – вода при 25 °С. // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2005. – № 2. – С. 42–49.
41. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т.81, № 3. – С. 525–526. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
42. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В., Барбалат Д.А. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы (IV) волокнистым материалом, импрегнированным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 20, № 3. – С. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
43. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. Термодинамика диссоциации этаноламинных катионов в водных растворах // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 6–19. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707)
44. Хома Р.Е., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. Т. 16, № 5. – С. 105-113. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2011.5.38026>
45. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Журн. прикл. химии – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1656–1665.
46. Хома Р.Е. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
47. Патент України на корисну модель UA113022, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606335; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
48. Хома Р.Е. Гидролитическая устойчивость «ониевых» сульфитов этаноламинов и аминов // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2011. – № 4(2). – С. 253–255.
49. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты. // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 834-836. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213050149>
50. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Sniach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of n-(N-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2019. – № 6. – С. 255-262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
51. Патент України на корисну модель UA96010, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.Е., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. – №u201409000; заявл. 11.08.2014, опубл. 12.01.2015. Бюл. № 1.
52. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.М., Чеботарьев О.М., Снігур Д.В. Волокнисті імпрегновані хемосорбенти-амфоліти для поглинання кислих і основних газів. // Збірник наук. праць XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24–27 травня 2015. – С. Н27.
53. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
54. Патент України на корисну модель UA107184, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. – № u201511537; заявл. 23.11.2015, опубл. 25.05.2016. Бюл. № 10.
55. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С., Галак А.В., Хома Р.Е. Хемосорбенти-амфоліти респіраторного призначення. // Матеріали III Міжн. наук-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. – Херсон, 13-15 вересня 2016. – С. 89-92.

56. Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Грідяев В.В. Импрегновані волокнисті хемосорбенти оксиду сірки (IV) і/або аміаку респіраторного призначення. // V Міжнародна науково-практична конференція «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика». – Херсон, 13-15 вересня 2018. – С. 65-69.
57. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Грідяев В.В., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053).
58. Эннан А., Длубовський Р., Хома Р., Захаренко Ю., Абрамова Н., Грідяев В. Импрегновані волокнисті хемосорбенти-амфоліти з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності. // Тези допов. XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання” – Львів, 2–5 червня 2019. – С. 3124.
59. Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Манжос А.А. Хемосорбенти-амфоліти на основі комплексних сполук 3d-металів із N-вмісними органічними основами. // VI Міжнародна науково-практична конференція “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. – Херсон, 11-14 вересня 2019. – С. 129-132.
60. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент-амфолит на основе комплексного соединения хлорида никеля (II) с этилендиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
61. Патент України на корисну модель UA139792, МПК B01D 39/00, D06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С. – № u201905991; заявл. 30.05.2019, опубл. 27.01.2020. Бюл. № 2.
62. Патент України на корисну модель UA115534, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201608804; заявл. 15.08.2016, опубл. 25.04.2017. Бюл. № 8.
63. Патент України на корисну модель UA124684, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201707156; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.04.2018. Бюл. № 8.
64. Патент України на корисну модель UA129785, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Грідяев В.В. – № u201805458; заявл. 16.05.2018, опубл. 12.11.2018. Бюл. № 21.
65. Патент України на корисну модель UA135921, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201901449; заявл. 13.02.2019, опубл. 25.07.2019. Бюл. № 14.
66. Патент України на корисну модель UA139054, МПК B01D 37/02, B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201902877; заявл. 22.03.2019, опубл. 26.12.2019. Бюл. № 24.
67. Патент України на корисну модель UA142919, МПК B01D 37/02, B01D 39/00, D06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С. – № u201909642; заявл. 04.09.2019, опубл. 10.07.2020. Бюл. № 13.
68. Хома Р.Е. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде. // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
69. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. – 480 с.
70. National Library of Medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
71. Center for Disease Control and Prevention. URL: <https://www.cdc.gov/>
72. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S., Wanner H. Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg²⁺, Cl⁻, OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ aqueous systems // Pure Appl. Chem. – 2005. – Vol. 77, N 4. – P. 739–800. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200577040739>.
73. Purich D. The Inhibitor Index: A Desk Reference on Enzyme Inhibitors, Receptor Antagonists, Drugs, Toxins, Poisons, Biologics, and Therapeutic Leads. – 1st Ed. CRC Press. 2017. – P. 1948.
74. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Длубовский Р.М., Ишков Ю.В., Беньковская Т.С., Рахлицкая Е.М. Равновесные процессы в растворах AlkNHCH₂SO₃H – NH₂CH₂CH₂OH – H₂O. // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 4. – С. 495-505. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363221040010>
75. Хома Р.С., Эннан А.А.-А., Беньковська Т.С., Осадчий Л.Т., Рой О.Л. Буферні системи на основі амінометансульфонату та N-алкіламінометансульфонатів моноетаноламонію. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 2. – С. 22-31. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816)

76. Патент України на корисну модель UA124236, МПК B01J 20/00, B01J 20/32, B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201711129; заявл. 31.11.2017, опубл. 26.03.2018. Бюл. № 6.
77. Хома Р.С. Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів. Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ. – 427 с.
78. Патент України на винахід UA85923 МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201305811; заявл. 07.05.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
79. Патент України на корисну модель UA94660, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405985; заявл. 02.06.2014, опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
80. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.
81. Патент України на корисну модель UA 100677, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201413733; заявл. 22.12.2014, опубл. 10.08.2015. Бюл. № 15.
82. Патент України на винахід UA112848 МПК B01D 39/00, D06M 13/432, D06M 11/71, C09K 21/04. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Березовська Т.І. – № a201305812; заявл. 07.05.2013, опубл. 10.11.2016. Бюл. № 21.
83. Патент України на корисну модель UA119094, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201703108; заявл. 03.04.2017, опубл. 11.09.2017. Бюл. № 21.
84. Патент України на корисну модель UA149468, МПК B01D 39/08. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202008065; заявл. 16.12.2020, опубл. 25.11.2021. Бюл. № 47.
85. Патент України на корисну модель UA148513, МПК B01D39/00, D06M11/83, D06M13/467, A62D9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202008064; заявл. 16.12.2020; опубл. 19.08.2021. Бюл. № 33.
86. Патент України на корисну модель UA102156, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201413732; заявл. 12.12.2014, опубл. 26.10.2015. Бюл. № 20.
87. Патент України на корисну модель UA133560, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. – № u201811398; заявл. 19.11.2018, опубл. 10.04.2019. Бюл. № 7.
88. Патент України на корисну модель UA109661, МПК B01D 39/00, B01D 39/16. Нетканний сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємкості. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Селівестров О.А. – № u201603009; заявл. 23.03.2016, опубл. 25.08.2016. Бюл. № 16.
89. Патент України на винахід UA116964, МПК D 06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № a201707157; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.05.2018. Бюл. № 10.
90. Патент України на корисну модель UA124233, МПК C08K 3/24, C08G 18/83. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А. А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201711054; заявл. 31.11.2017, опубл. 26.03.2018. Бюл. № 6.
91. Патент України на корисну модель UA 124685, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201707158; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.04.2018. Бюл. № 8.
92. Патент України на корисну модель UA 133694, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201808221; заявл. 25.07.2018, опубл. 25.04.2019. Бюл. № 8.
93. Патент України на корисну модель UA 135209 МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. – № u201812907; заявл. 26.12.2018, опубл. 25.06.2019. Бюл. № 12.

94. Патент України на корисну модель UA 104598, МПК А62В 7/00В, А62В 7/10. Респіратор для поглинання кислих та основних газів. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Галак А.В. – № u201507259; заявл. 20.07.2015, опубл. 10.02.2016. Бюл. № 3.
95. Патент України на корисну модель UA 107042, МПК А62В 7/00, А62В 7/10, В01D 39/16. Респіратор від кислих газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. – № u201507258; заявл. 20.07.2015, опубл. 25.05.2016. Бюл. № 10.
96. Патент України на корисну модель UA107043, МПК А62В 7/00, А62В 7/10. Респіратор від основних газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра. / Еннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Наумчак В.А., Абрамова Н.М. – № u201507265; заявл. 20.07.2015, опубл. 25.05.2016. Бюл. № 10.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2022

**A. A.-A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2*}, R. M. Dlubovskii¹, Yu. S. Zakharenko¹,
T. S. Bienkovka¹, I. M. Knysh¹**

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

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

* e-mail: eksvar@ukr.net, rek@onu.edu.ua

MONO- AND BIFUNCTIONAL IMPREGNATED FIBER CHEMOSORBENTS FOR RESPIRATORY PURPOSE

This paper summarizes the data on the development of import-substituting impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) intended for equipping gas cleaning equipment and personal respiratory protection equipment against gaseous toxicants of various chemical nature.

To obtain IFCS of the basic gases (ammonia, organic amines), aqueous solutions of polybasic acids (citric, tartaric and hydroxyethylenediphosphonic) are used as impregnating reagents. IFCS absorb toxicants due to neutralization reactions. The absorption of ammonia and amines of IFCS obtained by impregnation of fibrous carriers (FC) with aqueous solutions of 3d-metals (Ni²⁺, Co²⁺ and Cu²⁺) salts occurs due to complex formation reactions.

To obtain IFCS of acidic gases, aqueous solutions of sodium carbonate and urotropine (HMTA) containing structuring additives were used. Impregnating aqueous solutions based on monoethanolamine (MEA) and polyethylenepolyamine (PEPA) have also been developed using their non-volatile derivatives with a higher molar mass. A significant improvement of the IFCS protective characteristics was achieved by introducing of various modifying additives – promoters into the composition of these solutions.

Single-layer IFCS -ampholytes (IFCS-A) for respiratory purposes have been developed, which depending on the circumstances are able to absorb both acidic and basic gases (vapours), for example SO₂ and NH₃. Impregnation solutions include complex compounds of 3d-metals (Ni²⁺, Co²⁺ and Cu²⁺) with MEA, ethylenediamine, HMTA and PEPA at various molar ratios of components or buffer mixtures based on polybasic acids and organic bases (MEA and PEPA) of medium strength salts.

Chemisorbents for acidic and/or basic gases (IFCS-I, IFCS-AI) have been developed, the moment of “response” of the dynamic absorption capacity of which can be visually determined by the change in color of the gas mask elements during the “breakthrough” of the sorbate, obtained by impregnating of FC with solutions containing acid-base indicators.

Keywords: impregnated fibrous materials, chemisorption, toxic gases and vapors.

REFERENCES

1. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye sorbcionnoaktivnyye voloknistye materialy*. Book of 1st International Science-Practical Conference “Protection of Environment, Health, and Safety in Welding” (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
2. Baidenko V.I., Ennan A.A., Zakharenko Yu.S. *Development and application of fibrous chemisorbents in the practice of personal gas protection*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 24-39. (in Russian)
3. Ennan A.A., Asaulova T.A., Baidenko V.I. *The Production of Nonwoven Needle-Punched Sorption and Filtering Materials from Ion Exchange Fibrous Wastes*. Jenergetehnologii i resursoberezhnie, 2010, no 2, pp. 42–46. (in Russian)
4. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnated Fibrous Chemisorbents*. Jenergetehnologii i resursoberezhnie, 2011, no 1, pp. 50-56. (in Russian)
5. Ennan A.V., Kuznetsov A.V. *New Types of the Fiber Filter-Sorption Composite Materials for Modern Personal Protective Equipment*. Polymers and materials, 2017, no 4, pp. 48-52. (in Russian)
6. Genis A.V., Kuznetsov A.V. *Perspective Developments In The Production Of Fibrous Polymeric Sorbents*. Rossijskij Himicheskij Zhurnal, 2019, vol. 63, no 1, pp. 27-45. <http://dx.doi.org/10.6060/rcj.2019631.2> (in Russian)
7. Ennan A.A., Asaulova T.A. *Razrabotka, proizvodstvo i vnedrenie ionoobmennih voloknistyh materialov na osnove celljulozy i polikaproamida*. Book of 1st International Science-Practical Conference “Protection of Environment, Health, and Safety in Welding”, Odessa, Astroprint, 2002, pp. 286–295. (in Russian)
8. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor)*. Jenergetehnologii i resursoberezhnie, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
9. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. *Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning*. Ukr. Chem. J., 2021, vol. 87, no 7, pp. 11-32. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
10. Ennan A. A.-A., Khoma R.E. *Impregnated fibrous chemisorbents of acid gases for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924). (in Ukrainian)
11. Ennan A.A. A., Rogovin Z.A., Lishevskaja M.O., Baidenko V.I., Gaziev G.A., Ivannikova V.M., Kalekina Ju.A., Zdon V.A., Zalercov O.A., Dolgij Je.M., Zakharenko Yu.S. *Method for obtaining filter material for respirators*. Patent SU, no 1051760, zjavl. 12.02.1982. (in Russian)
12. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 79642, publ. 25.04.2013. (in Ukrainian)
13. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 84139, publ. 10.10.2013. (in Ukrainian)
14. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 131700, publ. 25.01.2019. (in Ukrainian)
15. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 127588, publ. 10.08.2018. (in Ukrainian)
16. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 43412, publ. 10.08.2009. (in Ukrainian)
17. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 70927, publ. 25.06.2012. (in Ukrainian)
18. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Chechetov M.O. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 43409, publ. 21.04.2009. (in Ukrainian)
19. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Shevtsova N.I., Koroieva L.V., Gelmboldt V.O. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 73387, publ. 25.09.2012. (in Ukrainian)
20. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 133559, publ. 10.04.2019. (in Ukrainian)
21. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Halak A.V., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 115533, publ. 25.04.2017 (in Ukrainian)
22. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 94661, publ. 25.11.2014. (in Ukrainian)
23. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Filtering material impregnation method*. Patent UA, no 147596, publ. 27.05.2021. (in Ukrainian)
24. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Bienkovskaya T.S., Abramova N.N. *Chemisorption material obtaining method*. Patent UA, no 149123, publ. 12.05.2021. (in Ukrainian)

25. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 144039, publ. 25.08.2020. (in Ukrainian)
26. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Sorbtion Filtering Material*. Patent UA, no 97535, publ. 25.03.2015. (in Ukrainian)
27. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Sorbtion Filtering Material*. Patent UA, no 97536, publ. 25.03.2015. (in Ukrainian)
28. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 85878, publ. 10.12.2013. (in Ukrainian)
29. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 135210, publ. 26.12.2018. (in Ukrainian)
30. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent*. Patent UA, no 143862, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
31. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 143600, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
32. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 143601, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
33. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 113021, publ. 10.01.2017. (in Ukrainian)
34. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 121424, publ. 10.05.2017. (in Ukrainian)
35. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Filtering material impregnation method*. Patent UA, no 149659, publ. 25.11.2021. (in Ukrainian)
36. Ennan A.A.-A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S., Asaulova T.P., Abramova N.M. *Nonwoven sorption filtering material of respiratory purpose*. Patent UA, no 50614, publ. 10.06.2010. (in Ukrainian)
37. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 79641, publ. 25.04.2013. (in Ukrainian)
38. Weston C.W., Papcun J.R., Dery M. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Ammonium Compounds*. 2000. <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0113131523051920.a01.pub2>
39. Iranpour R., Zhao J., Wang A., Yang F., Li X. *A Green Route to Mass Production of Anhydrous Triammonium Citrate*. Adv. Mater. Res. 2012, vol. 518-523, pp. 3908-3911. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3908>
40. Gelmboldt V.O., Gavrilova L.A., Ennan A.A. *Phases equilibrium in the system hexafluorosilicic acid – hexamethylenetetramine – H₂O at 25 °C*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2005, no 2, pp. 42–49. (in Russian)
41. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. *Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond*. Rus. J. Gen. Chem., 2011, vol. 81, no 3, pp. 620-621. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
42. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. *Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)
43. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Mayans'kaya A.O. *Thermodynamics of Ethanolammonium Cationes Dissociation in Aqueous Solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 6–19. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707) (in Russian)
44. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A.-A., Gelmboldt V.O. *On the Structure of Interaction Products of Sulfur Dioxide with Ethanolamines in Aqueous Solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 5, pp. 105-113. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2011.5.38026> (in Russian)
45. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667-1675. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
46. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
47. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)
48. Khoma R.E. *Ethanolamines and amines “onium” sulphites hydrolysis stability*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2011, no 4b, pp. 253–255. (in Russian)

49. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(Hydroxyethyl)aminomethanesulfonic acid*. Russ. J. Gen. Chem., 2013, vol 83, no 5, pp. 969-971. <https://doi.org/10.1134/S1070363213050149>.
50. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of n-(N-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2019, no 6, pp. 255-262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
51. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for the Filter Material Impregnation*. Patent UA, no 96010, publ. 12.01.2015 (in Ukrainian)
52. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Chebotaryov O.M., Snigur D.V. *Fibrous impregnated chemisorbents-ampholytes for absorption of acidic and basic gases*. Lvivski Himichni Chytannia – 2015. Processing XV sci. conf. Lviv, 2015, pp. H27. (in Ukrainian)
53. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous Chemisorbents-Ampholyte Based on the Complex Compound of Nickel(II) Chloride and Monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
54. Gusel'nikova N.O. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 107184, publ. 25.05.2016 (in Ukrainian)
55. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Zakharenko Yu.S., Halak A.V., Khoma R.E. *Chemisorbents-ampholytes for respiratory purposes*. Life safety in transport and production – education, science, practice. Processing III Int. sci. practical conf. Kherson, 2016, pp. 89-92. (in Ukrainian)
56. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Gridyayev V.V. *Impregnated fibrous chemisorbents of sulfur oxide (IV) and/or ammonia for respiratory purposes*. Life safety in transport and production – education, science, practice. Processing V Int. sci. practical conf. Kherson, 2018, pp. 65-69.
57. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Gridyayev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous Chemisorbent of Sulfur Dioxide Based on the Complex Compounds of Cooper (II) Sulphate and Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian).
58. Ennan A., Dlubovskii R., Khoma R., Zakharenko Yu., Abramova N., Gridyayev V. *Impregnated fibrous chemisorbents-ampholytes with indication of “responses” of dynamic absorption capacity*. Lvivski Himichni Chytannia – 2019. Proc. XVI sci. conf. Lviv, 2019, pp. 3124. (in Ukrainian)
59. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Manzhos A.A. *Chemisorbents-ampholytes based on complex compounds of 3d metals with N-containing organic bases*. Processing VI Int. sci. practical conf. Kherson, 2019, pp. 129-132. (in Ukrainian)
60. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbent-amfolite based on the complex compounds of nickel (II) chloride and ethylenediamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 3, pp. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
61. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 139792, publ. 27.01.2020. (in Ukrainian)
62. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 115534, publ. 25.04.2017. (in Ukrainian)
63. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 124684, publ. 25.04.2018. (in Ukrainian)
64. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Gridyayev V.V. *Filtering material impregnation method*. Patent UA, no 129785, publ. 12.11.2018. (in Ukrainian)
65. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 135921, publ. 25.07.2019. (in Ukrainian)
66. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 139054, publ. 26.12.2019. (in Ukrainian)
67. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Zakharenko Yu.S. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 142919, publ. 10.07.2020. (in Ukrainian)
68. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
69. Lurie Yu.Yu. *Handbook of Analytical Chemistry*. Moscow, Khimiya, 1979, 480 p. (in Russian)
70. *National Library of Medicine*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
71. *Center for Disease Control and Prevention*. URL: <https://www.cdc.gov/>
72. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S., Wanner H. *Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg²⁺, Cl⁻, OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻*

- and PO_4^{3-} aqueous systems. Pure Appl. Chem., 2005, vol. 77, no 4, pp. 739–800. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200577040739>.
73. Purich D. *The Inhibitor Index: A Desk Reference on Enzyme Inhibitors, Receptor Antagonists, Drugs, Toxins, Poisons, Biologics, and Therapeutic Leads*. 1st Ed. CRC Press, 2017, p. 1948.
 74. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhlietskaya E.M. *Equilibrium Processes in $AlkNHCH_2SO_3H-NH_2CH_2CH_2OH-H_2O$ Solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2021., vol. 91, no 4, pp. 583-592. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363221040010>
 75. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Osadchiy L.T., Roy E.L. *Buffer systems based on aminometanesulphonate and N-alkylaminomethanesulphonates monoethanolammonium*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2, pp. 22-31. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816)
 76. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 124236, publ. 26.03.2018. (in Ukrainian)
 77. Khoma R.E. *Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions*. Thesis of Doctor's degree dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 427 p. (in Ukrainian).
 78. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Berezovska T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 85923, publ. 10.12.2013. (in Ukrainian)
 79. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94660, publ. 25.11.2014 (in Ukrainian)
 80. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100331, publ. 27.07.2015. (in Ukrainian)
 81. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100677, publ. 10.08.2015. (in Ukrainian)
 82. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Berezovska T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 112848, publ. 10.11.2016. (in Ukrainian)
 83. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 119094, publ. 11.09.2017. (in Ukrainian)
 84. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 149468, publ. 25.11.2021. (in Ukrainian)
 85. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 148513, publ. 19.08.2021. (in Ukrainian)
 86. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 102156, publ. 26.10.2015. (in Ukrainian)
 87. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Gridyayev V.V. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 133560, publ. 10.04.2019. (in Ukrainian)
 88. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Selivestrov O.A. *Non-woven sorption-filtering fibrous ampholyte with dynamic absorption capacity response indication*. Patent UA, no 109661, publ. 25.08.2016. (in Ukrainian)
 89. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 116964, publ. 25.05.2018. (in Ukrainian)
 90. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 124233, publ. 26.03.2018. (in Ukrainian)
 91. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 124685, publ. 25.04.2018. (in Ukrainian)
 92. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 133694, publ. 25.04.2019. (in Ukrainian)
 93. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N., Gridyayev V.V., *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 135209, publ. 25.06.2019. (in Ukrainian)
 94. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Halak A.V. *Respirator to absorb acidic and basic gases*. Patent UA, no 104598, publ. 10.02.2016. (in Ukrainian)
 95. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Acidic gases respirator with gas filter responses indication*. Patent UA, no 107042, publ. 25.05.2016. (in Ukrainian)
 96. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Basic gases respirator with gas filter responses indication*. Patent UA, no 107042, publ. 25.05.2016. (in Ukrainian)

УДК 541.49+546.814

О. Е. Марцинко, І. Й. СейфуллінаОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна**ПОДВІЙНІ Ge(IV)-Co(II) КОМПЛЕКСИ
З 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ
ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ**

Розроблено методики синтезу і виділено три координаційні сполуки Ge(IV)-Co(II) з 1-гідроксіетилідендифосфоновою кислотою ($H_4\text{hedp}$) та 2,2'-біпіридином (bipy). Їх охарактеризовано методами елементного аналізу, ІЧ-, ДВ-спектроскопії і термогравиметрії. Простежено залежність складу та будови одержаних комплексів від аніону солі Co(II) (хлорид, ацетат) і мольного співвідношення реагентів в синтезі. Запропоновано їх молекулярні формули: $[\{Co(bipy)_3\}_2\{Co(bipy)(H_2O)_4\}_2][\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2] \cdot 2H_2O$ (1), $[Co(bipy)_3]_4[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2] \cdot 30H_2O$ (2), $[Co(bipy)_3]_3[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6] \cdot 20H_2O \cdot 2CH_3COOH$ (3).

Ключові слова: германій, кобальт, 1-гідроксіетилідендифосфорова кислота, 2,2'-біпіридин.

Значний теоретичний інтерес до фосфонових комплексонів пов'язаний із зростаючим застосуванням їх сполук в різних областях техніки, медицини та аналітичної хімії [1, 2]. Синтетична доступність і широкі можливості модифікування структурних параметрів дозволяють використовувати такі комплекси в якості лігандів, що забезпечують можливість управління біологічними функціями металів в організмі. Їх сполуки володіють необхідним комплексом терапевтичних властивостей, не акумулюються, стійкі до руйнування в біологічних середовищах, не виводять кальцій з організму [2]. 1-Гідроксіетилідендифосфорова кислота ($H_4\text{hedp}$) відноситься до класу помірно токсичних речовин, не має сенсibiliзуючих і кумулятивних властивостей, що обумовлює її використання в якості лікарських засобів [3]. Показано високу ефективність координаційних сполук металів з $H_4\text{hedp}$ при застосуванні з метою полегшення болю при метастазах (^{186}Re) та діагностики (^{188}Re) раку кісток [4].

Останнім часом багато неорганічних ансамблів було отримано шляхом включення в структури дифосфонатів металів органічних лігандів, таких як 1,10-фенантролін та 2,2'-біпіридин. Подальший розвиток раціонального проектування синтезу таких сполук забезпечує одержання нових гібридних матеріалів з цікавими структурами і функціональними властивостями: фотоелектричними, магнітними, люмінесцентними [5-7].

Протягом багатьох років в ОНУ імені І.І. Мечникова вивчається комплексоутворення біологічно активного елемента германію(IV) з 1-гідроксіетилідендифосфоровою кислотою, отримано ряд металохелатів з широким спектром фармакологічної дії [8, 9].

Метою даної роботи є одержання, визначення складу, будови та властивостей різнометально-змішанолигандних комплексів германію(IV) і кобальту(II) з 1-гид-

роксіетилідендифосфоною кислотою та 2,2'-біпіридином в залежності від солі 3d-металу та умов синтезу сполук.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,99%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,9%), 1-гідроксіетилідендифосфонова ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$, H_4hedp) кислота (99%, CAS 7414-83-7), 2,2'-біпіридин ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, біру, 99,5%, CAS 366-18-7).

Синтез сполук. До суміші сухих наважок GeO_2 (0,1046 г, 1 ммоль) і H_4hedp (0,206 г, 1 ммоль) додавали 100 мл води і нагрівали до кипіння. Отриманий розчин концентрували при 80°C протягом 4 год до 10 мл і охолоджували при кімнатній температурі (робочий розчин). Окремо готували розчин, що містив 0,119 г (0,5 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,156 г (1 ммоль) біру (для **1**), 0,119 г (0,5 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,234 г (1,5 ммоль) біру (для **2**), 0,124 г (0,5 ммоль) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 0,234 г (1,5 ммоль) біру (для **3**) в 10 мл 95% -ного етанолу, який додавали до робочого розчину і перемішували. Через 2 доби в реакційному середовищі утворювалися кристалічні осади жовтого кольору. Вихід 62-70%.

Елементний аналіз виконано на C,N,H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, вміст германію та кобальту визначено методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer). Аналіз на хлор проводили по методу Фольгарда. Найявність сольватних молекул оцтової кислоти підтверджено реакцією з $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Результати представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів 1-3

Table 1

The results of elemental analysis of complexes 1-3

№	Брутто-формула	Розраховано, %				
		Ge	Co	N	P	Cl
1	$\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{Ge}_3\text{N}_8\text{O}_{25}\text{P}_6\text{ClCo}_2$	12,09	6,55	6,21	10,32	1,97
		Знайдено, %				
		11,84	6,65	6,85	10,35	1,88
2	$\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{Ge}_3\text{N}_{12}\text{O}_{36}\text{P}_6\text{ClCo}_2$	Розраховано, %				
		9,97	5,40	7,69	8,52	1,62
		Знайдено, %				
		9,87	5,45	7,50	8,60	1,73
3	$\text{C}_{106}\text{H}_{144}\text{Ge}_6\text{N}_{18}\text{O}_{66}\text{P}_{12}\text{Co}_3$	Розраховано, %				
		11,74	4,77	6,79	10,03	-
		Знайдено, %				
		11,63	4,80	6,80	10,14	-

Спектри дифузного відбиття одержані на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 Perkin Elmer (стандарт MgO, діапазон 5000-27000 см⁻¹). ІЧ спектри поглинання (400-4000 см⁻¹) комплексів у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. ІЧ спектри розшифровували, виходячи з літературних даних щодо характеристичних смуг поглинання органічних лігандів та комплексних сполук [10-12]. Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) отримані на дериватографі Q-1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагрівання зразків – 10 град/хв, навішування зразка – 150 мг, еталон – прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур 20-1000°C.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами елементного аналізу мольне співвідношення елементів в сполуках **1-3** становить: Ge:P:Co:N = 3:6:2:8 (**1**), Ge:P:Co:N = 3:6:2:12 (**2**), Ge:P:Co:N = 2:4:1:6 (**3**). Таким чином, в них реалізується різне мольне співвідношення: Ge:hedp:Co:bipy = 3:3:2:4 (**1**), Ge:hedp:Co:bipy = 3:3:2:6 (**2**), Ge:hedp:Co:bipy = 2:2:1:3 (**3**) (табл. 1). В **3** підтверджено наявність сольватних молекул оцтової кислоти.

При аналізі ІЧ-спектрів **1-3** відзначені наступні смуги поглинання, віднесення яких представлено в табл. 2. Так, зафіксовано смуги валентних коливань зв'язку Р-О при ~1053 і ~970 см⁻¹, що вказує на присутність в молекулах комплексів тільки повністю депротонованих груп PO₃²⁻, а також ν(OH), ν(Ge-O_{фосф}), δ(Ge-OH), які відзначались у всіх раніше досліджених 1-гідроксіетилідендифосфонатогерманатах з гексаядерним аніоном [Ge₆(μ-OH)₆(μ-hedp)₆]⁶⁻ [12]. Наявність кристалізаційної води в **1-3** підтверджується смугами ν(OH) в області 3400 см⁻¹.

Набір смуг в області характеристичних частот для гетероциклічних ароматичних молекул (ν(C-H_{аром}), ν(C-C_{аром}), δ_{ас}(CH₃), δ_с(CH₃), ν(C-N)) підтверджує присутність в їхньому складі 2,2'-біпіридину.

Відмінною рисою ІЧ-спектру сполуки **3** є смуга коливань карбоксильної групи COOH при 1700 см⁻¹, що свідчить про присутність сольватних молекул оцтової кислоти. Комплекс **1** містить у своєму складі координовані молекули води, що підтверджується смугою деформаційних коливань δ(H₂O) при 1642 см⁻¹ в його ІЧ-спектрі. Наявність в спектрі цієї сполуки як смуг валентних коливань зв'язку Со-N, так і Со-O, вказує на координацію до кобальту молекул 2,2'-біпіридину та води.

При дослідженні термічної стійкості **1-3** зафіксовано різний інтервал і температура першого ендоефекту (табл. 3), при якому відбувається елімінація в газову фазу молекул води: кристалізаційної (**1-3**) і координованої (**1**). При нагріванні комплексу **1** в температурному інтервалі 100-210 °С спостерігається ендотермічний ефект, що супроводжується видаленням 10 молекул води, 2 молекул хлороводню та 2 молекул біпіридину. Терморозклад сполуки **2** розпочинається при нижчій температурі, в діапазоні 70-180 °С відбувається видалення 30 молекул води, 2 молекул хлороводню та 2 молекул біпіридину. В результаті розрахунків за даними кривої ТГ сполуки **3** в інтервалі 80-200 °С спостерігається убуток маси, який відповідає сумарному процесу дегідратації та елімінації 2 молекул оцтової кислоти та 2 молекул біпіридину, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії.

Таблиця 2

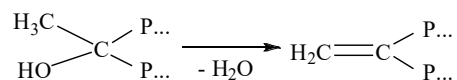
Вибрані смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів 1-3

Table 2

Selected data for IR spectra of complexes 1-3

Віднесення смуг	ν, см ⁻¹		
	1	2	3
ν(OH)	3400-3380	3403	3407
ν(C-H _{аром})	2932-2527	2930-2498	2942-2520
δ(H ₂ O)	1642	-	-
ν(COOH)	-	-	1700
ν(C-C _{аром})	1567, 1502	1600, 1503	1598, 1542
δ _{ас} (CH ₃)	1448	1450	1443
δ _с (CH ₃)	1371	1355	1341
ν(C-N)	1314	1316	1319
ν(P=O)	1202	1202	1190
ν(P-O)	1054, 971	1054, 970	1053, 973
δ(C-H)	888	890	884
δ(Ge-OH)	820	816	821
ν(Ge-O _{фосф})	578	575	587
ν(Co-O)	487	-	-
ν(Co-N)	407	402	410

Подальший терморозклад **1-3** відбувається подібно до синтезованих раніше 1-гідроксіетилідендифосфатогерманатів, включаючи процес утворення вінілідендифосфонові кислоти [12]:



Кінцева стадія термолізу супроводжується екзоэффектами, які пов'язані з окисною термодеструкцією. На підставі розрахунку убутку маси за кривою ТГ продуктами терморозкладу при температурі вище за 800 °С є пірофосфат германію та оксид кобальту (6GeP₂O₇ + 2Co₂O₃ для **1** і **2**, 6GeP₂O₇ + 1.5Co₂O₃ для **3**).

Проводячи порівняння результатів фізико-хімічних методів дослідження для комплексів **1-3** та раніше синтезованих координаційних сполук германію(IV) з 1-гідроксіетилідендифосфонові кислотою [12], можна зробити висновок, що незалежно від вихідних реагентів та їх мольного співвідношення основу структур **1-3** складають гексаядерні циклічні комплексні аніони [Ge₆(μ-OH)₆(μ-hedp)₆]⁶⁻

(рис. 1). Атоми германїю в структурї попарно поєднанї гїдроксїльними та 1-гїдроксїетилїдендифосфонатними мїтками. Кожний атом Ge координований по вершинам октаедру двома гїдроксолїгандами та чотирма атомами оксигену чотирьох фосфонових груп.

Таблиця 3

Термічний розклад комплексів 1-3

Table 3

The thermal decomposition of compounds 1-3

№	Характер і температурні інтервали процесів				
	t_{\max} (ДТА), °C (видалення)	Δm ТГ, %	$\Delta m_{\text{теор}}$, %	Термодеструкція t_{\max} (ДТА), °C	Залишок, % $\Delta m \text{ ТГ} / \Delta m_{\text{теор}}$
1	100-210 (150↓) (-10H ₂ O, -2HCl, -2bipy) 230-500 (310↓) (-bipy, -6H ₂ O)	15,29 7,18	15,68 7,32	600- 730 (640↑) 800-900 (870↑)	51,15 / 47,9
2	70-180 (120↓) (-30H ₂ O, -HCl, -2bipy) 220-490 (300↓) (-bipy, -6H ₂ O)	21,70 6,18	21,19 6,04	570- 710 (610↑) 780-900 (860↑)	55,00 / 60,00
3	80-200 (125↓) (-20H ₂ O, -2CH ₃ COOH, -2bipy) 230-515 (320↓) (-bipy, -6H ₂ O)	22,12 7,20	21,35 7,12	610- 760 (665↑) 810-920 (880↑)	54,00 / 46,60

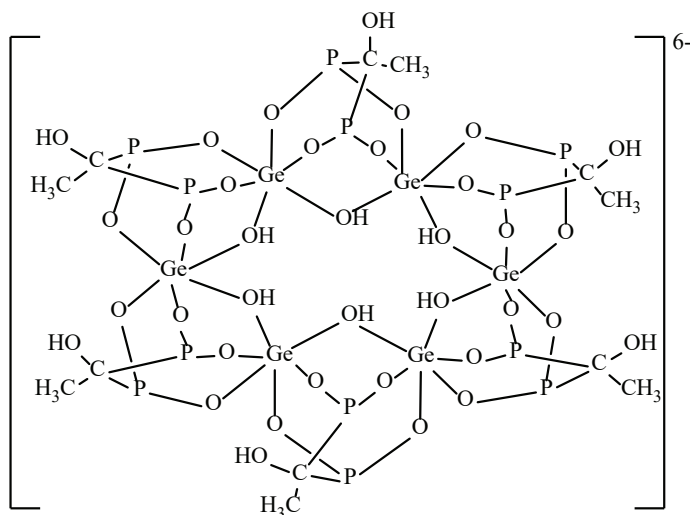
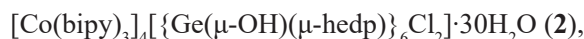


Рис. 1. Схема будови аніону в комплексах 1-3

Fig. 1. Schemes of structures of anion in complexes 1-3

В спектрах дифузного відбиття сполук **1-3** відзначено дві смуги, які відповідають наступним переходам: ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ (**1** – 7250, **2** – 7100, **3** – 7300 cm^{-1}), ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (**1** – 13800, **2** – 14200, **3** – 14000 cm^{-1}). Це однозначно вказує на реалізацію октаедричної конфігурації поліедру кобальту [13, 14].

З урахуванням даних елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії визначено, що комплекси належать до подвійних координаційних сполук катіон-анонного типу та є кристалосольватами різного складу. Запропоновано наступні молекулярні формули сполук:



Таким чином, при використанні кобальт(II) хлориду як вихідного реагенту незалежно від кількості біпіридину хлоридний іон входить до складу комплексів додатково до гексамерного аніону. При цьому в надлишку біпіридину реалізується катіон одного складу $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (**2**), а при нижчій концентрації – два різних $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ та $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (**1**). На відміну від хлоридного, ацетатний іон не входить до складу комплексу в якості аніону, відбувається кислотно-основна взаємодія, в результаті якої утворюється оцтова кислота, і, як наслідок, кристалосольват **3**.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Yang B.P., Mao J.G. New Types of Metal Squarato-phosphonates: Condensation of Aminodiphosphonate with Squaric Acid under Hydrothermal Conditions // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44, N 3. – P. 566–571. <https://doi.org/10.1021/ic048685h>
2. Saji H., Ogawa K., Kitamura Y. Kubota-Akizawa M., Kawashima H. Chemical Control of Biological Activity and Biodistribution of Metal Compounds: Drug Design of Metal Complexes with Biological Activity and Target-Specific Biodistribution // Biomed. Res. Trace Elem. – 2007. – Vol. 18. – P. 255–263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
3. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Stigmon G., Burns G. Cage clusters built from uranyl ions bridged through peroxo and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid ligands // Dalton Trans. – 2013. – Vol. 42. – P. 6793–6799. <https://doi.org/10.1039/c3dt33025g>
4. Petriev V.M. Influence of reactant concentrations and solution acidity on the complexation of ${}^{188}\text{Re}$ with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid // Radiochem. – 2008. – Vol. 50. – P. 203–206. <https://doi.org/10.1134/S1066362208020227>
5. Sun S-H., Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. Four novel oxomolybdenum-organodiphosphonate hybrids in the presence of Cu(II)-organonitrogen building blocks: synthesis, crystal structures, and surface photovoltage properties // Cryst. Growth Des. – 2013. – Vol. 13, N 11. – P. 226–238. <https://doi.org/10.1021/cg301392p>
6. Jiao C-Q, Zhao Z., Ma C., Sun Z-G., Dong D-P, Zhu Y.Y., Li J. Chiral and Achiral Copper(II) Carboxyphosphonates Supramolecular Structures: Synthesis, Structures, Surface Photovoltage, and Magnetic Properties // Cryst. Growth Des. – 2016. – Vol. 16, N 10. – P. 5624–5635. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00197>
7. Wang W-N, Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands // Cryst. Eng. Comm. – 2011. – Vol. 13, N 20. – P. 6099–6106. <https://doi.org/10.1039/C1CE05291H>

8. Лук'янчук В.Д., Сейфулліна І.Й., Литвиненко Д.Ф., Марцинко О.Е. Фармакологічні властивості органічних і координаційних сполук германію – сучасні уявлення // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2016. – Т. 10, № 1. – С. 3–13.
9. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 4. – Р. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
10. 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>
11. Гусев А.Н., Топилова З.М., Мешкова С.Б. и др. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7–10.
12. Марцинко О.Е. Синтез, структура та перспективи застосування гомо- і гетерометалічних 1-гідроксетилідендифосфонатогерманатів // Укр. хім. журн. – 2014. – Т. 80, №8. – С. 88–95.
13. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія (практикум). – К.: Київський університет, 2002. – 333 с.
14. Kumar S., Pandey P., Sinha N., Chaudhari S., Sharma S. Spectroscopic characterisation of metal complexes with tetradentate ligand // J. Phys. Sci. – 2018. – Vol. 29, N 4. – P. 1–11. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.3.1>

Стаття надійшла до редакції 12.03.2022

E. E. Martsinko, I. I. Seifullina

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

DOUBLE Ge(IV)-Co(II) COMPLEXES WITH 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE

The novel developed synthesis methods allowed to obtain three Ge(IV)-Co(II) coordination compounds with 1- hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine [$\{Co(bipy)_3\}_2\{Co(bipy)(H_2O)_4\}_2][\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2\cdot 2H_2O$ (**1**), $[Co(bipy)_3]_4[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2\cdot 30H_2O$ (**2**), $[Co(bipy)_3]_3[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6\cdot 20H_2O\cdot 2CH_3COOH$ (**3**). Complexes are characterized by the methods of elemental analysis, IR-, Diffuse Reflectance spectroscopy, thermogravimetric analysis. All absorption bands presented in the IR-spectra of compounds **1-3** are highlighted in the Table 2. Absorption bands of the P-O bond are detected at ~ 1053 and ~ 970 cm^{-1} , that indicates the presence of the fully deprotonated PO_3^{2-} groups in the composition of complexes. Furthermore, $\nu(OH)$, $\nu(Ge-O_{\text{phosph}})$, $\delta(Ge-OH)$ bands characteristic for all the previously synthesized compounds with $[Ge_6(\mu-OH)_6(\mu-hedp)_6]^{6-}$ anion is detected in the IR spectra of **1-3**. Presence of the crystal water molecules is confirmed by the $\nu(OH)$ at 3400 cm^{-1} . A set of the bands usual for the aromatic molecules ($\nu(C-H_{\text{arom}})$, $\nu(C-C_{\text{arom}})$, $\delta_{\text{as}}(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$, $\nu(C-N)$) is assigned with 2,2'-bipyridine in the structure of all compounds. A special feature of the IR-spectra of **1** is presence of COOH absorption band at 1700 cm^{-1} , that indicates the location of solvated acetic acid. Complex **1** also contains coordination water molecules, confirmed by the $\delta(H_2O)$ at 1642 cm^{-1} in its IR-spectrum. Absorption bands of Co-N and Co-O bonds evidence that 2,2'-bipyridine and H_2O molecules are coordinated to the cobalt atom. Thermal decomposition of **1-3** differs a lot. Variable interval and temperature of the first endoeffect is explained by the different nature of water in them – crystal (**1-3**) and coordinated (**1**).

In the diffuse reflection spectra of compounds **1-3**, two bands corresponding to the following transitions are observed: ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(g)$ (**1** – 7250, **2** – 7100, **3** – 7300 cm^{-1}), ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ (**1** – 13800, **2** – 14200, **3** – 14000 cm^{-1}). Such results confirm an octahedral configuration of cobalt atom. There was also established, how composition and structure of the synthesized compounds depend from the molar ratio of the reagents and anion of the initial Co(II) salt (chloride, acetate).

Keywords: germanium, cobalt, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, 2,2'-bipyridine.

REFERENCES

1. Yang B.P., Mao J.G. *New Types of Metal Squarato-phosphonates: Condensation of Aminodiphosphonate with Squaric Acid under Hydrothermal Conditions*. Inorg. Chem., 2005, vol. 44, no 3, pp. 566-571. <https://doi.org/10.1021/ic048685h>
2. Saji H., Ogawa K., Kitamura Y. Kubota-Akizawa M., Kawashima H. *Chemical Control of Biological Activity and Biodistribution of Metal Compounds: Drug Design of Metal Complexes with Biological Activity and Target-Specific Biodistribution*. Biomed. Res. Trace Elem., 2007, vol. 18, pp. 255-263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
3. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Sigmon G., Burns G. *Cage clusters built from uranyl ions bridged through peroxo and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid ligands*. Dalton Trans., 2013, vol. 42, pp. 6793-6799. <https://doi.org/10.1039/c3dt33025g>
4. Petriev V.M. *Influence of reactant concentrations and solution acidity on the complexation of ¹⁸⁸Re with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid*. Radiochem., 2008, vol. 50, pp. 203-206. <https://doi.org/10.1134/S1066362208020227>
5. Sun S-H., Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. *Four novel oxomolybdenum-organodiphosphonate hybrids in the presence of Cu(II)-organonitrogen building blocks: synthesis, crystal structures, and surface photovoltage properties*. Cryst. Growth Des., 2013, vol. 13, no 11, pp. 226- 238. <https://doi.org/10.1021/cg301392p>
6. Jiao C-Q, Zhao Z., Ma C., Sun Z-G., Dong D-P, Zhu Y.Y., Li J. *Chiral and Achiral Copper(II) Carboxyphosphonates Supramolecular Structures: Synthesis, Structures, Surface Photovoltage, and Magnetic Properties*. Cryst. Growth Des., 2016, vol. 16, no 10, pp. 5624-5635. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00197>
7. Wang W-N, Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. *Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands*. Cryst. Eng. Comm., 2011, vol. 13, no 20, pp. 6099-6106. <https://doi.org/10.1039/C1CE05291H>
8. Lukianchuk V.D., Seifullina I.I., Litvynenko D.F., Martsinko E.E., *Farmakolohichni vlastyvoli orhanichnykh i koordynatsiynykh spoluk hermaniiu – suchasni uiavlennia*. Farmakolohiia ta likarska toksykolohiia, 2016, vol. 10, no 1, pp. 3-13. (in Ukrainian)
9. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp. 6-17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
10. 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>
11. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B. i dr. *Sintez i lyuminescentnyie svoystva kompleksov tsinka s azometinovyimi proizvodnyimi 3-(piridin-2-il)-5-(2-aminofenil)-1N-1,2,4-triazolov*. Ukr. him. zhurn., 2011, vol. 77, no 9, pp. 7-10. (in Russian)
12. Martsinko E.E. *Syntezy, struktura ta perspektyvy zastosuvannia homo- i heterometalichnykh 1-hidroksietylidend yfosfonatohermanativ*. Ukr. khim. zhurn., 2014, vol. 80, no 8, pp. 88-95. (in Ukrainian)
13. Skopenko V.V., Zub V.Ia. *Koordinatsiina khimiia (praktykum)*. Kyiv, Kyivskiy universytet, 2002, 333 p. (in Ukrainian)
14. Kumar S., Pandey P., Sinha N., Chaudhari S., Sharma S. *Spectroscopic characterisation of metal complexes with tetradentate ligand*. J. Phys. Sci., 2018, vol. 29, no 4, pp. 1-11. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.3.1>

УДК 543

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук², Л. В. Садковська¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2 Дворянська вул.,
м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ТА СИЛА КИСЛОТ І ОСНОВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Запропоновано як параметр кислотності-основності оксидів та гідроксидів елементів величину електронегативності, розраховану з термохімічних даних. Встановлено характер впливу гідратації оксидів різного типу з перетворенням на гідроксиди на значення електронегативності. Виявлено наявність кореляції між величинами електронегативностей гідроксидів та відповідними константами дисоціації гідроксидів за кислотним та основним механізмами. Обґрунтовано поняття амфотерності за значенням електронегативності сполуки.

Ключові слова: амфотерність, електронегативність, гідратація, константи кислотності-основності

Питання щодо кислотно-основних властивостей сполук, зокрема, неорганічних, займає чільне місце у хімічній науці. Здебільшого при визначенні кислот та основ мають на увазі гідроксиди елементів або, у більш вузькому розумінні – їхні водні розчини. Окреме місце займають водні розчини безокисених сполук (HCl, HBr, HI, H₂S, NH₃ тощо). У випадку водних розчинів найбільше застосування має концепція Брьонстеда – Лоурі (Лаурі) [1]. В основі визначення кислотності-основності, запропонованого зазначеними авторами незалежно один від одного, лежить здатність до передачі (віддачі або прийняття) протона. Отже, кислота – це сполука-донор протона, а основа – це сполука-акцептор протона. Це визначення перегукується із теорією електролітичної дисоціації Арреніуса, згідно якої кислота – це речовина, що дисоціює у розчині з утворенням катіона H⁺, а основа – речовина, що дисоціює з утворення аніона OH⁻.

Важливим є встановлення взаємозв'язку між кислотно-основними властивостями вихідних сполук (кислот та основ) та їхніх водних розчинів, з якими найчастіше мають справу у своїй діяльності фахівці з неорганічної та аналітичної хімії. Звичайно, для визначення кислотно-основних властивостей конденсованих речовин (твердих або рідких) підхід за Брьонстедом-Лоурі є неприйнятним, оскільки при їх взаємодії одне з одним здебільшого ніякої передачі протонів не відбувається. У цьому випадку, якщо йдеться про оксигенвмісні кислоти або основи, застосовують концепцію Лукаса – Флуда [1]. За її визначенням, мірою прояву кислотності-основності є здатність до передачі (прийняття або віддачі) аніона O²⁻; за кислоту вважають речовину-акцептор йонів O²⁻, а основою – донор O²⁻. Це визначення є основою класифікації широкого кругу оксигенвмісних сполук – від бінарних і складних оксидів до гідроксидів (кислот та основ) та оксигеновмісних солей. Відгалуженням концепції Лукаса – Флуда є концепція оксокислотності, яку широко застосовують до розчинів-розплавів галогенідних систем, що містять

оксигенвмісні сполуки. Для визначення вмісту йонів O^{2-} в них, а отже, їх кислотно-основних властивостей, широко застосовують метод вимірювання електрорушійних сил ланцюгів з кисневим електродом [2].

Очевидно, має бути певна кореляція між кислотно-основними характеристиками оксигенвмісних кислот і основ, з одного боку, та силою тих же сполук у водних розчинах – з іншого.

ОЦІНКА ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ

Нещодавно нами розроблено концепцію кислотності – основності, що базується на термохімічній шкалі т.зв. ефективної електронегативності оксидів [3-5]. Розглянемо взаємодію, що відбувається у парі оксидів елементів, які суттєво відрізняються за своїми кислотно-основними властивостями, наприклад, BaO та SO_3 . Згідно концепції Лукса – Флуда, суть взаємодії між ними має полягати у передачі йона O^{2-} від BaO (основи) до SO_3 (кислоти). В результаті такого процесу відбувається координація йону O^{2-} навколо позитивно зарядженого центру $S(VI)$ у «молекулі» SO_3 з утворенням складного аніона SO_4^{2-} з одночасним посиленням ступеня ковалентності зв'язків $S-O$ у згаданому йоні порівняно з таким же у SO_3 . Через різке зменшення поляризації йона Ba^{2+} у складному оксиді завдяки значно більшим розмірам йона SO_4^{2-} у порівнянні з O^{2-} (відповідно, 0,121 та 0,244 нм) йонність зв'язків $Ba-O$ (точніше, $Ba-SO_4$) суттєво зростає [3]. Це має призвести до значного термічного ефекту ($-\Delta H_{утв.}^{\circ}$) згідно з відомим рівнянням Полінга:

$$I_{M-O} = 1 - e^{\Delta H_{утв.} / n}, \quad (1)$$

де I_{M-O} – йонність зв'язку, $\Delta H_{утв.}$ – ентальпія утворення одиничного зв'язку $Ba-SO_4$ (eB/ зв'язок), $n = 4 \div 5$.

Таким чином, чим сильнішим є ефект зміни йонності зв'язку за рахунок кислотно-основної взаємодії, тим більшим є термічний ефект останньої. Отже, його величина може слугувати мірою кислотно-основної взаємодії. Для стандартизації цього показника скористалися вельми вдалим прийомом, що використано Л. Полінгом [6] при розробці т.зв. термохімічної шкали електронегативностей елементів. Проте, при розробці концепції кислотності – основності виникли й певні відмінності. Оскільки при окисно-відновних реакціях відбувається передача електрона від відновника до окисника, енергетичний ефект розраховується саме на електрон. Натомість часткою, що переноситься у кислотно – основних реакціях, є йон O^{2-} , через що термохімічні розрахунки мають бути віднесені саме на цей йон. Як точку відліку запропоновано узяти оксид Сульфуру (VI), тобто SO_3 . Це пов'язано з тим, що термохімія сульфатів є найбільш дослідженою, а самі сполуки є вельми стабільними, а значення ентальпій утворення – надійними. Отже, значення електронегативності (χ) триоксиду сульфуру прийнято рівним 3,0, оскільки у цьому випадку шкала електронегативностей, за нашою оцінкою, має охоплювати все оксиди – як основні, так і кислотні – в області додатних значень. Звідси випливає наступна схема розрахунку значень електронегативності:

$$\chi = \chi_{\text{SO}_3} - \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}}{n \cdot 96485}} \quad (2)$$

де $\chi_{\text{SO}_3} = 3.0$, а значення $\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}$ (eV/O²⁻) = $\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}$ (Дж/моль O²⁻)/96485.

$\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}$, r – ентальпія утворення сульфату металу з оксиду металу та триоксиду Сульфуру, n – число йонів O²⁻, що беруть участь у одиничній кислотно-основній взаємодії, 96485 – перехідний коефіцієнт від Дж/моль до eV/O²⁻.

Розраховані таким чином значення χ оксидів металів виявилися цілком передбачуваними й такими, що узгоджуються із загальними уявленнями про кислотно-основні властивості оксидів елементів згідно з їхнім положенням у періодичній системі [3].

Дійсно, найнижчі значення χ (тобто найнижча кислотність, а отже – найвища основність) спостерігається для оксидів лужних і, далі, лужноземельних елементів (табл. 1). При цьому зростання порядкового номера призводить до того, що значення χ закономірно зменшуються.

Таблиця 1

Значення електронегативності основних та кислотних оксидів металів і неметалів, розраховані з термохімічних даних

Table 1

Values of electronegativity of basic and acidic oxides of metals and non-metals, calculated from thermochemical data

Основні оксиди		Кислотні оксиди	
Формула оксиду	χ , eV ^{1/2} /O ²	Формула оксиду	χ , eV ^{1/2} /O ²
Li ₂ O	0,97	SO ₃	3,00
Na ₂ O	0,65	N ₂ O ₅	2,87
K ₂ O	0,43	P ₂ O ₅	2,82
Rb ₂ O	0,39	Sb ₂ O ₅	2,55
Cs ₂ O	0,34	CrO ₃	2,51
Tl ₂ O	1,15	Cl ₂ O ₇	3,14
Ag ₂ O	1,41	Mn ₂ O ₇	2,86
MgO	1,42	CO ₂	2,43
CaO	1,07	B ₂ O ₃	2,35
SrO	0,90	SiO ₂	2,27
BaO	0,77		
H ₂ O	2,04	H ₂ O	1,77

До цієї групи оксидів металів примикають оксиди Талію(+1) Tl₂O, Аргентуму(+1) Ag₂O, а також, ймовірно, EuO. Третю позицію за основністю займають оксиди лантанідів у їхньому звичному ступені окиснення Ln(+3). Оксиди p- і d-металів, а також оксиди лантанідів у вищому ступені окиснення (+4) вже виявляють помітно виражені кислотні властивості.

Для оцінки електронегативності інших, крім SO_3 , оксидів неметалів проведено термохімічні розрахунки відповідних складних оксидів лужних металів та неметалів, як правило, у вищому ступені окиснення. Деякі з них представлено у табл. 1. Значення χ кислотних оксидів змінюються протилежним до основних оксидів чином, а саме: зі зростанням порядкового номера елемента у періоді значення електронегативності оксиду зростає, у той час, як у групі, навпаки, падає. Слід зазначити, що це стосується не тільки оксидів неметалів, але й оксидів металів у найвищих ступенях окиснення, що також відносяться до кислотних оксидів.

Крім оксидів з основними та кислотними властивостями, існує широке коло оксидів біфункціональної природи, т.зв. амфотерні оксиди. Вони володіють значеннями електронегативності, що примикають до середнього арифметичного значення $\bar{\chi} = 1,74 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. До них відносяться оксиди складу BeO , ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 та ін. Через біфункціональну природу їм притаманні різні значення електронегативності залежно від природи оксиду – партнера. Так, Al_2O_3 має значення електронегативності 1,77 та 2,20 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ для основної та кислотної функцій, відповідно, що свідчить про помітне переважання кислотних властивостей сполуки над основними.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ

Загально відомим є той факт, що вода є амфотерним оксидом і гідроксидом водночас, оскільки проявляє як кислотні, так і основні властивості. За концепцією Брьонстеда–Лоурі про це свідчить схема автопротолізу молекули води:



тобто електролітичної дисоціації (за Арреніусом) з наступною гідратацією утворених іонів. Проте, частка йонізованих за зазначеним механізмом молекул становить незначну величину, й переважна частка води залишається у молекулярному стані.

З позицій концепції оксокислотності Лукса-Флуда суть кислотних властивостей води полягає у приєднанні йона O^{2-} молекулою води за схемою:



Натомість основні властивості, навпаки, полягають у віддачі йона O^{2-} молекулою води:



Першій зі схем відповідає значення електронегативності, що становить 1,77 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, другій – дещо більше значення (2,04 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$).

Проведемо оцінювання енергетичних балансів описаних вище схем основного й кислотного процесів за різницею електронегативностей води й найбільш кислотного (Cl_2O_7) та найбільш основного (Cs_2O) оксидів:

$\Delta\chi_1 = \chi_{\text{Cl}_2\text{O}_7} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 3,14 - 1,77 = 1,37 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, або, у перерахунку на енергію, біля 181 кДж/моль;

$\Delta\chi_2 = \chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{Cs}_2\text{O}} = 2,04 - 0,34 = 1,70 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, або, у перерахунку на енергію, біля 289 кДж/моль.

Таким чином, з енергетичної точки зору основні властивості H_2O майже у 1,6 рази поступаються кислотним. Ця властивість тісно пов'язана з характером перебудови структур при приєднанні чи, навпаки, віддачі йона O^{2-} . Так, у випадку кислотного оксиду SO_3 приєднання O^{2-} спричиняє суттєву перебудову з утворенням зародків йонної структури, а саме 2H^+ та SO_4^{2-} , що веде до суттєвих енергетичних витрат. Це проявляється, зокрема, у різкому зростанні температури кипіння (з 45 до 280°C). При приєднанні йона O^{2-} до молекули H_2O та наступного утворення гідроксиду металу з оксиду суттєвої зміни структури не відбувається. Так, наприклад, Na_2O сам по собі й продукт його гідратації, NaOH володіють йонним типом структури, і тому температури їхнього кипіння різняться не надто суттєво (1250 та 1380°C , відповідно). Причина цього явища, очевидно полягає в асиметрії розташування йонів H^+ та O^{2-} в структурі молекули води. Через це гідратація аніонів (наприклад, F^-) з розміром, співставним з таким для катіона (наприклад, Na^+) та однаковими за абсолютною величиною зарядами йонів, є суттєво більш виразною, ніж останнього.

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ГІДРОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ ТА СИЛА КИСЛОТ І ОСНОВ

Оксиди елементів, особливо тих, що володіють високою (кислотні) або низькою (основні) електронегативністю, є схильними до взаємодії з водою з утворенням гідроксидів (кислот та основ). При цьому, чим вищою є різниця електронегативностей оксиду елемента й води за абсолютною величиною, тим більшим є енергетичний ефект такої взаємодії (природно, екзотермічної).

Виникає резонне запитання, як оцінити значення χ утворюваних сполук, тобто гідроксидів металів і неметалів та у який бік має змінюватися величина електронегативності при гідратації оксидів.

Розглянемо, чим механізм гідратації кислотних оксидів відрізняється від такого для основних оксидів. Складнішими є зміни у структурі при гідратації саме кислотних оксидів, які самі по собі володіють змішаною ковалентно-молекулярною структурою. При взаємодії з молекулами H_2O в них відбувається формування певної подібності до йонних структур типу аніонів SO_4^{2-} , NO_3^- тощо, з одного боку, та катіонів H_3O^+ – з іншого. Це має призводити до певного зменшення кислотності, а отже, й електронегативності завдяки зростанню заряду аніона. При цьому принципово молекулярно-ковалентна структура не змінюється. Відомо, що оксиди лужних і лужноземельних металів мають йонну структуру з домішкою молекулярної (перші) й ковалентної (другі) складових. При перетворенні на гідроксиди загальна структура стає домінуючою. Проте, заміна йона O^{2-} на OH^- має призводити до передбачуваного зростання кислотності, а отже – електронегативності через зменшення заряду аніона. Таким чином, в результаті гідратації значення електронегативностей кислотного й основного оксидів зближуються між собою, наближаючись до певних χ значень води.

Відомо також, що електронегативність елементів у сполуці наближаються одне до одного, тобто відбувається їх вирівнювання. Можна передбачити, що аналогічне явище має місце й у складних сполуках, що утворюються з простих

сполук. У першому наближенні можна вважати, що вирівнювання зводиться до усереднення, тобто набуття середньоарифметичного значення, тобто:

$$\chi_{AB} = (\chi_A + \chi_B)/2 \quad (6)$$

При утворенні HClO_4 значення електронегативності оцінено за схемою:

$$\chi_{\text{HClO}_4} = (\chi_{\text{Cl}_2\text{O}_7} + \chi_{\text{H}_2\text{O}})/2 \quad (7)$$

Отже, у випадку утворення NaOH маємо:

$$\chi_{\text{NaOH}} = (\chi_{\text{N}_2\text{O}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}})/2 \quad (8)$$

Очевидно, при гідратації оксидів (як основних, так і кислотних) електронегативність, яку виявляє H_2O , має змінюватися у межах від 1,77 для найбільш кислотних (SO_3 , Cl_2O_7) оксидів до 2,04 для найбільш основних (K_2O , Cs_2O). У першому наближенні можна вважати, що значення $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ змінюється за лінійною залежністю із зміною електронегативності оксиду елементу:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = (1,77 + 0,27)/2,8 \times \chi_{\text{M}_x\text{O}_y}, \quad (9)$$

де 0,27 та 2,8 – відповідно, різниця електронегативностей води (кислотної та основної функцій) та оксиду певного елементу. При цьому вважаються, що електронегативність оксиду елементу у певному ступені окиснення є сталою, що є неточним у випадку оксидів, що володіють амфотерними властивостями.

Розраховані за наведеною вище схемою усереднені значення електронегативностей кислот та сильних (лугів) й середньої сили основ представлено у табл. 2. Їхні значення для першої групи сполук лежать у межах $1,92 \div 2,46$, а для другої – $1,19 \div 1,73$. Отже, значення електронегативностей основ є суттєво більшими, ніж такі для основних оксидів, а для кислот – помітно нижчими, ніж для кислотних оксидів. Для декількох основ вдалося одержати значення електронегативностей безпосередньо з термохімічних параметрів відповідних реакцій:



Розраховані з них значення електронегативностей NaOH та KOH становлять 1,25 та 1,35 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто є достатньо близькими до усереднених значень (табл.2), що свідчить на користь вірності принципу усереднення.

При розчиненні гідроксидів елементів у воді механізм прояву кислотно-основних властивостей кардинально змінюються, і концепція Лукса-Флуда цілковито втрачає сенс, оскільки йони O^{2-} зникають, поступаючи місцем йонам H_3O^+ та OH^- . Мірою кислотності-основності, згідно концепції Брьонстеда-Лоурі, набувають константи дисоціації за кислотним та основним механізмами:

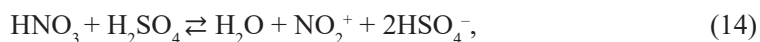
$$K_k = \frac{C_{\text{H}^+}^n \cdot C_{\text{A}^{n-}}}{C_{\text{H}_n\text{A}}} \quad (12)$$

та, відповідно,

$$K_o = \frac{C_{\text{OH}^-}^n \cdot C_{\text{M}^{n+}}}{C_{\text{M(OH)}_n}} \quad (13)$$

Очевидно, має спостерігатися певна кореляція між параметрами кислотності-основності сполук (гідроксидів елементів, зокрема) за концепцією Лукса – Флуда, з одного боку, та аналогічними параметрами відповідних водних розчинів за концепцією Брьонстеда-Лоурі. Дійсно, виявлено чітку кореляцію між значеннями електронегативностей гідроксидів та константами (точніше, їх логарифмічними значеннями $pK_k = -\lg K_k$ та $pK_o = -\lg K_o$) дисоціації за кислотним та основним механізмом у водних розчинах (табл. 2).

Отже, процес гідратації гідроксидів – як кислотних, так і основних не впливає суттєво на співвідношення їхніх кислотних та основних властивостей. Цікаво, що сольватація також не змінює принципово зазначених співвідношень при розчиненні кислотних гідроксидів одне в одному: так, кислота HNO_3 у розчині в H_2SO_4 поводить себе як слабка основа, дисоціюючи за схемою [1]:



у той же час, як HClO_4 у H_2SO_4 поводить себе подібно до слабкої кислоти:



Це явище цілком узгоджується зі співвідношеннями між їхніми електронегативностями.

Хоча подібні процеси у випадку розплавів сильних основ (тобто лугів) досі не виявлено, проте це аж ніяк не виключає можливість прояву кислотно-основних процесів, наприклад, у розчині – розплаві KOH у NaOH .

Проте, через значну різницю електронегативностей гідроксидів та води, що становить 0,85 та 0,62 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, відповідно для основних та кислотних гідроксидів вплив гідратації на кислотно-основні властивості має бути відчутним.

ВИСНОВКИ

1. Проведено оцінку електронегативностей оксидів елементів, значення якої лежать в межах $0,34 \div 3,14 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$.

2. Електронегативність води як оксиду змінюється залежно від її кислотно-основної функції від 1,77 до 2,04 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що узгоджується з її амфотерними властивостями. Запропоновано спосіб оцінки зміни електронегативності H_2O зі зміною кислотно-основних властивостей оксиду-партнера.

3. Значення електронегативностей гідроксидів елементів, розраховані як усереднені величини для води й відповідного оксиду, відрізняються одне від одного значно слабше, ніж у випадку оксидів, і виявляють якісну кореляцію із силою відповідних кислот й основ. Це надає можливість для оцінки констант кислотності (основності) за значеннями електронегативностей гідроксидів елементів, і навпаки.

Автори висловлюють подяку Ю.В. Зінченко за допомогу в оформленні статті.

Таблиця 2

Кореляція усереднених електронегативностей гідроксидів елементів
та констант їх дисоціації у водних розчинах

Table 2

Correlation of averaged electronegativities of hydroxides of elements
and constants of their dissociation in aqueous solutions

Формула гідроксиду	χ , eV ^{1/2} /O ²⁻	pK _к [7,8]	pK _о
Кислотні гідроксиди			
HClO ₄	2,46	~ -8	~22
H ₂ SO ₄	2,39	~ -3 (I ступінь)	~17
HNO ₃	2,33	-1,43	~15,43
HMnO ₄	2,33	?	?
H ₃ PO ₄	2,06	2,14 (I ступінь)	11,86
H ₂ Cr ₂ O ₇	2,28	?	?
H ₂ CrO ₄	2,17	-0,98 (I ступінь)	14,98
H ₂ CO ₃	2,13	6,37 (I ступінь)	7,63
H ₃ BO ₃	1,97	9,14	4,86
Основні й амфотерні гідроксиди			
LiOH	1,48	13,64	0,36
NaOH	1,39	14,18	-0,18
KOH	1,23	14,46	-0,46
RbOH	1,22	?	?
CsOH	1,19	?	?
TiOH	1,56	13,18	0,82
«AgOH»	1,37	11,99	2,01
Ca(OH) ₂	1,51	12,77	1,23 (II ступінь)
Sr(OH) ₂	1,44	13,17	0,83 (II ступінь)
Ba(OH) ₂	1,39	13,36	0,64 (II ступінь)
Be(OH) ₂	1,81	7,50	6,50
Mn(OH) ₂	1,68	10,59	3,41 (II ступінь)
Fe(OH) ₂	1,71	12,08	1,92
Ni(OH) ₂	1,75	10,92	3,08 (II ступінь)
Cu(OH) ₂	1,78	7,34	6,66 (II ступінь)
Zn(OH) ₂	1,75	9,12	4,88
Al(OH) ₃	1,87	5,87	8,13
Ga(OH) ₃	1,91	4,02	9,98
In(OH) ₃	1,85	5,12	8,88
Sc(OH) ₃	1,83	7,81	6,19

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Huheey J.E.* Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York: Harper & Row, Publishers, 1983. □ 889 p.
2. *Чергинец В.Л.* Химия оксосоединений в ионных расплавах. □ Харьков: Монокристаллы, 2004. □ 437 p.
3. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В.* Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
4. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В.* Влияние гидратации на основно-кислотные свойства оксидов элементов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3(67). – С. 6-15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797).
5. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В.* Амфотерність оксидних сполук як критерій й основа створення плівкоутворюючих матеріалів // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, № 3(75). – С. 43-55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721).
6. *Pauling L.* The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 655 p.
7. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А Лидин. М.: Химия, 1987. – 320 с.
8. *Gordon J.A., Ford R.A.* The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques and references. A Willey-interscience publication, John Willey and Sons. New York – London – Sidney – Toronto, 1972. – 537 p.

Стаття надійшла до редакції 27.02.2022

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk¹, L. V. Sadkovska¹

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

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

ELECTRONEGATIVITY AND STRENGTH OF ACIDS AND BASES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Concepts of acidity-basicity for systems of different types are considered. The application of the parameter of effective electronegativity for estimating the acidity is proposed, the value of which is calculated from the thermochemical data of acid-base reactions in the condensed state (liquid, solid). The basis is the value of electronegativity of SO_3 , which should be equal to 3.00. Its values are in the range of $2.0 \div 3.1$ for acid oxides and $0.3 \div 1.6$ for oxides of basic nature. A significant group consists of oxides of bifunctional nature (amphoteric oxides) whose electronegativity values are $1.7 \div 1.9$. A characteristic feature of amphoteric oxides is the manifestation of two values of electronegativity, corresponding to acid and basic functions. It is shown that the behavior of water as a characteristic amphoteric oxide is similar. Some predominance of acidic properties of water over the basic ones is shown and the possible reason for such behavior is discussed. To take into account this phenomenon, a method of converting the electronegativity of water to its value for the oxide partner during hydration is proposed. The values of electronegativity of hydroxides of elements (acidic, basic and amphoteric) were carried out by averaging them for components on the principle of additivity, the correctness of which is confirmed by direct calculations for individual hydroxides. It is shown that in the formation of hydroxides of elements there is a convergence between the values of electronegativities of acidic and basic oxides, ie the reduction of the former and the growth of the latter. Instead, in the case of amphoteric hydroxides, no noticeable

changes in electronegativities compared to the original oxides occur. There is a qualitative correlation between the electronegativity of the hydroxides of the elements and the acidity (basicity) constants of their aqueous solutions, which is a reflection of their strength. This allows predicting the strength of acids and bases based on the electronegativity of hydroxides.

Key words: electronegativity, amphotericity, hydration, constants of acidity-basicity

REFERENCES

1. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, Publishers. 1983, 889 p.
2. Cherginets V.L. *Khimiia oksosoiedineniy v ionnykh rasplavakh* [Chemistry of oxycompounds in ionic melts] Kharkiv, Monokristally. 2004, 437 p. (in Russian)
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislотно-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soiedineniy : monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I. Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (in Russian)
4. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Vliianie gidratatsii na osnovno-kislотnyie svoystva oksidov elementov* [The effect of hydration on the basic-acidic properties of oxides of elements] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 3(67), pp. 6-15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797) (in Russian).
5. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Amfoternist oksydneykh spoluk yak kryteriyi iy osnova stvorennia plivkoutvoriuiuchikh materialiv* [Amphotericity of oxide compounds as a criterion and the basis for the creation of film-forming materials]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2020, vol.25, no 3(75), pp. 43-55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721) (in Ukrainian).
6. Pauling L. *The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry*. Third edition. New York, Ithaca, Cornell University Press. 1960, 655 p.
7. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: Constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia, 1987, 320 p. (in Russian)
8. Gordon J.A., Ford R.A. *The chemist's companion*. A handbook of practical data, techniques and references. A Willey-interscience publication, John Willey and Sons. New York – London – Sidney – Toronto, 1972, 537 p.

УДК 615.07:543.48

А. В. Єгорова¹, Ю. В. Скрипинець¹, І. І. Леоненко¹, Д. І. Александрова¹,
С. М. Кашуцький², І. В. Умецька²

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

²ТДВ «ІНТЕРХІМ», Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ФАБОМОТИЗОЛУ ДИГІДРОХЛОРИДУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОФІЛІВ РОЗЧИНЕННЯ

Встановлення біофармацевтичної еквівалентності препаратів-генериків є необхідною складовою відповідного досьє на лікарський препарат. Визначення еквівалентності *in vitro* – це випробування, яке призначене для оцінки еквівалентності профілів розчинення досліджуваного і референтного лікарських препаратів в трьох середовищах розчинення зі значеннями рН 1,2; 4,5 і 6,8.

Розроблено методику кількісного визначення фабомотизолу дигідрохлориду спектрофотометричним методом, придатну для дослідження профілів розчинення таблеток лікарського засобу БАФАЗОЛ ІС, таблетки по 10 мг. Методику валідовано за показниками специфічність, точність, правильність, лінійність у вивченому діапазоні концентрацій. Коефіцієнти лінійних залежностей в досліджуваних концентраційних діапазонах відповідають допустимим значенням. Підтверджено стабільність випробовуваних розчинів та розчинів порівняння у разі їх зберігання за кімнатної температури протягом 8 год., так як зміни оптичних параметрів у подальшому не відбувалися.

Вивільнення більше 85% фабомотизолу дигідрохлориду за 15 хв у всіх середовищах розчинення говорить про подібність профілів розчинення та не вимагає розрахунку фактора подібності f_2 .

Ключові слова: спектрофотометрія, профілі розчинення, фабомотизолу дигідрохлорид

Ефективність фармацевтичної розробки має бути підтверджена дослідженнями біоеквівалентності методами *in vivo* та *in vitro*. У дослідженнях *in vivo* проводиться дослідження фармакокінетики лікарського засобу оригінального препарату та генерику з визначенням його вмісту в біологічних рідинах, у дослідженнях *in vitro*. – моделюються системи, схожі на біологічні, і досліджуються профілі вивільнення [1, 2].

Визначення еквівалентності *in vitro*. – це випробування, яке призначене для оцінки еквівалентності профілів розчинення досліджуваного і референтного лікарських препаратів в трьох середовищах розчинення зі значеннями рН 1,2; 4,5 і 6,8. Значення f_2 в межах від 50 до 100 гарантує схожість або еквівалентність двох профілів та еквівалентність фармакологічної дії випробовуваного препарату і препарату порівняння [3, 4].

За допомогою профілів розчинення можна оцінити вплив розміру частинок АФІ/допоміжних речовин на швидкість вивільнення АФІ. Зміни можуть стосуватися не тільки допоміжних речовин, а й запровадження альтернативного виробника АФІ, технології виготовлення ГЛФ тощо [5]. До того ж, за допомогою профілів

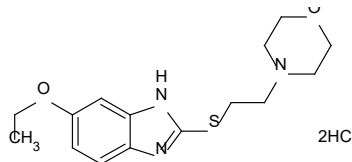
розчинення можна оцінити відтворюваність продукту під час масштабування та у разі виготовлення препарату від серії до серії.

Багато аспектів проведення тесту кінетики розчинення, наведені в наукових статтях, розрізняються за вимогами до методології проведення випробування – вибору досліджуваного і референтного препарату, вибору оптимальних середовищ розчинення, тимчасових точок відбору проб і багатьох інших. Внаслідок різноманітності лікарських субстанцій, їх хімічних та фізико-хімічних властивостей, особливостей і механізму дії єдиного алгоритму для розробки методик не існує.

Слід зазначити, що в останні роки зростає кількість публікацій по вивченню якості генериків з використанням тесту «Розчинення» [6. – 14]. У ряді наукових робіт показана ефективність використання методу спектрофотометрії у вивченні профілів розчинення *in vitro* деяких препаратів: ранітидину гідрохлориду [15], теофіліну [16], офлоксацину [17].

Важливими є питання валідації аналітичних методик кількісного визначення вивільненої діючої речовини при проведенні саме порівняльного тесту кінетики розчинення, а не фармакопейного тесту «Розчинення». Тому розробка ефективних підходів до створення методологічних основ досліджень еквівалентності *in vitro* є актуальною науковою задачею.

На етапі розробки препарату-генерика, що містить фабомотизолу дигідрохлорид, необхідно встановити подібність профілів розчинення. Фабомотизолу дигідрохлорид – селективний небензодіазепіновий анксиолітик, який підвищує біоенергетичний потенціал нейронів та чинить нейропротекторну дію.



5-етокси-2-[(2-морфолін-4-іл-етил)тіо]-1H-бензімідазолу дигідрохлорид (фабомотизолу дигідрохлорид, ФД)

Метою цієї роботи було розроблення та валідація спектрофотометричної методики кількісного визначення фабомотизолу дигідрохлориду, придатної для дослідження профілів розчинення таблеток лікарського засобу БАФАЗОЛ ІС, таблетки по 10 мг.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

В роботі використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Для приготування розчинів застосовували дистильовану воду. У роботі використовували РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду (ТДВ «ІНТЕРХІМ»).

Визначення було виконано відповідно до вимог Державної фармакопеї України (ДФУ) [18] за пунктами 2.9.3 та 2.2.29. Як середовища розчинення використовували буферні розчини з рН 1,2; 4,5; 6,8, що приготовані відповідно до ДФУ.

У роботі використовували ваги лабораторні електронні AUX220 (SHIMADZU, Японія) і магнітну мішалку ARE (VELP Scientifica, Італія). рН буферних розчинів

вимірювали на рН-метрі серії Seven Easy фірми Mettler Toledo. Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі UV-2401 PC Shimadzu (Японія).

Об'єктом дослідження був препарат БАФАЗОЛ ІС, таблетки по 10 мг (виробник – ТДВ «ІНТЕРХІМ», Україна) та референтний препарат Афобазол® (виробник – ОАО ФАРМСТАНДАРТ-ЛЕКСРЕДСТВА, Росія).

Об'єм середовища розчинення становив 900 мл, швидкість обертання кошика – 50 об/хв, час розчинення. – 45 хв з точками відбору: 10, 15, 30, 45 хв.

Використано систему для визначення ступеня розчинення твердих дозованих форм ERWEKA DT1612 (Німеччина).

Випробовуваний розчин. У циліндричну посудину напівавтоматичного приладу з лопаттю-мішалкою поміщають 1 таблетку. Через 10, 15, 30, 45 хв після початку розчинення проби об'ємом 10,0 мл автоматично відбираються та фільтруються крізь мембранні фільтри (0,20 мкм) у пробірки місткістю 10,0 мл.

Розчин порівняння. 100,0 мг РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду поміщають у мірну колбу місткістю 50,0 мл, розчиняють в 30 мл води, доводять об'єм розчину до позначки тим самим розчинником та перемішують.

0,5 мл одержаного розчину поміщають у мірну колбу місткістю 100,0 мл, доводять об'єм розчину відповідним буферним розчином до позначки та перемішують.

Розчини використовують свіжоприготованими.

Компенсаційний розчин. Відповідний буферний розчин.

Визначення проводять методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій області. Вимірюють оптичну густину випробовуваного розчину та розчину порівняння в кюветі з товщиною шару 1 см щодо компенсаційного розчину при довжині хвилі: 302 нм для 0,1 М розчину хлористоводневої кислоти та 296 нм для ацетатного буферного розчину рН 4,5 та фосфатного буферного розчину рН 6,8.

Кількість фабомотизолу дигідрохлориду (X_n), яка перейшла до розчину з таблетки в кожній часовій точці пробовідбору, у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_n = \frac{A_1 \cdot m_0 \cdot 0,5 \cdot V_{n-1} \cdot (100 - W_0) \cdot P \cdot 100}{A_0 \cdot 50 \cdot 100 \cdot (a - \sum_1^n b_n) \cdot 100 \cdot 100} = \frac{A_1 \cdot m_0 \cdot V_n \cdot (100 - W_0) \cdot P}{A_0 \cdot (a - \sum_1^n b_n) \cdot 1000000},$$

де:

n . – порядковий номер пробовідбору;

A_0 . – оптична густина розчину порівняння;

A_1 . – оптична густина випробовуваного розчину;

m_0 . – маса наважки РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду, у міліграмах;

a . – вміст фабомотизолу дигідрохлориду в одній таблетці, у міліграмах;

W_0 . – вміст води в РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду, у відсотках;

V_n . – об'єм розчинника в n точці пробовідбору, у мілілітрах;

P . – вміст основної речовини в РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду, у відсотках;

b_n . – зменшення кількості речовини при здійсненні пробовідбору, що обчислюється за формулою:

$$b_n = \frac{a \cdot X_{n-1} \cdot d \cdot 0,01}{V_{n-1}},$$

де: d – об'єм аліквоти, у мілілітрах (у даному випадку. – 10,0 мл).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Валідацію методики проводили у 3 середовищах розчинення – 0,1 М розчині хлористоводневої кислоти, ацетатному буферному розчині рН 4,5, фосфатному буферному розчині рН 6,8 – за такими показниками: специфічність, лінійність та діапазон застосування методики, правильність, внутрішньолабораторна прецизійність.

Для прикладу наведено рисунки для валідації методики у 0,1 М розчині хлористоводневої кислоти.

Специфічність методу заснована на можливості однозначно оцінювати аналізовану речовину в присутності інших компонентів і підтверджується шляхом використання зовнішніх стандартів.

Ультрафіолетовий спектр поглинання розчину допоміжних речовин (плацебо) у 0,1 М розчині хлористоводневої кислоти представлений на рис. 1, а. «Плацебо» не заважає визначенню фабомотизолу дигідрохлориду. Спектри поглинання випробовуваного розчину і розчину порівняння співпадають за характером і положенню максимуму. Це також підтверджує специфічність методики.

Лінійна залежність методу характеризує здатність отримання аналітичних сигналів, прямо пропорційних вмісту визначуваних речовин у випробовуваному зразку. Лінійність досліджували на модельних сумішах в різних середовищах розчинення в інтервалі 10. – 130 %. В якості 100% точки обрана концентрація 10 мкг/мл.

Побудова градуувального графіка

Вихідний розчин РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду. 20,0 мг РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду поміщують у мірну колбу місткістю 200,0 мл, розчиняють у 150 мл води P , доводять об'єм розчину тим самим розчинником до позначки та перемішують.

Випробовувані розчини. У мірні колби місткістю 20,0 мл вносять 0,2; 0,6; 1,0; 1,4; 1,6; 2,0; 2,2; 2,4; і 2,6 мл вихідного розчину РСЗ фабомотизолу дигідрохлориду, доводять об'єми розчинів до позначки відповідним середовищем розчинення та перемішують.

Розчини використовують свіжоприготованими.

Компенсаційний розчин. Відповідне середовище розчинення.

Вимірюють оптичну густину випробовуваних розчинів (рис. 1а) відносно компенсаційного розчину для 0,1 М розчину хлористоводневої кислоти за довжини хвилі 302 нм в кюветі з товщиною шару 1 см.

В нормалізованих координатах вміст фабомотизолу дигідрохлориду (X), у відсотках, розраховували за формулою:

$$X = \frac{C_n \cdot 100\%}{C_0},$$

де: C_n – концентрація фабомотизолу дигідрохлориду в n-ому аналітичному розчині; C_0 – концентрація фабомотизолу дигідрохлориду в розчині порівняння.

Оптичну густина фабомотизолу дигідрохлориду (A), у відсотках, розраховували за формулою:

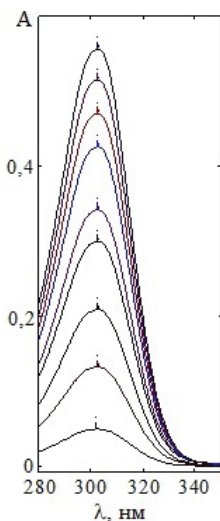
$$A = \frac{A_n \cdot 100\%}{A_0},$$

де: A_n – оптична густина n-ого аналітичного розчину;

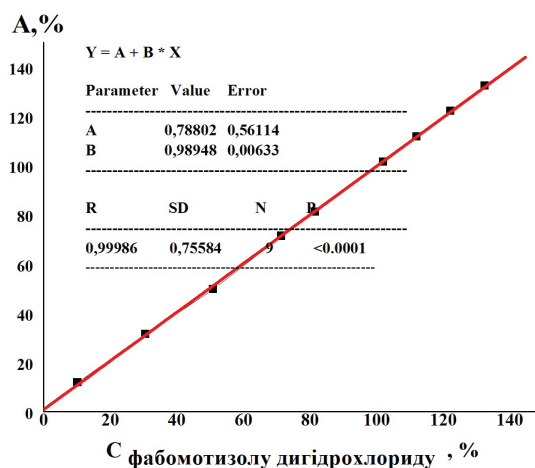
A_0 – оптична густина розчину порівняння.

На рис. 1б представлена лінійна залежність для визначення фабомотизолу дигідрохлориду в 0,1 М розчині хлористоводневої кислоти в нормалізованих координатах, яка описується рівнянням виду:

$$A = 0,78802 + 0,98948 \cdot x,$$



a



b

Рис. 1. Ультрафіолетові спектри поглинання (а) модельних розчинів фабомотизолу дигідрохлориду різних концентрацій та лінійна залежність оптичної густини від концентрації в нормалізованих координатах (б)

Fig. 1. Ultraviolet absorption spectra (a) of model solutions of fabomotisol dihydrochloride of different concentrations and linear dependence of optical density on concentration in normalized coordinates (b)

Метрологічні характеристики лінійної залежності відповідають вимогам прийнятності, що рекомендовані ДФУ [18], дані наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики лінійності методики

Table 1

Metrological characteristics of the linearity of the method

Величина	Критерії прийнятності параметрів лінійної залежності	Отримані значення		
		середовище рН 1,2	середовище рН 4,5	середовище рН 6,8
b	Близко к 1	0,98948	0,98356	0,97379
a	≤1,07	0,78802	0,15221	0,94409
R	≥0,99930	0,99986	0,99982	0,99972

Для оцінки збіжності готували та аналізували розчини порівняння та 6 випробуваних розчинів із концентраціями діючої речовини на рівні 100% вивільнення АФІ (45 хв). Розчини готували з однієї серії препарату.

Згідно з [18] значення \bar{X} для різних днів повинні статистично не відрізнятися, що свідчить про задовільну внутрішньолабораторну прецизійність.

Для з'ясування цього розраховують середньозважене стандартне відхилення S_0 :

$$S_0 = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{2}},$$

де: S_1 – стандартне відхилення результатів першого дня; S_2 – стандартне відхилення результатів другого дня; 2. – кількість днів вимірювань.

Модуль різниці між середніми значеннями \bar{X} для різних днів повинен задовольняти співвідношенню:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq \sqrt{2} \cdot t(0,95; f) \cdot \frac{S_0}{\sqrt{n}},$$

де: $f = 2(n-1)$; n – число паралельних вимірювань.

Результати перевірки внутрішньолабораторної прецизійності представлені в табл. 2 (зроблені в різні дні одним аналітиком).

Наведені розрахунки свідчать про задовільну внутрішньолабораторну прецизійність.

Правильність визначали в трьох буферних розчинах в межах діапазону використання аналітичної методики із застосуванням методу «введено-знайдено» на модельних розчинах (три наважки по три паралельних визначення). Отримані результати наведено в табл. 3.

Як видно з приведених розрахунків вимоги до статистичної незначущості систематичної похибки виконуються для усіх середовищ розчинення. Таким чином, правильність методики задовольняє необхідним вимогам.

Таблиця 2

Результати перевірки внутрішньолабораторної прецизійності

Table 2

The results of testing intra-laboratory precision

День	Знайдений вміст ФД, %			
	№ зразка	середовище рН 1,2	середовище рН 4,5	середовище рН 6,8
Перший	1	93,76	99,35	90,66
	2	99,85	100,78	85,77
	3	96,28	95,77	87,55
	4	86,01	98,88	91,11
	5	91,88	96,01	91,11
	6	96,07	94,82	90,66
	Середнє значення	93,98	97,60	89,48
	Другий	1	97,42	98,63
2	103,49	99,82	86,17	
3	98,50	95,08	87,51	
4	88,30	98,87	91,29	
5	94,16	96,25	91,29	
6	98,72	94,82	91,52	
Середнє значення	96,77	97,25	89,95	
S_0	4,93	2,26	2,32	
$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \leq \sqrt{2} \cdot t(0,95; f) \cdot \frac{S_0}{\sqrt{n}}$	2,79 < 6,35	0,35 < 2,91	0,37 < 2,99	

Таблиця 3

Результати вивчення правильності

Table 3

The results of the study of accuracy

Концентрація ФД						
X _p ,%	Y _i ,%			Z _i ,%		
	pH 1,2	pH 4,5	pH 6,8	pH 1,2	pH 4,5	pH 6,8
5,00	4,99	4,96	4,91	99,80	4,96	98,20
5,00	5,05	5,01	5,01	101,00	5,01	100,20
5,00	4,96	4,98	4,98	99,20	4,98	99,60
10,00	9,95	9,94	9,85	99,50	9,94	98,50
10,00	9,97	9,94	9,85	99,70	9,94	98,50
10,00	9,97	9,87	10,01	99,70	9,87	100,10
13,00	13,15	12,87	12,79	101,15	12,87	98,38
13,00	13,19	12,87	12,99	101,46	12,87	99,92
13,00	13,21	12,85	12,93	101,62	12,85	99,46
Середнє Z _i ,%				100,35	99,26	99,21
SD _z , %				0,94	0,46	0,81
Критерій $\delta\% \leq \frac{\Delta_z}{\sqrt{n}}$				0,35 ≤ 0,58	0,74 ≤ 0,96	0,79 ≤ 0,96
Висновок				Відповідає	Відповідає	Відповідає

Стабільність розчину порівняння

Для підтвердження терміну придатності розчинів порівняння вивчена залежність оптичної густини розчинів фабомотизолу дигідрохлориду від часу в інтервалі 0, 2, 4, 6 і 8 години. Розчини зберігалися при кімнатній температурі. Дані представлені в табл. 4.

Підтверджено стабільність випробовуваних розчинів та розчинів порівняння у разі їх зберігання за кімнатної температури протягом 8 год.

Профілі розчинення препаратів фабомотизолу дигідрохлориду наведені на рис. 2.

Результати дослідження профілів розчинення підтверджують ідентичність профілів розчинення препаратів Афобазол[®], таблетки по 10 мг та БАФАЗОЛ ІС, таблетки по 10 мг. Вивільнення більше 85% фабомотизолу дигідрохлориду за 15 хв у всіх середовищах розчинення говорить про подібність профілів розчинення і не вимагає розрахунку фактора подібності f_2 .

Таблиця 4

Результати визначення стабільності розчинів порівняння

Table 4

The results of determining the stability of the reference solutions

Значення оптичної густини ФД	рН	Час проведення вимірювання, год					\bar{A}	RSD
		0	2	4	6	8		
	рН 1,2	0,414	0,413	0,413	0,413	0,413	0,413	0,108
	рН 4,5	0,361	0,361	0,362	0,362	0,362	0,362	0,151
	рН 6,8	0,384	0,384	0,384	0,386	0,386	0,385	0,285

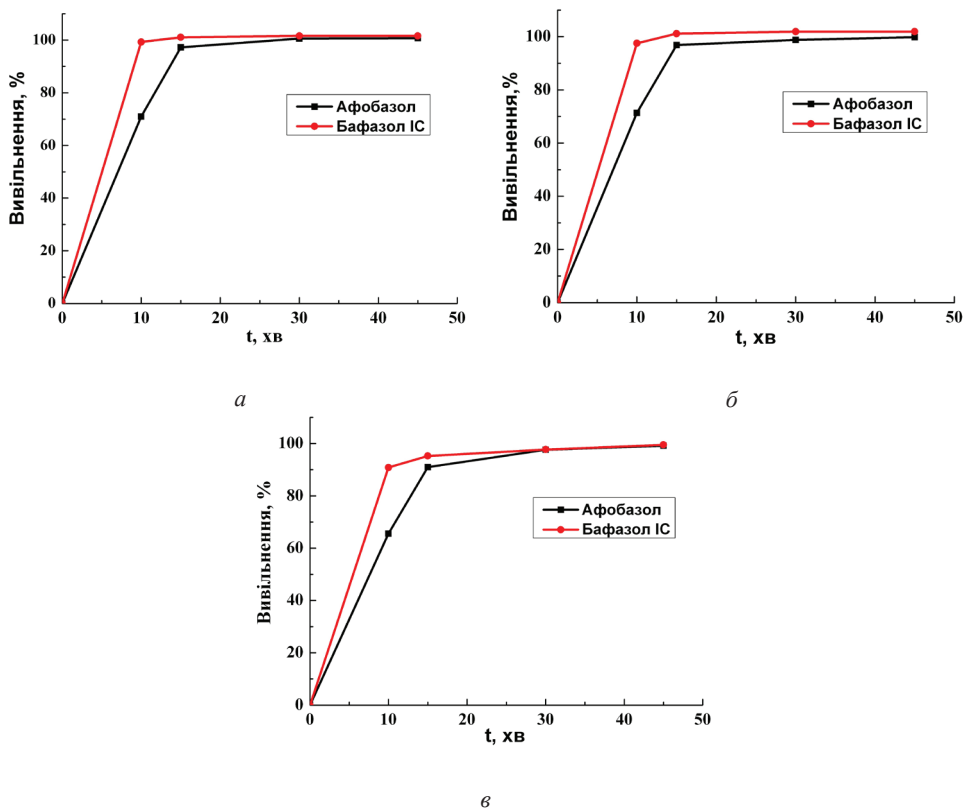


Рис. 2. Криві профілів розчинення фабомотизолу дигідрохлориду для двох досліджуваних серій препарату: *a* – 0,1 М розчин хлористоводневої кислоти рН 1,2; *б* – ацетатний буферний розчин рН 4,5; *в* – фосфатний буферний розчин рН 6,8 (n=12)

Fig. 2. Curves of dissolution profiles of fabomotizol dihydrochloride for the two studied series of the drug: *a* – 0.1 M hydrochloric acid solution pH 1.2; *б* – acetate buffer solution pH 4.5; *в* – phosphate buffer solution pH 6.8 (n = 12)

ВИСНОВКИ

За результатами валідації встановлено, що наведена методика є специфічною, характеризується коректною точністю, правильністю, лінійною залежністю в вивченому діапазоні концентрацій, що дозволяє використовувати її для вивчення профілів розчинення лікарського препарату БАФАЗОЛ ІС, таблетки по 10 мг.

Результати дослідження профілів розчинення підтверджують ідентичність профілів розчинення препарату БАФАЗОЛ ІС та референтного препарату Афобазол®.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Reflection paper on the dissolution specification for generic solid oral immediate release products with systemic action*, EMA. – 2017. – 10 p.
2. *U.S. Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research. Guidance for industry: Waiver of in vivo bioavailability and bioequivalence studies for immediate-release solid oral dosage forms based on a Biopharmaceutics Classification System.* – 2017. – 19 p.
3. *Freitag G. Guidelines on dissolution profile comparison // Drug Inform. J.* – 2001. – Vol. 35, N 3. – P. 865-874. <http://dx.doi.org/10.1177/009286150103500325>
4. *Guidance on the Investigation of Bioequivalence.* European Medicines Agency (EMA). Committee for Medicinal Products of Human Use (CHMP). – 2010. – 27 p.
5. *Бурмака О.В.* Розробка та валідація методики визначення енісаміуму йодиду для вивчення профілів розчинення протівірусного засобу // Фармацевтичний журнал. – 2018. – № 3-4. – С. 38-46. <http://dx.doi.org/10.32352/0367-3057.3-4.18.06>
6. *Medina J.R., Salazar D.K., Hurtado M., Cortes A.R., Dominguez-Ramirez A.M.* Comparative in vitro dissolution study of carbamazepine immediate-release products using the USP paddles method and the flow-through cell system // *Saudi Pharm. J.* – 2014. – Vol. 22. – P. 141-147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2013.02.001>
7. *Vignaduzzo S.E., Opertoa M.A., Castellano P.M.* Development and validation of a dissolution test method for albendazole and praziquantel in their combined dosage form // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 26, N 4. – P. 729-735. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150033>
8. *Arregui J.R., Kovvasu S.P., Kunamaneni P., Betageri G.V.* Carvedilol solid dispersion for enhanced oral bioavailability using rat model // *J. Appl. Pharm. Sci.* – 2019. – Vol. 9, N 12. – P. 42-50. <http://dx.doi.org/10.7324/JAPS.2019.91207>
9. *Cavalheiro de Meira R.Z., Maciel A.B., Murakami F.S., Renato de Oliveira P., Bernardi L.S.* In vitro dissolution profile of dapagliflozin: development, method validation, and analysis of commercial tablets // *Inter. J. Anal. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – P. 1-6. <https://doi.org/10.1155/2017/2951529>
10. *Mircioiu C., Anuta V., Mircioiu I., Nicolescu A., Fotaki N.* In Vitro–In Vivo correlations based on In Vitro dissolution of parent drug diltiazem and pharmacokinetics of its metabolite // *Pharmaceutics.* – 2019. – Vol. 11, N 7. – P. 1-15. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11070344>
11. *Singh H., Jaiswal P., Gupta S., Singh S.* Formulation of rizatriptan benzoate sublingual tablets prepared by direct compression with different bioadhesive polymer: in vitro and ex vivo evaluation // *Asian J. Pharm. Clinical Res.* – 2017. – Vol. 10, N 16. – P. 36-42. <https://doi.org/10.22159/ajpcr.2017.v10s4.21334>
12. *Simionato L.D., Petrone L., Baldut M., Bonafede S.L., Segall A.I.* Comparison between the dissolution profiles of nine meloxicam tablet brands commercially available in Buenos Aires, Argentina // *Saudi Pharma. J.* – 2018. – Vol. 26, N 4. – P. 578-584. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2018.01.015>
13. *Chaudhari R.K., Ganorkar A.V., Dixit M.P., Umekar M.J.* Comparative evaluation of dissolution profile of drug in its formulation by UV spectrophotometry // *Int. J. Pharm. Chem. Anal.* – 2020. – Vol. 7, N 1. – P. 26-31. <https://doi.org/10.18231/ijpc.2020.004>
14. *Шохин І.Е., Багаєва Н.С., Малащенко Е.А., Кузіна В.Н.* Методи оцінки еквівалентності профілей розчинення: сучасний погляд (обзор) // Розробка та реєстрація лікарських засобів. – 2020. – Т. 9, № 2. – С. 145-150. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2020-9-2-145-150>
15. *Степанова Е.В., Антонов С.А., Дорофеев В.Л., Арзамасцев А.П.* Использование теста «Растворение» для сравнительной оценки препаратов-дженериков ранитидина // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2008. – № 5. – С. 49-51.

16. Maswaden H.M., Semreen M.H., Abdulhalim A.A. In vitro dissolution kinetic study of theophylline from hydrophilic and hydrophobic matrices // Drug Research. – 2006. – Vol. 63, N 1. – P. 63-67. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.26658>
17. Дорофеев В.Л., Титов И. В., Кочин В. Ю., Арзамасцев А.П. Использование теста «Растворение» для изучения воспроизведенных лекарственных средств на примере препаратов офлоксацина // Хим. журн. – 2004. – Т. 38, № 5. – С. 35-37.
18. Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 4. – Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2020. – С. 123-236.

Стаття надійшла до редакції 15.01.2022

**A. V. Yegorova¹, Yu. V. Scrypynets¹, I. I. Leonenko¹, D. I. Aleksandrova¹,
S. N. Kashutskyy², I. V. Umetskaya²**

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

²"INTERCHEM", Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF FABOMOTIZOLE DIHYDROCHLORIDE FOR STUDY OF DISSOLUTION PROFILES

Establishing the biopharmaceutical equivalence of generic drugs is a necessary component of the relevant drug dossier. Determination of *in vitro* equivalence is a test designed to assess the equivalence of the dissolution profiles of the study and reference drugs in three dissolution media with pH values of 1.2; 4.5 and 6.8. A value of f_2 in the range from 50 to 100 guarantees the similarity or equivalence of the two profiles and the equivalence of the pharmacological action of the test drug and the reference drug.

A method for the quantitative determination of the fabomotizole dihydrochloride by spectrophotometric method has been developed, which is suitable for studying the dissolution profiles of BAFAZOL IC tablets, 10 mg tablets. Measure the absorbance of the test solution and the reference solution in a 1 cm cell relative to the compensation solution at wavelength: 302 nm for 0.1 M hydrochloric acid solution and 296 nm for acetate buffer pH 4.5 and phosphate buffer pH 6.8.

The method was validated on the parameters of specificity, accuracy, correctness, linearity in the studied range of concentrations. Excipients do not interfere on the determination of the fabomotizole dihydrochloride. The absorption spectra of the test solution and the reference solution coincide in nature and position of the maximum. This also confirms the specificity of the method. Linearity was investigated on model mixtures in different dissolution media in the range of 10. – 130%. The coefficients of linear dependences in the studied concentration ranges correspond to the allowable values. The stability of the tested solutions and reference solutions in the case of their storage at room temperature for 8 hours was confirmed.

The release of more than 85% of fabomotizole dihydrochloride in 15 min in all dissolution media indicates the similarity of the dissolution profiles and does not require the calculation of the similarity factor f_2 .

Keywords: spectrophotometry, dissolution profiles, fabomotisol dihydrochloride.

REFERENCES

1. *Reflection paper on the dissolution specification for generic solid oral immediate release products with systemic action*, EMA, 2017, 10 p.
2. U.S. Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research. Guidance for industry: Waiver of *in vivo* bioavailability and bioequivalence studies for immediate-release solid oral dosage forms based on a Biopharmaceutics Classification System. 2017, 19 p.
3. Freitag G. *Guidelines on dissolution profile comparison*. Drug Inform. J., 2001, vol. 35, no 3, pp. 865 – 874. <http://dx.doi.org/10.1177/009286150103500325>
4. Guidance on the Investigation of Bioequivalence. European Medicines Agency (EMA). Committee for Medicinal Products of Human Use (CHMP). 2010
5. Burmaka O.V. *Rozrobka ta validaciya metodiki viznachennya enisamiumu iodidu dlya vivchennya profiliv rozchinennya protivirusnogo zasobu*. Farmaceutichnii zhurnal, 2018, no 3-4, pp. 38-46. <http://dx.doi.org/10.32352/0367-3057.3-4.18.06> (in Russian)
6. Medina J.R., Salazar D.K., Hurtado M., Cortes A.R., Dominguez- Ramirez A.M. *Comparative in vitro dissolution study of carbamazepine immediate-release products using the USP paddles method and the flow-through cell system*. Saudi Pharm. J., 2014, vol. 22, pp. 141-147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2013.02.001>
7. Vignaduzzo S.E., Opertoa M.A., Castellano P.M. *Development and validation of a dissolution test method for albendazole and praziquantel in their combined dosage form*. J. Braz. Chem. Soc., 2015, vol. 26, no 4, pp. 729-735. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150033>
8. Arregui J.R., Kovvasu S.P., Kunamaneni P., Betageri G.V. *Carvedilol solid dispersion for enhanced oral bioavailability using rat model*. J. Appl. Pharm. Sci., 2019, vol. 9, no 12, pp. 42-50. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2019.91207>
9. Cavalheiro de Meira R.Z., Maciel A.B., Murakami F.S., Renato de Oliveira P., Bernardi L.S. *In vitro dissolution profile of dapagliflozin: development, method validation, and analysis of commercial tablets*, Inter. J. Anal. Chem., 2017, vol. 2017, pp. 1-6. <https://doi.org/10.1155/2017/2951529>
10. Mircioiu C., Anuta V., Mircioiu I., Nicolescu A., Fotaki N. *In Vitro–In Vivo correlations based on In Vitro dissolution of parent drug diltiazem and pharmacokinetics of its metabolite*. Pharmaceutics, 2019, vol. 11, no 7, pp. 1 – 15. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11070344>
11. Singh H., Jaiswal P., Gupta S., Singh S. *Formulation of rizatriptan benzoate sublingual tablets prepared by direct compression with different bioadhesive polymer: in vitro and ex vivo evaluation*. Asian J. Pharm. Clinical Res., 2017, vol. 10, no 16, pp. 36 – 42. <https://doi.org/10.22159/ajpcr.2017.v10s4.21334>
12. Simonato L.D., Petrone L., Baldut M., Bonafede S.L., Segall A.I. *Comparison between the dissolution profiles of nine meloxicam tablet brands commercially available in Buenos Aires, Argentina*. Saudi Pharma. J., 2018, vol. 26, no 4, pp. 578 – 584. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2018.01.015>
13. Chaudhari R.K., Ganorkar A.V., Dixit M.P., Umekar M.J. *Comparative evaluation of dissolution profile of drug in its formulation by UV spectrophotometry*. Int. J. Pharm. Chem. Anal., 2020, vol. 7, no 1, pp. 26-31. <https://doi.org/10.18231/j.ijpca.2020.004>
14. Shohin I.E., Bagaeva N.S., Malashenko E.A., Kuzina V.N. *Metodi ochenki ekvivalentnosti profilei rastvoreniya: sovremennii vzglyad (obzor)*. Razrabotka i registraciya lekarstvennih sredstv, 2020, vol. 9, no 2, pp. 145-150. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2020-9-2-145-150> (in Russian)
15. Stepanova E.V., Antonov S.A., Dorofeev V.L., Arzamascev A.P. *Ispolzovanie testa «Rastvorenie» dlya sravnitelnoi ochenki preparatov-dzhenerikov ranitidine*. Voprosi biologicheskoi, medicinskoi i farmacevticheskoi himii, 2008, no 5, pp. 49-51. (in Russian)
16. Maswaden H.M., Semreen M.H., Abdulhalim A.A. *In vitro dissolution kinetic study of theophylline from hydrophilic and hydrophobic matrices*. Drug Research, 2006, vol. 63, no 1, pp. 63-67. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.26658>
17. Dorofeev V.L., Titov I. V., Kochin V. YU., Arzamascev A.P. *Ispolzovanie testa «Rastvorenie» dlya izucheniya vosproizvedennih lekarstvennih sredstv na primere preparatov ofloksacina*. Him. zhurn., 2004, vol. 38, no 5, pp. 35-37. (in Russian)
18. Derzhavna Farmakopeia Ukrainy: v 3 t. Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv». 2-e vyd. Dopovnennia 4, Kharkiv, Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv», 2020, 123-236. (in Ukrainian)

УДК: 543.054:543.3:543.48

**Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко,
Т. М. Щербакова, О. М. Чеботарьов**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВІСМУТУ(III)
З ПЕРХЛОРАТОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИЛ-2-
ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО**

В даній роботі вивчено особливості комплексоутворення Vi(III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Із застосуванням класичних спектрофотометричних методів молярних відношень та зсуву рівноваги встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією Vi(III) : КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Для комплексів Vi(III) з КДХ розраховано молярні коефіцієнти світлопоглинання, які складають $1,4 \cdot 10^4$ та $1,0 \cdot 10^4$ відповідно. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням Vi(III) : КДХ: кПАР = 1:3:3. В присутності кПАР не відбувається зсуву оптимального рН комплексоутворення, проте спостерігається збільшення кількості координованих молекул КДХ за рахунок розрихлення гідратної оболонки іона Vi(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу. До того ж введення кПАР призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10–15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до $3,1 \cdot 10^4$ та $4,1 \cdot 10^4$ при використанні хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію відповідно. Розроблено методики спектрофотометричного визначення Vi(III) із застосуванням аналітичних форм на основі комплексів складу 1:2 та потрійного комплексу 1:3:3, які було апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів, сплавів та модельних розчинів. Відзначено, що запропоновані методики характеризуються задовільною відтворюваністю та не поступаються за чутливістю відомим аналогам.

Ключові слова: спектрофотометрія, перхлорат 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію, комплексоутворення, Вісмут(III), фармацевтичний аналіз.

Серед інших важких металів, вісмут та його сполуки знайшли широке застосування у промисловості (металургійна, фармацевтична, скляна та ін.) [1]. Для визначення вісмуту розроблено досить чутливі атомно-спектральні (атомно-абсорбційні, атомно-емісійні та атомно-флуоресцентні) [2–4], а також інверсійно-вольтамперометричні методики [5, 6]. Перерахованим способам характерні трудомісткість і висока вартість, а іонометричним методикам, наприклад [7], властива втрата відтворюваності через недовговічність роботи плівкових мембран іоноселективних електродів. Завдяки своїй простоті, надійності, економічності та доступності відповідної апаратури спектрофотометричні методи визначення вісмуту застосовуються досить широко. Найбільш поширені методики визначення вісмуту – йодидна та тіосечовинна мають ряд недоліків [8, 9]. Невисока вибірковість та чутливість цих методів ускладнює їх застосування до складних об'єктів, що викликає необхідність попереднього відділення вісмуту, що ускладнює та подовжує аналіз. Відомі органічні реактиви, такі як триоксифлуорони, флавоноїди, гетероциклічні азосполуки тощо не знайшли широкого застосування у зв'язку з відсутністю помітних переваг перед тіосечовиною

та йодидом калію [9–11]. Високочутливими реагентами на вісмут є, наприклад, 1,4-диметил-1,2,4-триазолій-(3-азо-4)-N, N-диетиланілін ($\epsilon_{550} = 96000$) та N-метил-анабазин- α' -азодиетиламінофенол ($\epsilon_{590} = 67600$), проте вони важкодоступні та неселективні [8]. Спектрофотометричний спосіб визначення цинку та вісмуту з дитизоном у фармацевтичних препаратах по першій похідній не має високої чутливості [12].

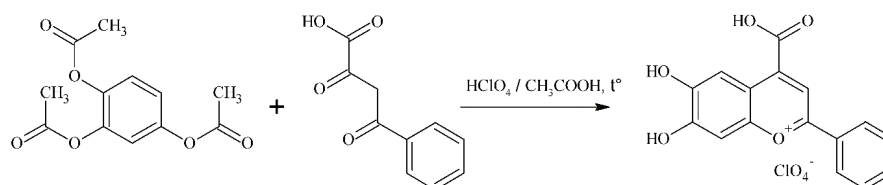
Таким чином, пошук нових реагентів, позбавлених зазначених недоліків залишається актуальним завданням. У цьому плані уваги заслуговують 2,4-заміщені похідні солей 6,7-дигідроксибензопірилію, які у практиці хімічного аналізу використовуються як чутливі реагенти для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів [13]. Серед цих похідних найбільш чутливими реагентами є хлориди (перхлорати) 6,7-дигідроксо-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію (**КДХ**), а використання останнього відкриває можливість підвищення чутливості та селективності за рахунок взаємодії з катіонними поверхнево-активними речовинами (**ПАР**).

Виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає в дослідженні та оптимізації умов комплексоутворення Vi(III) з перхлоратом 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію в присутності катіонних ПАР у широкому інтервалі кислотності середовища, встановленні хіміко-аналітичних характеристик комплексів та обґрунтування вибору нової аналітичної форми для спектрофотометричного визначення Vi(III) .

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Електронні спектри поглинання в області 380–780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63–07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іономірі I-160, відградуйованому за стандартними рН-буферними розчинами. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометру Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier в таблетках з KBr , в діапазоні 4000–400 cm^{-1} , а спектри КР – із використанням спектрометру Thermo Scientific DXR Raman Microscope за наступної конфігурації приладу: довжина хвилі лазера 780 нм, потужність лазера 24 мВт, повнодіапазонна решітка, діапазон стоксової області 200–3500 cm^{-1} . Спектри ^1H та ^{13}C ЯМР реєстрували на спектрометрах Varian Gemini 300NMR (300 МГц) та Bruker AVANCE DRX 500 (500 МГц), для 2%-х розчину реагенту в DMSO-d_6 з ТМС в якості внутрішнього стандарту.

Реагент КДХ, аналогічно до інших похідних ДОХ [14, 15], синтезували шляхом конденсації пірогалолу А з бензоїлпіровіноградною кислотою в оцтовокислому середовищі в присутності перхлоратної кислоти відповідно до схеми:



Синтез 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілбензопірилію перхлорату-карбоксидіоксихроменолу (КДХ). Наважку 2,52 г (0,01 моль) пірогалолу А (1,2,4-триацетоксибензен) і 1,92 г (0,01 моль) бензоїлпіровіноградної кислоти (2,4-діоксо-4-фенілбутанова кислота) розчиняють у круглодонній колбі об'ємом 50 мл в 25–30 мл льодяної оцтової кислоти при нагріванні (60–80 °С), після охолодження до кімнатної температури додають розчин 50–70% HClO_4 , такий об'єм, що містить 0,03 моль перхлоратної кислоти. Реакційну суміш кип'ятять зі зворотнім холодильником 30–40 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури виливають реакційну масу в 200 мл охолодженої води. Червоний осад, що випав, фільтрують під вакуумом на фільтрі Шотта і тричі промивають льодяною оцтовою кислотою. Висушують осад в сушильній шафі протягом 12 годин при 80 °С. Вихід становить від 1,53 до 1,70 г (54–59%). Чистоту підтверджували методом тонкошарової хроматографії, а структуру – методами ІЧ-, КР-, ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії.

^1H ЯМР (ДМСО- D_6) δ , м.д.: 8,08 (с, 2H, Hetaryl); 7,60–7,77 (м, 5H, Ph); 6,68 (с, 1H, Hetaryl).

^{13}C ЯМР (ДМСО- D_6) δ , м.д.: 166,5 (–COOH); 134,7 (Ph); 132,0(Ph); 129,8(Ph); 126,3; 122,1; 104,4; 104,0; 103,1.

ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3355 (ν O-H, Ar), 3066 (ν C-H, Ar), 1708 (ν CO, COOH), 1641, 1624(ν CO, Ht), 1595(ν CC, Ht), 1528, 1414, 1379, 1339, 1257, 1217, 1195, 1030, 1015, 997, 865, 768, 680, 623, 605.

КР-спектр, cm^{-1} : 1598(ν CC, Ht), 1526, 1506, 1464, 1441, 1409, 1233, 1192, 1164, 1061, 1000 (ν CC, Ph), 764.

Вихідний розчин КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки сухого реагенту в етанолі. Стандартний 0,1 моль/л розчин Ві(III) готували розчиненням 2,090 г металевого вісмуту (ос. ч) у гарячій концентрованій нітратній кислоті та після охолодження розбавляли 0,1 М розчином HNO_3 до 100 мл. Вихідні $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчини катіонних ПАР: хлориду цетилпіридинію (ЦПСІ) та броміду цетилтриметиламонію (ЦТАБ) готували розчиненням їх точних наважок у дистильованій воді. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. У роботі застосовували реактиви кваліфікації не нижче «х.ч.», необхідну кислотність створювали розчинами сульфатної, хлоридної, нітратної кислот та натрій гідроксиду, а також з використанням універсального буферного розчину.

Для оптимізації умов проведення реакції комплексоутворення розчини Ві(III) та КДХ з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, змішували у різних мольних співвідношеннях, в інтервалі рН 1 \div 9, а для стабілізації комплексу в розчині вводили 2 мл 1% розчину полівінілового спирту та реєстрували оптичну густина. Для дослідження впливу катіонних ПАР на умови утворення та характеристики аналітичних форм на основі продуктів взаємодії Ві(III) з КДХ у досліджуваних системах варіювали їх вміст в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Стехіометрію продуктів взаємодії в подвійних та потрійних системах, молярні коефіцієнти світлопоглинання та відповідні константи стійкості визначали класичними спектрофотометричними методами [16].

При використанні в якості аналітичної форми комплексу Ві з КДХ складу 1:2 для побудови градууювального графіку в мірні колби місткістю 25 мл вносять аліквоти

стандартного розчину Vi(III) так, щоб вміст Vi(III) знаходився в діапазоні 0,4–8,5 мкг/мл, додають 5 мл розчину КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та 2 мл 1%-ого розчину полівінілового спирту для попередження утворення осаду. В одержаних розчинах встановлюють рН 2 та доводять до мітки. Світлопоглинання вимірюють відносно розчину холостого досліджу (l = 1 см).

При аналізі фармацевтичних препаратів, розчини одержані після прободготовки, проведеної згідно рекомендацій [17], розбавляють та аналізують аналогічно побудові градуювального графіку.

Для визначення Vi(III) в бронзах, наважки сплаву (0,3 г) розчиняють в суміші 20 мл хлоридної кислоти та 5 мл 30%-ого гідроген пероксиду та упарюють до вологих солей. Одержаний залишок розчиняють в 5 мл розчину хлоридної кислоти з концентрацією 2 моль/л та пропускають крізь колонку з аніонітом АВ-17-8 в СІ-формі, підготовлену згідно рекомендацій [18]. Потім Cu(II) елюють розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,02 моль/л до негативної реакції з диетилдітіокарбаматом натрію. Після цього десорбують Zn(II) та Pb(II) гарячою дистильованою водою, а після того – Vi(III) розчином сульфатної кислоти з концентрацією 1 моль/л. Одержаний розчин випарюють та залишок розчиняють в мінімальній кількості 0,1 моль/л розчині нітратної кислоти. Далі визначення Vi(III) проводять як при побудові градуювального графіка.

При використанні в якості аналітичної форми комплексу Vi: КДХ: кПАР складу 1:3:3 для побудови градуювального графіку в мірні колби місткістю 25 мл вносять аликвоти стандартного розчину Vi(III) так, щоб вміст Vi(III) знаходився в діапазоні 0,2–5,0 мкг/мл, додають 5 мл розчину КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину кПАР (ЦПСІ або ЦТАБ). В одержаних розчинах встановлюють рН 2,0 та розбавляють дистильованою водою до мітки. Світлопоглинання вимірюють відносно розчину холостого досліджу (l = 1 см).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри світлопоглинання реагенту КДХ, подвійних « Vi(III) -КДХ» та потрійних « Vi(III) -КДХ-кПАР» систем наведено на рис. 1.

Як видно, реагент КДХ (рис. 1а, криві 1, 2) при рН 2,0 та 4,5 характеризується смугами поглинання при 440 та 460 нм відповідно. Комплексоутворення з Vi(III) супроводжується батохромним зсувом до 520 нм при рН 2,0 (рис. 1а, крива 3). При збільшенні рН до 4,5 спостерігається утворення нового комплексу з максимумом поглинання при 535 нм (рис. 1а, крива 4). Зазначимо, що в присутності кПАР (ЦПСІ, ЦТАБ) спостерігаються незначні батохромні зсуви смуги поглинання КДХ при рН 2,0 на 10–15 нм та гіперхромні ефекти (рис. 1б, криві 1, 2). Комплекси, які утворюються в потрійних системах характеризуються максимумами поглинання при 530 та 535 нм у випадку використання ЦПСІ та ЦТАБ відповідно (рис. 1б, криві 3, 4).

Вплив кислотності середовища на комплексоутворення в подвійних « Vi(III) -КДХ» та потрійних « Vi(III) -КДХ-кПАР» системах представлено на рис. 2.

З рис. 2 видно, що у водних розчинах Vi(III) утворює з КДХ два комплекси, максимальний вихід яких спостерігається при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Необхідно зазначити, що в присутності кПАР суттєвого зміщення оптимального рН комплексоутворення не спостерігається.

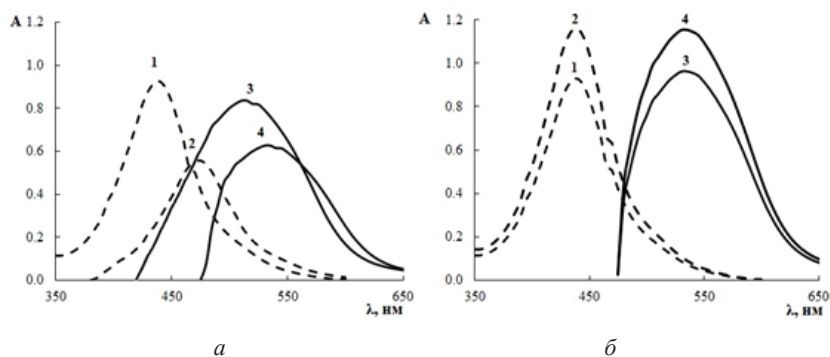


Рис. 1. Спектри світлопоглинання досліджуваних систем: *a* – системи без кПАР (1 – КДХ при рН 2,0; 2 – КДХ при рН 4,5; 3 – комплекс Ві(III) з КДХ при рН 2,0; 4 – комплекс Ві(III) з КДХ при рН 4,5); *б* – системи з кПАР при рН 2,0 (1 – КДХ з ЦПСІ; 2 – КДХ з ЦТАБ; 3 – Ві(III): КДХ: ЦПСІ; 4 – Ві(III): КДХ: ЦТАБ); $C_{\text{Ві(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см.

Fig. 1. Absorbance spectra of studied systems: *a* – systems without cationic surfactants (1 – reagent at рН 2,0; 2 – reagent at рН 4,5; 3 – Bi(III) complex at рН 2,0; 4 – Bi(III) complex at рН 4,5); *b* – systems with cationic surfactants at рН 2.0 (1 – reagent with CPCL; 2 – reagent with CTAB; 3 – Bi(III) complex with reagent and CPCL; 4 – Bi(III) complex with reagent and CTAB); $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

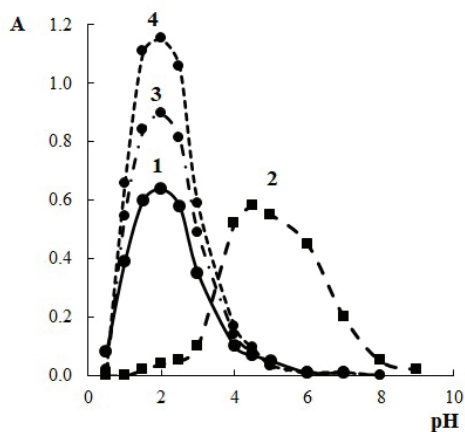


Рис. 2. Вплив кислотності середовища на взаємодію Ві(III) з КДХ в подвійних системах (1–520 нм; 2–535 нм) та потрійних системах (3–530 нм, ЦПСІ; 4–535 нм, ЦТАБ); $l = 2$ см; $C_{\text{Ві(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 2. Influence of medium acidity on the interaction of Bi(III) with reagent in binary systems (1–520 nm; 2–535 nm) and ternary systems (3–530 nm, CPCL; 4–535 nm, CTAB); $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Склад комплексів Ві(III) з КДХ у подвійних (рис. 3) та потрійних (рис. 4) системах визначали в оптимальних умовах їх утворення класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень та зсуву рівноваги.

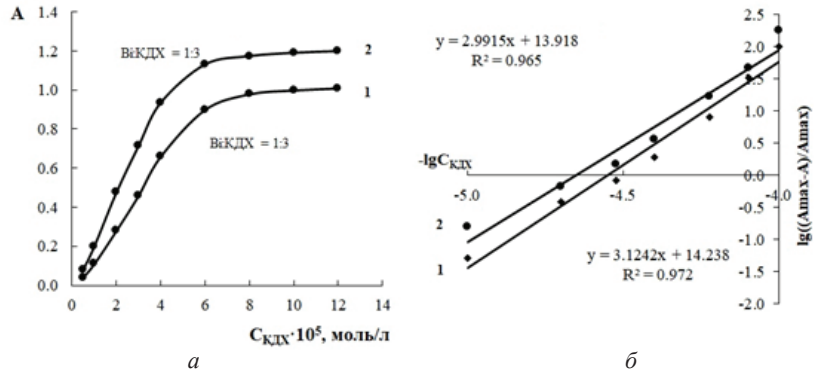


Рис. 3. Визначення складу комплексів в подвійних системах Ві(III)-КДХ методами молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б) при рН 2,0 (1) та рН 4,5 (2); $C_{\text{Ві(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 2$ см.

Fig. 3. Determination of the composition of complexes in binary systems of Bi(III) with reagent via molar ratios (a) and equilibrium shift (b) methods at pH 2.0 (1) and pH 4.5 (2); $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Аналіз даних наведених на рис. 3 дозволяє стверджувати, що в досліджуваній системі утворюється два комплекси із молярним співвідношенням Ві(III): КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Аналогічно досліджено комплексоутворення в потрійних системах (рис. 4).

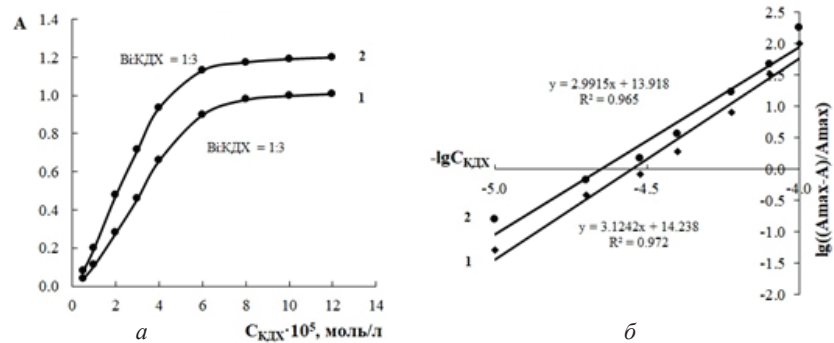


Рис. 4. Визначення складу комплексів в потрійних системах Ві(III)-КДХ-кПАР (1 – ЦПСІ; 2 – ЦТАБ) методами молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б) при рН 2,0; $l = 2$ см; $C_{\text{Ві(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 4. Determination of complexes composition in ternary systems (1 – CPСІ; 2 – СТАВ) by molar ratios (a) and equilibrium shift method (b) at pH 2.0; $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Як видно з рис. 4, в присутності катіонних ПАР в кислому середовищі при рН 2,0 утворюються комплекси із молярним співвідношенням Ві(III): КДХ = 1:3. Зазначимо, що єдиними можливими центрами взаємодії, як реагенту, так і відповідного комплексу з кПАР, є карбоксильні групи. Із залученням методу молярних відношень встановлено, що до складу потрібного комплексу входять по три катіони кПАР, як у випадку ЦПСІ, так і випадку ЦТАБ.

Хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі комплексів Ві(III) з КДХ та кПАР узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Ві(III) з КДХ та кПАР

Table 1

The analytical characteristics of complexes of Bi(III) with reagent and cationic surfactants

Система	Ві: R: кПАР	рН	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	lg β
Ві(III)-КДХ	1:2	2,0	520	1,4	10.3
Ві(III)-КДХ	1:3	4,5	535	1,0	14.1
Ві(III)-КДХ-ЦПСІ	1:3:3	2,0	530	3,1	13.9
Ві(III)-КДХ-ЦТАБ	1:3:3	2,0	535	4,1	14.2

З табл. 1 видно, що у подвійній системі Ві(III)-КДХ в залежності від рН середовища можуть утворюватися два комплекси різної стехіометрії. В присутності кПАР спостерігається збільшення кількості координованих молекул КДХ, яке можна пояснити розрихленням гідратної оболонки іона Ві(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу, що узгоджується з даними роботи [19]. Аналізуючи табл. 1 можна дійти висновку, що в якості аналітичних форм раціонально розглядати комплекс Ві(III) з КДХ, який утворюється при рН 2,0, а також комплекс, який утворюється в присутності кПАР.

Визначено вплив деяких іонів, які можуть заважати визначенню Ві(III). Встановлено, що визначенню не заважають іони лужних та лужноземельних металів, а ряд інших не заважають у таких молярних співвідношеннях 1:500 (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+}); 1:300 (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}), а також 1000-кратні кількості сульфатів, нітратів, хлоридів, 500-кратні кількості фосфатів. Встановлено, що визначанню заважають іони Fe(II) і Fe(III), вплив яких можна нівелювати осадженням їх гідроксидів розчином амоніаку або маскуванням фторидом натрію. Необхідно зазначити, що введення кПАР суттєво не впливає на селективність визначення Ві(III) з КДХ, що ймовірно можна пояснити сталістю значення рН оптимальної взаємодії в подвійних та потрібних системах.

З використанням аналітичної форми на основі подвійного комплексу Ві(III) з КДХ розроблено спектрофотометричні методики визначення Ві(III) у фармацевтичних препаратах (табл. 2) та сплавах (табл. 3). Градувальний графік лінійний ($R^2 = 0,995$) в інтервалі концентрацій 0,4–8,5 мкг/мл Ві(III) та описується рівнянням $A = 0,1594C_{\text{Ві(III)}} + 0,0351$ ($l = 1$ см).

Запропонована методика була апробована на препаратах «Вікаїр» (Артеріум, ВАТ «Київмедпрепарат», Україна) і «Вікалін» (ТОВ «Агрофарм», Україна) – діюча

речовина Вісмуту(III) нітрат основний (350 мг/табл). Концентрацію Ві(III) визначали за градувальним графіком або методом добавок і перераховували на вміст діючої речовини (табл. 2).

Таблиця 2

Визначення Ві(III) в деяких фармацевтичних препаратах (n = 3, P = 0,95)

Table 2

Determination of Bi(III) in some pharmaceuticals (n = 3, P = 0,95)

Препарат	Ві(III), мг/таблетка		Діюча речовина, мг/таблетка	RSD,%	Діюча речовина, мг/таблетка*	RSD,%
	Введено	Знайдено				
Вікалін	-	252,0±4,0	347,1±5,1	1,4	344,4±5,2	1,4
	50,0	301,2±3,2	345,5±4,2	1,5	-	
Вікаїр	-	251,6±5,1	345,2±5,8	2,6	345,4±5,2	1,4
	50,0	301,1±4,2	344,8±5,2	2,5	-	

* Результати комплексонометричного визначення за методикою [20]

З табл. 2 видно, що методика спектрофотометричного визначення Ві(III) з КДХ характеризується малим відносним стандартним відхиленням, що не перевищує 1,4%, а її правильність перевірена методом «введено-знайдено» і порівнянням з результатами комплексонометричного визначення [20].

Таблиця 3

Результати визначення Вісмуту(III) у сплавах (n = 3, P = 0,95)

Table 3

The results of the Bismuth(III) determination in alloys (n = 3, P = 0,95)

Зразок	Вміст Ві(III),%	RSD,%	*Вміст Ві(III),%	RSD,%
Зразок 1 (253 x)	0,00969±0,00014	1,2	0,00955±0,00042	3,5
Зразок 2 (254 x)	0,00441±0,00011	2,0	0,00452±0,00024	4,2

*Визначено за ГОСТ 1953.11–79. Бронзы оловянные. Методы определения висмута.

Аналіз даних наведених в табл. 3 дозволяє зробити висновок, що розроблена методика характеризується відносним стандартним відхиленням, яке не перевищує 2,0%, а близькість з результатами визначення альтернативним методом, свідчить про її правильність.

На основі аналітичної форми – потрійного комплексу Ві(III): КДХ: ЦПСІ розроблено методику спектрофотометричного визначення Ві(III), яку було апробовано при аналізі модельних розчинів (табл. 4). Градувальний графік лінійний ($R^2 = 0,996$) в інтервалі концентрацій 0,2–5,0 мкг/мл Ві(III) та описується рівнянням $A = 0,1040C_{\text{Ві(III)}} + 0,0107$ ($l = 1$ см).

З табл. 4 видно, що розроблена методика характеризується задовільною відтворюваністю (відносне стандартне відхилення не перевищує 3,9), а величина коефіцієнту повернення (96–102) свідчить про відсутність систематичних похибок та правильність одержаних результатів.

Таблиця 4

Результати визначення Вісмуту(III) у модельних розчинах (n = 3, P = 0,95)

Table 4

The results of the Bismuth(III) determination in model solutions (n = 3, P = 0,95)

Зразок	Вміст Вісмуту(III), мкг/л		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено		
Модельний розчин 1	2,5	2,4±0,12	3,9	96
Модельний розчин 2	0,50	0,51±0,02	3,5	102

В цілому, за своїми аналітичними характеристиками розроблені методики визначення Ві(III) із КДХ не поступаються відомим аналогам [8, 9].

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості комплексоутворення Ві(III) з перхлоратом 6,7-дигіроксид-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин. Встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметиламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням Ві(III): КДХ: кПАР = 1:3:3. В присутності катіонних поверхнево-активних речовин не відбувається зсуву оптимального рН комплексоутворення, проте спостерігається збільшення кількості координованих молекул КДХ за рахунок розпушування гідратної оболонки іона Ві(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу. Розроблено методики спектрофотометричного визначення Ві(III) із застосуванням аналітичних форм на основі комплексів складу 1:2 та потрійного комплексу 1:3:3, які було апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів, сплавів та модельних розчинів. Відзначено, що запропоновані методики характеризуються задовільною відтворюваністю та не поступаються за чутливістю відомим аналогам.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Norman N. C.* Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Springer, 1998. – 484 p.
2. *Candir S., Narin I., Soyak M.* Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination // *Talanta*. – 2008. – Vol. 77, N1. – P. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>.
3. *Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y.* Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence // *Talanta*. – 2008. – Vol. 74, N4. – P. 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>.
4. *Манишлін В.И., Винокурова Е. К., Дорошенко А. И.* Определение сурьмы и висмута в пробах серебряных припоев атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом с применением гидридного генератора непрерывного // *Методы и объекты хим. анализа*. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 127–129.
5. *Kolpakova N.A., Glyzina T.S.* Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores // *J. Anal. Chem.* – 2009. – Vol. 64, N12. – P. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>
6. *Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T.* Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet // *Talanta*. – 2007. – Vol. 71, N1. – P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>

7. Kharitonov S.V., Kozyreva Y.M., Zarembo V.I. Assay of bismuth in combined medicinal formulations using an ion-selective electrode // Pharm. Chem. J. – 2008. – Vol. 42, N10. – P. 604–606. <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0177-3>
8. Астафьев И.Н., Щербов Д.П., Плотников Р.П. Фотометрические методы определения висмута // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30, N1. – С. 147–151.
9. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
10. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. – 230 с.
11. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. – 182 с.
12. Gumus G., Filik H., Demirata B. Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV-Visible spectrophotometry // Analyt. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 547, N1. – P. 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.03.028>
13. Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Снігур Д.В., Барбалат Д.О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). // Вісник ОНУ. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 2. – С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
14. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // Tetrahedron. – 2020. – Vol. 76. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
15. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts // Russ. J. Gen. Chem. – 2020. – Vol. 90, N4. – P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1985. – 432 с.
17. Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С. Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Вi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах // Вопр. химии и хим. технологии. – 2017. – Т. 1, № 110. – С. 36–42.
18. Мінаєва О.В. Іонний обмін та іонообмінна хроматографія. Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 128 с.
19. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 251 с.
20. European Pharmacopoeia. Council of Europe, 67075 Strasbourg Cedex, France. – 2019. – 4370 p.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2022

D. V. Snigur, D. O. Barbalat, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko,

T. M. Scherbakova, O. M. Chebotarev

Odessa I. I. Mechnikov National University,

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

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH (III) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRILIUM PERCHLORATE

In the current study, the peculiarities of the complexation of Bi(III) with 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate (CDC) in binary systems and in the presence of cationic surfactants (Surf) were studied. Using classical spectrophotometric methods of molar ratios and equilibrium shift, it was found that in two systems two complexes with stoichiometry Bi(III): CDC are formed: 1:2 and 1:3 at pH 2.0 and pH 4.5, respectively. Molar light absorption coefficients were calculated for Bi(III) complexes with CDC, which are $1.4 \cdot 10^4$ and $1.0 \cdot 10^4$, respectively. It is shown that in the presence of cetylpyridinium chloride

or cetyltrimethylammonium bromide complexes with a molar ratio of Bi(III): CDC: Surf = 1:3:3 are formed. In the presence of cationic surfactants there is no shift in the optimal pH of complexation, but there is an increase in the number of coordinated reagent molecules due to the loosening of the hydrate shell of the ion Bi(III) due to hydrophobic hydration of the complex. In addition, the introduction of cationic surfactants leads to a bathochromic shift of the absorption band by 10–15 nm and an increase in the molar absorption coefficient to $3.1 \cdot 10^4$ and $4.1 \cdot 10^4$ when using cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide, respectively. Methods of spectrophotometric determination of Bi(III) with the use of analytical forms based on complexes of 1:2 and ternary complex 1:3:3 were developed, which were tested in the analysis of pharmaceuticals, alloys and model solutions. It is noted that the proposed methods are characterized by satisfactory reproducibility and are not inferior in sensitivity to known analogues.

Key words: spectrophotometry, 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate, complexation, Bismuth(III), pharmaceutical analysis.

REFERENCES

1. Norman N.C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer, 1998, 484 p.
2. Candir S., Narin I., Soylak M. *Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination*. *Talanta*, 2008, vol. 77, no 1, pp. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>
3. Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y. *Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence*. *Talanta*, 2008, vol. 74, no 4, pp. 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>.
4. Manshilin V.I., Vinokurova Ye.K., Doroshenko A.I. *Opredeleniye sur'my i vismuta v probakh serebryanykh pripoyev atomno-emissionnyy s induktsionnoy plazmoy metodom s primeneniyem gidridnogo generatora nepreryvnogo*. *Metody i ob'ekty khim. analiza*, 2009, vol. 4, no 2, pp. 127–129. (in Russian).
5. Kolpakova N.A., Glyzina T.S. *Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores*. *J. Anal. Chem.*, 2009, vol. 64, no 12, pp. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>
6. Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T. *Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet*. *Talanta*, 2007, vol. 71, no 1, pp. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>
7. Kharitonov S.V., Kozyreva Y.M., Zarembo V.I. *Assay of bismuth in combined medicinal formulations using an ion-selective electrode*. *Pharm. Chem. J.*, 2008, vol. 42, no 10, pp. 604–606. <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0177-3>
8. Astaf'ev I.N., Shherbov D.P., Plotnikov R.P. *Fotometricheskie metody opredeleniya vismuta*. *Zhurn. Analit. Himii.*, 1975, vol. 30, no 1, pp. 147–151. (in Russian).
9. Marchenko Z., Bal'tshezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize: per. s pol'sk.* [Methods spectrophotometry in the UV and visible range in inorganic analysis]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p. (in Russian).
10. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya*. [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds]. Moscow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian).
11. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioksiyfluorony*. [Trioxo fluorones]. Moscow, Nauka, 1973, 182 p. (in Russian).
12. Gumus G., Filik H., Demirata B. *Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV-Visible spectrophotometry*. *Analyt. Chim. Acta.*, 2005, vol. 547, no 1, pp. 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.03.028>
13. Chebotarev O. M., Toporov S.V., Snigur D.V., Barbalat D.O. *Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopyryliju: sintez, vlastyivosti ta analitychne zastosuvannya (ogljad)*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2021, vol. 26, no 2, pp. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829). (in Ukrainian).

14. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
15. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts*. Russ. J. Gen. Chem., 2020, vol. 90, no 4, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
16. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis]. Moscow: Chemistry, 1985, 432 p. (in Russian).
17. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Barbalat D.A., Plyuta K.V., Koycheva A.S. *Kompleksoobrazovaniye 6,7-digidroksi-2,4-difenilbenzopiriliya s Bi(III) i yego spektrofotometricheskoye opredeleniye v farmatsevticheskikh preparatakh*. Vopr. khimii i khim. tekhnologii, 2017, vol. 1, no 110, pp. 36–42. (in Russian)
18. Minajeva O.V. *Ionnyj obmin ta ionoobminna hromatografija*. [Ion exchange and ion exchange chromatography]. Cherkasy: Vyd. vid. ChNU imeni Bogdana Hmel'nyc'kogo, 2013, 128 p. (in Ukrainian).
19. Savin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva* [Surfactants]. Moscow: Nauka, 1991, 251 p. (in Russian).
20. *European Pharmacopoeia*. Council of Europe, 67075 Strasbourg Cedex, France, 2019, 4370 p.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографії,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

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

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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

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

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

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

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

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

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



a



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов $Cu(II)$ с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinumized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u).

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.

2. Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

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

Приклад

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

Опис статті із електронного журналу:

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

Опис статті з DOI:

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

Опис матеріалів конференцій:

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

Опис книги (монографії, збірки):

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

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

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

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

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

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

Опис патенту:

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

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

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

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

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

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

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 30.03.2022 р. Формат 70x108/16.
Ум. друк. арк. 6,91. Тираж 100 прим. Зам. № 2463.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua