
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия KB № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 27.10.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 93 экз. Заказ 4731.

Типография ИД “Академперіодика” НАН України. 01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4.

Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 82
август
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ФЕДОРЧУК О.І., КОБИЛІНСЬКА Н.Г., ЗАЙЦЕВ В.М. Застосування кремнезему, модифікованого каррагананом, для селективного концентрування і визначення 1,4-діоксану 73
- СТАРОВА В.С., КУЛІЧЕНКО С.А. Колориметричне визначення білків на твердих поверхнях після мицелярно-екстракційного вилучення у фазу додецилсульфату натрію 84
- ЧУДИНОВИЧ О.В. Взаємодія оксидів ітрію та неодиму при температурі 1500 °С 92
- САМЧУК А.І., КРАСЮК О.П., ПЕТРЕНКО Т.В., ВОВК К.В., ПЕРЕПЕЛИЦЯ О.П. Дослідження хімічного складу бішофіту 98

Органічна хімія

- СЛІСЕНКО О.В., МАМУНЯ Є.П., БЕЙ І.М., ЛЕВЧЕНКО В.В., БУДЗІНСЬКА В.Л. Структурно-сорбційні властивості гідрофільних органо-неорганічних композитів на основі поліакриламідів і кремнезему, одержаних *in situ* 102
- ДІДЕНКО К.С., КОЗАК Н.В., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., КОМЛЯКОВА О.М., КЛЕПКО В.В., РУХАЙЛО М.В. Вплив будови і функціональності ізоціанатів, блокованих ϵ -капролактамом, на їх термічні властивості 110
- РАНСЬКИЙ А.П., ДІДЕНКО Н.О., ГОРДІЄНКО О.А. Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонової кислоти та комплексних сполук купруму (II) на їх основі 117

Інформація. Хроніка

- Професор ЛЕОНІД ХОМИЧ КОЗІН (до 90-річчя від дня народження) 126

- Правила для авторів 127

Содержание

Неорганическая химия

- ФЕДОРЧУК О.И., КОБЫЛИНСКАЯ Н.Г., ЗАЙЦЕВ В.Н. Применение кремнезема, модифицированного каррагинаном, для селективного концентрирования и определения 1,4-диоксана 73
- СТАРОВА В.С., КУЛИЧЕНКО С.А. Колориметрическое определение белков на твердых поверхностях после мицелярно-экстракционного извлечения в фазу додецилсульфата натрия 84
- ЧУДИНОВИЧ О.В. Взаимодействие оксидов иттрия и неодима при температуре 1500 °С 92
- САМЧУК А.И., КРАСЮК О.П., ПЕТРЕНКО Т.В., ВОВК К.В., ПЕРЕПЕЛИЦА А.П. Исследование химического состава бишофита 98

Органическая химия

СЛИСЕНКО О.В., МАМУНЯ Е.П., БЕЙ И.Н., ЛЕВЧЕНКО В.В., БУДЗИНСКАЯ В.Л. Структурно-сорбционные свойства гидрофильных органо-неорганических композитов на основе полиакриламида и кремнезема, полученных <i>in situ</i>	102
ДИДЕНКО Е.С., КОЗАК Н.В., БОРТНИЦКИЙ В.И., КОМЛЯКОВА О.М., КЛЕПКО В.В., РУХАЙЛО Н.В. Влияние строения и функциональности блокированных ϵ -капролактамом изоцианатов на их термические свойства	110
РАНСКИЙ А.П., ДИДЕНКО Н.А., ГОРДИЕНКО О.А. Синтез алкиламидов гетарил-2-тиокарбонной кислоты и комплексных соединений меди(II) на их основе	117
Информация. Хроника	
Профессор ЛЕОНИД ФОМИЧ КОЗИН (к 90-летию со дня рождения)	126
Правила для авторов	127

Contents

Inorganic Chemistry

FEDORCHUK O.I., KOBYLINSKA N.G., ZAITSEV V.N. Application of silica modified by molecules of carrageenan for the selective preconcentration and determination of trace amount of 1,4-dioxane	73
STAROVA V.S., KULICHENKO S.A. Colorimetric determination of proteins on solid surfaces after extraction into micellar phase of sodium dodecylsulfate	84
CHUDINOVYCH O.V. Interaction of the yttrium and neodymium at temperatures of 1500°C	92
SAMCHYK A.I., KRASIUK O.P., PETRENKO T.V., VOVK K.V., PEREPELYTSYA O.P. Research of chemical composition of bishofite	98

Organic Chemistry

SLISENKO O.V., MAMUNYA E.P., BEI I.M., LEVCHENKO V.V., BUDZINSKA V.L. Structure and sorption properties of <i>in situ</i> synthesized hydrophilic organic-inorganic composites based on polyacrylamide and silica	102
DIDENKO K.S., KOZAK N.V., BORTNYTSKYI V.I., KOMLIAKOVA O.M., KLEPKO V.V., RUKHAILO M.V. The influence of structure and functionality of ϵ -caprolactam blocked isocyanates on their thermal properties	110
RANSKIY A.P., DIDENKO N.O., GORDIENKO O.A. Synthesis of hetaryl-2-thiocarboxylic acid alkylamides and based on them copper (II) complexes	117

Information. News Items

Professor Leonid Khomych Kozin (in commemoration of the ninetieth birthday)	126
Rules for authors	127

УДК 543.05; 541.18; 665.91

О.И.Федорчук, Н.Г.Кобылинская*, В.Н.Зайцев

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРРАГИНАНОМ, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,**ул. Владимирская, 64, Киев, 01601, Украина*** e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua*

Получены новые твердофазные экстрагенты на основе кремнезема, модифицированного молекулами λ - или κ -каррагинана для селективного извлечения и определения 1,4-диоксана. Оптимизированы экспериментальные условия иммобилизации органических молекул на поверхности SiO_2 , такие как pH, температура раствора, природа полисахарида и кремнеземной матрицы, концентрации модификатора. Адсорбенты охарактеризованы с помощью термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. По данным термических измерений, для изученных кремнеземных носителей большее количество органических фрагментов хемосорбированы на поверхности SiO_2 с ковалентно закрепленными аминопропильными группами (до 5 % мас.). Материалы термически устойчивы до 200 °С. Каррагинансодержащие образцы хорошо адсорбируют 1,4-диоксан из газовой фазы, термодесорбируя его при 70 °С. При оптимальных условиях определения максимальная сорбционная емкость каррагинансодержащих образцов по отношению к 1,4-диоксану составляет 0.615 мг/г. Показаны принципиальные возможности применения полученного твердофазного экстрагента в сочетании со статическим паровым ГХ–ПИД для селективного определения 1,4-диоксана в неионных ПАВ и в сложных смесях органических растворителей. Разработанная методика позволяет определять 1,4-диоксан с пределом обнаружения 0.0014 мг/л в диапазоне линейности 0.012—3.750 мг/л.

Ключевые слова: 1,4-диоксан; ГХ–ПИД; кремнезем, модифицированный молекулами λ -каррагинана; твердофазно-экстракционное концентрирование; неионные поверхностно-активные вещества.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время все больше внимания уделяется разработке методов определения 1,4-диоксана в объектах окружающей среды и косметических средствах. Присутствие даже остаточных количеств 1,4-диоксана негативно воздействует на организм человека, во многом это связано с его токсичностью ($\text{ПДК}_{\text{воздух}} = 0.01$ мг/л, $\text{ПДК}_{\text{космет}} = 10$ ppm [1]) и способностью вызывать онкологические заболевания или врожденные пороки развития [2]. 1,4-диоксан обнаружен в косметических продуктах [3] и моющих средствах [4], поскольку является побочным продуктом при производстве ПАВ [5], таких как лаурилсульфат натрия, и, соответственно, со смывными водами попадает в объекты окружающей среды. 1,4-Диоксан содержится в

сточных водах предприятий, в муниципальных сточных водах, подземных водах [6, 7] и почвах [8]. Чтобы обнаружить 1,4-диоксан в этих сложных матрицах необходима пробоподготовка, для чего в последнее время часто используют твердофазную экстракцию (ТФЭ) [9] или микроэкстракцию (ТФМЭ) [7] с последующим хроматографическим разделением. На стадии пробоподготовки для ТФЭ-концентрирования 1,4-диоксана обычно используют активированный уголь [10, 7] и модифицированные силикагели (C_{18} , C_8 , NH_2) [11]. В процессах ТФЭ часто возникают проблемы, связанные с высокой гидрофильностью 1,4-диоксана, вследствие чего степени его извлечения на большинстве сорбентов, например на C_8 или C_{18} , невысоки (до 58 %). Для увеличе-

ния сродства адсорбента к 1,4-диоксану и достижения высокой емкости необходимо гидрофилизовать поверхность ТФЭ. Одним из таких модификаторов может служить линейный сульфатный полисахарид природного происхождения — каррагинан [12]. В зависимости от степени полимеризации и этерификации каррагинаны классифицируются на 3 группы: к-каррагинан содержит одну сульфатную группу на две молекулы галактозы; ι-каррагинан — две сульфатные группы на две молекулы галактозы; λ-каррагинан — три сульфатные группы на две молекулы галактозы [12]. В качестве модификатора использовали каррагинаны с минимальным и максимальным содержанием сульфатных групп, то есть λ- и к-каррагинан.

Можно предположить, что иммобилизация каррагинана на поверхности кремнезема позволит получить гидрофильный адсорбент с высоким сродством к полярным соединениям. Поскольку для ГХ-ПВД-определения 1,4-диоксана вода не является мешающим компонентом, можно ожидать, что органо-минеральный композитный материал на основе кремнезема с иммобилизованным каррагинаном может найти применение в качестве ТФЭ адсорбента для концентрирования 1,4-диоксана и равновесной газовой фазы над объектом анализа [13].

Учитывая необходимость достаточно низких пределов обнаружения 1,4-диоксана в неионогенных ПАВ, в работе стремились разработать аналитическую методику, которая являлась бы надежной, достаточно чувствительной, чтобы обнаружить аналит при низких концентрациях с использованием очень малых объемов проб и легко реализовывалась в лабораторных условиях с помощью доступных инструментальных методов. Для этого способность каррагинанов к гелеобразованию была применена при получении наноструктурированной системы на основе каррагинана и кремнезема, а также проведен поиск оптимальных условий определения 1,4 диоксана в неионогенных ПАВ с помощью полученных каррагинансодержащих ТФЭ с последующей десорбцией в испарителе и паровфазно-газохроматографическим определением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали неионные ПАВ Triton X100 (Merck), Tween

61 (Loba), Неонол АФ₉₋₁₀ и ОП-7 с содержанием основного вещества >98.5 %. Гексан (ч.д.а.), 1,4-диоксан (ч.д.а.), гексан (ч.д.а.), этилацетат (х.ч.) предварительно очищали [14]. В качестве модификатора использовали λ-каррагинан (Shemberg, Benvisco CSD 81) и к-каррагинан (ТОМЕК) с содержанием основного вещества 75 %. Для иммобилизации полисахародов были взяты немодифицированный кремнезем (Silica gel 60, Merck, 100-200 MESH, $S_{уд}=500 \text{ м}^2/\text{г}$), а также кремнеземы с ковалентно закрепленными γ-аминопропильными и N-диметил-N-октадецил-γ-аминопропил хлоридными группами [15, 16].

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1500D. Для анализа 10–15 мг образца нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере кислорода в интервале температур 20–900 °C. В качестве эталона применяли Al_2O_3 . ИК-спектры фиксировали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS Thermo Nicolet 470 в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в режиме пропускания в таблетках из KBr (1:10). Газохроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent-6890 с пламенно-ионизационным детектором с колонкой HP-5 ((5 % фенил)метилполисилоксан, 30 м : 0.32 мм : 0.25 мкм). Газ-носитель — гелий (ТУ 51-40-80). Контролировали pH pH-метром CON-CORT P601. Оптическую плотность растворов измеряли на фотометре КФК-3.

Иммобилизацию к-, λ-каррагинана из его водных растворов на поверхности кремнеземов проводили в статических условиях при комнатной температуре, а также при нагревании суспензии до 20 и 70 °C с периодическим перемешиванием на механическом встряхивателе на протяжении 0.5–24 ч до установления сорбционного равновесия. Для определения оптимальных условий иммобилизации каррагинанов к навеске сорбентов (0.05 г) прибавляли 15 мл раствора полисахарида различной концентрации (0.5, 0.75, 1 и 2 % мас.) и интервале pH 2.0–7.5. Твердую фазу отделяли фильтрованием, трехкратно промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 50 °C на воздухе. Необходимую кислотность суспензии создавали раствором HNO_3 .

Концентрацию каррагинана в растворе определяли двумя методами: титриметрически с цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ) [17] и фотомет-

рически [18]. Для титрования аликвоту раствора каррагинана объемом 5 мл помещали в стакан и устанавливали pH 7.5, титрование проводили 0.1 %-м раствором ЦПХ до появления характерной опалесценции. При фотометрическом определении λ -каррагинана фенол-серноокислотным методом к 0.5 мл исследуемого раствора добавляли 0.5 мл 4 %-го раствора фенола и 2.5 мл H_2SO_4 конц., перемешивали и нагревали до 75 °C на водяной бане, оптическую плотность измеряли при 490 нм относительно дистиллированной воды. Концентрацию λ -каррагинана в исследуемых растворах устанавливали по градуировочной зависимости:

$$A = (0.003 \pm 0.001) + (0.009 \pm 0.001) \cdot C_{Car}, \text{ мг/мл.}$$

Максимальную сорбционную емкость образцов по каррагинану определяли по формуле:

$$A, \text{ ммоль/г} = [(C_0 - C_p) \cdot V] / m,$$

а степень извлечения: $R, \% = [(C_0 - C_p) / C_0] \cdot 100 \%$, где C_0 и C_p — концентрация каррагинана до и после сорбции соответственно, моль/л; V — общий объем раствора, мл; m — навеска образца, г.

Для изучения десорбции каррагинана с поверхности носителя к навеске образца (0.1 г) добавляли 3 мл дистиллированной воды и выдерживали при комнатной температуре или при 70 °C в течение 5, 2 и 1 ч соответственно. Концентрацию десорбированного каррагинана находили фенол-серноокислотным методом [19]. В аналогичных условиях изучена десорбция гексана, этилацетата, 1,4-диоксана с поверхности кремнеземных носителей.

Парофазное определение 1,4-диоксана в ПАВ (на примере Tween-61) без предварительного концентрирования проводили следующим образом. К трем пробам ПАВ добавляли от 1 до 30 мкл 1,4-диоксана. Аликвоты полученных растворов и исходного раствора ПАВ без добавок (10 мкл) помещали в виалы и выдерживали на водяной бане при 80 °C в течение 30 мин. Для газохроматографического анализа отбирали по 10 мкл газовой фазы над раствором.

При парофазном определении 1,4-диоксана в неионных ПАВ с предварительным концентрированием на SiO_2NH_2Ca анализ выполняли так: в колбы помещали 1 г ПАВ и добавляли от 0 до 0.75 мл 0.5 %-го раствора 1,4-диоксана в этил-

ацетате (или гексане). В газовую фазу над полученной смесью вносили 0.05 г сорбента и выдерживали систему при 70 °C на протяжении 3 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры сорбент переносили в виалы и выдерживали при 80 °C на песчаной бане 30 мин и отбирали газовую фазу для газохроматографического анализа.

Хроматографическое разделение проводили в следующих условиях: объем пробы — 10 мкл; температурный режим — 50–120 °C (20 °C/мин); поток газа-носителя — 2.5 мл/мин; в режиме деления потока — 1:25.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Модифицирование поверхности кремнезема λ - и κ -каррагинаном. С целью увеличения сродства каррагинанов к носителю использовали кремнеземы с ковалентно-закрепленными аминопропильными (SiO_2NH_2) и N-диметил-N-октадецил- γ -аминопропил хлоридными (SiO_2QAS) группами. В отличие от SiO_2NH_2 , обладающего свойствами слабого основания, SiO_2QAS содержит четвертичные аммонийные группы, что придает материалу анионообменные свойства в более широком диапазоне pH, нежели для SiO_2NH_2 . Кроме того, SiO_2QAS значительно более гидрофобен, чем SiO_2NH_2 . Различия в природе поверхностного слоя кремнеземов, использованных в данном исследовании для иммобилизации каррагинана, могут приводить к разным диапазонам стабильности этих ТФЭ и к различным аналитическим свойствам.

Оптимизацию условий иммобилизации λ - и κ -каррагинана на обоих носителях проводили в интервале pH от 2 до 7.5 (рис. 1), что обусловлено свойствами модификатора и матрицы: при $pH < 2$ происходит гидролиз молекул каррагинана, а при $pH \geq 8$ наблюдается частичное растворение кремнеземной матрицы, вследствие прохождения реакции [20]:



Увеличение кислотности в растворах каррагинана сопровождается возрастанием степени извлечения λ -(κ)-каррагинана на SiO_2NH_2 (рис. 1,а), что объясняется доминирующим электростатическим механизмом взаимодействия кремнеземного носителя и модификатора. То есть при

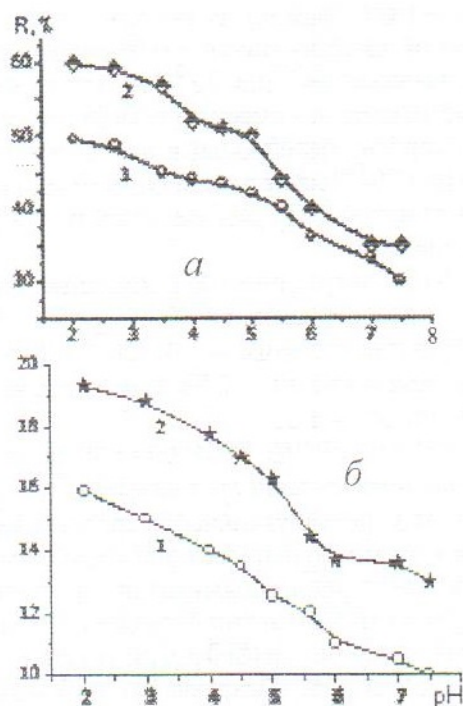


Рис. 1. Зависимость степени извлечения λ - (1) и κ -каррагинана (2) на SiO_2NH_2 (а) и на SiO_2QAS (б) от кислотности суспензии. $m_{\text{сорб}} = 0.2 \text{ г}$, $C_{\text{каг}} = 1 \%$, $V_p = 15 \text{ мл}$, $\tau = 24 \text{ ч}$, $t_{\text{комг}}$

уменьшении pH суспензии увеличивается степень ионизации закрепленных аминпропильных групп, что приводит к увеличению электростатического взаимодействия каррагинана и поверхности носителя. Как и предполагалось, для SiO_2QAS (рис. 1, б) не наблюдается строгой зависимости степени извлечения полисахарида от pH раствора и она остается незначительной во всем изученном интервале кислотности среды, что можно объяснить стерическими сложностями доступности активных сульфогрупп молекул полисахарида к поверхности адсорбента SiO_2QAS в условиях конкурирующей сорбции других анионов, присутствующих в системе, что было показано ранее [16].

Для λ -каррагинана наблюдаются более высокие степени извлечения, чем для κ -каррагинана, скорее всего, из-за более высокого содержания сульфогрупп (до 35 %), он обладает более высокой плотностью заряда и гидрофильностью, что способствует усилению интенсивности кис-

лотно-основного взаимодействия между фрагментами полисахарида и слабоосновными аминпропильными группами поверхности SiO_2 , и такому взаимодействию не будет препятствовать способность к гелеобразованию. Уменьшение степени извлечения λ -каррагинана при увеличении pH может быть объяснено конформационными изменениями полимерной цепи молекулы каррагинана, то есть при трансформации молекулы каррагинана из клубка в цепочку полимерные фрагменты усложняют доступ активных сульфогрупп к поверхности адсорбента. Данный эффект для κ -каррагинана проявляется слабее из-за меньшей плотности заряда вдоль цепи. Некоторые различия в характере кривых сорбции κ - и λ -каррагинанов можно объяснить пониженной способностью к гелеобразованию κ -каррагинана в слабокислом растворе. Это обуславливает меньшую вязкость его раствора и, соответственно, большую доступность кислотных центров олигомера для взаимодействия с иммобилизованными аминогруппами на поверхности кремнезема, что согласуется с результатами, приведенными авторами работы [21].

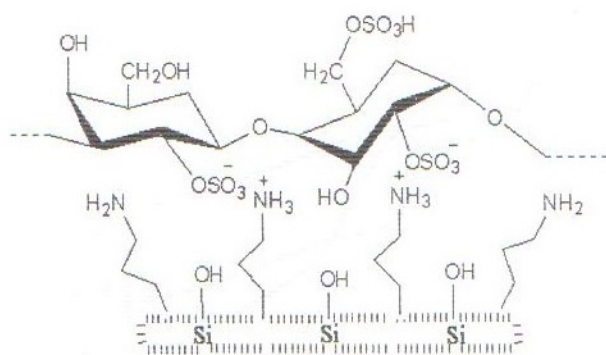
В отличие от адсорбции малых молекул адсорбционное равновесие в случае каррагинанов устанавливается часами. Лишь после двух часов контакта раствора κ -каррагинана с SiO_2NH_2 система приближается к равновесию, достигается максимальное содержание полисахарида в поверхностном слое кремнеземной матрицы, при хемосорбции λ -каррагинана время сокращается до 1 ч. Длительность установления сорбционного равновесия при закреплении полисахарида на поверхности кремнеземной матрицы объясняется конформационными трансформациями цепочки полисахарида с целью оптимизации ее геометрии при контакте с поверхностью носителя. Возрастание температуры суспензии до 70°C при сохранении постоянными остальных экспериментальных условий не приводит к значительному увеличению степени извлечения полисахарида, что, скорее всего, объясняется ростом скорости его десорбции с поверхности носителя. Полученные данные показывают, что модифицирование поверхности кремнеземной матрицы λ -каррагинаном более эффективно и экспрессно, чем κ -каррагинаном, поэтому в дальнейших

исследованиях в качестве модификатора можно использовать растворы λ -каррагинана.

В адсорбционной системе λ -каррагинан — $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ (или $\text{SiO}_2\text{QASCar}$), которая содержит от 0.5 до 2 % мас. модификатора, степень извлечения полисахарида при увеличении его концентрации изменяется незначительно. При комнатной температуре и концентрации полисахарида 0.75 % мас. наблюдается максимально высокая степень его извлечения (около 60 %). Дальнейшее повышение концентрации раствора полисахарида, а также температуры суспензии до 80 °C (разрушение геля) не приводит к возрастанию хемосорбции полисахарида.

Для идентификации органических групп на поверхности $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ и $\text{SiO}_2\text{QASCar}$ использовали ИК-спектроскопию. В спектрах всех исследованных адсорбентов наблюдаются полосы поглощения при 1080, 790 и 480 см^{-1} , относящиеся, соответственно, к ν_{as} -, ν_{s} - и δ -колебаниям силоксанового каркаса ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) кремнеземной матрицы. Присутствие метиленовых групп галактозного кольца в иммобилизованной молекуле каррагинана $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ проявляется в ИК-спектрах образцов в виде группы полос в области 2875—2950 см^{-1} , а также $\delta(\text{CH})$ — при 1360—1390 см^{-1} . В спектрах индивидуального каррагинана находятся интенсивные полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ и эфирной группы галактозного кольца, соответственно, при 1230 и 1190 см^{-1} [22, 23]. Эти полосы попадают в область непрозрачности кремнеземного каркаса, поэтому наблюдать их в спектрах $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ и $\text{SiO}_2\text{QASCar}$ не удастся. О наличии молекул воды на поверхности адсорбентов свидетельствуют полосы средней интенсивности при 1635—1640 см^{-1} . В ИК-спектре $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ появляется малоинтенсивная уширенная полоса при 1560 см^{-1} , которая относится к $\delta(\text{NH}_3^+)$, то есть можно предположить, что иммобилизация λ -каррагинана на поверхности SiO_2NH_2 происходит вследствие точечного взаимодействия аминогрупп поверхности кремнезема и сульфогрупп полисахарида (схема).

Следует отметить, что молекулы каррагинана закрепляются как на SiO_2NH_2 , так и на SiO_2QAS , о чем свидетельствует появление характеристических полос в ИК-спектре SiO_2 -



Поверхностный слой $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$.

QASCar , однако их интенсивность меньше, чем для $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$.

Один из наиболее информативных методов для изучения термической устойчивости материалов, что является определяющим для твердофазного концентрирования и последующей термодесорбции аналита в испарителе газового хроматографа, — это термогравиметрический анализ (ТГА). На рис. 2 приведены типичные термограммы изученных материалов, остальные образцы имеют аналогичные зависимости. При термогравиметрическом исследовании исходного SiO_2NH_2 общая потеря массы во всем температурном интервале достигает 8 %, а для каррагинансодержащих образцов значительно увеличивается (до 18 %), в основном за счет потери молекул воды (рис. 2,а). Согласно данным ТГА (рис. 2,б), термодеструкция λ -каррагинана сопровождается четырьмя экзоэффектами (210, 316, 377 и 486 °C) и двумя эндоэффектами (60 и 420 °C) разной интенсивности. На термограмме исходного образца SiO_2NH_2 наблюдаются эндоэффект при 60 и экзоэффект при 289 °C, сопровождающиеся небольшой общей потерей массы во всем температурном интервале (около 8 % мас.). В модифицированных образцах о присутствии фрагментов полисахарида свидетельствует появление в термограммах дополнительного экзоэффекта при 210 °C. Последний максимум с большой вероятностью следует отнести к термодеструкции закрепленного полисахарида, тогда как максимум при 210 °C, скорее всего, связан с десульфированием каррагинана. Следовательно, полученные каррагинансодержащие образцы полностью устой-

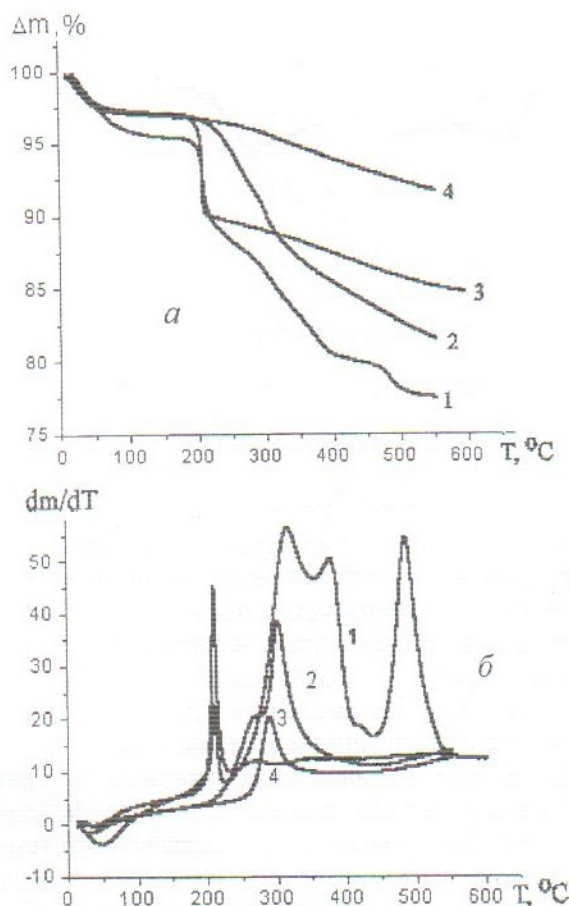


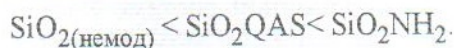
Рис. 2. Температурные зависимости потери массы в интегральной (а) и дифференциальной форме (б) для λ-каррагинана (1), SiO₂QAS-Car (2), SiO₂NH₂-Car (3) и SiO₂NH₂ (4).

чивы до 200 °С и могут быть использованы в качестве ТФЭ при парофазном газохроматографическом определении летучих органических растворителей, в том числе и 1,4-диоксана.

По величине эффекта потери массы SiO₂-NH₂-Car и SiO₂QAS-Car в интервале температур 200–600 °С была оценена концентрация закрепленных групп полисахарида на поверхности носителей (рис. 2, а). Согласно этим данным, содержание λ-каррагинана на поверхности SiO₂-NH₂-Car составляет 5.3 % мас., а для SiO₂QAS-Car — 1.0 % мас. Данные ТГА подтверждают высокую емкость SiO₂NH₂ по λ-каррагинану, которая коррелирует с концентрацией закрепленных аминопропильных групп [15].

Таким образом, содержание λ-каррагинана

на поверхности изученных кремнеземных матриц возрастает в ряду:



Изучены условия десорбции λ-каррагинана с поверхности SiO₂NH₂-Car водными растворами и органическими растворителями. Установлено, что при обработке образца водой комнатной температуры за 1 ч контакта фаз смывается не более 0.5 % каррагинана, тогда как водой, нагретой до температуры 70 °С, — десорбируется до 5 % от общего содержания модификатора в поверхностном слое. Незначительная десорбция полисахарида свидетельствует, с одной стороны, о наличии прочных связей каррагинана и матрицы, а с другой — подтверждает гипотезу о многоточечности связывания полимера с аминогруппами сорбента. Увеличение pH раствора повышает степень десорбции каррагинана с поверхности SiO₂NH₂-Car. Следовательно, удерживающая способность SiO₂NH₂ по отношению к полисахариду объясняется химическим взаимодействием адсорбент-адсорбат. ТФЭ на основе SiO₂QAS-Car гидролитически стабилен в слабокислотной, нейтральной и слабощелочной средах, а десорбция органического компонента не превышает 10 % по модификатору, что обуславливает ионообменный механизм закрепления полисахарида на матрицу SiO₂QAS и еще раз подтверждает различие в механизмах закрепления молекул каррагинана на поверхности SiO₂QAS и SiO₂NH₂. В изученных условиях модификатор заметно не десорбируется рядом органических растворителей — гексаном, этилацетатом, 1,4-диоксаном.

Таким образом, электростатический механизм иммобилизации полимерных фрагментов на поверхность SiO₂NH₂ (схема) за счет взаимодействия аминогрупп поверхности с сульфогруппами каррагинана обеспечивает наибольшую емкость и прочность закрепления полисахарида, которая усиливается образованием водородных связей между гидроксильными группами гликозидных фрагментов каррагинана и силанольными группами поверхности кремнезема, тогда как иммобилизация полисахарида на поверхности SiO₂QAS по механизму ионного обмена является менее эффективной.

На основании результатов исследования нами предложены оптимальные условия получения ТФЭ, модифицированного λ -каррагинаном, на основе SiO_2NH_2 : pH 2.0; время — 1 ч, температура — 20°C .

Образцы с максимальным содержанием λ -каррагинана на поверхности SiO_2NH_2 ($\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$) использовали в качестве патрона для твердофазного концентрирования 1,4-диоксана в неионогенных ПАВ разных производителей.

Парофазно-газохроматографическое определение 1,4-диоксана. С целью оптимизации условий использования $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ для парофазного концентрирования 1,4-диоксана были изучены условия десорбции аналита в испарителе газового хроматографа, возможность к регенерации, время контакта ТФЭ с паровой фазой, состав анализируемого раствора. Для определения эффективности модифицирования поверхности матрицы и определения максимальной сорбционной емкости ТФЭ изучали сорбцию 1,4-диоксана из его паров на модифицированных и нативных кремнеземных матрицах. Кинетические кривые имеют восходящий характер для всех изученных образцов, и равновесное насыщение твердой фазы парами 1,4-диоксана наблюдается через 3–5 ч (рис. 3). В то же время достижение сорбционного равновесия в парофазной системе сорбент/газовая фаза не зависит от состава поверхностного слоя сорбен-

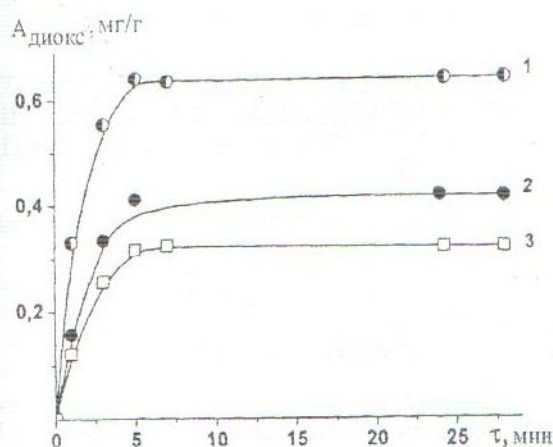


Рис. 3. Зависимость количества сорбированного 1,4-диоксана от времени контакта фаз для различных ТФЭ: $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ (1), SiO_2NH_2 (2), SiO_2 (3). $m_{\text{сорб}} = 0.05$ г, $C_{\text{Car}} = 1\%$, $V_p = 15$ мл, $t_{\text{конг}}$

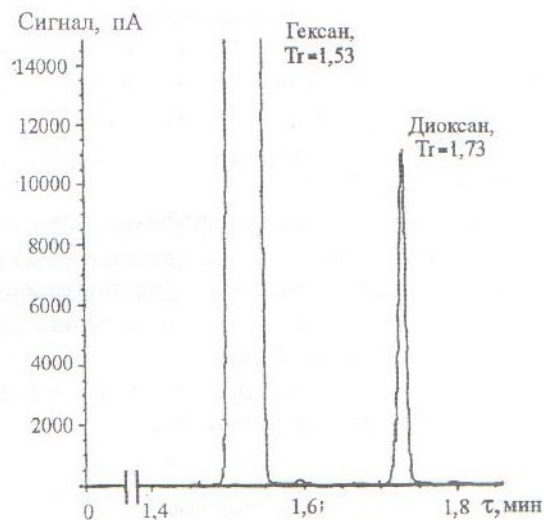


Рис. 4. Хроматограмма газовой фазы смеси 1,4-диоксана в гексане, полученная при ПФ–ГХ–ПИД после сорбционного концентрирования на $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$.

та, то есть модифицирование поверхности кремнеземной матрицы λ -каррагинаном не ухудшает массообменные характеристики матрицы. Сорбционная емкость каррагинансодержащего ТФЭ по отношению к 1,4-диоксану в несколько раз больше, чем для немодифицированного SiO_2 и SiO_2NH_2 , и составляет 0.615 мг/г.

ТФЭ позволяет извлекать 1,4-диоксан из неионогенных ПАВ, а также из их гексановых или этилацетатных растворов в широком диапазоне концентраций. Сорбционная емкость $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ по гексану и этилацетату меньше емкости по 1,4-диоксану и составляет 0.36 и 0.43 мг/г соответственно. Присутствие в смеси этих органических растворителей в ПАВ не влияет на определение 1,4-диоксана и они могут быть разделены в смеси при парофазно-газохроматографическом анализе (рис. 4).

Установлено, что 1,4-диоксан легко десорбируется с поверхности $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{Car}$ при равномерном нагреве или использовании парофазного автоинжектора. При 70°C в течение 30 мин происходит количественная десорбция в газовую фазу 1,4-диоксана с поверхности ТФЭ. Кондиционирование ТФЭ при 105°C в течение 5 мин полностью его регенерирует. В оптимальных условиях использования для извлечения 1,4-диоксана одна навеска ТФЭ может проходить до 4–5 циклов ад/десорбции.

Предложены методики определения 1,4-диоксана в неионогенных ПАВ методом статистического парофазно-газохроматографического анализа без (вариант 1) и с предварительным концентрированием (вариант 2) паров анализата на полученном ТФЭ.

Вариант 1. Методом парофазного анализа проведено определение 1,4-диоксана в ПАВ на примере раствора Tween-61. Для построения градуировочного графика готовили серию растворов ПАВ, содержащих разное количество 1,4-диоксана. Полученная градуировочная зависимость описывается уравнением:

$$S, \text{ пА} \cdot \text{мин} = (27.92 \pm 1.28) + (40.08 \pm 0.17) \cdot C_{\text{диокс}}, \text{ мкг/мл} \quad (r^2 = 0.9999),$$

линейность сохраняется в интервале 0.22—13.77 мкг/мл и пределом обнаружения 0.094 мкг/мл (оценено по 3-критерию). Результаты анализа показали наличие в растворе Tween-61 1,4-диоксана в количестве 0.613 ± 0.009 мкг/мл.

Вариант 2. 1,4-Диоксан определяли в неионных ПАВ Неонол АФ₉₋₁₀, Triton X100 и ОП7 с предварительным концентрированием паров на SiO₂NH₂Ca. Содержание анализата в газовой фазе находили газохроматографически в выбранных ранее условиях. Характеристики методики и результаты определения анализата в неионогенных ПАВ, приведенных в таблице, согласуются с выводами экспертов [24], что образцы ПАВ по-прежнему загрязнены 1,4-диоксаном, так, его содержание в образце Triton X-100 достигает 0.4 мг/мл. Правильность и воспроизводимость определения 1,4-диоксана после сорбционного концентрирования на SiO₂NH₂Ca подтверждены методом “введено-най-

дено” на модельных смесях неионогенных ПАВ. По полученным данным построены градуировочные зависимости для определения 1,4-диоксана в изученных ПАВ. Так, для Тритон X-100:

$$S, \text{ пА} \cdot \text{мин} = (1.736 \pm 0.009) + (5.194 \pm 0.002) \cdot C_{\text{диокс}}, \text{ мг/мл} \quad (r^2 = 0.9998)$$

с пределом обнаружения 0.0014 мг/л (в соответствии с 3δ-критерием) в диапазоне линейности 0.012—3.750 мг/л.

Таким образом, получен адсорбент SiO₂-NH₂Ca, который может быть использован в качестве ТФЭ для селективного извлечения и концентрирования 1,4-диоксана из сложных матриц. Количественная десорбция анализата происходит при 70 °С — температуре, обычно используемой в автоинжекторах при парофазно-газохроматографическом анализе. Разработанная методика определения 1,4-диоксана с предварительным сорбционным концентрированием на каррагинансодержащем ТФЭ по своим метрологическим характеристикам превышает описанные в литературе и не уступает методике с ПФ—ГХ—ПВД, включающей твердофазную микроэкстракцию анализата на стадии сорбционного концентрирования [25].

Авторы статьи выражают благодарность Д.Г.Усову и компании “Альма-Веко Фуд” за предоставление образцов λ- и κ-каррагинана для исследований, а также за полезные советы и рекомендации по работе с полимерами.

ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО КАРРАГІНАНОМ, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ І ВИЗНАЧЕННЯ 1,4-ДІОКСАНУ

О.І.Федорчук, Н.Г.Кобилінська*, В.М.Зайцев

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64,
Київ, 01601, Україна

* e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

Отримано нові твердофазні екстрагенти на основі кремнезему, модифікованого молекулами λ- або κ-каррагинану, для селективного вилучення і визначення 1,4-діоксану. Оптимізовано експериментальні умови іммобілізації органічних молекул на поверхню SiO₂, такі як рН, температура розчину, природа полісахариду і кремнеземної матриці, кон-

Результаты ПФ—ГХ—ПВД-определения 1,4-диоксана в неионных ПАВ после сорбционного концентрирования на SiO₂NH₂Ca (t=80 °С, m=0.1 г, n=3, P=0.95, t_{0.95}=2.78)

ПАВ	C _{диокс} , мг/мл ($\bar{X} \pm \Delta X$)	S _r
ОП7	Не обнаружено	—
Triton X-100	0.414 ± 0.005	0.01
Неонол АФ ₉₋₁₀	0.098 ± 0.004	0.07

центрації модифікатора. Одержані адсорбенти охарактеризовано за допомогою термогравіметричного аналізу та ІЧ-спектроскопії. За даними термічних досліджень, для вивчених кремнеземних носіїв більшу кількість органічних фрагментів хемосорбовано на поверхні SiO_2 з ковалентно закріпленими амінопропілними групами (до 5 % мас.). Отримані матеріали термічно стійкі до 200 °C. Карраганівмісні зразки ефективно адсорбують 1,4-діоксан з газової фази, термодесорбуючи його при 70 °C. За оптимальних умов визначення максимальна сорбційна смість карраганівмісних зразків, по відношенню до 1,4-діоксану, становить 0.615 мг/г. Показано принципи можливості застосування отриманого твердофазного екстрагента в поєднанні зі статичним паровим ГХ-ПД для селективного визначення 1,4-діоксану в неіонізованих ПАР і в складних сумішах органічних розчинників. Розроблена методика дозволяє визначати 1,4-діоксан з межею виявлення 0.0014 мг/л у діапазоні лінійності 0.012—3.750 мг/л.

Ключові слова: 1,4-діоксан; ГХ-ПД; кремнезем, модифікований молекулами λ -каррагану; твердофазно-екстракційне концентрування; неіонні поверхнево-активні речовини.

APPLICATION OF SILICA MODIFIED BY MOLECULES OF CARRAGEENAN FOR THE SELECTIVE PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF 1,4-DIOXANE

O.I.Fedorchuk, N.G.Kobylinska*, V.N.Zaitsev

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

A new solids phase extractants on the base of silica modified by molecules of λ - or κ -carrageenan for selective extraction and determination of the trace 1,4-dioxane was developed. Combination of solid phase extraction and static headspace GC-FID analysis of trace amounts of 1,4-dioxane impurity in nonionic surfactant has been done successfully. The optimal experimental conditions such as pH, temperature, nature of polysaccharide, type of silica support, concentration of modifier on the adsorption of λ - and κ -carrageenan were evaluated. The obtained adsorbents were characterized by thermogravimetric analysis and IR spectroscopy. According to the thermal measurement indicated that the surface modification reaction introduce more high loading of organic frame of carrageenan on the surface of silica with covalent bonded aminopropyl groups (near 5 wet %). The carrageenan-contained samples were thermal stability until 200 °C. Under the optimized conditions the sorption capacity of the modified carra-

geenan-contained samples for 1,4-dioxane was 0.615 mg/g. The limit of detection of this method for 1,4-dioxane was obtained 0.0014 mg/l and range of linear 0.012—3.750 mg/l. The potential applicability of the sensing approach for selective determination 1,4-dioxane with mixture other organic solvents in nonionic surfactant was discussed.

Key words: 1,4-dioxane, static headspace GC-FID, silica modified by molecules of λ -carrageenan, solid-phase extraction, nonionic surfactants.

ЛИТЕРАТУРА

1. FDA. Cosmetic handbook. U.S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, 1992.
2. United States Environmental Protection Agency. [https://www3.epa.gov/\(13.06.2016\)](https://www3.epa.gov/(13.06.2016)).
3. Tanabe A., Kawata K. Determination of 1,4-dioxane in household detergents and cleaners // J. AOAC Intl.-2008. -91, № 2.-P. 439-444.
4. Tahara M., Obama T., Ikarashi Y. Development of analytical method for determination of 1,4-dioxane in cleansing products // Int. J. Cosmetic Sci.-2013. -35, № 6. -P. 575-580.
5. California Department of Public Health. 2012. Drinking Water Notification Levels <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NotificationLevels.aspx>
6. Manamsa K., Crane E., Stuart M. et al. A national-scale assessment of micro-organic contaminants in groundwater of England and Wales // Science of the Total Environment (2016). [https://www3.epa.gov/\(13.06.2016\)](https://www3.epa.gov/(13.06.2016)).
7. Isaacson C., Mohr T.K.G., Field J.A. Quantitative Determination of 1,4-Dioxane and Tetrahydrofuran in Groundwater by Solid Phase Extraction GC/MS/MS. // Environmental Science & Technology. -2006. -40, № 23.-P. 7305-7311.
8. Simonich S.M., Sun P., Casteel K. et al. Probabilistic analysis of risks to us drinking water intakes from 1,4-dioxane in domestic wastewater treatment plant effluents // Integrated Environmental Assessment and Management. -2013. -9, № 4. -C. 554-555.
9. Kawata K., Ibaraki T., Tanabe A. et al. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt // J. Chrom. A. -2001.-911, № 1. -P. 75-83.
10. Stepien D.K., Pittmann W. Simultaneous determination of six hydrophilic ethers at trace levels using coconut charcoal adsorbent and gas chromatography/mass spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. -2013. -405. -P. 1743-1751.
11. Song, D., Zhang S. Rapid determination of 1,4-dioxane in water by solid-phase extraction and gas

- chromatography mass spectrometry // *J. Chrom. A.* -1997. -787, № 1-2. -P. 283-287.
12. Imeson A.P. Carrageenan // *Handbook of Hydrocolloids*.-Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 2000. -P. 87.
13. Yin T., Qin M., Yang Y. et al. The interactions of κ -carrageenan with cationic surfactants in aqueous solutions // *Soft Matter*. -2014. -10, № 23. -P. 4126-4136.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. -М.: Мир, 1976.
15. Зайцев В.М., Кобылинская Н.Г. Кондуктометрическое изучение свойств кремнезёмов, химически модифицированных моноконтатными аминами // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* -2005. -№ 8. -С.1789-1794.
16. Зайцев В.М., Зуи М.Ф., Сливчук Л.А. и др. Сорбція мікрокількостей BrO_3^- та Br^- іонів на аніонітах АВ-17 та октадецил- γ -амінопропілкремнеземі // *Методи та об'єкти хім. аналізу*. -2009. -4, № 1. -С. 28-33.
17. Saad S.M.H., Meyerhoff M.E., Badr H.A. et al. Determination of Carrageenan in Food Products Using Potentiometric Polyion Sensors // *Electroanalysis*. -2002. -14, № 6. -P. 439-444.
18. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substance // *Analyt. Chem.* -1956. -28. -P. 350.
19. Graham H.D. Quantitative Determination of Carrageenan in Milk and Milk Products Using Papain and Cetyl Pyridinium Chloride // *J. Food Sci.* -1968. -33, № 4. -P. 390-394.
20. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. докт. хим. наук Г.В.Лисичкина. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
21. Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A. Sorption of Anionic Polysaccharides and Bovine Serum Albumin on a Macroporous Glass // *Coll. J.* -2001. -63, № 2. -P. 137-141.
22. Chernev G., Todorova E., Djambazov S. et al. Synthesis and structure of sol-gel silica-polysaccharide hybrids // *J. Chem. Technol. Metal.* -2014. -49, № 2. -P. 128-132.
23. Prado-Fernandez J., Rodriguez-Vazquez J.A., Tojo E. et al. Quantitation of κ -, ι - and λ -carrageenans by mid-infrared spectroscopy and PLS regression // *Analyt. Chim. Acta.* -2003. -480. -P. 23-37.
24. Bor Fuh C., Lai M., Tsai H.Y., Changet C.M. Impurity analysis of 1,4-dioxane in nonionic surfactants and cosmetics using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chrom. A.* -2005. -1071. -P. 141-145.
25. Shirey R.E., Linton C.M. The extraction and analysis of 1,4-dioxane from water using solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chrom. Sci.* -2006. -44, № 7. -P. 444-450.

REFERENSECES

1. FDA. Cosmetic handbook. U.S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, 1992.
2. United States Environmental Protection Agency. [https://www3.epa.gov/\(13.06.2016\)](https://www3.epa.gov/(13.06.2016)).
3. Tanabe A., Kawata K. Determination of 1,4-dioxane in household detergents and cleaners. *J. AOAC Internat.* 2008. 91 (2): 4394.
4. Tahara M., Obama T., Ikarashi Y. Development of analytical method for determination of 1,4-dioxane in cleansing products. *International Journal of Cosmetic Science*. 2013. 35 (6): 575.
5. California Department of Public Health. 2012. Drinking Water Notification Levels <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NotificationLevels.aspx>
6. Manamsa K., Crane E., Stuart M., Talbot J., Lapworth D., Hart A. A national-scale assessment of micro-organic contaminants in groundwater of England and Wales. *Sci. Tot. Environmt.* 2016. 34 (1): 45.
7. Isaacson C., Mohr T.K.G., Field J.A. Quantitative Determination of 1,4-Dioxane and Tetrahydrofuran in Groundwater by Solid Phase Extraction GC/MS/MS. *Environm. Sci. Technol.* 2006. 40 (23): 7305.
8. Simonich S.M., Sun P., Casteel K., Dyer S., Wernery D., Garber K., Carr G., Federle L. Probabilistic analysis of risks to us drinking water intakes from 1,4-dioxane in domestic wastewater treatment plant effluents. *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2013. 9 (4): 554.
9. Kawata K., Ibaraki T., Tanabe A., Yagoh H., Shinoda A., Suzuki H., Yasuharaet A. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt. *J. Chrom. A.* 2001. 911 (1): 75.
10. Stepien D.K., Püttmann W. Simultaneous determination of six hydrophilic ethers at trace levels using coconut charcoal adsorbent and gas chromatography/mass-spectrometry. *Anal Bioanal. Chem.* 2013. 405: 1743.
11. Song, D., Zhang S. Rapid determination of 1,4-dioxane in water by solid-phase extraction and gas chromatography mass spectrometry. *J. Chrom. A.* 1997. 787 (1-2): 283.
12. Imeson A.P. Carrageenan. (Handbook of Hydrocolloids.-Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 2000).
13. Yin T., Qin M., Yang Y. Zheng P., Fan D., Shen W. The interactions of κ -carrageenan with cationic surfactants in aqueous solutions. *Soft Matter*. 2014. 10 (23): 4126.

14. Gordon A., Ford R. *Physico-chemical properties, methods, bibliography, electronic library*. (Moscow: Mir, 1976). [in Russian].
15. Zaitsev V.N., Kobylinskaya N.G. *Russian Chemical Bulletin*. 2005. **54** (8): 1842.
16. Zaitsev V.M., Zuy M.F., Slyvchuk L.A., Gerda V.I. Sorption of trace BrO_3^- and Br^- ions on the AV-17 anionexgander and oktadetsyl- γ -aminopropil silica. *Methods and objects of chemical analysis*. 2009. **4** (1): 28. [in Ukrainian].
17. Saad S.M.H., Meyerhoff M.E., Badr H.A. Determination of Carrageenan in Food Products Using Potentiometric Polyion Sensors. *Electroanalysis*. 2002. **14** (6): 439.
18. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substance. *Analyt. Chem.* 1956. **28**: 350.
19. Graham H.D. Quantitative Determination of Carrageenan in Milk and Milk Products Using Papain and Cetyl Pyridinium Chloride. *J. Food Sci.* 1968. **33** (4): 390.
20. Lisichkin G.V., Fadeev A.Y., Serdan A.A., Nesterenko P.N. *Chemistry grafted surface compounds*. Edited by Dr. G.V.Lisichkin. (Moscow: Fizmatlit, 2003).
21. Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A. Sorption of Anionic Polysaccharides and Bovine Serum Albumin on a Macroporous Glass. 2001. **63** (2): 137.
22. Chernev G., Todorova E., Djambazov S., Salvado I.M.M., Ivanova J.S. *J. Chem. Technol. Metal.* 2014. **49** (2): 128.
23. Prado-Fernandez J., Rodriguez-Vazquez J.A., Tojo E., Andrade J.M. Quantitation of κ -, ι - and λ -carrageenans by mid-infrared spectroscopy and PLS regression. *Analyt. Chim. Acta*. 2003. **480**: 23.
24. Bor Fuh C., Lai M., Tsai H.Y., Changet C.M. Impurity analysis of 1,4-dioxane in nonionic surfactants and cosmetics using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chrom. A*. 2005. **1071**: 141.
25. Shirey R.E., Linton C.M. The extraction and analysis of 1,4-dioxane from water using solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chrom. Sci.* 2006. **44** (7): 444.

Поступила 11.04.2016

УДК 543.2:542.61:611.185.1

В.С.Старова*, С.А.Куліченко

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БІЛКІВ НА ТВЕРДИХ ПОВЕРХНЯХ ПІСЛЯ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ У ФАЗУ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна
* e-mail: starova-v@ukr.net

Запропоновано методику кольориметричного визначення слідових кількостей білків на твердих носіях після концентрування у модифіковану хлоридом натрію та саліциловою кислотою фазу додецилсульфату натрію (ДДСН) по реакції з бромкрезоловим зеленим (БКЗ). Ефективне вилучення білків з поверхонь ($R \geq 94\%$) досягнуто за рахунок високої солюбілізуючої здатності міцелярних розчинів, а їх концентрування проведено у сформовану після фазового розшарування міцелярну макрофазу ДДСН ($K \geq 10$). Методика характеризується високою чутливістю та прецизійністю: $MB = 1.1$ мкг/мл, $S_r < 0.05$. Високу контрастність реакції білку з БКЗ у міцелярній системі використано для експресного візуального кількісного визначення білків на твердих поверхнях різного типу ($S_r < 0.08$). Показано можливість застосування ряду сульфоталеїнових індикаторів БКЗ, бромкрезолового пурпурного (БКП) та бромфенолового синього (БФС) для спектрофотометричного визначення білків на твердих зразках після міцелярної екстракції фазами ДДСН (для БКЗ — $MB = 2.0$, БКП — $MB = 2.9$, БФС — $MB = 2.9$ мкг/мл).

Ключові слова: кольориметрія, білок, сульфоталеїнові індикатори, міцелярна екстракція, додецилсульфат натрію.

ВСТУП. Актуальність проблеми визначення мікрокількостей білків на твердих поверхнях зумовлює необхідність пошуку альтернативних експресних аналітичних систем з покращеними метрологічними показниками [1–3]. Для ідентифікації та кількісного визначення білків у лабораторній практиці часто використовують кольорові реакції на функціональні групи амінокислот. Серед фотометричних методів найбільш чутливим є метод Лоурі з межею виявлення (MB) на рівні 5–10 мкг/мл. Однак він не знайшов широкого розповсюдження внаслідок залежності аналітичного сигналу від амінокислотного складу білків [4, 5]. З іншого боку, природа білкового субстрату на результати, отримані за біуретовим методом, впливає мало. Такий метод часто застосовують як референтний при визначенні білку у біологічних рідинах. Його чутливість приблизно в 10 разів нижче порівняно із методом Лоурі, що обмежує використання біуретової реакції для встановлення мікрокількостей білку [6, 7].

При визначенні мікрокількостей білку у фізіологічних рідинах більш поширеним є спектрофотометричний метод, оснований на взаємодії органічних індикаторів (кумасі діамантовий синій, метиловий оранжевий, бромкрезоловий зелений тощо) з аміногрупами білків [8]. Утворення асоціатів індикаторів з білковим субстратом супроводжується пропорційним до вмісту білку зростанням максимуму поглинання розчинів у довгохвильовій області спектру. Максимальна контрастність реакцій спостерігається при $pH \approx pK_a$ індикатора [9, 10]. Так, взаємодія БКЗ з альбумінами при pH 4.2 приводить до появи максимуму поглинання з $\lambda_{max} \approx 630$ нм. Власне забарвлення барвника жовте, а його асоціат з білком має блакитний колір. Метод є специфічним по відношенню до білків; нижня межа виявлення ~ 10 мкг/мл, а лінійність градуального графіку зберігається до 2 мг/мл [11]. Фотометричні методики, що базуються на взаємодії білків з БКЗ, часто застосовують при клінічній діагностиці як тест-методи оцінки

вмісту білку, а також в аналізі харчових продуктів та біологічних об'єктів [11–15].

Як правило, зниження межі виявлення аналіту досягається за рахунок концентрування та зміни природи реакційного середовища, що сприяє підвищенню аналітичного сигналу та вибірковості інструментальних методів аналізу [16]. Сполучення спектрофотометричного визначення білку з БКЗ та попереднього концентрування у міцелярні фази аніонної поверхнево-активної речовини (АПАР) додецилсульфату натрію (ДДСН) є раціональним шляхом підвищення чутливості методики. Так, у міцелярних розчинах ДДСН спостерігається збільшення інтенсивності та зсув максимумів поглинання реагентів у більш довгохвильову область спектру. Як наслідок, контрастність, чутливість та вибірковість аналітичної реакції покращуються. Разом з цим, концентрування білків у модифіковані аліфатичними та ароматичними спиртами і кислотами макрофази ДДСН сприяє досягненню високих коефіцієнтів концентрування при використанні невеликих об'ємів проб [17, 18]. Такі аніоноактивні фази кількісно вилучають білки різної гідрофобності [19], добре сполучаються з фотометричними методами аналізу та методами розділення білкових субстратів, зокрема міцелярною хроматографією, електрофорезом у поліакриламідному гелі або гель-фільтрацією на сефадексі [20–22].

Цифрова кольориметрія є простим та експресним методом аналізу, що інтенсивно розвивається останнім часом та розглядається як раціональна альтернатива спектрофотометрії [23], а її поєднання з міцелярно-екстракційним концентруванням фазами ПАР забезпечує розробку нових гібридних методик з поліпшеними метрологічними характеристиками та можливістю одночасного аналізу декількох проб [24].

Мета роботи — розробка високочутливої кольориметричної методики визначення мікрокількостей білків на твердих поверхнях після їх екстракції у міцелярні фази ДДСН із застосуванням БКЗ як аналітичного реагенту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для вилучення білків у роботі використовували міцелярні фази на основі ДДСН (Merck, вміст основної речовини >99.5 %), модифіковані добав-

ками хлориду натрію кваліфікації х.ч. та саліцилової кислоти — ч.д.а. [19]. Вибір ДДСН як фазоутворювача був обумовлений його поширенням у практиці аналізу, вивченістю колоїдно-хімічних властивостей, поєднанням низьких значень ККМ та температури Крафта з високою солюбілізаційною ємністю міцелярних фаз. Обрані модифікатори забезпечили можливість одержання компактних рідких міцелярних фаз ДДСН за низьких температур фазоутворення (28–30 °С) та досягнення високих коефіцієнтів концентрування білків зі збереженням їх нативного стану [25].

Робочі розчини ДДСН та NaCl готували розчиненням відповідних наважок у дистильованій воді, а розчини саліцилової кислоти — в 0.1 моль/л розчині ДДСН.

Використані у роботі сульфоталеїнові індикатори бромфеноловий синій, бромкрезоловий пурпурний, бромкрезоловий зелений були кваліфікації ч.д.а.; їх робочі розчини отримували розчиненням наважок у дистильованій воді.

Міцелярно-екстракційне концентрування білку з використанням овальбуміну (Alb) як модельного субстрату проводили за методикою [19]. Робочі розчини овальбуміну готували розчиненням відповідних наважок у дистильованій воді [26]. Концентрацію білку передавали у перерахунку на суху речовину.

Для оцінки повноти вилучення білків у міцелярну фазу ДДСН застосовували біуретовий метод як референтний. Для усунення заважаючого впливу компонентів міцелярно-екстракційної системи ДДСН—NaCl—H₂Sal на біуретову реакцію використовували її модифікований варіант [19]. Біуретовий реагент готували згідно з роботою [26].

Вилучення білків у фазу ДДСН здійснювали за умов домінування їх позитивно зарядженої форми ($pH \leq pI$), оскільки за цих умов білки екстрагуються більш повно [19]. Необхідні значення pH у системі встановлювали додаванням розчинів HCl і NaOH.

Умовні значення констант дисоціації сульфоталеїнових індикаторів у розчинах ДДСН встановлювали спектрофотометричним методом при титруванні розчином лугу; розрахунки виконували за допомогою програми Нурег-

quad [27]. Помилка визначення pK не перевищувала 0.05 од.

Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метру рН-340 зі скляним електродом ЭСЛ-43-07, спектри поглинання розчинів записували на спектрофотометрі СФ 46.

Кольориметричний сигнал реєстрували цифровою фотокамерою Canon IXUS 170 у п'ятиразово розбавлених міцелярних фазах ДДСН. Таке розведення практично не позначається на межі кольориметричного виявлення білку, оскільки оцінка його вмісту основана на характеристиках кольору розчину, а не його поглинання [24]. Кількісну оцінку інтенсивності каналів кольору одержаних зображень проводили у графічному редакторі Adobe Photoshop 7.0: на отриманому зображенні виділяли область забарвленого міцелярного розчину і розраховували середнє значення інтенсивності R-, G-, B-каналів (команда Image-Histogram).

Візуально вміст овальбуміну на поверхні після міцелярно-екстракційного концентрування оцінювали, порівнюючи забарвлення БКЗ у п'ятиразово розбавленому міцелярному екстракті із забарвленням серії стандартних розчинів ДДСН—NaCl—H₂Sal—БКЗ з відомим вмістом білку. Вміст білку у таких міцелярних розчинах становив 0, 5, 10, 20, 40, 80, 100 мкг/мл.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Серед досліджених міцелярних макрофаз ДДСН найбільшою екстракційною ємністю по відношенню до білків характеризується фаза, модифікована добавками хлориду натрію та саліцилової кислоти [19]. Компоненти такої системи можуть змінювати константи дисоціації сульфоталейнових індикаторів та ізоелектричну точку білку. Тому при виборі умов фотометричного визначення білків із застосуванням БКЗ вивчили вплив ДДСН і модифікуючих добавок на стан кислотно-основних рівноваг індикатора в системі. Встановлено, що у присутності ДДСН значення pK БКЗ збільшується, а додавання саліцилової кислоти до міцелярного розчину призводить до зворотного зменшення pK (табл. 1); значення pI овальбуміну в такій системі ≈ 4.25 [28].

Дані табл. 1 свідчать про доцільність проведення фотометричного визначення білку з БКЗ в міцелярній фазі ДДСН—NaCl—H₂Sal при $pH \approx 5.2$.

Таблиця 1

Умовні константи дисоціації (pK) ряду сульфоталейнових індикаторів у водному розчині та міцелярних системах ДДСН ($C_R = 7.5 \cdot 10^{-3}$, $C_{ДДСН} = 0.1$, $C_{H_2Sal} = 0.04$ моль/л, $C_{Alb} = 0.1$ мг/мл)

Система	pK		
	БКЗ	БФС	БКП
Водний розчин	4.91	4.03	6.41
ДДСН	6.22	5.06	7.42
ДДСН—H ₂ Sal	5.21	4.55	6.69
ДДСН—H ₂ Sal—овальбумін	5.15	4.43	6.52

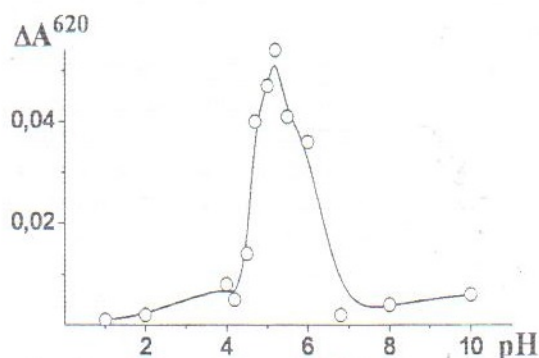


Рис. 1. Поглинання розчинів БКЗ у міцелярній системі ДДСН—NaCl—H₂Sal у присутності овальбуміну залежно від pH. $C_{БКЗ} = 7.5 \cdot 10^{-3}$, $C_{ДДСН} = 0.1$; $C_{H_2Sal} = 0.04$ моль/л; $C_{Alb} = 0.1$ мг/мл; розчин порівнювання містив всі компоненти, крім овальбуміну.

За цих умов спостерігається найбільша різниця поглинання реагенту у модифікованій міцелярній системі ДДСН у присутності та за відсутності білку (рис. 1). Примітно, що отримані значення pK_a індикаторів добре корелюють з даними літератури: $pK_a(БКЗ) = 4.8$; $pK_a(БФС) = 4.0$; $pK_a(БКП) = 6.3$ [29, 30].

Максимум поглинання розчинів БКЗ у системі ДДСН—NaCl—H₂Sal знаходиться при 460 нм. Збільшення вмісту білку приводить до зміни кольору розчинів від жовтого до зеленого; λ_{max} асоціатів БКЗ з овальбуміном у міцелярній системі реєструється при 620 нм. При цьому спостерігається збільшення інтенсивності забарвлення кольору розчину. Висока контрастність реакції зумовлює перспективність її використання для візуального та кольориметричного визначення мікрокількостей білків з попе-

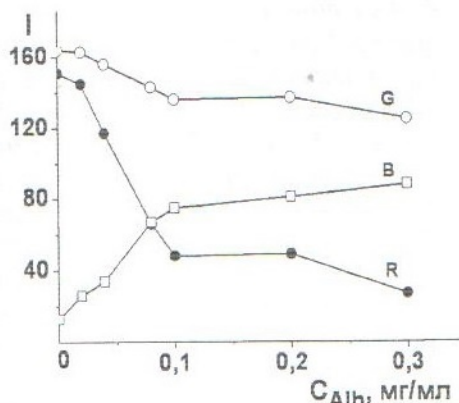


Рис. 2. Залежність яскравості каналів кольору розчину БКЗ у системі ДДСН—NaCl—H₂Sal від концентрації овальбуміну. $C_{\text{БКЗ}} = 7.5 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$, $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.04$ моль/л. pH 5.2.

реднім їх концентруванням у модифіковану міцелярну фазу ДДСН. Найбільш чутливим до зміни вмісту білку виявився B-канал кольору системи (рис. 2). При цьому із збільшенням концентрації білку до 1 мг/мл яскравість B-каналу лінійно збільшується; рівняння градуального графіку:

$$I = (12 \pm 2) + (642 \pm 38) \cdot C_{\text{Alb}} \text{ (мг/мл)},$$

$r^2 = 0.99$, MB = 1.1 мкг/мл (значення MB розраховано з урахуванням коефіцієнту концентрування $K=10$).

Градувальна залежність, побудована за R-каналом, також характеризується якісними метрологічними показниками: $I = (95 \pm 9) - (20 \pm 5) \cdot C_{\text{Alb}} \text{ (мг/мл)}$, $r^2 = 0.98$, MB = 1.4 мкг/мл. G-канал кольору є найменш чутливим до вмісту білка у розчині: MB = 1.6 мкг/мл.

При проведенні криміналістичної експертизи визначення білків на твердій поверхні проводять після змивання субстрату тканиною, змоченою екстрагентом, а процедура вилучення білків з тканини полягає у тривалому вимиванні зразка у розчиннику [2, 31]. На підставі отриманих у роботі даних запропоновано новий підхід до визначення мікрокількостей білків на твердих носіях, який полягає у використанні солобілізаційної здатності розчинів ДДСН для ефективного змивання білків з поверхонь та наступного формування низькотемпературної аніоноактивної фази для одержання

концентрату. Сполучення такої пробопідготовки з кольориметричним детектуванням білка з БКЗ забезпечує визначення мікрокількостей білкового субстрату в одну стадію без руйнування зразків.

Визначення білку на твердих поверхнях здійснювали наступним чином. Аналізовану поверхню обробляли марлевою тканиною, змоченою у 0.05 моль/л розчині ДДСН з pH 8. Потім тканину поміщали у стакан ємністю 50 мл, що містить 10 мл 0.5 моль/л розчину ДДСН, та відмивали протягом 20 хв (магнітна мішалка). Після вилучення тканини до розчину додавали 0.138 г саліцилової кислоти, встановлювали pH 2 та додавали 10 мл 30 %-го розчину NaCl. Суміш нагрівали до $\approx 30^\circ\text{C}$, перемішували та охолоджували до кімнатної температури. Сформована міцелярна фаза ДДСН збирається на дні стакану ($V_{\text{мф}} \approx 1.0$ мл). Після повного розшарування та відокремлення водної фази декантацією до міцелярної фази додавали 0.8 мл 0.5 моль/л гідрооксиду натрію (до pH 5.2), 2.5 мл $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину БКЗ, доводили об'єм до 5.0 мл і витримували 20 хв. Потім проводили кольориметричне, візуальне та/або спектрофотометричне визначення вмісту білку у розбавленій міцелярній фазі ДДСН. Умови спектрофотометричного визначення: $\lambda = 620$ нм, $l = 1$ см; рівняння градуального графіку $A_{620} = (0.001 \pm 0.003) + (0.45 \pm 0.02) \cdot C_{\text{Alb}}, \text{мг/мл}$, $r^2 > 0.99$.

Метрологічні параметри оцінювали при визначенні овальбуміну на скляній поверхні. Правильність отриманих результатів перевіряли арбітражною методикою з біуретовим реагентом [26]. Дані табл. 2 свідчать про кількісне вилучення білку з твердої поверхні та достатню правильність і точність розробленої методики.

Встановлено, що у фазу ДДСН білки вилучаються кількісно з багатьох типів твердих поверхонь. Так, ступінь вилучення альбуміну з дерев'яної, керамічної та кістяної поверхонь становив 97, 96 та 94 % відповідно. Змивання білку зі скляної поверхні відбувається практично повністю, ступінь вилучення $>99\%$. Вилучення білків з металічної поверхні дещо ускладнене внаслідок високих комплексоутворюючих властивостей саліцилової кислоти. Утворені при цьому забарвлені металокомплекси заважають ко-

Таблиця 2

Результати визначення овалбуміну на скляній поверхні після екстракції мицелярною фазою ДДСН—NaCl—H₂Sal ($n=3$, $P=0.95$; $K=10$)

Метод	Нанесено	Знайдено	S_r	МВ, мкг/мл
	мг			
Кольорометричний	0.040	0.037 ± 0.003	0.044	1.1
Спектрофото- метричний	0.050	0.049 ± 0.002	0.024	2.0
	0.10	0.097 ± 0.008	0.045	2.0
	0.20	0.19 ± 0.01	0.028	2.0
Візуальний	0.10	0.10 ± 0.01	0.080	2.0
Арбітражний	0.10	0.099 ± 0.005	0.027	2.3

ректному визначенню вмісту білку та впливають на фазове розшарування розчину ДДСН. Але вилучення білку з поверхні нержавіючої сталі можливе, ступінь вилучення приблизно дорівнює 95 %.

У даній роботі перевірено можливість використання інших сульфоталеїнових індикаторів для спектрофотометричного визначення білків на твердих поверхнях після їх мицелярної екстракції фазами ДДСН. Встановлено, що визначення білків з БКП слід проводити при $pH \approx 6.6$, а при застосуванні БФС pH повинно бути ≈ 4.5 (табл. 1). Рівняння градуального графіку для БФС: $A^{540} = (0.001 \pm 0.004) + (0.46 \pm 0.02) \cdot C_{\text{Аб}}, \text{ мкг/мл}$ ($r^2 = 0.996$, МВ = 2.9 мкг/мл, $K = 10$), а при використанні БКП $A^{620} = (0.003 \pm 0.004) + (0.41 \pm 0.02) \cdot C_{\text{Аб}}, \text{ мкг/мл}$ ($r^2 = 0.996$, МВ = 2.9 мкг/мл, $K = 10$). Однак саме з БКЗ досягається найменше значення межі виявлення та реалізується можливість візуального визначення білку.

ВИСНОВКИ. Розроблено методику кольориметричного визначення білкових субстратів на твердих поверхнях за реакцією з бромкрезоловим зеленим після їх мицелярно-екстракційного концентрування модифікованою мицелярною макрофазою ДДСН. Методика характеризується високою чутливістю (МВ = 1.1 мкг/мл), експресністю та є конкурентоздатною порівняно зі спектрофотометричними методиками визначення білків. Показана перспективність використання контрастної реакції білків з суль-

фоталеїновими індикаторами для спектрофотометричного визначення мікрокілностей білкових субстратів на твердих зразках після мицелярної екстракції фазами ДДСН (МВ ≤ 2.9 мкг/мл). Запропоновані умови вилучення та визначення слідових кількостей білків можуть бути реалізовані в різноманітних системах моніторингу вмісту/наявності білку на твердих зразках різного типу.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОСЛЕ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ В ФАЗУ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

В.С.Старова*, С.А.Куличенко

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64,
Киев, 01601, Украина

* e-mail: starova-v@ukr.net

Предложена методика колориметрического определения следовых количеств белков на твердых носителях после концентрирования в модифицированную хлоридом натрия и салициловой кислотой фазу додецилсульфата натрия (ДДСН) по реакции с бромкрезоловым зеленым (БКЗ). Эффективное извлечение белков с поверхностей ($R \geq 94\%$) достигнуто за счет высокой солюбилизационной способности мицелярных растворов, а их концентрирование проведено в сформировавшуюся после фазового расслоения мицелярную макрофазу ДДСН ($K \geq 10$). Методика характеризуется высокой чувствительностью и прецизионностью: ПО = 1.1 мкг/мл, $S_r < 0.05$. Высокая контрастность реакции белка с БКЗ в мицелярной системе использована для экспрессного визуального определения количества белков на твердых поверхностях разного типа ($S_r < 0.08$). Показана возможность применения ряда сульфоталеиновых индикаторов БКЗ, бромкрезолового пурпурного (БКП) и бромфенолового синего (БФС) для спектрофотометрического определения белков на твердых образцах после мицелярной экстракции фазами ДДСН (для БКЗ — ПО = 2.0; БКП — ПО = 2.9; БФС — ПО = 2.9 мкг/мл).

Ключевые слова: колориметрия, белок, сульфоталеиновые индикаторы, мицелярная экстракция, додецилсульфат натрия.

COLORIMETRIC DETERMINATION OF PROTEINS ON SOLID SURFACES AFTER EXTRACTION INTO MICELLAR PHASE OF SODIUM DODECYLSULFATE

V.S.Starova*, S.A.Kulichenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: starova-v@ukr.net

A technique for colorimetric determination of trace amounts of proteins on solid surfaces with bromocresol green (BCG) after preconcentration into micellar phase of sodium dodecylsulfate (SDS) modified by sodium chloride and salicylic acid was proposed. Efficient extraction of proteins from surfaces ($R \geq 94\%$) was achieved due to high solubilization capacity of SDS, and phase separation of micellar solutions was carried out for their further preconcentration into micellar macrophase of SDS ($K \geq 10$). The technique is characterized by high sensitivity and precision: limit of detection (DL) is 1.1 mg/ml, $S_r < 0.5$. High contrast of protein reaction with BCG in the micellar system was used for express visually determination of microquantities of proteins on various solid surfaces ($S_r < 0.08$). The possibility of using a number of sulfophthaleinic dyes such as BCG, bromocresol purple (BCP) and bromophenol blue (BPB) for the spectrophotometric determination of proteins on the solid samples after micellar extraction by SDS phases was shown (for BCG — DL = 2.0; BCP — DL = 2.9; BPB — DL = 2.9 mg/ml).

Key words: colorimetry, protein, sulfophthaleinic indicators, micellar extraction, sodium dodecylsulfate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Buch A., Glavin D.P., Sternberg R. et al. A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry // *Planetary and Space Science*. -2006. -54, № 15. -P. 1592–1599.
2. Коршунов В.М. Следы на месте происшествия. Обнаружение, фиксация, изъятие. -М.: Экзамен, 2001.
3. Allard J.E., Baird A., Davidson G. et al. A comparison of methods used in the UK and Ireland for the extraction and detection of semen on swabs and cloth samples // *Science and Justice*. -2007. -47, № 4. -P. 160.
4. Альшиулер Б.Ю., Раков С.С., Ткачев Г.А. Методические аспекты лабораторного определения низких концентраций белка в биологических жидкостях (опыт применения математического анализа) // *Вопросы мед. химии*. -2001. -№ 4. -С. 1–13.
5. Загребельный С.Н., Пупкова В.И. Количественные методы определения белка. Обзорная информация ВНИИ СЭНТИ. -М.: Медицина, 1986.
6. Dilena B.A., Penberthy L.A., Fraser C.G. Six methods for determination urinary protein compared // *Clin. Chem*. -1983. -29, № 3. -P. 553–557.
7. Marshall T., Williams K.M. Total protein determination in urine: elimination of a differential response between the coomassie blue and pyrogallol red protein dye-binding assays // *Ibid*. -2000. -46, № 3. -P. 392–398.
8. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. -М.: Просвещение, 1987.
9. Pushpa Durgawale, Sudhir Kanase, Pramod S. et al. A sensitive and economical modified method for estimation of cerebrospinal fluid proteins // *Indian J. Clinical Biochem*. -2005. -20, № 2. -P. 174–177.
10. Olaniyan B.A., Zhao X., Mustafa A.F. Determination of caprine serum albumin in milk using bromocresol green dye // *Open J. Animal Sciences*. -2013. -3, № 3. -P. 261–267.
11. National Standard of the People's Republic of China. Determination of protein in foods / GB 5009.5–2010.
12. Holme D.J., Peck H. Analytical biochemistry, 3rd ed. – New York: Addison Wesley Longman, 1998.
13. Березов Т.Т., Коревкин Б.Ф. Биологическая химия. -М.: Медицина, 1998.
14. Карягина И.Ю., Слепничева В.В., Козлов А.В. Экспресс-метод количественного определения белка в моче // *Кл. лаб. диагн*. -1996. -№ 6. -С. 27.
15. Новоселова О.В., Пятигорская М.Б., Михайлов Ю.Е. Клинические аспекты выявления и оценки протеинурии // *Справочник заведующего КДЛ*. -2007. -№ 1. -С. 23–25.
16. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
17. Куличенко С.А., Старова В.С. Кислотно-индуцированные мицеллярные фазы додецилсульфата натрия для концентрирования органических субстратов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. -2009. -52, № 11. -С. 74–78.
18. Куличенко С.А., Старова В.С., Дорожук В.А., Щербина М.Г. Фазообразование в растворах додецилсульфата натрия в присутствии алифатических и ароматических спиртов // *Укр. хим. журн*. -2009. -75, № 5. -С. 39–44.
19. Старова В.С., Куличенко С.А. Концентрирование белков модифицированными мицеллярными фазами додецилсульфата натрия // *Журн. аналит. химии*. -2010. -65, № 12. -С. 1244–1249.
20. Arruda M.A.Z., da Silva M.A.O. An aqueous two-phase system as a strategy for serum albumin depletion // *Talanta*. -2009. -77, № 3. -P. 985–990.
21. Jeannot M.A., Zheng J., Li L. Observation of sodium gel-induced protein modifications in dodecyl-

- sulfate polyacrylamide gel electrophoresis and its implications for accurate molecular weight determination of gel-separated proteins by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry // *J. Amer. Soc. Mass Spectrometry*. -1999. -10, № 6. -P. 512–520.
22. Hall J.A., Feltnagle E., Fries M. et al. Evaluation of cell lysis procedures and use of a micro fluidic system for an automated DNA-based cell identification in interplanetary missions // *Planetary and Space Science*. -2006. -54, № 15. -P. 1600–1611.
 23. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе. -Saabrücken: Lambert academ. Publ., 2014.
 24. Рогоза М.В., Куліченко С.А. Кольориметричне визначення альбуміну у мицелярно-екстракційній системі Мо(VI)-Бромпірогалоловий червоний-Triton X-100 // *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. -2015. -№2. -С. 67–72.
 25. Куліченко С.А., Старова В.С. Коллоидно-химическое состояние белка в мицеллярных растворах ДДСН // *Укр. хим. журн.* -2010. -76, № 2. -С. 118–125.
 26. *Практикум по биохимии: учебное пособие* / Под ред. С.Е.Северина, Г.А.Соловьёвой. -М.: Изд-во МГУ, 1989.
 27. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta*. -1996. -43. -P. 1739–1753.
 28. Старова В.С., Костюк О.В., Куліченко С.А. Ізоелектрична точка білків у розчинах поверхнево-активних речовин // *Вісн. Київ. ун-ту. Хімія*. -2010. -48. -С. 49–53.
 29. Diamond D., Lau K. T., Brady S., Cleary J. Integration of analytical measurements and wireless communications — current issues and future strategies // *Talanta*. -2008. -75, № 3. -P. 606.
 30. O'Neil M.J. The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. -Whitehouse Station, New York: Merck and Co., Inc., 2006. -P. 227, 236.
 31. Вандер М.Б. Криминалистическая экспертиза материалов, веществ, изделий. -СПб.: Питер, 2001.
 3. Allard J.E., Baird A., Davidson G., Jones S., Lewic J., McKenna L., Weston C., Srimger D., Teppett G. A comparison of methods used in the UK and Ireland for the extraction and detection of semen on swabs and cloth samples. *Sci. Justice*. 2007. 47 (4): 160.
 4. Altshuler B.Yu., Rakov S.S., Tkachev G.A. Methodical aspects of laboratory determination of low concentrations of protein in biological fluids (experience in the application of mathematical analysis). *Voprosy Meditsinskoj Khimii (Biomedical Chemistry)*. 2001. 4: 1. [in Russian].
 5. Zagrebelnyi S.N., Pupkova V.I. *Quantitative methods for the determination of protein. Overview of VSRI SESTI*. (Moscow: Medicine, 1986). [in Russian].
 6. Dilella B.A., Penberthy L.A., Fraser C.G. Six methods for determination urinary protein compared. *Clin. Chem*. 1983. 29 (3): 553.
 7. Marshall T., Williams K.M. Total protein determination in urine: elimination of a differential response between the coomassie blue and pyrogallol red protein dye-binding assays. *Clin. Chem*. 2000. 46 (3): 392.
 8. Ovchinnikov Yu.A. *Bioorganic chemistry*. (Moscow: Prosveshchenie, 1987). [in Russian].
 9. Pushpa Durgawale, Sudhir Kanase, Pramod S. Shukla and Shubhangi Sontakke. A sensitive and economical modified method for estimation of cerebrospinal fluid proteins. *Indian J. Clin. Biochem*. 2005. 20 (2): 174.
 10. Olaniyan B.A., Zhao X., Mustafa A.F. Determination of caprine serum albumin in milk using bromocresol green dye. *Open J. Anim. Sci*. 2013. 3 (3): 261.
 11. National Standard of the People's Republic of China (GB 5009.5 – 2010). Determination of protein in foods.
 12. Holme D.J., Peck H. *Analytical Biochemistry*. 3rd ed. (New York: Addison Wesley Longman, 1998).
 13. Berezov T.T., Korovkin B.F. *Biochemistry*. (Moscow: Medicine, 1998). [in Russian].
 14. Karyagina I.Yu., Slepysheva V.V., Kozlov A.V. Rapid method of quantitative determination of protein in urine. *Clinical Laboratory Diagnostics*. 1996. 6: 27.
 15. Novoselova O.V., Pyatigorskaya M.B., Mikhailov Yu.E. Clinical aspects of the identification and evaluation of proteinuria. *Spravochnik zaveduyushchego KDL*. 2007. 1: 23.
 16. Savin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva [Surfactants]*. (Moscow: Nauka, 1991). [in Russian].
 17. Starova V.S., Kulichenko S.A. Acid-induced micellar phases of sodium dodecylsulphate for concentrating of organic substrates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. T.* 2009. 52 (11): 74.
 18. Kulichenko S.A., Starova V.S., Doroshuk V.A., Shcher-

REFERENCES

1. Buch A., Glavin D.P., Sternberg R., Szopa C., Rodier C., Navarro-Gonzalez R., Raulin F., Cabane M., Mahaffy A. A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry. *Planet Space Sci*. 2006. 54 (15): 1592.
2. Korshunov V.M. *Traces on the scene. Detection, fixation, removal*. (Moscow: Ekzamen, 2001). [in Russian].

- bina M.G. Phase formation in sodium dodecylsulfate at the presence of aliphatic and aromatic alcohols. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Ukrainian Chemistry Journal)*. 2009. **75** (5): 39.
19. Starova V.S., Kulichenko S.A. Preconcentration of proteins using modified micellar phases of sodium dodecylsulfate. *J. Anal. Chem.* 2010. **65** (12): 1244.
20. Arruda M.A.Z., da Silva M.A.O. An aqueous two-phase system as a strategy for serum albumin depletion. *Talanta*. 2009. **77** (3): 985.
21. Jeannot M.A., Zheng J., Li L. Observation of sodium gel-induced protein modifications in dodecylsulfate polyacrylamide gel electrophoresis and its implications for accurate molecular weight determination of gel-separated proteins by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 1999. **10** (6): 512.
22. Hall J.A., Feltnagle E., Fries M., Spearing S., Monaco L., Steele A. Evaluation of cell lysis procedures and use of a micro fluidic system for an automated DNA-based cell identification in interplanetary missions. *Planet. Space Sci.* 2006. **54** (15): 1600.
23. Khimchenko S.V., Eksperiandova L.P. Colorimetry in instrumental and visual test-analysis. (Saabritken: LAP Lambert Academic Publishing, 2014). [in Russian].
24. Rohoza M.V., Kulichenko S.A. Colorimetric Determination of Albumin in Micellar Extraction System Mo(VI)—Bromopyrogallol Red—Triton X-100. *Methods and objects of chemical analysis*. 2015. **2**: 67.
25. Kulichenko S.A., Starova V.S. Colloid-chemical state of protein in micellar solutions of SDS. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Ukrainian Chemistry Journal)*. 2010. **76** (2): 118.
26. Practicum in Biochemistry: training manual / edited by Severin S.E., Solov'eva G.A. (Moscow: Publisher: Moscow State University, 1989).
27. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs. *Talanta*. 1996. **43**: 1739.
28. Starova V.S., Kostyuk O.V., Kulichenko S.A. Isoelectric point of proteins in surfactants solutions and its influence on conditions of micellar extraction of biological substances. *Chemistry Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv*. 2010. **48**: 49.
29. Diamond D., Lau K. T., Brady S., Cleary J. Integration of analytical measurements and wireless communications – current issues and future strategies. *Talanta*. 2008. **75** (3): 606.
30. O'Neil M.J. *The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. (Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006).
31. Vander M.B. *Forensic investigation of materials, substances and products*. (St. Petersburg: Piter, 2001). [in Russian].

Надійшла: 16.12.2015

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ІТРИЮ ТА НЕОДИМУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,

вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна

* e-mail: chudinovich_olia@ukr.net

Вперше методами рентгенофазового аналізу та петрографії досліджено фазові рівноваги в подвійній системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при 1100 та 1500 °С. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються в системі.

Ключові слова: фазові рівноваги, оксид ітрію, оксид неодиму, тверді розчини.

ВСТУП. Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ є основою для отримання нових матеріалів. Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) мають унікальні функціональні та конструкційні властивості (вогнетривкість, стійкість до дії агресивного середовища, високі термомеханічні властивості) [1–3], а матеріали на їх основі широко використовуються у радіоелектроніці, оптоелектроніці, машинобудуванні, лазерній техніці, хімічній промисловості, металургії, медицині і т.д. [4, 5].

Фазові рівноваги у вивчених подвійних системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}'_2\text{O}_3$ характеризуються утворенням твердих розчинів заміщення на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів. Для оксидів рідкісноземельних елементів (Ln_2O_3) відомо від двох до п'яти поліморфних модифікацій: низькотемпературна гексагональна (А, просторова група $P63/mmm$), моноклінна (В, просторова група $C2/m$), низькотемпературна кубічна (С, просторова група $Ia3$), високотемпературна гексагональна (Н) та високотемпературна кубічна (Х) [6–9]. Низькотемпературні кристалічні модифікації оксидів РЗЕ стабілізуються в залежності від розміру іонного радіуса Ln^{3+} в інтервалі температур 1000–1800 °С. Поліморфні переходи вказаних оксидних фаз можуть бути як обернені ($C \rightleftharpoons H$), так і не обернені ($C \rightarrow A$, $C \rightarrow B$) в оксидах La...Gd , які достатньо вивчені [10, 11].

Фазові співвідношення і структура утворених фаз у системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ вивчені у працях [12–17]. Ліквідус характеризується перитектичним перетворенням $L+H \rightleftharpoons X$ при 2370 °С і 84 % мол. Y_2O_3 , мінімумом — при ~2250 °С і 30 % мол. Y_2O_3 . У системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ утворюються безперервний ряд твердих розчинів Н-типу і широкі області твердих розчинів на основі Х-, А-, В- і С-кристалічних модифікацій оксидів РЗЕ, мають місце два твердофазних перетворення $H+C \rightleftharpoons B$ і, мабуть, $H \rightleftharpoons A+B$. Фазові рівноваги найбільш детально досліджені при високих температурах (2000–2400 °С). Взаємодія оксидів у системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при низьких температурах не вивчена. Межі фазових полів не визначені і на діаграмі стану системи, представлений у роботі [12], показані гіпотетично. Отже, вивчення фазових рівноваг у подвійній системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ є актуальним і вимагає додаткових досліджень.

У даній роботі вперше вивчено взаємодію оксидів ітрію та неодиму у всьому інтервалі концентрацій при температурі 1500 °С.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В якості вихідних речовин використовували Y_2O_3 марки ITol, Nd_2O_3 з вмістом основного компонента 99.99 % і азотну кислоту марки ч.д.а. Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 % мол. з розчинів нітратів ви-

паровуванням з подальшим розкладанням нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 год. Порошок пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10 МПа. Зразки піддавали двоохступеневій термообробці: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (1626 год) і з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °С (60 год) на повітрі. Швидкість підйому температури становила 3 град/хв. Відпал зразків був безперервним. Охолодження проводили разом з піччю. Фазовий склад зразків досліджували методами рентгенофазового аналізу та петрографії.

Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK_α -випромінювання). Крок сканування становив 0.05–0.1° у діапазоні кутів $2\theta = 15^\circ\text{--}90^\circ$. Періоди кристалічних ґраток розраховували методом найменших квадратів, застосовуючи програму LATTEC, з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999).

Склад зразків контролювали за допомогою спектрального та хімічного аналізів вибірково. Петрографічні дослідження випалених зразків проведено у поляризованому світлі. Кристалооптичні характеристики фаз визначали на поляризаційному мікроскопі МІН-8 за допомогою високозаломлюючих іммерсійних рідин.

Дослідження твердофазової взаємодії оксидів Nd_2O_3 (гексагональна модифікація, А) і Y_2O_3 (кубічна модифікація, С) при температурі 1500 °С показало, що в системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації А– Nd_2O_3 , моноклінної модифікації В– Nd_2O_3 , кубічної модифікації С– Y_2O_3 , які розділені двофазними полями (А+В) і (В+С) (рис. 1).

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, випалених при 1500 °С, періоди кристалічних ґраток фаз, які знаходяться у рівновазі при заданій температурі, приведено у таблиці. Концентраційні залежності періодів кристалічної ґратки твердих розчинів на основі С– Y_2O_3 представлені на рис. 2.

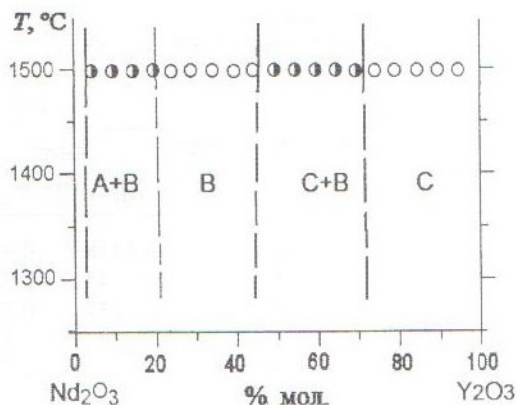


Рис. 1. Фазові рівноваги в системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1500 °С: O — однофазні; ● — двофазні зразки.

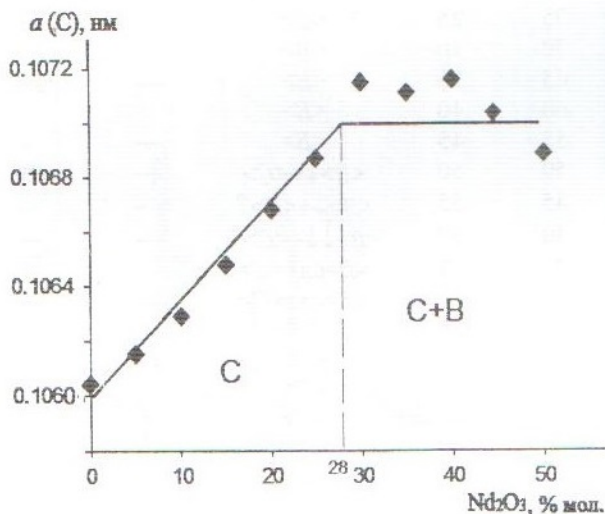


Рис. 2. Концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток твердих розчинів на основі С– Y_2O_3 у системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °С.

Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі А– Nd_2O_3 , В– Nd_2O_3 і С– Y_2O_3 визначені складами, які містять 0–4 % мол. Y_2O_3 — однофазні (А), 5–20 % мол. Y_2O_3 — двофазні (А*+В), 25–45 % мол. Y_2O_3 — однофазні (В), 50–70 % мол. Y_2O_3 — двофазні (С+В), 75–100 % мол. Y_2O_3 — однофазні (С). З отриманих даних видно, що розчинність Nd_2O_3 у С-модифікації Y_2O_3 становить ~28 % мол. при 1500 °С (60 год). Період кристалічної ґратки a збільшується від 1.0604 для чистого Y_2O_3 до 1.0711 нм для граничного складу твердого розчину. Розчинність Y_2O_3 у гексагональній А-мо-

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, періоди кристалічних ґраток фаз, випалених зразків системи $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1500°C , 60 год (за даними РФА)

Хімічний склад, % мол.		Фазовий склад	Періоди кристалічних ґраток фаз, нм ($a \pm 0.0004$)						
			$\langle A \rangle^*$		$\langle C \rangle$	$\langle B \rangle$			β , град
Nd_2O_3	Y_2O_3		a	c	a	a	b	c	
100	0	$\langle A \rangle^*$	0.6418	0.3743	—	—	—	—	—
99	1	$\langle A \rangle^*$	0.6445	0.3730	—	—	—	—	—
98	2	$\langle A \rangle^*$	0.6457	0.3745	—	—	—	—	—
97	3	$\langle A \rangle^*$	0.6445	0.3716	—	—	—	—	—
96	4	$\langle A \rangle^*$	0.6440	0.3743	—	—	—	—	—
95	5	$\langle A \rangle^* \downarrow + \langle B \rangle$	0.6447	0.3722	—	0.6439	0.4747	0.6735	85.4005
90	10	$\langle A \rangle^* + \langle B \rangle \uparrow$	0.6430	0.3738	—	0.6347	0.3817	0.6772	81.3774
85	15	$\langle A \rangle^* + \langle B \rangle \uparrow$	0.6428	0.3762	—	0.6368	0.4085	0.6777	81.6374
80	20	$\langle A \rangle^* \text{сл} + \langle B \rangle$	—	—	—	0.6889	0.4101	0.6729	94.4387
75	25	$\langle B \rangle$	—	—	—	0.6895	0.4105	0.6733	94.5575
70	30	$\langle B \rangle$	—	—	—	0.6899	0.4107	0.6736	94.5379
65	35	$\langle B \rangle$	—	—	—	0.6902	0.4127	0.6657	95.1672
60	40	$\langle B \rangle$	—	—	—	0.6880	0.4124	0.6657	94.9884
55	45	$\langle B \rangle$	—	—	—	0.6881	0.4135	0.6591	95.4122
50	50	$\langle B \rangle \downarrow + \langle C \rangle$	—	—	1.0689	0.6897	0.4139	0.6578	95.6320
45	55	$\langle B \rangle \downarrow + \langle C \rangle \uparrow$	—	—	1.0731	0.6873	0.4131	0.6584	95.3674
40	60	$\langle B \rangle \downarrow \downarrow + \langle C \rangle \uparrow$	—	—	1.0716	0.6660	0.4038	0.6593	89.1780
35	65	$\langle B \rangle \text{сл} + \langle C \rangle$	—	—	1.0711	—	—	—	—
30	70	$\langle B \rangle \text{сл} + \langle C \rangle$	—	—	1.0715	—	—	—	—
25	75	$\langle C \rangle$	—	—	1.0677	—	—	—	—
20	80	$\langle C \rangle$	—	—	1.0668	—	—	—	—
15	85	$\langle C \rangle$	—	—	1.0638	—	—	—	—
10	90	$\langle C \rangle$	—	—	1.0625	—	—	—	—
5	95	$\langle C \rangle$	—	—	1.0613	—	—	—	—
0	100	$\langle C \rangle$	—	—	1.0604	—	—	—	—

П р и м і т к и. * При заданих умовах ($T = 1500^\circ\text{C}$, 60 год, на повітрі) гексагональна модифікація $A\text{--Nd}_2\text{O}_3$ не загартовується, замість неї утворюється гексагональна модифікація $A\text{--Nd}(\text{OH})_3$; $\langle A \rangle$ — тверді розчини на основі гексагональної модифікації Nd_2O_3 ; $\langle C \rangle$ — кубічної модифікації Y_2O_3 ; $\langle B \rangle$ — моноклінної модифікації Nd_2O_3 ; сл — сліди фази; $\uparrow, \downarrow$ — вміст фази, відповідно, збільшується і зменшується.

дифікації Nd_2O_3 становить $\sim 4\%$ мол. Y_2O_3 . Відповідно до даних РФА у зразках, які містять від 80 до 100 % мол. Nd_2O_3 (1500°C), замість гексагональної модифікації $A\text{--Nd}_2\text{O}_3$ спостерігали гексагональну модифікацію гідроксиду неодиму $A\text{--Nd}(\text{OH})_3$, оскільки оксид неодиму на повітрі гідратує. Періоди кристалічної ґратки змінюються від $a = 0.6418$, $c = 0.3743$ нм для чистого $A\text{--Nd}(\text{OH})_3$ до $a = 0.6447$, $c = 0.3722$ нм двофазного зразка ($A+B$), який містить 95 % $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}5\%$ Y_2O_3 .

Дифрактограми зразків, які характеризують фазові області твердих розчинів у системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1500°C , показані на рис. 3.

Для визначення положення границь фазових полів, окрім даних рентгенофазового аналізу, були використані петрографічні дослідження. Встановлено, що у концентраційному інтервалі від 50 до 70 % Y_2O_3 у зразках поряд з ізотропною фазою $C\text{--Y}_2\text{O}_3$ явно присутня анізотропна $B\text{--Nd}_2\text{O}_3$. Вміст анізотропної фази $B\text{--Nd}_2\text{O}_3$ помітно зменшується зі збільшенням

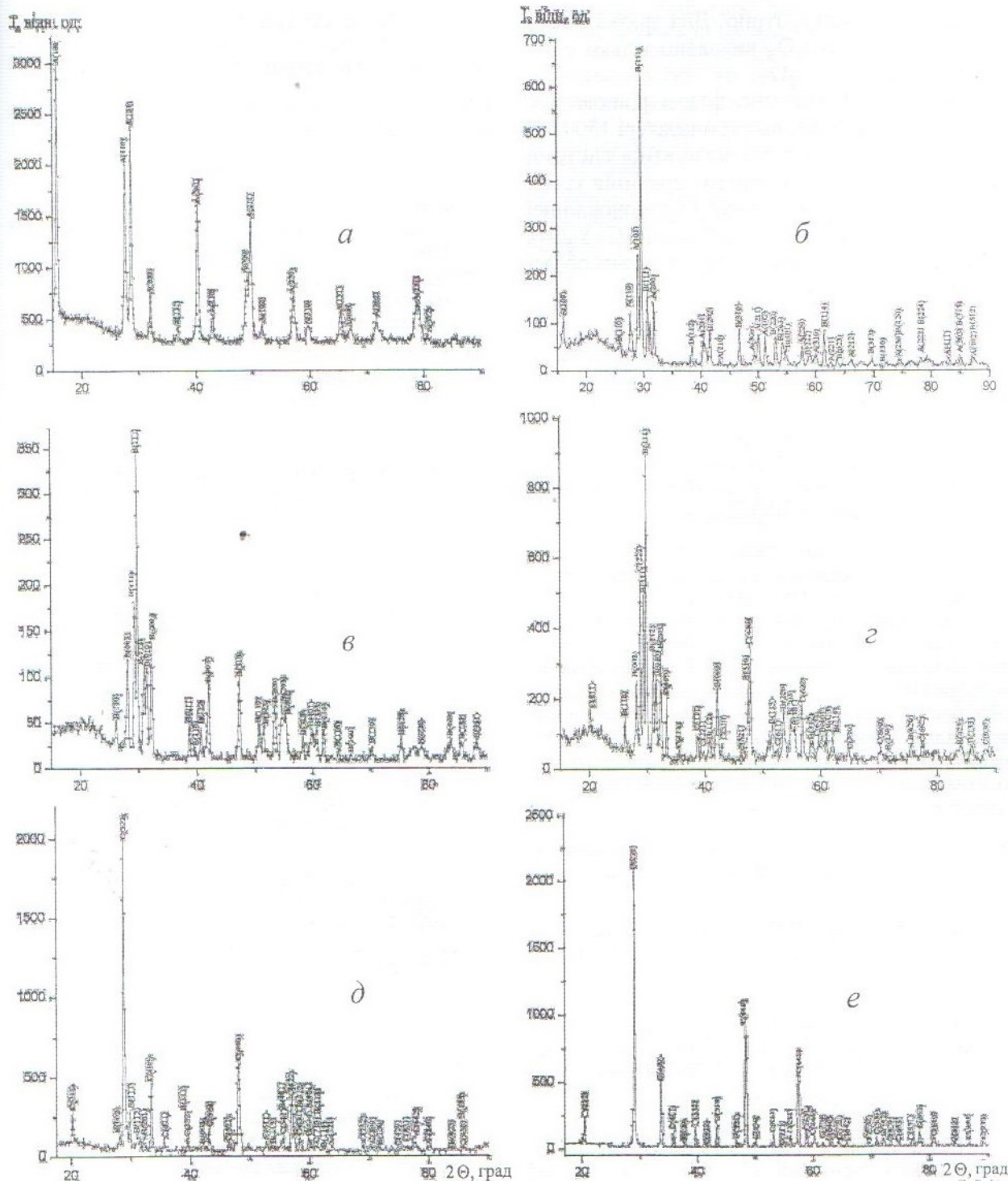


Рис. 3. Дифрактограми зразків системи $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °С: а — 99 % мол. Nd_2O_3 – 1 % мол. Y_2O_3 ($A^* \text{--} A\text{--Nd(OH)}_3$); б — 85 % мол. Nd_2O_3 – 15 % мол. Y_2O_3 ($A^* \text{--} A\text{--Nd(OH)}_3 + B\text{--Nd}_2\text{O}_3$); в — 65 % мол. Nd_2O_3 – 35 % мол. Y_2O_3 ($B\text{--Nd}_2\text{O}_3$); г — 50 % мол. Nd_2O_3 – 50 % мол. Y_2O_3 ($B\text{--Nd}_2\text{O}_3 + C\text{--Y}_2\text{O}_3$); е — 60 % мол. Nd_2O_3 – 40 % мол. Y_2O_3 ($B\text{--Nd}_2\text{O}_3 + C\text{--Y}_2\text{O}_3$); е — 85 % мол. Nd_2O_3 – 15 % мол. Y_2O_3 ($C\text{--Y}_2\text{O}_3$).

концентрації оксиду ітрію. Для зразка з вмістом 20 % мол. Nd_2O_3 виявлено тільки одну ізотропну фазу $\text{C}-\text{Y}_2\text{O}_3$.

ВИСНОВКИ. Вивчено фазові рівноваги у системі $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С. Встановлено, що для досліджуваної системи характерно утворення твердих розчинів трьох типів: гексагональної ($\text{A}-\text{Nd}_2\text{O}_3$), моноклінної ($\text{B}-\text{Nd}_2\text{O}_3$) та кубічної модифікацій ($\text{C}-\text{Y}_2\text{O}_3$), які розділені широкими гетерогенними областями ($\text{A}+\text{B}$) і ($\text{B}+\text{C}$).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И НЕОДИМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С

О.В.Чудінович*

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина
* e-mail: chudinovich_olia@ukr.net

Впервые методами рентгенофазового анализа и петрографии исследованы фазовые равновесия в двойной системе $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ при 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при 1100 и 1500 °С. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток образующихся фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, оксид иттрия, оксид неодима, твердые растворы.

INTERACTION OF THE YTTRIUM AND NEODYMIUM AT TEMPERATURES OF 1500 °C

O.V.Chudinovich*

Frantsevich Institute for Problems of Materials
Science of National Academy of Sciences of Ukraine,
3 Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03680, Ukraine
* e-mail: chudinovich_olia@ukr.net

Phase equilibria in the binary $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 and 1500 °C. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases

were revealed in the system. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined.

К е у w o r d s: phase equilibria, yttria, neodymium oxides, solid solutions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Progress in Solid State Chem. -2013. -41. -P. 20–54.
2. Sanghera J., Bayya S., Villalobos G. et al. Transparent ceramics for high-energy laser systems // Optical Mater. -2011. -33. -P. 511–518.
3. Boniecki M., Librant Z., Wajler A. et al. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature // Ceram. Int. -2012. -38. -P. 4517–4524.
4. Вьодрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. -М.: Энергия, 1980.
5. Prasad N.S., Trivedi S., Kutcher S. et al. Development of ceramic solid-state laser host materials // Narasinha.s.prasad@nasa.gov
6. Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. -М.: Наука, 1983.
7. Masahiro Yoshimura, Xiao-Zheng Rong. Various solid solutions in the systems $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}_3$ (R — La, Nd, and Sm) at high temperature // J. materials science lett. -1997. -16. -P 1961–1963.
8. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. Europ. Ceram. Soc. -2008. -28, № 12. -P. 2363–2388.
9. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxys de lanthane et les sesquioxys de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400^\circ < T < T_{\text{Liquide}}$) // J. Solid State Chem. -1976. -17, № 1–2. -P. 172–182.
10. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. -Л.: Наука, 1967.
11. Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов. Монография. -Киев: Наук. думка, 2010.
12. Coutures J., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxys de neodyme avec les sesquioxides d' yttrium et d' ytterbium // Mater. Res. Bull. -1974. -9, № 12. -P. 1603–1612.
13. Chavan S.V., Achary S.N., Tyagy A.K. XRD investigations in the $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ system and structu-

- ral studies of a stabilized monoclinic phase // *J. comp.* – 2007. – **441**. – P.332–336.
14. Salehi S., Yuksel B., Vanmeensel K. et al. Nd₂O₃—Y₂O₃ double stabilized ZrO₂—TiCN nanocomposites // *Materials chem. phys.* -2009. -**113**. -P. 596–601.
 15. Soboleva L.V., Chirkin A.P. Nd₂O₃—Al₂O₃—Y₂O₃ phase diagram and the growth of (Y, Nd) Al₅O₁₂ single crystals // *Crystallography reports.* -2003. -**48**, № 5. -P. 945–949.
 16. Fabrichnaya O., Savinykh G., Schreiber G., Seifert H.J. Phase relations in the ZrO₂—Nd₂O₃—Y₂O₃—Al₂O₃ system: Experimental study and thermodynamic modeling // *J. Europ. Ceram. Soc.* -2012. -**32**. -P. 3171–3185.
 17. Торопов С.А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. -Л.: Наука, 1987.
 7. Masahiro Yoshimura, Xiao-Zheng Rong. Various solid solutions in the systems Y₂O₃—R₂O₃ (R — La, Nd, and Sm) at high temperature. *J. materials science lett.* 1997. **16**: 1961.
 8. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2008. **28** (12): 2363.
 9. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide). *J. Solid State Chem.* 1976. **17** (1–2): 172.
 10. Glushkova V.B. *Polymorphism oxides of rare earth elements.* (Leningrad: Nauka, 1967). [in Russian].
 11. Andrievskaya E. R. *Phase equilibria in systems of oxides of hafnium, zirconium and yttrium oxides of rare earth elements.* (Kiev: Naukova dymka, 2010). [in Russian].
 12. Coutures J., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de neodyme avec les sesquioxides d'yttrium et d'ytterbium. *Mater. Res. Bull.* 1974. **9** (12): 1603.
 13. Chavan S.V., Achary S.N., Tyagy A.K. XRD investigations in the Nd₂O₃—Y₂O₃ system and structural studies of a stabilized monoclinic phase. *J. comp.* 2007. **441**: 332.
 14. Salehi S., Yuksel B., Vanmeensel K., O. Van der Biest, Vleugels J. Nd₂O₃—Y₂O₃ double stabilized ZrO₂—TiCN nanocomposites. *Materials chem. phys.* 2009. **113**: 596.
 15. Soboleva L.V., Chirkin A.P. Nd₂O₃—Al₂O₃—Y₂O₃ phase diagram and the growth of (Y, Nd) Al₅O₁₂ single crystals. *Crystallography reports.* 2003. **48** (5): 945.
 16. Fabrichnaya O., Savinykh G., Schreiber G., Seifert H.J. Phase relations in the ZrO₂—Nd₂O₃—Y₂O₃—Al₂O₃ system: Experimental study and thermodynamic modeling. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2012. **32**: 3171.
 17. Toropov S.A. *Diagrams of refractory oxide systems.* (Leningrad: Nauka, 1987). [in Russian].

REFERENCES

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // *Progress in Solid State Chem.* 2013. **41**: 20.
2. Sanghera Jas, Bayya Shyam, Villalobos Guillermo, Kim Woohong, Frantz Jesse, Shaw Brandon, Sadowski Bryan, Miklos R., Baker Colin, Hunt Michael, Aggarwal Ishwar, Kung Fred. Transparent ceramics for high-energy laser systems // *Optical Mater.* 2011. **33**: 511.
3. Boniecki Marek, Librant Zdzisław, Wajler Anna, Weisowski Wiadysław, Weglarz Helena. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature // *Ceram. Int.* 2012. **38**: 4517.
4. Vidrik G.A., Solov'eva T.V., Haritonov F.Ya. *Transparent ceramics.* (Moscow: Energiya, 1980). [in Russian].
5. Prasad Narasimha S., Trivedi Sudhir, Kutcher Susan, Wang Chen-Chia, Kim Joo-Soo, Hommerich Uwe, Shukla Vijay, Sadangi Rajendra. Development of ceramic solid-state laser host materials. Narasimha.s.prasad@nasa.gov
6. Arsenev P.A., Kovba L.M., Bagdasarov H.S. *Compounds of rare earth elements. Systems with oxides of elements of groups I–III.* (Moscow: Nauka, 1983). [in Russian].

Надійшла 29.02.2016

УДК 546.41.185

А.І.Самчук¹, О.П.Красюк¹, Т.В.Петренко^{2*}, К.В.Вовк¹, О.П.Перепелиця²

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ БІШОФІТУ

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України, просп. академіка Палладіна, 34, Київ, 03680, Україна² Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, 01601 Україна

* e-mail: chitanyu@ukr.net

Встановлено хімічний склад бішофіту з різних свердловин. Методом рН-метрії вивчено його взаємодію з розчинами фосфатної кислоти та амоніаку. Визначено інтервали значень рН і заданих співвідношень $[MgCl_2]:[H_3PO_4]$, при яких утворюється осад фосфату.

Ключові слова: бішофіт, фосфатна кислота, амоніак, метод рН-метрії.

ВСТУП. Використання природних мінералів замість хімічних реактивів є важливою умовою зменшення енергоємності сучасних виробництв і зниження різного роду промислових затрат. Одним із таких мінералів є природний бішофіт [1], який служить не тільки джерелом магнію, але додатково містить домішки важливих мікроелементів — кобальту, молібдену, мангану, рубідію, селену та цинку. Вміст цих елементів обумовлює комплекс специфічних властивостей цього мінералу, що забезпечує його використання у фармацевтичній галузі, хімічній промисловості та виробництві мінеральних добрив. Серед багатьох реакцій розчинів солей магнію з різними реагентами особливе практичне значення має їх взаємодія з фосфатною кислотою [2], яка супроводжується утворенням важкорозчинних фосфатів у певних інтервалах значень рН [3, 4].

Враховуючи те, що детальний хімічний склад природного розчину бішофіту різного походження та взаємодія його розчину з фосфатною кислотою у присутності амоніаку у широкому інтервалі заданих співвідношень реагуючих компонентів не вивчалась, мета роботи полягала у з'ясуванні цих питань.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вміст лужних металів, кальцію та магнію, у складі бішофіту, відібраного з різних свердловин, визначали на атомно-абсорбційному спект-

рофотометрі С-115-М-1, а решту елементів, в тому числі і селен — мас-спектральним методом за допомогою ІРС-МС-аналізатора Element-2 (Німеччина) з похибкою <3 %, як описано в роботі [5], у приготованих робочих розчинах магній визначали також трилонометрично [6]. За даними хімічного аналізу мінерал бішофіт (Полтавське родовище) містить, %: магнію — 11.12; мангану — 0.01; кальцію — 0.05; натрію — 1.01; калію — 0.75; води у вигляді ОН-груп — 3.38; хлорид-йону — 32.47; сульфат-йону — 1.76. Співвідношення $[Mg^{2+}]:[Cl^-]$ у мінералі дорівнює 1.00:1.96, що відповідає формулі $MgCl_2$. Мінерал містить домішки калію (0.75 %) та мангану (<0.01 %), які є складовими елементами багатьох мікродобрив та лікувальних засобів. За результатами аналітичного дослідження бішофіт Полтавського родовища відповідає ТУ У 24.1-33346498-004:2008.

Результати аналізу бішофіту (відібраного поблизу Прилук, глибина свердловини 1000 м) наведені в табл. 1. Цей бішофіт має дещо менше калію, ніж попередньо розглянутий, але його склад вказує на присутність молібдену — 0.0204 і селену — $4.8 \cdot 10^{-5}$ % (у земній корі у середньому $5 \cdot 10^{-6}$ % [7]). Це викликає певний інтерес для розробки харчових продуктів і медичних препаратів спеціального призначення.

У табл. 2 наведені результати хімічного аналізу бішофіту, видобутого із глибини 2000 м

K	0.33	Cr	≤ 1	Al	200
H ₂ O	10.68	Cu	1	Hg	—
SO ₄ ²⁻	0.36	Zn	< 1	Fe	88
Δ*	68.48	Cd	≤ 1	V	2.6
Cl ⁻	34.40	As	≤ 0.1	Mo	204
		Zr	< 1	Rb	47
		Nb	< 1	Mn	41.99
				Se	0.48

* Δ — втрати при прожарюванні.

Таблиця 2

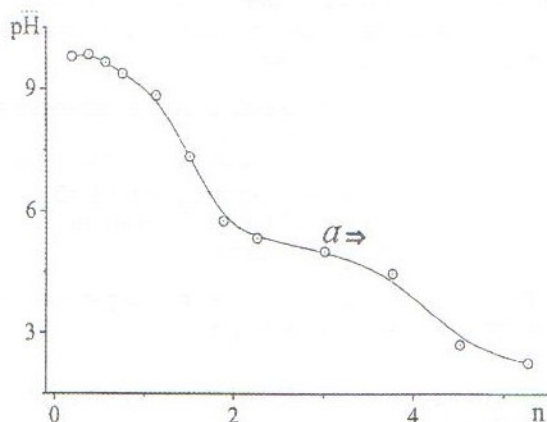
Вміст макро- та мікроелементів у бішофіті (свердловина 2000 м)

Оксид або елемент, % мас.		Елемент, % мас.			
Макроелементи		Мікроелементи			
MgO	19.44	Ni	0.0002	Ti	0.008
Na ₂ O	2.15	Co	0.0001	Al	0.04
K ₂ O	0.65	Cr	0.0001	Hg	—
CaO	0.16	Cu	0.0001	Fe	0.0088
MnO	0.01	Zn	0.0001	V	0.00026
SiO ₂	0.02	Cd	0.0001	Mo	0.0204
TiO ₂	0.01	As	0.00001	Rb	0.0047
Al ₂ O ₃	0.04	Zr	0.0001	Mn	0.0042
Fe ₂ O ₃	0.03	Nb	0.0001	Se	0.0048
P ₂ O ₅	0.01	Si	0.02	Pb	0.000004
SO ₄ ²⁻	1.57				
Cl ⁻	34.42				

(Прилуки). Очевидно, що основним компонентом цього мінералу, як і у попередньому випадку, є магній хлорид. Серед мікроелементів особливу увагу привертає вміст селену — $4.8 \cdot 10^{-3}$ % мас. та мала кількість плумбуму.

MgCl₂ 1.86 моль/л) розчину бішофіту у різних колбах серії приливали змінні об'єми розчину фосфатної кислоти з концентрацією 2.09 моль/л з таким розрахунком, щоб задане співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Mg}^{2+}]$ змінювалось від 0.19 до 5.25. Оскільки осад після цього не випадав, до кожної проби прозорого розчину сумішей речовин приливали воду до загального об'єму 50 мл, а потім — по 7.8 мл 2.18 моль/л розчину амоніаку. Після цього у пробах випадав осад. Суміші відстоювали протягом 14 днів, осади відфільтровували і у розчинах вимірювали рН (прилад рН-150 МИ). Для калібрування рН-метра використовували буферні розчини з рН 1.68, 6.86 та 9.18.

На рисунку показана залежність рН-фільтратів дослідженої серії проб розрізу системи бішофіт—фосфатна кислота—амоній гідроксид—вода від заданого співвідношення $n = [\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{Mg}^{2+}]$ (у бішофіті)]. На графіку цієї залежно-



Залежність рН фільтраційних розчинів одного з розрізів системи бішофіт—H₃PO₄—NH₃·H₂O—H₂O від вихідного співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Mg}^{2+}]$ (n). α — зона повного розчинення осаду.

сті спостерігаються два нерізкі перегини при $n \approx 1.1$ та 4, які свідчать про взаємодії різного характеру: при $pH \approx 6.0-9.0$ і заданому співвідношенні $[PO_4^{3-}]:[Mg^{2+}]$ від 1:1 до 1:2 утворюється осад фосфату, а при $pH < 5$ і співвідношенні $[PO_4^{3-}]:[Mg^{2+}] > 3$ система є гомогенною.

Результати цього дослідження використані для розробки біологічно активної суміші на основі промислового карбонатного осаду з домішками бішофіту та фосфатної кислоти, яка позитивно вплинула на ріст зерен пшениці [9].

ВИСНОВКИ. Встановлено хімічний склад природного бішофіту із різних свердловин. Методом рН-метрії фільтраційних розчинів одного з розрізів гетерогенної системи бішофіт—фосфатна кислота—амоніак—вода визначені інтервали рН та заданих співвідношень іонів Mg^{2+} і PO_4^{3-} , при яких утворюється осад фосфату. Одержані результати використані для приготування біологічно активної суміші, що покращує ріст пшениці.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БИШОФИТА

А.І.Самчук¹, О.П.Красюк¹, Т.В.Петренко^{2*}, К.В.Вовк¹, А.П.Перепелиця²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудооб-
разовання ім. М.П.Семененко НАН України,
просп. академіка Палладина, 34,
Київ, 03680, Україна

² Національний університет пищевих техно-
логій, ул. Владимирская, 68, Київ, 01601, Україна
* e-mail: chitanya@ukr.net

Установлен химический состав бишофита из разных скважин. Методом рН-метрии изучено его взаимодействие с растворами фосфатной кислоты и аммиака. Определены интервалы значений рН и заданных соотношений $[MgCl_2]:[H_3PO_4]$, при которых образуется осадок фосфата.

Ключевые слова: бишофит, фосфатная кислота, аммиак, метод рН-метрии.

RESEARCH OF CHEMICAL COMPOSITION OF BISHOFITE

А.І.Самчук¹, О.П.Красюк¹, Т.В.Петренко^{2*}, К.В.Вовк¹, О.П.Перепелиця²

¹ M.P.Semenenko Institute of geochemistry, mine-

ralogy and ore formation of the National Academy of sciences of Ukraine,
34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine
² National University of Food Technologies,
68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: chitanya@ukr.net

Researched of bishofite chemical composition of different deposits. The method of pH measurement studied its interaction with solutions of phosphoric acid and ammonia. Identified intervals of pH values and the given ratio $[MgCl_2]:[H_3PO_4]$, in which the phosphate precipitate is formed.

Key words: bishofite, phosphate acid, ammonia, method of pH measurement.

ЛІТЕРАТУРА

1. Цміль Б.О., Трухан Д.І. Бішофіт північного заходу ДДЗ і перспективи їх видобутку для забезпечення промисловості України // Нафтова і газова промисловість. -2000. -№ 2. -С. 11-13.
2. Фосфаты, удобрения и сельское хозяйство // Реферат. журн. хим. -1954. -№ 14, реф. 34723. -С. 230.
3. Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Климашина Е.С. Биорезорбируемые керамические материалы на основе пирофосфата магния // Сб. тез.: Полифункциональные химические материалы и технологии. -Томск: Изд-во ДОМ ТГУ, 2013. -Т. 1. -С. 36-37.
4. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г. Осаждение фосфора в виде $NH_4[MgPO_4] \cdot xH_2O$ в присутствии цитратов, d,l-тарtratoв и их комплексов с ванадием и молибденом // Журн. неорган. химии. -2010. -55, № 3. -С. 522-527.
5. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. -Київ: Наук. думка, 1982.
6. Перепелиця О.П., Самчук А.І., Пищай І.Я. та ін. Дослідження хімічних властивостей кальцій-карбонатного осаду // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 4. -С. 88-91.
7. Перепелиця О.П. Екохімія та ендекологія елементів. Довідник з екологічного захисту. -Київ: Екохім, 2004.
8. Ляликов Ю.С. Аналитическая химия фосфора. -М.: Наука, 1974. -С. 217.
9. Пат. 101668, Україна, МПК C01B 25/32; C05D 5/00. Склад біологічно активної суміші / Перепелиця О.П., Самчук А.І., Петренко Т.В., Іщенко В.М., Вовк К.В. -Опубл. 2015.

REFERENCES

1. Tsmin B.O., Trukhan D.I. Bishofite of northwest DDB and prospects for their extraction industry of

- Ukraine. *J. Oil & gas industry*. 2000. **2**: 11.
2. Phosphates, fertilizers and agriculture. *Abs. J. Chem.* 1954. **14** (34723): 230.
 3. Kazakova G.K., Safronova T.V., Putljaev V.I., Klimashina E.S. Bioresorbable ceramic materials based on magnesium pyrophosphate. In: *Proc. Int. Conf. Multifunctional materials and chemical technologies*. (Tomsk: Izd. DOM TGU, 2013). **1**: 36.
 4. Odjakov V.F., Zhizhina E.G. Precipitation of the phosphorus in the form of $\text{NH}_4 [\text{MgPO}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in the presence of citrate, *d*, *l*-tartrate and their complexes with molybdenum and vanadium. *Russ. J. In. Chem.* 2010. **55** (3): 522.
 5. Samchuk A.I., Pilipenko A.T. *Analytical chemistry of minerals*. (Kiev: Nauk. dumka, 1982).
 6. Perepelytsya O.P., Samchuk A.I., Pyshchay I.Ya., Petrenko T.V., Ishchenko V.M. Study of chemical properties of calcium carbonate sediment. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2015. **81** (4): 88.
 7. Perepelytsya O.P. *Ekochemistry and endoekology of elements. Handbook of Environmental Protection*. (Kyiv: Ekokhim, 2004).
 8. Ljalikov Ju.S. *Analytical chemistry of phosphorus*. (Moscow: Nauka, 1974).
 9. Patent UA 101668. Perepelicja O.P., Samchuk A.I., Petrenko T.V., Ishhenko V.M., Vovk K.V. The composition of biologically active mixture. 2015.

Надійшла 26.04.2016

УДК 678:661.183.7:544.773.433

О.В.Слисенко*, Е.П.Мамуня, И.Н.Бей, В.В.Левченко, В.Л.Будзинская

**СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ГИДРОФИЛЬНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННЫХ *in situ****Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина*** e-mail: olgaslisenko@ukr.net*

Детально изучены структурно-сорбционные свойства органо-неорганических композитов (ОНК), полученных одновременной полимеризацией органического и неорганического компонентов. Формирование смешанной органо-неорганической фазы полиакриламид (ПААМ)/SiO₂ доказано по данным ИК-спектроскопии (изменение плотности сетки Н-связей ПААМ с ростом содержания SiO₂) и результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (критическое снижение температуры стеклования ПААМ на 34 °С). Процесс сорбции ОНК лимитируется релаксацией макроцепей матрицы и подчиняется механизму диффузии типа II, а их сорбционная емкость достигает 2700 %.

Ключевые слова: органо-неорганические композиты, полиакриламид, кремнезем, гидрофильность, сорбция, давление набухания.

ВВЕДЕНИЕ. Создание композиционных полимерных гидрогелей с улучшенными механическими и сорбционными характеристиками — одно из активно развивающихся направлений полимерной науки. Широкое распространение получили высокогидрофильные ОНК, наполненные наноструктурированными минералами, в том числе и модифицированными [1–4]. Большой интерес представляют гидрофильные ОНК с сетчатой структурой, в которых варьированием методов и параметров синтеза, содержания неорганической фазы, модификации компонентов можно изменять свойства конечного продукта в широких пределах. Так, в работе [5] гомогенные органо-неорганические гибриды получены одновременной *in situ* полимеризацией N,N-диметилакриламида (ДМААМ) и конденсацией тетраметоксисилана в присутствии HCl. Авторами установлена возможность получения гибридов с высокой степенью гомогенности в результате пролонгирования гелеобразования неорганической составляющей и обра-

зования силоксанового каркаса, что позволило подавить процесс агрегирования полимерных цепей ДМААМ. Улучшение сорбционных характеристик отмечено для органо-неорганических термочувствительных гидрогелей на основе поливинилкапролактама (ПВК, полученных введением тетраметоксисилана (25–66 % мас.) в водный раствор ПВК, с последующей его сшивкой [6], степень набухания для таких гидрогелей варьировалась от 560 до 3000 % мас. Отмечена стабильность предела прочности и сохранение удлинения при разрыве для гидрогелей с содержанием воды 82–86 %.

Цель данной работы — изучение влияния кремнезема на морфологию и теплофизические свойства высокогидрофильных органо-неорганических композитов (ОНК) с двойной сетчатой структурой на основе сшитого полиакриламида (ПААМ) и кремнеземной сетки, образующейся при конденсации из силиката натрия, методом *in situ*, а также детальное изучение кинетики сорбции в высокогидрофильных ОНК

в изохорных и изотермических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Высокогидрофильные ОНК на основе ПААМ и силиката натрия получали, совмещая процессы свободно-радикальной полимеризации акриламида (ААМ) и сшивающего агента бис-акриламида и каталитической конденсации силиката натрия ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.85\%$ мас.) в водном растворе. Получены ПААМ/ SiO_2 композиты с содержанием SiO_2 5, 15, 25 и 35% мас.

ИК-спектральный (ИКС) анализ образцов проводили с помощью спектрометра Bruker Tensor 27 DTGS в области волновых чисел $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Теплофизические свойства были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра TA Instruments DSC Q2000 в атмосфере N_2 в температурном интервале $25\text{--}200^\circ\text{C}$. Морфологию исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на комплексе JEOL JSM 6060 LA. Для измерения кинетики давления набухания в изохорном режиме (постоянный объем образца) при температуре $18 \pm 1^\circ\text{C}$ использовали ячейку, в которой датчик нагрузки (тензодатчик) преобразовывал давление, создаваемое образцом при набухании в выходной электрический сигнал. Кинетику набухания в изотермическом режиме измеряли путем экспозиции образцов в воде до равновесного состояния с периодическим их взвешиванием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Формирование сеток компонентов в гидрогелях в результате полимеризации ААМ и поликонденсации силиката натрия подтверждали ИКС-исследованиями (рис. 1). Процесс образования неорганической сетки основан на гидролизе Na^+ -формы поликремниевой кислоты и ее конденсации с получением силоксановой сетки при участии NH_4^+ . О завершении полимеризации и формировании сетчатой структуры ПААМ свидетельствует отсутствие на спектрах полос 3080 и 2975 см^{-1} , характеризующих колебания C-H -связей $=\text{CH}_2$ и $=\text{CH}$ -групп. На ИК-спектрах образцов ПААМ/ SiO_2 установлено наличие полос поглощения, характерных для акриламидных фрагментов макроцепей полимера: полосы $3420\text{--}3426\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{NH}$), $3190\text{--}3194\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{NH}$), 2923

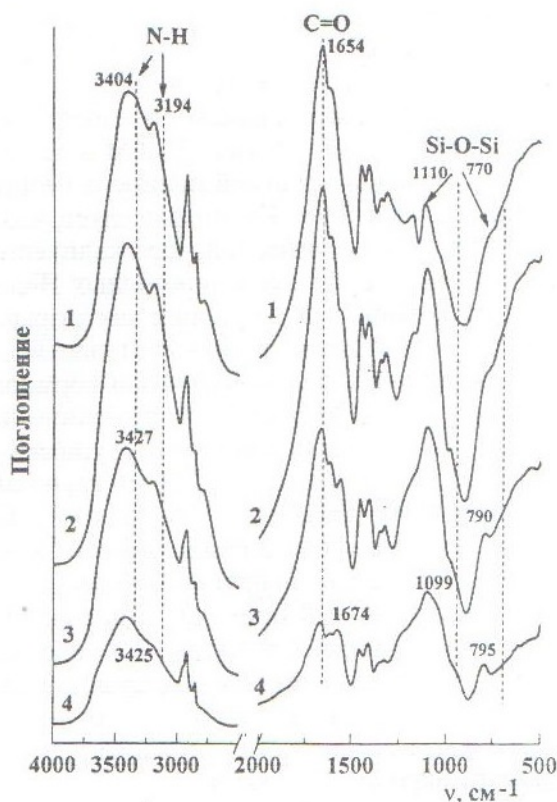


Рис. 1. ИК-спектры высокогидрофильных ОНК ПААМ/ SiO_2 с содержанием SiO_2 (% мас.): 0 (1), 15 (2), 25 (3) и 35 (4).

$\text{--}2928\text{ см}^{-1}$ (ν_{CH}), $1613\text{--}1619\text{ см}^{-1}$ (δ_{NH}), $1665\text{--}1667\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{C=O}$) и $1406\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ (ν_{CN}) [7]. Полоса поглощения при 3300 см^{-1} свидетельствует о присутствии в структуре композитов сорбированной воды. Введение неорганической составляющей (15% мас.) в ПААМ приводит к появлению типичных полос поглощения кремнезема. В области $1370\text{--}870\text{ см}^{-1}$ отмечено появление интенсивной широкой полосы с максимумом при 1100 см^{-1} , являющейся результатом суперпозиции полос поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний связи Si-O-Si . Появление полосы (O-Si-O) с максимумом при $789\text{--}794\text{ см}^{-1}$ обусловлено поглощением трехмерной кремнийкислородной сетчатой структурой SiO_2 [8]. Таким образом, при синтезе образцов композитов были сформированы две сетчатые структуры: органическая (ПААМ) и неорганическая на основе SiO_2 . При увеличении содержания SiO_2 до

35 % мас. наблюдается сдвиг полос ν_{NH} на 25 см^{-1} и полосы $\nu_{\text{C=O}}$ на $9\text{--}11 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область спектра, что происходит за счет ослабления/разрыва внутримолекулярных водородных (Н-) связей ПААМ в результате разделения макроцепей полимера неорганической сеткой SiO_2 . Из этого следует, что в ПААМ/ SiO_2 содержится меньшее количество акриламидных групп, ассоциированных Н-связями, что возможно в результате как разрыва/ослабления внутримолекулярных Н-связей между амидными группами ПААМ при формировании неорганической сетки, так и образования Н-связей между акриламидными группами и молекулами H_2O или силанольными группами неорганического компонента в структуре ОНК.

Анализ морфологических особенностей ПААМ/ SiO_2 показал, что присутствие неорганической составляющей приводит к появлению гетерогенной фазовой структуры. При содержании SiO_2 более 15 % мас. наблюдается появление полидисперсных частиц SiO_2 и их агрегатов, которые в свою очередь формируют структуры субмикронного размера.

Основные теплофизические характеристики ПААМ и ПААМ/ SiO_2 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Теплофизические свойства ПААМ/ SiO_2

Образец	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	ΔC_p	$\Delta C_{p\text{-адд}}$
		Дж/г·К	
ПААМ	92	0.338	0.338
ПААМ/ $\text{SiO}_2 = 85/15$	79	0.330	0.287
ПААМ/ $\text{SiO}_2 = 75/25$	81	0.280	0.254
ПААМ/ $\text{SiO}_2 = 65/35$	58	0.097	0.220

Полученные результаты свидетельствуют о снижении температуры стеклования ($T_{\text{ст}}$) макроцепей ПААМ в составе ОНК с ростом содержания SiO_2 по сравнению с индивидуальным сетчатым ПААМ ($T_{\text{ст}} = 92 ^\circ\text{C}$), что указывает на дезорганизацию сетки Н-связей в ПААМ в процессе формирования органической и неорганической пространственных сеток. При этом неаддитивное уменьшение теплоемкости образцов ПААМ/ SiO_2 (ΔC_p vs. $\Delta C_{p\text{-адд}}$)

указывает на образование смешанной ПААМ/ SiO_2 -фазы, а Н-связи между органическим и неорганическим компонентами имеют меньшую энергию, по сравнению с Н-связями между макроцепями ПААМ.

Кинетические зависимости набухания ПААМ/ SiO_2 в свободном состоянии представлены на рис. 2, а. Из рисунка видно, что введение неорганического компонента в сетку ПААМ позволило значительно повысить сорбционную емкость композитов. Это объясняется разрыхлением структуры ОНК в результате сочетания следующих факторов: образования органической и неорганической сеток, что приводит к формированию значительной доли смешанной органо-неорганической фазы, и их высокой гидрофильности. Процесс сорбции связан с образованием мостиковых групп $(\text{H}_2\text{O})_m$ различной длины между фрагментами сеток как в индивидуальных органической и неорганической фазах, так и в смешанной ПААМ/ SiO_2 -фазе. Таким образом, высокая гидрофильность компонентов гидрогелей и структурирование органической и неорганической сеток на молекулярном и наноуровне обеспечивают высокую степень разрыва внутри- и межмолекулярных $\text{N}\cdots\text{O}=\text{C}$ связей и образование Н-связей с молекулами H_2O [9], результатом чего является высокая степень набухания композитных гидрогелей 2700 % (ПААМ/ $\text{SiO}_2 = 75/25$) по сравнению с ПААМ 186 %.

В общем случае процесс диффузии сорбата в полимерную среду определяется скоростью миграции молекул сорбата сквозь полимерную сетку и скоростью релаксации макроцепей матрицы при их перестройке в процессе сорбции. Кинетика диффузии сорбата в полимерную среду может быть классифицирована по типам [10, 11]. Тип I диффузии (фииковская) существует в случае быстрой релаксации полимерных цепей и процесс сорбции лимитируется скоростью диффузии сорбата в полимер (диффузионно-контролируемая кинетика). Тип II диффузии (нефииковская) характеризуется скоростью диффузии, превышающей скорость релаксации, и процесс сорбции лимитируется скоростью релаксации полимерных цепей (релаксационно-контролируемая кинетика). Обозначим количество

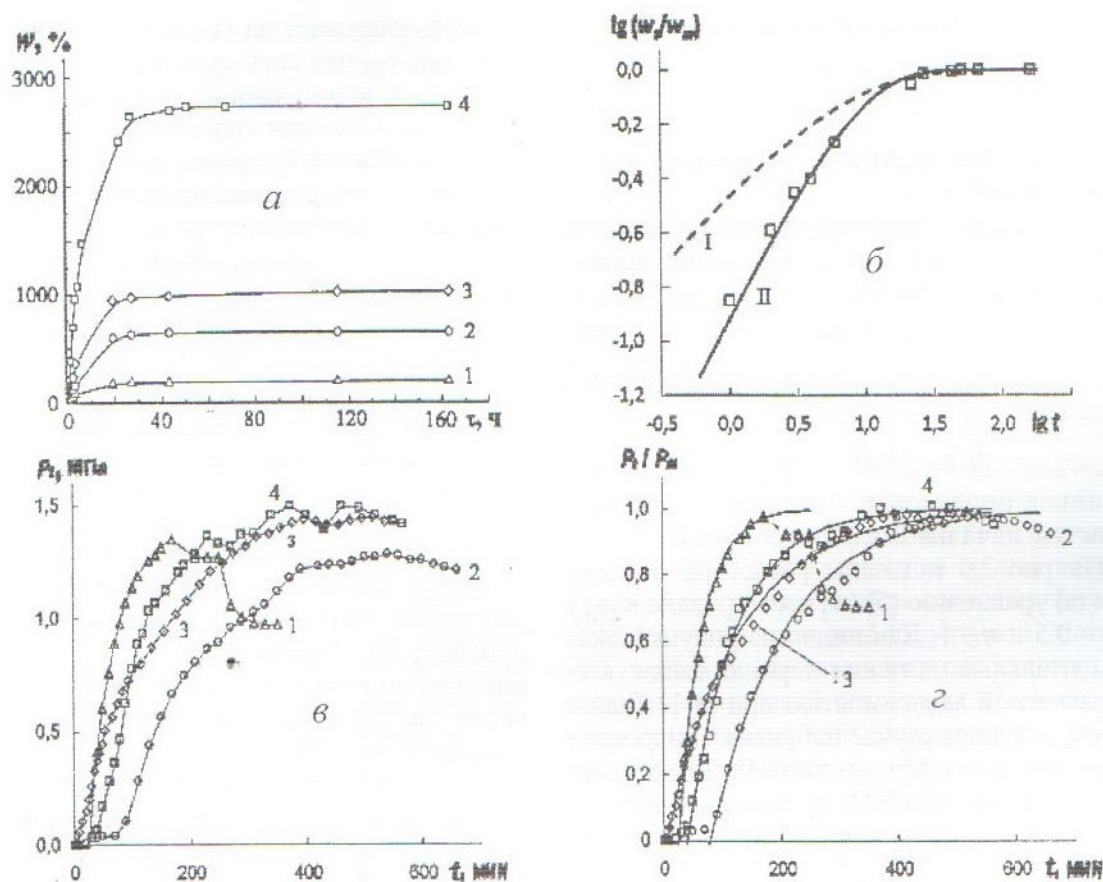


Рис. 2. *а* — Изотермы сорбции композитов ПААМ/SiO₂ с соотношением компонентов 100/0 (1), 95/5 (2), 85/15 (3) и 75/25 (4) % мас. (линии — расчетные зависимости по уравнению (6), точки — экспериментальные значения); *б* — кинетические кривые сорбции для I и II типов диффузии, рассчитанные по уравнению (5), □ — экспериментальные значения для композита ПААМ/SiO₂ = 75/25; *в* — кинетические зависимости давления набухания композитов в изохорном режиме для образцов с содержанием SiO₂: 0 (1), 5 (2), 15 (3) и 25 (4) % мас.; *г* — экспериментальные значения нормированного давления набухания $\bar{P}/P_m$ (точки) и расчетные кинетические зависимости, построенные в соответствии с уравнением (6) (линии) для образцов с таким же содержанием SiO₂.

сорбата w_t за время t (K — константа) [10] как:

$$w_t = K \cdot t^n, \quad (1)$$

тогда в случае фиковской диффузии $n = 0.5$ и w_t будет линейной функцией от времени $\sqrt{t}$ для начальной стадии сорбции. Тип II диффузии дает значение $n = 1$ и w_t является линейной функцией от времени сорбции t . Для этого типа диффузии была предложена релаксационная модель, в которой перестройка полимерных цепей рассматривается как отклик на сорбцию и скорость диффузионного процесса определяется временем релаксации τ_R [12, 13]. Третий случай, нефиковская аномальная диф-

фузия, находится между типами I и II, при этом $0.5 < n < 1$ и значения w_t изменяются s -образно от одного типа к другому [10, 14, 15]. В работах [16–18] предлагается рассматривать процесс сорбции как сумму диффузий типа I и типа II:

$$w(t) = w_{mF}[1 - \exp(-k_F t)] + w_{mR}[1 - \exp(-k_R t)], \quad (2)$$

где $w(t)$ — объем поглощенной воды; w_{mF} и w_{mR} — значения равновесной сорбции для фиковского и релаксационного случая диффузии, при этом $w_{mF} + w_{mR} = 1$; k_F и k_R — константы скорости для I и II типа диффузии.

Константа фиковской диффузии равна [16]:

$$k_F = \frac{4\pi^3 D_F}{l^2}, \quad (3)$$

где D_F — коэффициент диффузии сорбата; l — толщина образца.

Константа скорости процесса сорбции для релаксационного случая определяется временем релаксации [16, 18]:

$$k_R = 1/\tau_R. \quad (4)$$

В двойных логарифмических координатах уравнение (1) принимает вид:

$$\lg w_t = \lg K + n \lg t, \quad (5)$$

величина n определяется наклоном линейного участка начальной стадии сорбции.

На рис. 2,б показаны расчетные зависимости по уравнению (5) (w_t нормировано к w_m) для $n = 0.5$ и $n = 1$. Как видно из рисунка, экспериментальные значения хорошо согласуются с расчетной зависимостью при $n=1$. Таким образом, в нашем случае набухание гидрогеля происходит по диффузии типа II. Тогда уравнение (2) для ПААМ/SiO₂ приобретает вид:

$$w_t = w_m [1 - \exp(-k_R t)]. \quad (6)$$

По уравнению (6) были рассчитаны теоретические зависимости кинетики диффузии для ПААМ/SiO₂ и представлены на рис. 2,а, параметры уравнения показаны в табл. 2.

Таблица 2

Параметры кинетических кривых сорбции при набухании в свободном состоянии (изотермический режим) и изохорном режиме

Состав компози- тов, % мас.	$w_m \cdot 100$, %	$k_R \cdot 10^3$, мин ⁻¹	P_m , МПа	$k_{Rp} \cdot 10^3$, мин ⁻¹
ПААМ/SiO ₂ = 100/0	186	2.67	1.38	24.0
ПААМ/SiO ₂ = 95/5	655	2.00	1.31	7.8
ПААМ/SiO ₂ = 85/15	1020	2.00	1.46	8.0
ПААМ/SiO ₂ = 75/25	2730	1.83	1.49	12.0

Из этих данных следует, что равновесное (максимальное) значение сорбции w_m , % быстро нарастает с увеличением содержания SiO₂. В то же время снижение значений константы ско-

рости k_R указывает на увеличение времени релаксации τ_R , что согласуется с данными ДСК (табл. 1), и формирование сетчатой структуры гидрогеля. С ростом содержания неорганической фазы такая сетка становится жестче, что увеличивает время релаксации цепей, формирующих свободный объем в процессе набухания.

Этот подход может быть адаптирован для описания давления набухания при сорбции в полимерных системах в изохорном режиме. Возникновение давления набухания можно объяснить проникновением молекул сорбата в поверхностный слой, что сопровождается отклонением отдельного звена макроцепи полимера. В свою очередь перемещение звеньев вызывает появление локальных сил, в результате чего возникает поле механических сил, наводимое в системе диффузионными потоками. Под воздействием наведенного поля сил начинают проявляться вторичные процессы (перемещение структурных элементов полимера, изменение конформаций макроцепей), способствующие снижению механических напряжений в слое, то есть происходит релаксация полимерных цепей. Таким образом, в процессе набухания развивается давление на полимерные цепи, окружающие молекулы сорбата. Сорбция растворителя в полимер продолжается до тех пор, пока эластическое напряжение набухшего геля не уравнивается давлением набухания, после чего гель остается в набухом состоянии. В соответствии с изложенным выше емкость полимерного геля определяется двумя параметрами — осмотическим давлением набухания и эластическим модулем полимера [19–21]. Давление набухания зависит от энергии взаимодействия молекул полимера с сорбатом, его концентрации в набухшей системе и условий сорбции. Построение кинетических зависимостей давления набухания в координатах уравнения (5) показало, что эти зависимости не описываются фиковской моделью. Таким образом, для анализа полученных зависимостей применяли модель диффузии релаксационного типа. В этом случае изменение давления набухания в процессе сорбции может быть описано уравнением:

$$P_t = P_m [1 - \exp(-k_{Rp} t)], \quad (7)$$

где P_m — префактор, определяющий равновесное давление набухания; k_{Rp} — константа скорости релаксации в условиях сохранения постоянного объема.

На рис. 2,б представлены кинетические зависимости давления набухания P_t в изохорном режиме. На рис. 2,г приведены нормированные экспериментальные и расчетные кривые зависимости давления набухания P_t/P_m от времени сорбции. Теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (7) при различных значениях константы скорости релаксации k_{Rp} , и величины P_m для разных композитов (табл. 2) наложены на экспериментальные зависимости. При наличии SiO_2 -фазы в композите величина k_{Rp} снижается, следовательно, растет время релаксации полимерных цепей, что обусловлено двойной сетчатой структурой гидрогелей.

Из рис. 2,б видно, что величина максимального значения набухания P_m является примерно одинаковой для всех систем (при этом характерно различное время его достижения), тогда как величина максимального водопоглощения w_m различается более чем на порядок, что можно объяснить различными режимами измерений. В изотермическом режиме большее количество сорбата определяется свободным увеличением размеров образца и появлением свободного объема, необходимого для размещения молекул воды. Равновесное значение w_m достигается, когда поступление молекул сорбата в результате диффузии и межмолекулярных взаимодействий уравнивается эластичными свойствами растянутых макромолекул матрицы. Очевидно, значение w_m определяется характером межмолекулярных взаимодействий, эластичностью и прочностью полимерной сетки. В изохорном режиме межмолекулярные взаимодействия молекул сорбата с компонентами гидрогеля приводят к накоплению сорбата в ограниченном объеме композита. Под действием сольватирующих молекул воды, в условиях внутреннего давления, происходит перестройка молекулярной структуры композита. Равновесие наступает ($P_t = P_m$), когда диффузионный поток останавливается внутренним давлением, которое препятствует возникновению свободного

объема, необходимого для поступления и стабилизации новых молекул сорбата. Однако, если в системе имеются сильные межмолекулярные взаимодействия, это может привести к обрыву перенапряженных участков цепей и, в итоге, к разрушению структуры полимера. Действительно, после достижения P_m снижается внутреннее давление P_t из-за разрушения молекулярной структуры. При этом в ПААМ этот процесс начинается значительно раньше, и падение давления набухания достигает больших величин, чем для композитов ПААМ/ SiO_2 (рис. 2,б), что можно пояснить упрочнением молекулярной структуры композита в результате армирования органической сетки неорганической.

ВЫВОДЫ. Одновременной *in situ* полимеризацией ААМ и конденсацией силиката натрия в водной среде получены высокогидрофильные ОНК с двойной сетчатой структурой. Методом ИКС- и ДСК-анализа выявлены особенности формирования сетчатой структуры. Доказано, что уменьшение количества водородных связей в органическом компоненте с ростом содержания SiO_2 происходит вследствие образования смешанной органо-неорганической фазы. Установлено, что сорбция молекул H_2O подчиняется механизму диффузии типа II и лимитируется релаксацией макроцепей матрицы в процессе набухания гидрогелей. Результатом структурирования ОНК являются улучшенные сорбционные характеристики, что обеспечивает максимальный объем сорбированной воды для образца ПААМ/ $\text{SiO}_2 = 75/25$ более 2700 %.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования научными приборами (ЦКПП) НАН Украины “Теплофизические исследования и анализ” в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины за проведение исследований методом ДСК.

СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОФІЛЬНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ І КРЕМНЕЗЕМУ, ОДЕРЖАНИХ *in situ*

О.В.Слісєнко*, Є.П.Мамуня, І.М.Бей, В.В.Левченко, В.Л.Будзінська

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Харківське шосе, 48, Київ,
02160, Україна

* e-mail: olgaslisenko@ukr.net

Детально вивчено структурно-сорбційні властивості органо-неорганічних композитів (ОНК), одержаних одночасною полімеризацією органічного і неорганічного компонентів. Формування змішаної органо-неорганічної фази поліакриламід (ПААМ)/SiO₂ доказано за допомогою ІЧ-спектроскопії (зміна густини сітки Н-зв'язків ПААМ з ростом вмісту SiO₂), і результатів ДСК (критичне зниження температури склування ПААМ на 34 °C). Процес сорбції ОНК лімітується релаксацією макроланцюгів матриці і підкоряється механізму дифузії типу II, а їх сорбційна ємність досягає 2700 %.

Ключові слова: органо-неорганічні композити, поліакриламід, кремнезем, гідрофільність, сорбція, тиск набухання.

STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF *in situ* SYNTHESIZED HYDROPHILIC ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES BASED ON POLYACRYLAMIDE AND SILICA

O.V.Slisenko*, E.P.Mamunya, I.M.Bei, V.V.Levchenko, V.L.Budzinska

Institute of Macromolecular Chemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine,
48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: olgaslisenko@ukr.net

Structure and sorption characteristics of organic-inorganic composites (OIC) produced by combined polymerization approach were studied in details. Formation of mixed organic-inorganic polyacrylamide (PAAM)/SiO₂ phase has been detected by complex FTIR (appropriate changes in H-bonds network structure of PAAM) and DSC (dramatic decreasing glass temperature of PAAM by 34 °C) analysis. Structurization of OIC resulted in improved sorption properties (swelling capacity of the OIC reaches 2700 %). Sorption kinetic curves demonstrate that swelling process of OIC is limited by relaxation of PAAM chains and is described by sorption mechanism of Type II.

Key words: organic-inorganic composites, polyacrylamide, silica, hydrophilicity, sorption, swelling behavior.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen P., Xu S., Wu R. et al. A transparent laponite polymer nanocomposite hydrogel synthesis via *in situ* copolymerization of two ionic monomers //

Appl. Clay Sci. -2013. -72. -P. 196-200.

2. Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N. et al. Poly(N-isopropylacrylamide) nanoparticle-incorporated PNIPAAm hydrogels with fast shrinking kinetics // Macromol. Rapid Commun. -2005. -26, № 16. -P. 1346-1350.
3. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties // Adv. Mater. -2002. -14, № 16. -P. 1120-1124.
4. Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H. et al. Hybrid polymer-clay nanocomposites: A mechanical study on gels and multilayered films // Polymer. -2008. -49, № 17. -P. 3785-3794.
5. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. Synthesis of poly(N, N-dimethylacrylamide) silica-gel polymer hybrids by *in situ* polymerization method // Polym J. -1998. -30, № 1. -P. 60-65.
6. Loos W., Verbrugghe S., Goethals E.J. et al. Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly(N-vinylcaprolactam) // Macromol. Chem. Phys. -2003. -204, № 1. -P. 98-103.
7. Magalhães A.S.G., Neto M.P.A., Bezerra M.N. et al. Feitosa application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels // Quim. Nova. -2012. -35, № 7. -P. 1464-1467.
8. Chen Y., Chen Q., Song L. et al. Preparation and characterization of encapsulation of europium complex into meso-structured silica monoliths using PEG as the template // Micropor. Mesopor. Mater. -2009. -122. -P. 7-12.
9. Alam M.A., Takafuji M., Ihara H. Thermosensitive hybrid hydrogels with silica nanoparticle-cross-linked polymer networks // J. Colloid Interf. Sci. -2013. -405. -P. 109-117.
10. Crank J. The mathematics of diffusion. -Oxford: Clarendon Press, 1975.
11. Thomas N.L., Windle A.H. Transport of methanol in poly(methyl methacrylate) // Polymer. -1978. -19. -P. 255-265.
12. Thomas N.L., Windle A.H. A deformation model for Case II diffusion // Ibid. -1980. -21. -P. 613-619.
13. Berens A.R., Hopfenberg H.B. Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters. // Ibid. -1978. -19, № 5. -P. 489-496.
14. Martinez-Ruvalcaba A., Sanchez-Diaz J.C., Becerra F. et al. Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/ chitosan hydrogels // eXPRESS Polymer Letters. -2009. -3, № 1. -P. 25-32.
15. Roy S., Xu W.Q., Park S.J. et al. Anomalous diffusion of a penetrant in a viscoelastic polymer: modeling and testing // Polym. & Polym. Compos. -2000. -8, № 5. -P. 205-305.

16. Garcia-Fierro J.L., Aleman J.V. Diffusion of water in glassy epoxide prepolymers // *Polym. Eng. Sci.* -1985. -25, № 7. -P. 419–424.
17. Wack H., Ulbricht M. Method and model for the analysis of gel-blocking effects during the swelling of polymeric hydrogels // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2007. -46. -P. 359–364.
18. Nguyen V.N., Perrin F.X., Vernet J.L. Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models // *Corros. Sci.* -2005. -47. -P. 397–412.
19. Milimouk I., Hecht A.M., Beysens D. et al. Swelling of neutralized polyelectrolyte gels // *Polymer.* -2001. -42. -P. 487–494.
20. Huang X., Unno H., Akenata T. et al. Swelling pressure of poly(vinylmethylether) gel (PVMEG) in swelling process // *J. Chem. Eng. of Japan.* -1988. -21, № 6. -P. 551–555.
21. Wack H., Ulbricht M. Effect of synthesis composition on the swelling pressure of polymeric hydrogels // *Polymer.* -2009. -50. -P. 2075–2080.
2. Chen P., Xu S., Wu R., Wang J., Gu R., Du J. A transparent laponite polymer nanocomposite hydrogel synthesis via in-situ copolymerization of two ionic monomers. *Appl. Clay Sci.* 2013. 72: 196.
3. Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N., Zhuo R.-X. Poly-(N-isopropylacrylamide) nanoparticle-incorporated PNIPAAm hydrogels with fast shrinking kinetics. *Macromol. Rapid Commun.* 2005. 26 (16): 1346.
4. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties. *Adv. Mater.* 2002. 14 (16): 1120.
5. Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H., Schmidt G., Negulescu I.I. Hybrid polymer-clay nanocomposites: A mechanical study on gels and multilayered films. *Polymer.* 2008. 49 (17): 3785.
6. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. Synthesis of poly-(N,N-dimethylacrylamide) silica-gel polymer hybrids by *in situ* polymerization method. *Polym J.* 1998. 30 (1): 60.
7. Loos W., Verbrugghe S., Goethals E.J., Du Prez F.E., Bakeeva I.V., Zubov V.P. Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly-(N-vinylcaprolactam). *Macromol. Chem. Phys.* 2003. 204 (1): 98.
8. Magalhaes A.S.G., Neto M.P.A., Bezerra M.N., Nagila M.P.S., Ricardo J.P.A. Feitosa Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Quim. Nova.* 2012. 35 (7): 1464.
9. Chen Y., Chen Q., Song L., Li H.-P., Hou F.-Z. Preparation and characterization of encapsulation of Europium complex into meso-structured silica monoliths using PEG as the template. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. 122: 7.
10. Alam M.A., Takafuji M., Ihara H. Thermosensitive hybrid hydrogels with silica nanoparticle-cross-linked polymer networks. *J. Colloid Interf. Sci.* 2013. 405: 109.
11. Crank J. *The mathematics of diffusion.* (Oxford: Clarendon Press, 1975).
12. Thomas N.L., Windle A.H. Transport of methanol in poly(methyl methacrylate). *Polymer.* 1978. 19: 255.
13. Thomas N.L., Windle A.H. A deformation model for Case II diffusion. *Polymer.* 1980. 21: 613.
14. Berens A.R., Hopfenberg H.B. Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer.* 1978. 19 (5): 489.
15. Martinez-Ruvalcaba A., Sanchez-Diaz J.C., Becerra F., Cruz-Barba L.E., Gonzales-Alvarez A. Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels. *Express Polym Lett.* 2009. 3 (1): 25.
16. Roy S., Xu W.Q., Park S.J., Liechti K.M. Anomalous diffusion of a penetrant in a viscoelastic polymer: modelling and testing. *Polym. & Polym. Compos.* 2000. 8 (5): 205.
17. Garcia-Fierro J.L., Aleman J.V. Diffusion of water in glassy epoxide prepolymers. *Polym. Eng. Sci.* 1985. 25 (7): 419.
18. Wack H., Ulbricht M. Method and model for the analysis of gel-blocking effects during the swelling of polymeric hydrogels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. 46: 359.
19. Nguyen V.N., Perrin F.X., Vernet J.L. Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models. *Corros. Sci.* 2005. 47: 397.
20. Milimouk I., Hecht A.M., Beysens D., Geissler E. Swelling of neutralized polyelectrolyte gels. *Polymer.* 2001. 42: 487.
21. Huang X., Unno H., Akenata T., Hirasa O. Swelling pressure of poly(vinylmethylether) gel (PVMEG) in swelling process. *J. Chem. Eng. of Japan.* 1988. 21 (6): 551.
22. Wack H., Ulbricht M. Effect of synthesis composition on the swelling pressure of polymeric hydrogels. *Polymer.* 2009. 50: 2075.

REFERENCES

1. Chen P., Xu S., Wu R., Wang J., Gu R., Du J. A transparent laponite polymer nanocomposite hydrogel synthesis via in-situ copolymerization of two ionic monomers. *Appl. Clay Sci.* 2013. 72: 196.
2. Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N., Zhuo R.-X. Poly-(N-isopropylacrylamide) nanoparticle-incorporated PNIPAAm hydrogels with fast shrinking kinetics. *Macromol. Rapid Commun.* 2005. 26 (16): 1346.
3. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties. *Adv. Mater.* 2002. 14 (16): 1120.
4. Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H., Schmidt G., Negulescu I.I. Hybrid polymer-clay nanocomposites: A mechanical study on gels and multilayered films. *Polymer.* 2008. 49 (17): 3785.
5. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. Synthesis of poly-(N,N-dimethylacrylamide) silica-gel polymer hybrids by *in situ* polymerization method. *Polym J.* 1998. 30 (1): 60.
6. Loos W., Verbrugghe S., Goethals E.J., Du Prez F.E., Bakeeva I.V., Zubov V.P. Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly-(N-vinylcaprolactam). *Macromol. Chem. Phys.* 2003. 204 (1): 98.
7. Magalhaes A.S.G., Neto M.P.A., Bezerra M.N., Nagila M.P.S., Ricardo J.P.A. Feitosa Application of FTIR in the determination of acrylate content in

Поступила 1.07.2016

УДК 547.491:547.891

К.С.Діденко*, Н.В.Козак, В.І.Бортницький, О.М.Комлякова, В.В.Клепко, М.В.Рухайло

ВПЛИВ БУДОВИ І ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ ІЗОЦІАНАТІВ,
БЛОКОВАНИХ ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ, НА ЇХ ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

* e-mail: didenko.katherina@gmail.com

Для низки моно- і діізоціанатів, блокованих ϵ -капролактамом, досліджено вплив будови і функціональності ізоціанатів (*орто*-толілізоціанату, толуїлендіізоціанату, дифенілметандіізоціанату, гексаметилендіізоціанату) на температуру термічної дисоціації ($T_{\text{дис}}$) та протікання процесу деблокування. Методом термогравіметрії визначено $T_{\text{дис}}$ блокованих ізоціанатів та енергії активації процесу їх термоокиснювальної деструкції. Згідно з даними піролітичної мас-спектрометрії щодо фрагментів розкладу блокованих ізоціанатів, за різних температур встановлено вплив на процес термічної дисоціації будови та функціональності ізоціанатів, а також можливість впливу π -спряження на порядок дисоціації блокованих ізоціанатних груп, розміщених в одному ароматичному кільці.

Ключові слова: блоковані ізоціанати, ϵ -капролактамом, піролітична мас-спектрометрія, термічні властивості, термічна дисоціація.

ВСТУП. Латентні хімічні реагенти, зокрема блоковані ізоціанати, спроможні за певних умов вивільняти реакційноздатні функціональні групи, є перспективними в плані проведення багатостадійного синтезу, підвищення селективності основної реакції та попередження побічних реакцій [1–4], а також вони дозволяють покращити технологічні умови використання та переробки матеріалів або зменшити токсичність реагентів [5–7].

При взаємодії ізоціанатів зі сполуками, що мають активний атом водню (фенол, гідроксиламіни, пірокатехін, капролактамом, дифеніламін та ін.), утворюються продукти з обмеженою термічною стійкістю — блоковані ізоціанати. Для визначення температури їх деблокування використовують методи титрування, ДСК, ТГА, ІЧ-спектроскопії та ін. [8–13]. Температура дисоціації блокованих ізоціанатів залежить від будови вихідного ізоціанату та блокуючого агенту, середовища (розчинника) і каталізатора [4, 8, 14]. У роботах [9, 10] досліджено вплив будови ізоціанату (аліфатичний, ароматичний) на термічні характеристики блокованих діізоціанатів, одержаних з використанням сумішей блокувальних реагентів. Робота [10] містить порівняння термічних характеристик блокованих ізоціанатів залежно від їх функціональності для ді- та поліізоціанатів. Дослідження впливу на температурні характеристики функціональності блокованих моно- і діізоціанатів залежно від їх будови у відомій нам літературі відсутні.

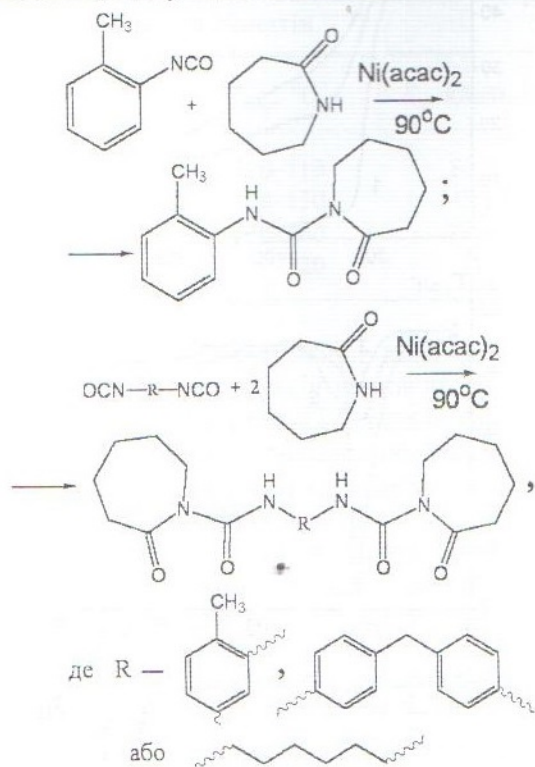
Дана робота присвячена вивченню впливу будови та функціональності ізоціанатів (*орто*-толілізоціанат; 2,4-, 2,6-толуїлендіізоціанат; дифенілметандіізоціанат та гексаметилендіізоціанат), блокованих ϵ -капролактамом, на їх термічні властивості, зокрема на температури їх термічної дисоціації.

Дана робота присвячена вивченню впливу будови та функціональності ізоціанатів (*орто*-толілізоціанат; 2,4-, 2,6-толуїлендіізоціанат; дифенілметандіізоціанат та гексаметилендіізоціанат), блокованих ϵ -капролактамом, на їх термічні властивості, зокрема на температури їх термічної дисоціації.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. *орто*-Толілізоціанат (*o*-ТПЦ, SIGMA), 2,4-, 2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ, Merk), дифенілметандіізоціанат (ДФМДІ, Aldrich), гексаметилендіізоціанат (ГМДІ, Aldrich) переганяли під вакуумом перед використанням, ϵ -капролактамом (КЛ, ПАО Азот) сушили у вакуумі при 50 °С протягом 6 год, нікелю (II) ацетилацетонату ($\text{Ni}(\text{acac})_2$, Черкаський завод хімреагентів), ацетон (Росія) пере-

ганяли перед використанням.

Синтез ізоціанатів, блокованих ϵ -капролактамом, відбувався за схемою:



Реакцію блокування проводили в тригорлому реакторі, обладнаному мішалкою і термометром, шляхом суміщення в атмосфері осушеного інертного газу наважок попередньо нагрітого до 60 °С ізоціанату і розплаву блокувального агента (комплексу “ ϵ -капролактаму — $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ” у надлишку ϵ -капролактаму [14]). Співвідношення реагентів наведено у табл. 1. Реакцію здійснювали при перемішуванні за температури 90 °С протягом 4 год.

Таблиця 1

Співвідношення реагентів для синтезу блокованих ізоціанатів

Блокований ізоціанат	Частка		
	ізоціанату	ϵ -капролактаму	$\text{Ni}(\text{acac})_2$
<i>o</i> -Толілізоціанат (<i>o</i> -ТІЦб)	1	1	0.03
Толуендіізоціанат (ТДІб)	0.7	1	0.01
Дифенілметандіізоціанат (ДФМДІб)	1	1	0.01
Гексаметилендіізоціанат (ГМДІб)	0.7	1	0.01

Отримані блоковані ізоціанати розчиняли в ацетоні та переосаджували дистильованою водою, після чого фільтрували та сушили при температурі 55 °С у вакуумі до постійної маси. Характеристики одержаних продуктів наведені у табл. 2. Температуру плавлення визначали капілярним методом.

Таблиця 2

Характеристики синтезованих ізоціанатів, блокованих ϵ -капролактамом

Блокований ізоціанат	Вихід, %	$T_{\text{пл}}$, °С	Продукт — порошок
<i>o</i> -ТІЦб	91	76–78	Блідо-жовтий
ТДІб	88	72–74	Білий
ДФМДІб	85	148–150	Білий
ГМДІб	66	57–60	Світло-сірий

Титрування блокованих ізоціанатів 0.1 н. розчином хлоридної кислоти з дибутиламином показало відсутність ізоціанатних груп.

Проходження реакції взаємодії ізоціанатів з ϵ -капролактамом контролювали методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням. ІЧ-спектри ізоціанатів і синтезованих блокованих продуктів реєстрували на приладі TENSOR 37 Bruker у діапазоні хвильових чисел 4000–400 см^{-1} за кімнатної температури в таблетках KBr.

Термічні характеристики ізоціанатів досліджували методами термогравіметрії та мас-спектрометрії.

Термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D (Paulik–Paulik–Erdey), оснащеного системою аналого-цифрового перетворення даних (in Softus), в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури складала 10 °С/хв. Вага зразків дорівнювала 50 мг.

Для дослідження вихідних та блокованих ϵ -капролактамом ізоціанатів методом піролітичної мас-спектрометрії використовували установку, в яку входили комірка для лінійно запрограмованого піролізу в обла-

сті температур 25—400 °С і мас-спектрометр МХ-1321, що дозволяє визначати компоненти газових сумішей в діапазоні масових чисел 1—4000. Зразки масою 0.5 мг вносили у комірку, яку вакуумували ($1.33 \cdot 10^{-4}$ Па) протягом 30 хв при 25 °С. Швидкість нагрівання дорівнювала (6 ± 1) °С/хв. Енергія іонізації в камері мас-спектрометра становила 70 еВ. Питомий вміст кожного леткого компонента суміші розраховували як площу інтегральної кривої під відповідними піками мас-спектрів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. На рис. 1 подано ІЧ-спектри ϵ -капролактаму, вихідних і блокованих ТДІ, ГМДІ.

ІЧ-спектри синтезованих продуктів вказують на проходження реакції блокування ізоціанатів ϵ -капролактамом. В ІЧ-спектрах для всіх блокованих ізоціанатів смуга валентних коливань ізоціанатної групи 2274 cm^{-1} відсутня, спостерігається перерозподіл смуг валентним коливанням NH-груп у діапазоні $3000\text{—}3500 \text{ cm}^{-1}$, а також наявні характеристичні смуги 1705 , 1535 і 1395 cm^{-1} (амід I, II і III), які відображають нові утворені зв'язки. Слід відмітити, що в ІЧ-

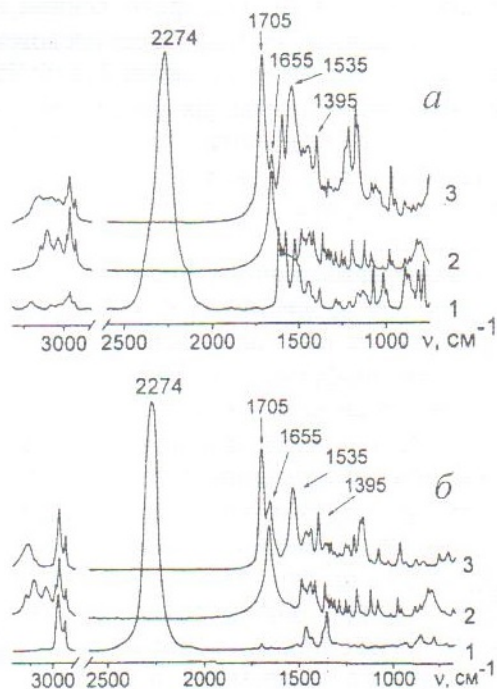


Рис. 1. ІЧ-спектри реагентів і блокованих діізоціанатів: а — ТДІб, б — ГМДІб: 1 — ізоціанат; 2 — ϵ -капролактаму; 3 — блокований ізоціанат.

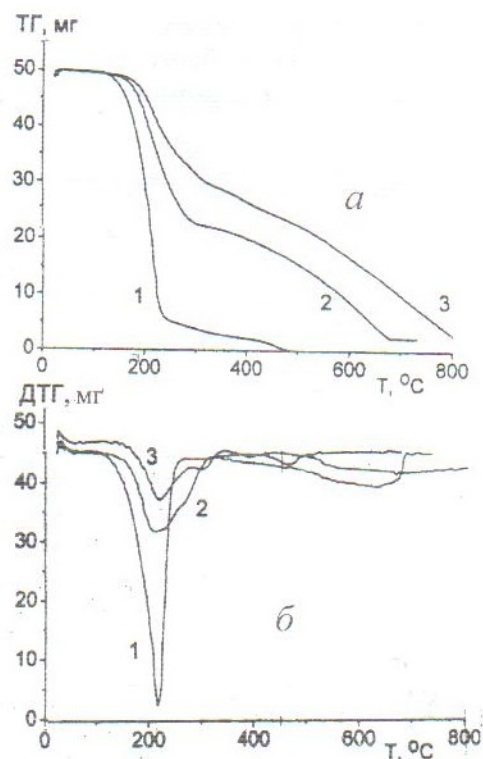


Рис. 2. Термогравіметричний (а) та дериватографічний (б) аналіз ізоціанатів, блокованих ϵ -капролактамом: 1 — *o*-ТДІб; 2 — ТДІб; 3 — ДФМДІб.

спектрах усіх синтезованих блокованих ізоціанатів наявні дві смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ -зв'язків: смуга 1705 cm^{-1} відповідає утворенню амідної групи при взаємодії ізоціанату з ϵ -капролактамом, а при 1655 cm^{-1} іамідна смуга присутня в ІЧ-спектрі ϵ -капролактаму (рис. 1). Смуга амід II 1535 cm^{-1} чітко розділена в спектрі ГМДІб. В ІЧ-спектрах ароматичних ізоціанатів вона частково накладається на смугу $\text{C}=\text{C}$ бензенних кілець.

На рис. 2 наведено криві ТГА блокованих ізоціанатів. На кривих ТГА температурі початку деблокування відповідає ендотермічний пік на кривій ДТА, при якому спостерігається втрата маси на кривій ТГ [8]. Температури деблокування ізоціанатів, визначені методом термогравіметрії, приведені в табл. 3.

За даними термогравіметрії, характер термоокиснювальної деструкції одержаних продуктів при $110\text{—}335$ °С залежить від будови і функціональності ізоціанатної складової. Термоокиснювальна деструкція *o*-ТДІб проходить

Таблиця 3

Температура термічної дисоціації ($T_{\text{дис}}$) та енергія активації (E_a) термоокиснювальної деструкції блокованих ізоціанатів

Блокований ізоціанат	$T_{\text{дис}}, ^\circ\text{C}$	E_a , кДж/моль
о-ТПЦб	100–110	83.6
ТДІб	120–130	43.25
ДФМДІб	150–160	29.7
ГМДІб	110–120	—

в одну стадію з максиальною швидкістю розкладу за температури, якій відповідає ендотермічна область на кривій ДТА. На цій стадії відбуваються термічна дисоціація блокованого ізоціанату, виділення ϵ -капролактаму і хімічні перетворення ізоціанату.

Згідно з наведеними на рис. 2 кривими, термоокиснювальна деструкція блокованих ароматичних діізоціанатів проходить у дві стадії.

Втрата маси за температури 130°C для ДФМДІб становить приблизно 40, тоді як для ТДІб — 55 %. В роботі [15] було показано, що за цих температур втрачається маса через виділення ϵ -капролактаму. Різницю у величинах втрати маси в цьому температурному діапазоні можна пояснити різною масовою часткою блокувального агента в ізоціанатах різної будови.

Для розрахунку кінетичних параметрів термоокиснювальної деструкції блокованих ароматичних ізоціанатів в області температур 150 – 275°C використовували залежності $\ln(da/dT)$ від $1/T$ (метод Фрідмана) [16], з яких визначали величину E/R з тангенсу кута нахилу лінійної апроксимації відповідних залежностей.

Обчислені значення енергії активації першої стадії термоокиснювальної деструкції блокованих ізоціанатів наведено у табл. 3.

Термічна дисоціація латентних ізоціанатів може відбуватися за кількома напрямками — з вивільненням реакційноздатних ізоціанатних груп, з утворенням амінів, нітрilів, а також інших продуктів. При проведенні синтезу за участю блокованих ізоціанатів ідентифікування продуктів термічного розкладу блокованих ізоціанатів є важливим моментом для прогнозування

можливості проходження цільової реакції. Дослідження термічного розкладу блокованих ізоціанатів методами ТГА–МС [11] або піролітичної мас-спектрометрії [12, 13] дозволяє як визначити температуру термічної дисоціації блокованих ізоціанатів, так і ідентифікувати продукти їх розкладу.

Продукти деструкції одержаних блокованих ізоціанатів ідентифікували з використанням мас-спектрів їх піролітичного розкладу, записаних за кількох температур в інтервалі термічного розкладу. Необхідно зауважити, що криві температурної залежності іонного струму при лінійному піролізі, так, як і криві динамічного термогравіметричного аналізу, характеризують неперервні зміни в системі з часом, тоді як мас-спектри фіксують склад фрагментів піролізу в певні моменти і є дискретними характеристиками.

На рис. 3 подано температурні залежності іонного струму блокованих ізоціанатів та відповідні мас-спектри, з яких видно, що піроліз блокованих ізоціанатів відбувається у декілька стадій. Температурний інтервал першої стадії відповідає процесу термічної дисоціації блокованих ізоціанатів (табл. 3, рис. 2). Для о-ТПЦб перша стадія знаходиться у температурному інтервалі 100 – 155 , друга — 155 – 210 , третя — 210 – 340°C (рис.3). При 100°C основними фрагментами піролітичного розкладу є фрагменти з масовими числами 113 та 133 у співвідношенні 1:1, які відповідають молекулярним масам КЛ та о-ТПЦ, а також молекулярний іон о-ТПЦб (масове число 246). Такі фрагменти наявні у мас-спектрах і за вищих температур з поступовим зменшенням частки фрагменту 246, який відсутній у спектрах високотемпературних стадій.

На відміну від блокованого моноізоціанату для всіх розглянутих діізоціанатів піролітичний розклад проходить у 2 стадії (рис. 3).

Для ТДІб температурні інтервали розкладу складають 135 – 250 і 250 – 320°C . За температури 140°C з'являються при співвідношенні приблизно 2:1 іонні фрагменти з масовими числами 113 і 174 (молекулярні маси КЛ і ТДІ). При 160°C на продовження процесу деблокування вказує присутність у мас-спектрі фрагментів, які відповідають КЛ і ТДІ у співвідношенні приблизно 1:1, та поява фрагменту з

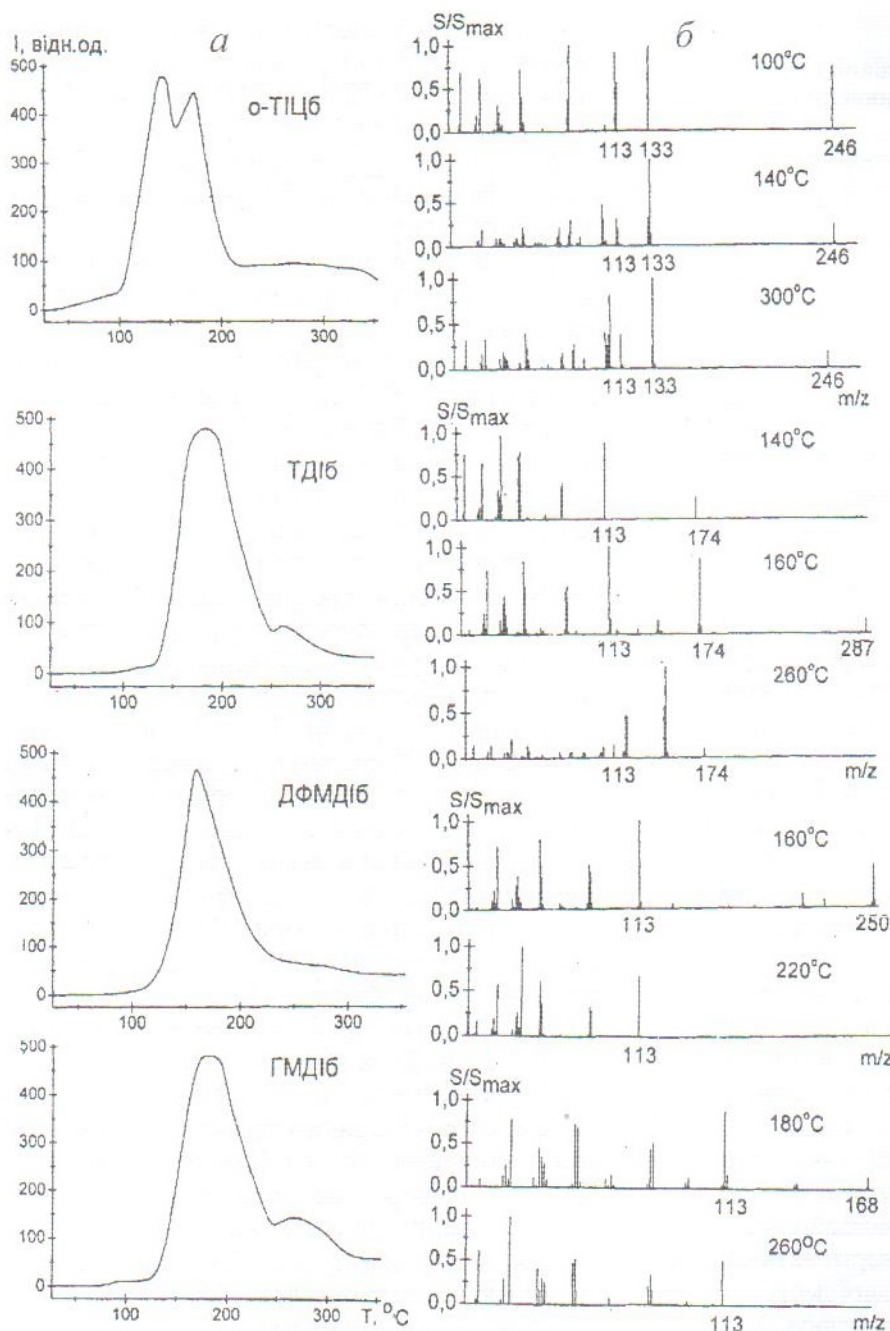


Рис. 3. Температурна залежність іонного струму (I) (а) і мас-спектри (б) блокованих ізоціанатів за різних температур.

масовим числом 287, яке відповідає молекулярній масі ТДІ, блокованого за однією ізоціанатною групою.

Для ДФМДІБ перша стадія знаходиться у температурному інтервалі 110–230, друга — 235

–300 °С. При 160 °С основними для піролітичного розкладу є фрагменти з масовими числами 113 та 250, які відповідають молекулярним масам КЛІ та ДФМДІ, у співвідношенні 2:1. Це відповідає мольному співвідношенню КЛІ та ДФМДІ у блокованому діізоціанаті. При вищих температурах іонний фрагмент діізоціанату відсутній.

Для ГМДІБ перша стадія знаходиться у діапазоні температур 135–250, друга — 250–300 °С. При 180 °С основні фрагменти піролітичного розкладу з масовими числами 113 та 169 відповідають молекулярним масам КЛІ та ГМДІ. За вищих температур іонний фрагмент діізоціанату відсутній.

З одержаних даних видно, що на характер термічної дисоціації блокованих ізоціанатів впливає не тільки кількість NCO-груп сполуки. Для блокованих ДФМДІ та ГМДІ термічна дисоціація відбувається з деблокуванням одночасно за двома ізоціанатними групами. Тоді як із результатів мас-спектрів ТДІБ випливає, що при його піролізі при 160 °С частково вивільняється лише одна ізоціанатна група.

На відміну від ДФМДІ NCO-групи ТДІ розташовані в одному бензеновому кільці. Тому наявність у мас-спектрах ТДІ, блокованого за однією ізоціанатною групою, можна пов'язати з інгібуювальною дією утвореної NCO-групи на деблокування іншої

внаслідок впливу π -спряження в ароматичному кільці. Подібна залежність відома для реакційної здатності ТДІ [14]. А при порівнянні активності NCO-груп, відділених одна від одної гексаметиленовим або дифенілметановим фрагментом у ГМДІ та ДФМДІ, такої залежності не спостерігається.

Таким чином, дослідження термічних властивостей монофункціонального *o*-толілізоціанату та дифункціональних толуїлендіізоціанату, дифенілметандіізоціанату та гексаметилендіізоціанату, блокованих ϵ -капролактамом, показало, що температура деблокування зростає в ряду: *o*-ТПЦБ, ГМДІБ, ТДІБ та ДФМДІБ. До того ж, блокований моноізоціанат має найменшу температуру дисоціації. Дослідження процесу термічної дисоціації блокованих ізоціанатів методом піролітичної мас-спектрометрії дозволило встановити можливість впливу π -спряження на порядок дисоціації блокованих ізоціанатних груп, розташованих в одному ароматичному кільці.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ БЛОКИРОВАННЫХ ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ ИЗОЦИАНАТОВ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.С.Диденко*, Н.В.Козак, В.И.Бортницкий, О.М.Комлякова, В.В.Клепко, Н.В.Рухайло

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Харьковское шоссе, 48,
Киев, 02160, Украина

* e-mail: didenko.katherina@gmail.com

Для ряда моно- и диизоцианатов, блокированных ϵ -капролактамом, исследовано влияние структуры и функциональности изоцианатов (*орто*-толилизацианата, толуилиндиизацианата, дифенилметандиизацианата, гексаметилендиизацианата) на температуру термической диссоциации ($T_{\text{дис}}$) и характер процесса деблокирования. Методом термогравиметрии определены $T_{\text{дис}}$ блокированных изоцианатов и энергии активации процесса их термоокислительной деструкции. Согласно данным пиролитической масс-спектрометрии о фрагментах разложения блокированных изоцианатов при разных температурах установлено влияние на процесс термической диссоциации строения и функциональности изоцианатов, а также возможность влияния π -сопряжения на порядок диссоциации блокированных изоцианатных групп, размещенных в одном ароматическом кольце.

К л ю ч е в ы е с л о в а: блокированные изоцианаты, ϵ -капролактамы, пиролитическая масс-спектрометрия, термические свойства, термическая диссоциация.

THE INFLUENCE OF STRUCTURE AND FUNCTIONALITY OF ϵ -CAPROLACTAM BLOCKED ISOCYANATES ON THEIR THERMAL PROPERTIES

K.S.Didenko*, N.V.Kozak, V.I.Bortnytskyi, O.M. Komliakova, V.V.Klepko, M.V.Rukhailo

Institute of Macromolecular Chemistry of National
Academy of Sciences of Ukraine,

48 Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: didenko.katherina@gmail.com

The influence of structure and functionality of isocyanate on thermal dissociation temperature and deblocking process of blocked isocyanates was investigated for the number of ϵ -caprolactam blocked mono- and diisocyanates (*o*-tolil isocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate and hexamethylene diisocyanate). The thermal dissociation temperature of blocked isocyanates and activation energy of their thermooxidative destruction process were determined by thermogravimetry. According to pyrolysis mass-spectrometry data (concerned with blocked isocyanates decomposition fragments at various temperatures) not only the influence of structure and functionality of isocyanate on thermal dissociation process but also possibility of influence of π -conjunction on dissociation order of blocked isocyanate groups, which are located at a single aromatic ring, were established.

K e y w o r d s: blocked isocyanates, ϵ -caprolactam, pyrolysis mass-spectrometry, thermal properties, thermal dissociation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Muzafarov A.M., Bystrova A.V., Vasilenko N.G. et al. New approaches in silicon production and recycling for sustainable future // *Rus. Chem. Rev.* -2013. -82, № 7. -Р. 635–647.
2. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // *Композит. мир.* -2006. -№ 4. -С. 20–24.
3. Мочалова А.Е., Будруев А.В., Олейник А.В. и др. Термо- и pH-чувствительные гидрогели на основе хитозана, полученные с использованием диазид терефталевой кислоты // *Перспектив. материалы.* -2009. -№ 5. -С. 61–65.
4. Wicks D.A., Wicks Z.W. Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry // *Progress in Organic Coatings.* -1999. -№ 36. -Р. 148–172.
5. Коваленко Л.Г., Строганов В.Ф. Модифицирование реакционно-способных олигомеров блоки-

- рованными изоцианатами // Пластмассы. -1986. -№ 11. -С. 34–37.
6. Козак Н.В., Шекара О.В., Нестеренко Г.М. и др. Теплофізичні властивості термостійких полімерів функціонального призначення на основі ізоціанатів // Композиц. полим. материалы. -2001. -23, № 2. -С. 96–102.
 7. Галибеев С.С., Гафаров А.М., Кочнев А.М. и др. Модификация полиолефинов блокированными изоцианатами // Изв. вузов. Химия и хим. техн. -2004. -47, № 2. -С. 11–14.
 8. Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B. et al. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane // Chem. Rev. -2013. -113. -P. 80–118.
 9. Lee J.M., Subramani S., Lee Y.S. et al. Thermal decomposition behavior of blocked diisocyanates derived from mixture of blocking agents // Macromol. Res. -2005. -13, № 5. -P. 427–434.
 10. Shen T., Zhou D., Liang L. et al. Synthesis and characterization of reactive blocked-Isocyanate coupling agents from methyl ethyl ketoxime, ethyl cellosolve/ε-caprolactam blocked aromatic and aliphatic diisocyanates // J. Appl. Polym. Sc. -2011. -122. -P. 748–757.
 11. Gedan-Smolka M., Haubler L., Fischer D. Thermal deblocking of masked low molecular isocyanates I. Aliphatic isocyanates // Thermochim. Acta. -2000. -351. -P. 95–105.
 12. Діденко К.С., Козак Н.В., Клепко В.В. Пути блокування о-толилизіоціаната капролактамом // Питання хімії та хім. технол. -2014. -№ 4. -С. 53–56.
 13. Губина А.В., Дмитриева Т.В., Бортницький В.І. Особенности термической диссоциации толуиленидиизоцианата, блокированного ε-капролактамом // Полимер журн. -2014. -36, № 3. -С. 257–261.
 14. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. -М.: Химия, 1968.
 15. Козак Н.В., Діденко К.С., Давиденко В.В., Клепко В.В. Неізотермічна кінетика термоокиснювальної деструкції поліізоціанату, блокованого ε-капролактамом. // Полимер журн. -2014. -36, № 1. -С. 33–38.
 16. Friedman H.L. Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // J. Polymer Science Polymer Symp. -1964. -6, № 1. -P. 183–195.
 3. Mochalova A.Ye., Budruev A.V., Oleinik A.V., Smirnova L.A. Chitosan based thermo- and pH-sensitive hydrogels obtained using terephthalic acid diazide. Perspektivnye materialy. 2009. 5 : 61.
 4. Wicks D.A., Wicks Z.W. Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. Progress in Organic Coatings. 1999. 36(3): 148.
 5. Kovalenko L.G., Stroganov V.F. Modification of reactive oligomers by blocked isocyanates. Plastmassy (Plastics). 1986. 11: 34.
 6. Kozak N.V., Shekera O.V., Nesterenko H.M., Nizelskii Yu.M. Thermophysical properties of thermally stable isocyanate containing polymers. Kompozitsionnye polimernye materialy (Composite polymer materials). 2001. 23(2): 96.
 7. Galibeev S.S., Gafarov A.M., Kochnev A.M., Archireev V.P., Romanova E.A. Modification of polyolefines by blocked isocyanates. Chem. And Chem. Tech. 2004. 47(2): 11.
 8. Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. Chem. Rev. 2013. 113 (1): 80.
 9. Lee J.M., Subramani S., Lee Y.S., Kim J.H. Thermal decomposition behavior of blocked diisocyanates derived from mixture of blocking agents. Macromol. Res. 2005. 13(5): 427.
 10. Shen T., Zhou D., Liang L., Zheng J., Lan Y., Lu M. Synthesis and characterization of reactive blocked-isocyanate coupling agents from methyl ethyl ketoxime, ethyl cellosolve/ε-caprolactam blocked aromatic and aliphatic diisocyanates. J. Appl. Polym. Sci. 2011. 122(2): 748.
 11. Gedan-Smolka M., Haubler L., Fischer D. Thermal deblocking of masked low molecular isocyanates I. Aliphatic isocyanates. Thermochim. Acta. 2000. 351(1–2): 95.
 12. Didenko K.S., Kozak N.V., Klepko V.V. The ways of blocking of o-tolyl isocyanate by ε-caprolactam. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii. 2014. 97(4): 53.
 13. Hubina A.V., Dmitrieva T.V., Bortnitskii V.I. Peculiarities of thermal dissociation of ε-caprolactam-blocked tolylenediisocyanate. Polym. J. 2014. 36(3): 257.
 14. Saunders D.H., Frish K.K. Chemistry of polyurethanes (Moscow: Khimiya, 1968). [in Russian].
 15. Kozak N.V., Didenko K.S., Davidenko V.V., Klepko V.V. Non-isothermal kinetics of ε-caprolactame blocked polyisocyanate thermooxydative destruction Polym. J. 2014. 36(1): 33.
 16. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. Polym. Sci. Polym. Symp. 1964. 6(1): 183.

REFERENCES

Надійшла 09.11.2016

УДК 541.49 + 547.789.3

А.П.Ранський^{1*}, Н.О.Діденко², О.А.Гордієнко¹**СИНТЕЗ АЛКІЛАМІДІВ ГЕТАРИЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) НА ЇХ ОСНОВІ**¹Вінницький національний технічний університет, Хмельницьке шосе, 95, Вінниця, 21021, Україна²Вінницький національний медичний університет ім. М.І.Пирогова, вул. Пирогова, 56, Вінниця, 21018, Україна

* e-mail: ranskiy@gmail.com

Модифікованою реакцією Вільгеродта–Кіндлера синтезовано алкіламіди гетарил-2-тіокарбонкової кислоти. Методами традиційного та прямого синтезу на основі бензімідазол-2-N,N-диметилкарботіоаміду (HL) отримано координаційні сполуки загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot x\text{ДМСО}$ ($x = 0, 1$). Їх досліджено методами хімічного і рентгеноструктурного аналізу, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопією. Молекулярну і кристалічну структуру комплексу $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot x\text{ДМСО}$ встановлено методом рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: алкіламіди гетарил-2-тіокарбонкової кислоти, реакція Вільгеродта–Кіндлера, координаційні сполуки, кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз, ІЧ-, ^1H ЯМР-спектроскопія.

ВСТУП. Синтезу та дослідженню координаційних властивостей ароматичних і гетероциклічних тіоамідів присвячено значну кількість робіт [наприклад, 1, 2], тоді як алкіламіди гетарил-2-тіокарбонкової кислоти досліджені значно менше. При цьому необхідно зазначити, що тіоаміди різного заміщення виявляють широку та різноманітну біологічну активність. Так, серед них знайдені сполуки, що мають протитуберкульозну активність [3, 4]; N-гетарилтіоаміди дифтороцтової кислоти [5] та похідні імідазопіридину [6] є потенційними противірусними та антибактеріальними препаратами. Як противіразкові засоби застосовано N-заміщені тіопіколінаміди [7] та моно- або дизаміщені N-(гетарил)-3,4,5-триметокситіобензаміди [8]. Тіоаміди заміщеної N-бензиліндол-3-іл-гліоксилової кислоти запропоновані як лікарські препарати для лікування пухлинних захворювань [9]. У роботі [10] відмічається можливість використання тіоамідів як антидотів при отруєнні солями важких металів. Стосовно біологічної активності координаційних сполук, до складу яких входять тіоамідні ліганди, в низці інших робіт зазначено, що суттєво зменшується токсичність металу,

а сам ліганд може змінювати свою селективну біоактивність [11, 12]. Цей факт послужив додатковим стимулом для синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей алкіламідів гетарил-2-тіокарбонкової кислоти та комплексних сполук купруму (II) на їх основі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу алкіламідів гетарил-2-тіокарбонкової кислоти I–VIII використовували 2(4)-метилгетарени, морфолін, моно- та диметилформамід кваліфікації ч. Комплекс XVI синтезували з застосуванням порошкової міді з масовою часткою металу $\geq 99.5\%$ та розміром частинок 8.0 ± 1.1 мкм (75 % об.), визначених на мікроседиментометрі Saishin SKC-2000S (Japan). Неорганічні сполуки $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH та сірка відповідали кваліфікації ч. Органічні розчинники (ДМСО, ДМФА, CH_3OH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) компаній Sigma–Aldrich і Merck додатково не очищували. Вміст купруму (II) у синтезованих комплексах XVI, XVII визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрі С-115 ПКРС. Елементний аналіз на вміст нітрогену проводили методом К'ельдаля, а сульфур — методом Шенігера [13]. Хрома-

тографічний аналіз диметилсульфіду виконували на приладі Chrom-5 з колонкою ОУ-222 на хроматроні N-Super (температура колонки 80–170 °С). Програмування температури здійснювали від 80 до 150 і від 150 до 170 °С зі швидкістю 10 град/хв. Витримка — 2 хв при 80 і 10 хв — при 170 °С.

ІЧ-спектри сполуки VII та комплексів XVI, XVII у діапазоні 4000–400 см⁻¹ реєстрували на приладі Specord 75 IR, зразки готували у вигляді таблеток з KBr. Спектри ¹H ЯМР записували на радіоспектрометрах Varian VXR-200 (200 МГц) і Varian VXR-300 (300 МГц) для розчинів сполук ДМСО-*d*₆, внутрішній стандарт — ТМС.

РСА комплексу XVI. Кристали моноклінні, [Cu(C₁₀H₁₁N₃S)Cl₂]·ДМСО при 100 К, *a* = 7.074 (4), *b* = 17.8880(4), *c* = 13.311(3) Å; β = 101.4(3)°; *V* = 1650.4(3) Å³; *Mr* = 835.69, *Z* = 4, просторова група *P*2₁/с; ρ_{розрах} = 1.682 г/см³; μ(MoK_α) = 1.90 мм⁻¹; *F*(000) = 852. Параметри елементарної комірки та інтенсивності 13886 відзеркалень (2856 незалежних, *R*_{int} = 0.09) виміряні на дифрактометрі Xcalibur-3 (MoK_α-випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω-сканування, 2Θ_{макс} = 50°). Урахування поглинання було проведено аналітично (*T*_{min} = 0.407, *T*_{max} = 0.799).

Структуру розшифровано прямим методом з використанням програм SHELXTL [14]. Положення атомів водню знайдені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені за моделлю “наїзника” з *U*_{ізо} = *nU*_{екв} неводневого атома, зв’язаного з даним водневим (*n* = 1.5 для метильних груп і *n* = 1.2 для інших атомів водню). Структура уточнена по *F*² повнометричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до *wR*₂ = 0.20 за 2815 відзеркаленнями (*R*₁ = 0.07 за 2131 відзеркаленнями з *F* > 4σ(*F*), *S* = 1.118).

Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонової кислоти описано нижче.

*Бензтіазол-2-*N,N*-диметилкарботіоамід (IV).* Метод А. У тригорлий реактор об’ємом 500 мл, обладнаний зворотним холодильником, мішалкою із затвором і термометром додавали 44.8 г (0.30 моль) 2-метилбензтіазолу, 38.0 г (0.52 моль) диметилформаміду, 29.1 г (0.91 моль) сірки та 6 г (25 ммоль) Na₂S·9H₂O. При перемішуванні реакційну масу нагрівали на масляній

бані до температури 150–160 °С та витримували протягом 9 год. Реакційну масу охолоджували і при 50 °С обробляли 5 %-м розчином NaOH (3×350 мл) протягом 3 год (3×60 хв). Лужні розчини об’єднували та відфільтровували від твердого осаду, що не розчинився, обробляли 10 %-м розчином хлоридної кислоти до pH 5–6. Осад жовтого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою до pH 7, висушували в екзикаторі над CaCl₂ та перекристалізовували з водного ізопропілового спирту з додаванням активованого вугілля. Вихід 23.3 г (35 %), *T*_{пл} = 103–105 °С.

Знайдено, %: N 12.09, S 28.37. C₁₀H₁₀N₂S₂. Вирахувано, %: N 12.60, S 28.84.

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, ТМС), δ_H: 2.49с, 3.17с, 3.63д (6H, CH₃); 7.47д, 7.53д, 8.02т (4H, C_{гет}-H).

Сполуки II, III, VI, VII синтезували аналогічно.

*Хінолін-2-*N*-метилкарботіоамід (II).* Вихід 11.8 г (19.5 %), *T*_{пл} = 145–146 °С.

Знайдено, %: N 14.02, S 16.18. C₁₁H₁₀N₂S. Вирахувано, %: N 13.85, S 15.85.

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, ТМС), δ_H: 3.03с (3H, CH₃); 7.65–8.63м (6H, C_{гет}-H); 10.90с (1H, NH).

*Хінолін-2-*N,N*-диметилкарботіоамід (III).* Вихід 18.2 г (28.0 %), *T*_{пл} = 125–127 °С.

Знайдено, %: N 13.48, S 14.53. C₁₂H₁₂N₂S. Вирахувано, %: N 12.95, S 14.82.

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, ТМС), δ_H: 2.49с, 3.22с, 3.59с (6H, CH₃); 7.59т, 7.76т, 7.87д, 8.27д (6H, C_{гет}-H).

*Бензімідазол-2-*N*-метилкарботіоамід (VI).* Вихід 8.3 г (14.4 %), *T*_{пл} = 222–224 °С.

Знайдено, %: N 21.36, S 16.63. C₉H₉N₃S. Вирахувано, %: N 21.97, S 16.76.

*Бензімідазол-2-*N,N*-диметилкарботіоамід (VII).* Вихід 9.4 г (15.3 %), *T*_{пл} = 189.5–191 °С.

Знайдено, %: N 20.06, S 15.17. C₁₀H₁₁N₃S. Вирахувано, %: N 20.47, S 15.62.

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, ТМС), δ_H: 2.50с, 3.14с, 3.65д (6H, CH₃); 7.19–7.24м, 7.51д, 7.63д (4H, C_{гет}-H); 12.67 (1H, NH). ІЧ (KBr, ν, см⁻¹): NH_{гет} 3130ср; *B*-смука 1586сл, 1537с, 1372ср, 1310ср; *D*-смука 1280ср, 1228ср, 975ср; *E*-смука 785сл, 756ср, 744с.

Бензтіазол-2-карботіоморфолід (V). Метод Б. У тригорлий реактор, обладнаний зворотним холодильником, мішалкою, термометром та насадкою Діна—Старка, додавали 14.9 г (0.10 моль) 2-метилбензтіазолу, 10.5 г (0.12 моль) морфоліну, 9.6 г (0.3 моль) сірки, 1.92 г (8 ммоль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 10 мл бензолу. Реакційну суміш нагрівали при перемішуванні до повної азеотропної відгонки кристалізаційної води (азеотроп бензол—вода), потім піднімали температуру до 150—160 °С та витримували реакційну суміш протягом 5—6 год до закінчення інтенсивного виділення сірководню, яке контролювали якісною реакцією на катіон плюмбуму (II). Реакційну масу охолоджували, додавали в реактор 65 мл ізопропілового спирту, нагрівали при перемішуванні до розчинення продуктів реакції. Спиртовий розчин фільтрували на фільтрі Шотта, а осад, що не розчинився, промивали холодним ізопропіловим спиртом. Спиртовий розчин охолоджували до 10 °С, осад жовтого кольору, що при цьому утворився, відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом (3×5 мл), висушували в ексікаторі над CaCl_2 та перекристалізовували з водного ізопропілового спирту з додаванням активованого вугілля. Вихід 12.5 г (47.8 %), $T_{\text{пл}} = 129\text{—}130$ °С.

Знайдено, %: N 10.23, S 24.17. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{S}_2$. Вирахувано, %: N 10.72, S 24.53.

Сполуки I, VIII синтезували аналогічно.

Піколін-4-карботіоморфолід (I). Вихід 7.9 г (38.0 %), $T_{\text{пл}} = 152\text{—}153$ °С.

Знайдено, %: N 13.17, S 15.42. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{S}$. Вирахувано, %: N 13.45, S 15.59.

^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, TMC), δ_{H} : 2.50с, 3.16с, 3.66м, 3.80т, 4.30т (8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2)_2\text{O})$; 7.22д, 8.56д (4H, $\text{C}_{\text{гет}}\text{—H}$).

Індол-3-карботіоморфолід (VIII). Вихід 17.5 г (71.0 %), $T_{\text{пл}} = 165\text{—}167$ °С.

Знайдено, %: N 11.22, S 12.54. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{S}$. Вирахувано, %: N 11.37, S 13.02.

^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, TMC), δ_{H} : 3.30—3.55м, 3.72с, 4.08с (8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 7.11м, 7.34д, 7.58д, 7.61д (5H, $\text{C}_{\text{гет}}\text{—H}$); 11.55с (1H, NH).

Синтез координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}) \cdot \text{Cl}_2] \cdot x(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ($x = 0, 1$) наведено далі.

Дихлоро-[бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіомід]купруму (II), сольватований ДМСО

(XVI). Метод А. До розчину 4.10 г (20.0 ммоль) бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоміду в 30 мл безводного ДМСО додавали 80 мл CCl_4 , потім — 1.28 г (20.0 ммоль) порошкової міді. Реакційну масу перемішували за кімнатної температури з примусовою подачею азоту з об'ємною часткою 99.99 % у реакційну зону протягом 1.5—2.0 год до повного розчинення міді. Далі реакційну колбу облаштовували зворотним холодильником, піднімали температуру до 60 °С та витримували реакційну масу протягом 30 хв. Після чого розчин охолоджували до 0—10 °С та витримували протягом 8 год до утворення осаду темно-зеленого кольору. Осад відфільтровували, ретельно промивали холодним ізопропіловим спиртом (3×15 мл) і висушували в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід 5.85 г (70 %), $T_{\text{пл}}$ (з розкл) = 159—160 °С.

Знайдено, %: N 9.88, S 15.07, Cu 15.20. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Вирахувано, %: N 10.06, S 15.34, Cu 15.21.

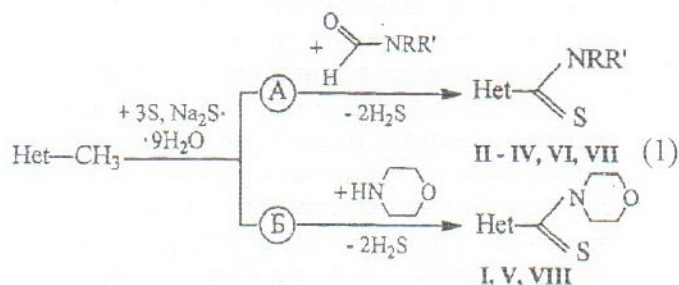
ІЧ (KBr, ν , cm^{-1}): $\text{NH}_{\text{гет}}$ 3135ср; *B*-смула 1570с, 1380ср, 1327с; *D*-смула 1270с, 1245ср, 917сл; *E*-смула 800ср, 770с; $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1058дс.

Дихлоро-[бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіомід]купруму (II) (XVII). Метод Б. До розчину 4.10 г (20 ммоль) бензімідазол-2-(N,N-диметил)карботіоміду в 150 мл гарячого безводного метилового спирту додавали розчин, що містив 3.41 г (20 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у 50 мл того ж розчинника. Реакційну масу витримували при перемішуванні за кімнатної температури протягом 15 хв до утворення осаду світло-зеленого кольору. Надлишок метилового спирту відганяли на роторному вакуумному випарювачі до залишкового об'єму 50 мл. Після охолодження осад відфільтровували, промивали холодним метиловим спиртом (3×10 мл) та висушували в сушильній шафі при 90—100 °С до постійної маси. Вихід 6.32 г (93 %), $T_{\text{пл}}$ (з розкладом) = 261—264 °С.

Знайдено, %: N 12.05, S 8.97, Cu 18.21. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2]$. Вирахувано, %: N 12.37, S 9.44, Cu 18.70.

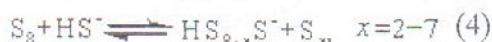
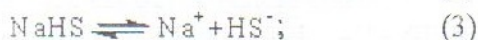
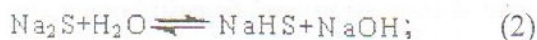
ІЧ (KBr, ν , cm^{-1}): $\text{NH}_{\text{гет}}$ 3130ср, 3090ср; *B*-смула 1582дс, 1557с, 1380с, 1325с; *D*-смула 1290с, 1242ср, 972с; *E*-смула 802ср, 762с, 745с.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У продовження дослідження синтезу тіоамідів різного заміщення модифікованою реакцією Вільгеродта–Кіндлера [1, 15] нами були додатково отримані алкіламіди гетарил-2-тіокарбонової кислоти I–VIII за загальною схемою:



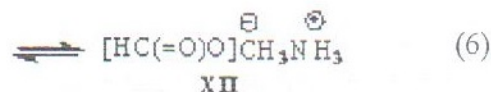
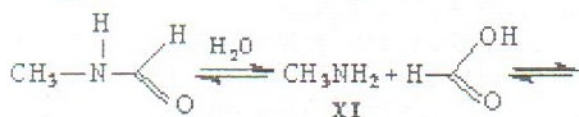
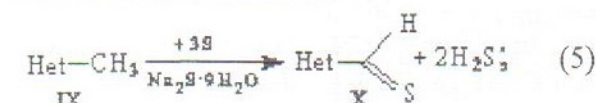
I: піридил-4, R+R'=N(CH₂CH₂)₂O; II: хіноліл-2, R=H, R'=CH₃; III: хіноліл-2, R=R'=CH₃; IV: бензтіазоліл-2, R=R'=CH₃; V: бензтіазоліл-2, R+R'=N(CH₂CH₂)₂O; VI: бензімідазоліл-2, R=H, R'=CH₃; VII: бензімідазоліл-2, R=R'=CH₃; VIII: індоліл-3, R+R'=N(CH₂CH₂)₂O.

Автори роботи [16] надлишкову кількість морфоліну використовували для активування та каталітичного розщеплення циклооктасульфану S₈. У нашому випадку (схема (1)) роль каталізатора виконує сульфід натрію:

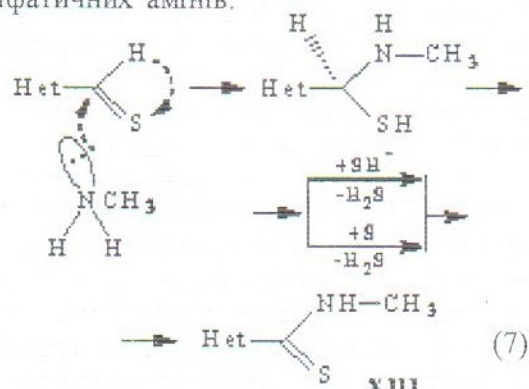


Реакція у подальшому іде традиційно [1] з утворенням тіоамідів I, V, VIII (метод Б) із загальним виходом 38–71 %.

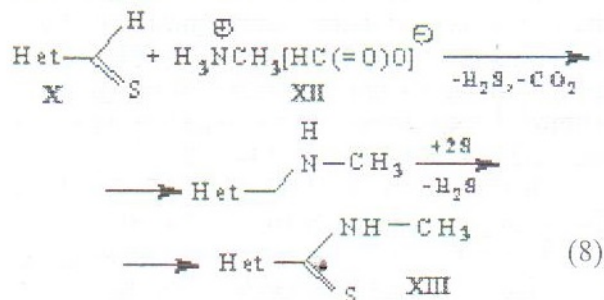
У випадку N-заміщених формамідів (схема (1), метод А) реакція, очевидно, проходить через окиснення активної метильної групи 2-метилгетаренів до інтермедиату X і лужний гідроліз N-заміщених формамідів до відповідних амінів XI та їх форміатів XII:



з подальшою окиснювальною взаємодією X та аліфатичних амінів:



Однак, на наш погляд, активний інтермедіат X може безпосередньо вступати в хімічну взаємодію з форміатами XII за видозміненою реакцією відновлювального амінування (Лейкарта–Валлаха) [17]:

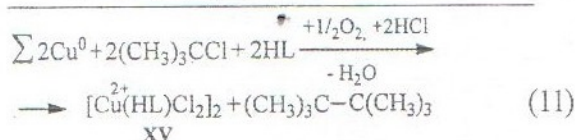
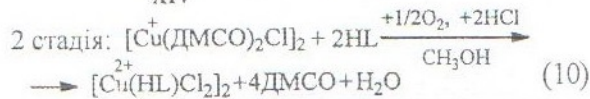
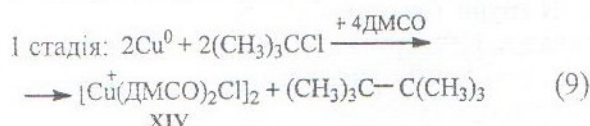


Синтез сполук II–IV, VI, VII за методом А проходить більш складно і, відповідно, з меншими виходами (14.4–35.0 %).

Склад синтезованих сполук I–VIII довели елементним аналізом, а їх будову — ¹H ЯМР-спектроскопією. Сигнали протонів метильної групи IV, VI, VII проявляються у вигляді двох або трьох синглетів та одного дублету у діапазоні 2.49–3.65 м.ч.; сполука II має лише один синглет 3.30 м.ч. Сигнали протонів морфолінового фрагменту I, VII, VIII проявляються, як правило, у вигляді двох синглетів 2.50–4.08 м.ч. та мультиплету 3.30–3.66 м.ч. Протони гетероциклічного фрагменту II, VII, VIII мають один мультиплет 7.11–8.63 м.ч. та два або три, відповідно, для сполук VII, VIII, дублети в полі 7.51

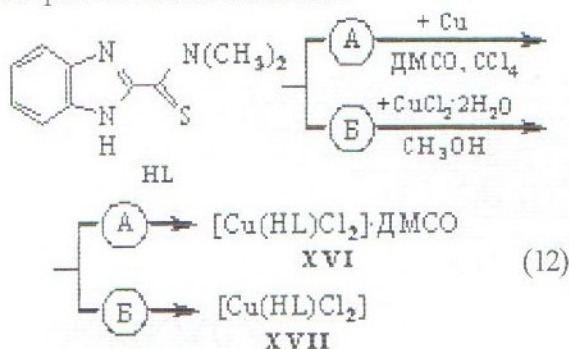
–7.63 м.ч. Протони сполук III, IV проявляються у вигляді двох триплетів та двох дублетів відповідно, 7.59–8.02 та 7.47–8.27 м.ч. Протони групи NH тіоамідного та гетероциклічного фрагментів, відповідно, сполуки II та VII, VIII проявляються у вигляді одного синглету в найбільш слабкому полі 10.90 та 11.55, 12.67 м.ч.

Раніше [2] нами було досліджено двостадійне окиснення порошкової міді в окиснювальних системах: HL–*t*-C₄H₉Cl–ДМСО (перша стадія) та HL–ДМСО–CH₃OH–HCl–O₂ (друга стадія), що проходило за такими реакціями:

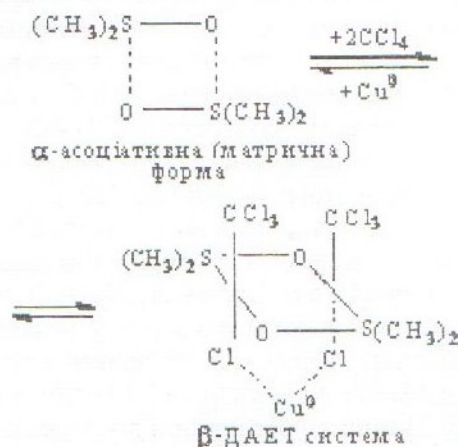


Було встановлено, що в отриманому комплексі XV вклад хлоридних лігандів рівнозначний: 50 % за рахунок *t*-C₄H₉Cl (перша стадія) і 50 % за рахунок хлоридної кислоти (друга стадія). При цьому ДМСО може брати участь в утворенні α-асоціативної (матричної) форми [18] та молекулярних комплексів на мідній поверхні (β-донорно-акцепторної електронотранспортної системи (β-ДАЕТ)) [19].

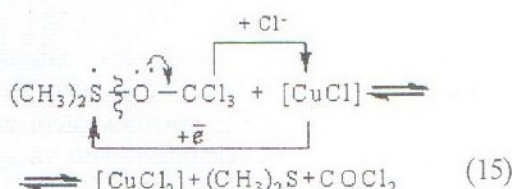
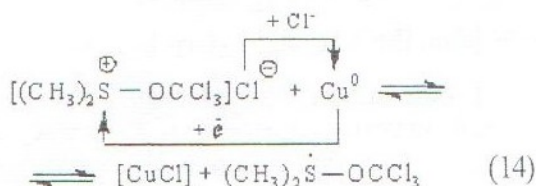
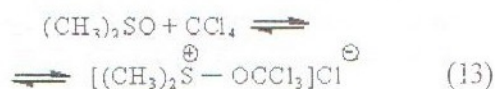
У продовження цих робіт нами досліджено комплексоутворення купруму (0, II) з бензімідазол-2-*N,N*-диметилкарботіамідом в органічних розчинниках за схемою:

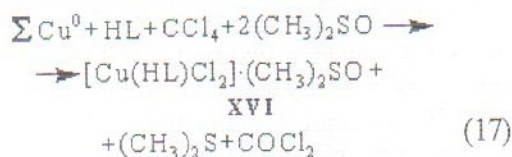
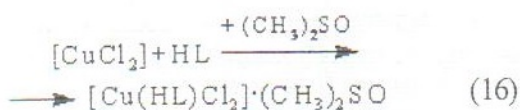


На відміну від раніше дослідженого комплексоутворення (схеми (9)–(11)), реакцію взаємодії тіоаміда HL з порошковою міддю проводили лише в суміші органічних розчинників CCl₄+ДМСО (схема (12)), тобто без додавання хлоридної кислоти (схема (10)). Очевидно, що окиснення порошкової міді в системі HL–CCl₄–ДМСО на першій стадії проходить аналогічно раніше дослідженому в роботі [2] з утворенням можливих молекулярних комплексів на мідній поверхні:

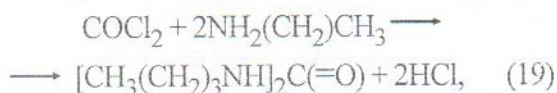
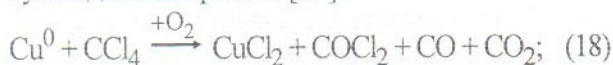


В окиснювальній β-ДАЕТ-системі σ-зв'язок CCl₃[⊖]–Cl взаємодіє з π-зв'язком (CH₃)₂S[⊖]–O, що полегшує перенесення електронів від міді на β-систему та синхронне утворення зв'язку Cl–Cu–Cl. Такі окисно-відновні перетворення на матрицях можна подати реакціями:

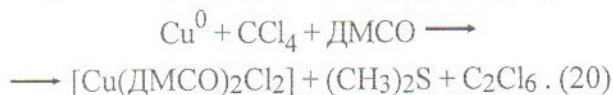




Сумарна реакція (17) свідчить, що комплекс XVI утворюється в результаті двостадійного окиснення міді: $\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ (перша стадія), $\text{Cu}^+ - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (друга стадія), в якому формальним окисником виступає ДМСО в складі молекулярних комплексів (схеми (13)–(15)). При цьому примусова подача в зону реакції інертного газу хроматографічної чистоти (N_2 , 99.99 %) дала змогу виділити диметилсульфід, що утворився, з наступним його барботуванням через діетиловий етер. Хроматографічний аналіз цього розчину показав наявність у реакційній масі диметилсульфіду, що утворився в результаті розпадання молекулярного комплексу (схема (15)). В інших роботах при дослідженні систем, подібних $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 - \text{O}_2$, був виділений фосген [20]:



а при дослідженні системи $\text{Cu}^0 - \text{CCl}_4 - \text{ДМСО}$ — диметилсульфід та гексахлоретан [21]:



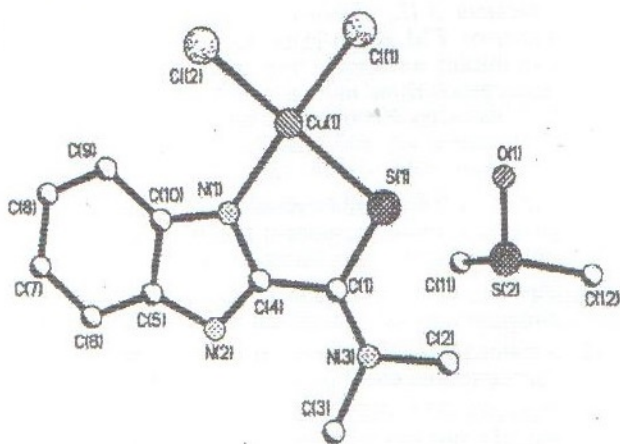
Таким чином, вивчена нами реакція (12) супроводжується утворенням комплексу XVI, побічних продуктів реакції $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, COCl_2 (схеми (15), (16)) та підтверджується результатами інших робіт (схеми (18)–(20)) [20, 21], що дає можливість стверджувати про достовірність отриманих результатів. Склад та будову комплексних сполук XVI, XVII досліджували елементним аналізом, ІЧ-спектроскопією та зустрічним синтезом.

Будову синтезованих сполук встановлювали ІЧ-спектроскопічними дослідженнями, порівнюючи коливання ліганду HL VII та координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot x\text{ДМСО}$ ($x = 0, 1$) XVI, XVII. Для VII найбільш характерними є валентні коливання $\nu(\text{N}-\text{H})$ середньої інтенсивності гетероциклічного фрагменту 3130, 3040 cm^{-1} та складні коливання тіоамідної групи, які інтерпретували як коливання B-, D-, та E-смуги [2, 22]. Характеристичні валентні коливання смуги B ($\text{C}=\text{N} + \text{N}-\text{H}$) з більшим вкладом N-H групи; смуги D ($\text{C}-\text{N} + \text{C}=\text{S}$) з більшим вкладом C-N групи і смуги E ($\text{C}=\text{S} + \text{C}-\text{N}$) з більшим вкладом C=S-групи для сполук VII, XVI, XVII наведені в методиках їх синтезу. Коливання зв'язку, $\nu(\text{N}-\text{H})$ координаційних сполук XVI (3135 cm^{-1}) і XVII (3130 cm^{-1}) залишаються майже незмінними. Комплекси XVI, XVII мають практично ідентичні ІЧ-спектри поглинання. Сильні валентні коливання B-смуги сполук XVI і XVII зміщуються, відповідно, на 35 і 33 cm^{-1} у високочастотну область, валентні коливання ($\text{C}=\text{S}$) D-смуги сполук XVI і XVII — на 58 та 3 cm^{-1} у порівнянні з “чистим” лігандом, сильні валентні коливання ($\text{C}-\text{N}$) E-смуги сполук XVI і XVII — на 26 і 18 cm^{-1} . Крім цього, лише сполука XVI має дуже сильні валентні коливання ($\text{C}=\text{O}$) 1058 cm^{-1} , характерні для $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [23]. Отримані спектральні дані підтверджують утворення сполук XVI, XVII в результаті реакції комплексоутворення та доводять їх будову.

Для встановлення просторової будови комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ були проведені рентгеноструктурні дослідження. Загальний вигляд молекули, довжини зв'язків і валентні кути сполуки XVI наведені на рисунку.

Найбільш важливі довжини зв'язків комплексу XVI (Å): Cu(1)–Cl(1) 2.232(2), Cu(1)–Cl(2) 2.266(2), Cu(1)–N(1) 1.966(6), Cu(1)–S(1) 2.295(2), S(1)–C(1) 1.708(7), C(1)–N(3) 1.305(5), N(3)–C(2) 1.473(4), N(3)–C(3) 1.475(3), C(1)–C(4) 1.485(5), C(4)–N(2) 1.340(5), C(4)–N(1) 1.333 (6), N(1)–C(10) 1.381(6), N(2)–C(5) 1.376(9).

Валентні кути: N(1) Cu(1) Cl(1) 153.8(5)°, N(1) Cu(1) Cl(2) 99.1(6)°, Cl(1) Cu(1) Cl(2) 97.2 (7)°, N(1) Cu(1) S(1) 84.9(5)°, Cl(1) Cu(1) S(1)



Молекулярна будова комплексу XVI.

91.2(7)°, Cl(2) Cu(1) S(1) 149.7(8)°, C(1) S(1) Cu(1) 99.4(2)°, C(4) N(1) C(10) 105.7(6)°, C(4) N(1) Cu(1) 120.6(5)°, S(10) N(1) Cu(1) 132.3(5)°, C(4) N(2) C(5) 108.0(6)°, C(1) N(3) C(2) 120.3(6)°.

Кристалічна структура сполуки XVI є сольватом комплексу купруму (II) складу $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2]$ та ДМСО у співвідношенні 1:1. Центральний атом купруму координований двома атомами хлору, а також атомами нітрогену і сульфуру тіоамідного ліганду HL. Атом купруму має деформовану плоскочватратну координацію. Атоми хлору, нітрогену і сульфуру не лежать в одній площині (кут між лініями $\text{Cl}(1)-\text{Cl}(2)-\text{N}(1)-\text{S}(1)$ дорівнює 37.3°). Найважчий біциклічний фрагмент є плоским з точністю $0.01 \text{ \AA}$.

П'ятичленний металоцикл Cu(1), S(1), C(1), C(4), N(1) знаходиться у конформації "конверт". Відхилення атома S(1) від середньоквадратичної площини інших атомів складає 0,2 Å. Тіонна група S(1)=C(1) трохи розвернута відносно біциклічного фрагменту (торсійний кут S(1)-C(1)-C(4)-N(1) 13,7(8)°).

Диметиламіногрупа має тригонально-пірамідальну конфігурацію (сума валентних кутів зцентрованих на атомі N(3), дорівнює 350°) і розміщена таким чином, що атом C(3) практично компланарний зв'язку C(1)–C(4) (торсійний кут C(3)–N(3)–C(1)–C(7) $7.5(2)^\circ$), не зважаючи на присутність вкорочених внутрішньомолекулярних контактів H(2)...C(3) 2.49 Å (сума вандер-ваальсових радіусів 2.87 Å [24] і H(2)...N(3A) 1.87 Å (2.32 Å).

СИНТЕЗ АЛКИЛАМИДОВ ГЕТАРИЛ-2-ТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) НА ИХ ОСНОВЕ

А.П.Ранский,^{1*} Н.А.Диденко², О.А.Гордиенко¹

¹ Винницкий национальный технический университет, Хмельницкое шоссе, 95,
Винница, 21021, Украина

² Винницкий национальный медицинский университет им. Н.И.Пирогова, ул. Пирогова, 56, Винница, 21018, Украина

* e-mail: ranskiy@gmail.com

Модифицированной реакцией Вильгердта-Киндлера синтезированы алкиламиды гетарил-2-тиокарбоновой кислоты как органические лиганды комплексообразования меди (0, II) в органических растворителях. Прямым и традиционным методами синтеза получены координационные соединения общей формулы $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot x\text{DMCO}$ ($x = 0, 1$). Показано, что комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMCO}$ образуется в результате двухстадийного окисления металлической меди $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ (первая стадия), $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (вторая стадия) при действии окислительной системы $\text{HL}-\text{CCl}_4-\text{DMCO}$. Предложен возможный механизм реакции прямого синтеза координационного соединения $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMCO}$. Состав и строение синтезированных соединений изучены элементным и рентгеноструктурным анализом, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопией.

Ключевые слова: алкилами́ды, гетарил-2-тиокарбосе́рные кислоты, реакция Вильгеродта–Киндлера, координационные соединения, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопия.

SYNTHESIS OF HETARYL-2-THIOCARBOXYLIC ACID ALKYLAMIDES AND BASED ON THEM COPPER (II) COMPLEXES

A.P.Ranskiy^{1*}, N.O.Didenko², O.A.Gordienko¹

¹ Vinnytsia National Technical University, 95 Khmelnytske shose, Vinnytsia, 21021, Ukraine

² Vinnytsia National Pirogov Memorial Medical University, 56 Pirogov str., Vinnytsia, 21018, Ukraine
*e-mail: ranskiy@gmail.com

Alkylamides of hetaryl-2-thiocarboxylic acid as organic ligands for copper (0, II) complexation have been synthesized in organic solvents *via* modified . The coordination compounds with general formula $[Cu(HL)Cl_2] \cdot xDMSO$ ($x = 0, 1$) have been obtained *via* direct and traditional synthetic methods. It is shown that the complexes $[Cu(HL)Cl_2] \cdot DMSO$ is formed as a result of two-

stage oxidation of metallic copper $\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ (first stage), $\text{Cu}^+ - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (second stage) with the influence of oxidation system $\text{HL}-\text{CCl}_4-\text{DMSO}$. The possible mechanism of the reaction of direct synthesis of coordination compound $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot x\text{DMSO}$ has been proposed. Elemental composition and structure of synthesized compounds have been investigated via elemental analysis, IR- and H-NMR spectroscopy.

Key words: alkylamides of hetaryl-2-thiocarboxylic acid, Willgerodt–Rindler reaction, coordination compounds, crystal structure, X-ray analysis, IR-, H-NMR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ранський А.П., Євсєєва М.В. Синтез, будова і реакції комплексоутворення ароматичних і гетероциклічних тіоамідів. -Вінниця: ВНТУ, 2009.
2. Ranskiy A., Didenko N. Direct Synthesis of cuprum (II) complex compounds based on thioamide ligands // Chemistry & Chem. Technol. -2014. -8, № 4. -P. 371–378.
3. Dolezal M., Hartl J., Lycka A. et al. Synthesis and antituberculous properties of some substituted pyrazinecarbothioamides // Coll. Czech. Chem. Commun. -1996. -61, № 7. -P. 1102–1108.
4. Hartl J., Dolezal M., Krinkova J. et al. // Synthesis and antituberculous activity of 5-alkyl-6-chloro-2-pyrazinecarboxamides and corresponding thioamides // Ibid. -1996. -61, № 7. -P. 1109–1114.
5. Пат. 6927229 США, МПК C07D 413/10. Difluorothioacetamides of oxazolidinones as antibacterial agents / J.B.Hester, W.J.Adams, J.C.Stevens, M.F.Gordeev, U.Singh, C.Scott. -Опубл. 09.08.2005.
6. Пат. 6720333 США, А61К 31/437, C07D 471/04. Amide substituted imidazopyridines / J.F.Dellaria, C.A.Haraldson, P.D.Heppner, K.J.Lindstrom, B.A.Merrill. -Опубл. 13.04.2004.
7. Пат. 4958023 США, C07D 213/52, 295/092. Z-pyridinecarbothioamides, processes for preparation thereof and pharmaceutical compositions comprising the same / W.A.Kinney, N.E.Lee. -Опубл. 18.09.1990.
8. Farino C., Pellegato R., Pinza M., Pifferi G. Research on alkoxythiobenzamides, III: Synthesis of new 3,4,5-trimethoxythiobenzamides and related thiomorpholides with potential antisecretory and antiulcer activity // Archiv der pharmazie. -1981. -314, № 2. -P. 108–117.
9. Пат. 75060 Україна, МПК C07D 401/12, А61К 31/404, А61P 35/00. Похідні заміщеної N-бензиліндол-3-іл-глюксової кислоти, які мають протипухлинну дію, їх застосування та фармацевтична композиція на їх основі / Е.Гюнтер, П.Емір, Д.Райхерт, Б.Нікель, Г.Бахер. -Опубл. 15.03.2006. Бюл. № 3.

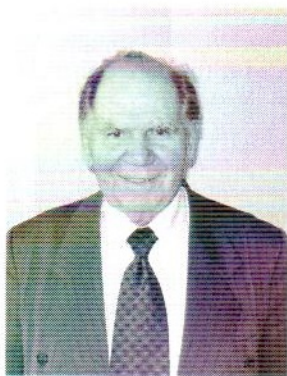
10. Ранський А.П., Діденко Н.О., Гордієнко О.А., Авдієнко Т.М. Сульфурвмісні комплекси як потенційні антидоти при отруєнні сполуками ртуті // Вісн. націон. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. -№ 812. -Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2015. -С. 36–42.
11. Логинова Н.В. Металлокомплексы в медицине: от дизайна к химиотерапии и диагностике. -Минск: Изд-во Белорус. гос. ун-та, 2006.
12. Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. -Киев: Наук. думка, 1979.
13. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
14. Sheldrick G.M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of structure from X-ray diffraction data. Rev.5.1, 1998.
15. Ранський А.П., Бойченко С.В., Гордієнко О.А. та ін. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання. -Вінниця: Вид-во Вінницьк. держ. ун-ту, 2012.
16. Кульганек В.В., Яновская Л.А. Реакция Вильгердта–Киндлера с ароматическими альдегидами // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1978. -№ 11. -С. 2585–2586.
17. Gibson H.W. Chemistry of formic acid and its simple derivatives // Chem. Rev. -1969. -69, № 5. -P. 673–692.
18. Курсков С.Н., Излева И.Н., Лаврентьев И.П. и др. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 2. Прямой синтез комплексов кобальта, никеля и меди с ацетонитрилом, диметилформамидом, диметилсульфоксидом и диметилацетамидом // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1976. -№ 7. -С. 1442–1448.
19. Ширинова Л.В., Лаврентьев И.П. Окислительное растворение серебра в системе $\text{DMSO}-\text{HBr}$ // Там же. -1990. -№ 11. -С. 2625–2631.
20. Летучий Я.А., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. О природе соединений, окисляющих медь в системах амин- CCl_4-O_2 // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1980. -№ 6. -С. 1399–1402.
21. Arnaud C., Huet J. Etude de la stereochemie des methyl-3 cyclohexene-2 ones-I monocycliques // Bull. Soc. chim. Fr. -1971. -№ 12. -P. 4525–4531.
22. Jensen K.A., Nielsen P.H. Infrared spectra of thioamides and selenoamides // Acta chem. Scand. -1966. -20, № 3. -P. 597–629.
23. Буданцева Н.А., Григорьев М.С., Мишкевич В.И. и др. Диметилсульфоксид как О-донорный лиганд в комплексах четырехвалентных актинидов // Координац. химия. -2011. -37, № 9. -С. 703–709.
24. Зефирюв Ю.В. Сокращенные межмолекулярные контакты и специфические взаимодействия в молекулярных кристаллах // Кристаллография. -1997. -42, № 5. -С. 936–958.

REFERENCES

1. Ranskiy A.P., Evseeva M.V. *Synthesis, structure and complexation reactions of aromatic and heterocyclic thioamides*. (Vinnytsia: Vin. university, 2009). [in Ukrainian].
2. Ranskiy A., Didenko N. Direct synthesis of cuprum (II) complex compounds based on thioamide ligands. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. 8(4): 371.
3. Dolezal M., Hartl J., Lycka A., Buchta V., Odlerova Z. Synthesis and antituberculous properties of some substituted pyrazinecarbothioamides. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1996. 61(7): 1102.
4. Hartl J., Dolezal M., Krinkova J., Lycka A., Odlerova Z. Synthesis and antituberculous activity of 5-alkyl-6-chloro-2-pyrazinecarboxamides and corresponding thioamides. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1996. 61(7): 1109.
5. Patent US 6927229. Hester J.B., Adams W.J., Stevens J.C., Gordeev M.F., Singh U., Scott C. Difluorothioacetamides of oxazolidinones as antibacterial agents. 2005.
6. Patent US 6720333. Dellaria J.F., Haraldson C.A., Heppner P.D., Lindstrom K.J., Merrill B.A. Amide substituted imidazopyridines. 2004.
7. Patent US 4958023. Kinney W.A., Lee N.E. Z-pyridinecarbothioamides, processes for preparation thereof and pharmaceutical compositions comprising the same. 1990.
8. Farino C., Pellegato R., Pinza M., Pifferi G. Research on Alkoxythiobenzamides, III: Synthesis of new 3,4,5-trimethoxythiobenzamides and related thiomorpholides with potential antiseptic and antiulcer activity. *Arch. Pharm.* 1981. 314(2): 108.
9. Patent UA 75060. Guenther E., Emig P., Reichert D., Nickel B., Bacher G. Substituted N-benzyl-indol-3-yl glyoxylic acid derivatives having antitumor activity, use thereof and pharmaceutical composition based thereon. 2006.
10. Ranskiy A.P., Didenko N.A., Gordienko O.A., Avdinenko T.N. Sulfur-containing complexones as potential antidotes at mercury poisoning. *Visn. NU "Lviv politehnika", ser. Khim., Tehnolog. Rechov. Zastov.* 2015. (812): 36.
11. Loginova N.V. *Metal complexes in medicine: from design to chemotherapy and diagnosis*. (Minsk: Belorus. university, 2006). [in Russian].
12. Yatsimirsky K.B. *Biological aspects of coordination chemistry*. (Kiev: Nauk. dumka, 1979). [in Russian].
13. Klimova V.A. *Main micromethods of the analysis of organic compounds*. (Moscow: Khimiya, 1975). [in Russian].
14. Sheldrick G.M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of structure from X-ray diffraction data. Rev.5.1. 1998.
15. Ranskiy A.P., Boychenko S.V., Gordienko O.A., Didenko N.A., Voloshinets V.A. *Composite lubricants based on thioamides and their complex compounds. Synthesis. Research. Applying*. (Vinnytsia: VNTU, 2012). [in Ukrainian].
16. Kulganek V.V., Yanovska L.A. Willgerodt-Kindler Reaction with aromatic aldehydes. *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* 1978. (11): 2585.
17. Gibson H.W. Chemistry of formic acid and its simple derivatives. *Chem. Rev.* 1969. 69(5): 673.
18. Kurskov S.N., Yvleva I.N., Lavrentiev I.P., Filipenko O.S., Khidekel M.L. Oxidation of transition metals in the liquid phase. Report 2. Direct synthesis of Cobalt, Nickel and Copper complexes with acetonitrile, dimethylformamide, dimethylacetamide and dimethylsulfoxide. *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* 1976. (7): 1442.
19. Shirshova L.V., Lavrentiev I.P. The oxidative dissolving of silver in DMSO-HBr system. *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* 1990. (11): 2625.
20. Letuchy Y.A., Lavrentiev I.P., Khidekel M.L. About the nature of the compounds which oxidizing Copper in systems amine-CCl₄-O₂. *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* 1980. (6): 1399.
21. Arnaud C., Huet J. Etude de la stereochemie des methyl-3 cyclohexene-2 ones-I monocycliques. *Bull. Soc. chim. Fr.* 1971. (12): 4525.
22. Jensen K.A., Nielsen P.H. Infrared Spectra of Thioamides and Selenoamides. *Acta chem. Scand.* 1966. 20(3): 597.
23. Budantseva N.A., Grigor'ev M.S., Mishkevich V.I., Sokolova M.N., Fedoseev A.M. Dimethyl sulfoxide as an O-donor ligand in tetravalent actinide complexes. *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. 37(9): 703.
24. Zefirov U.V. Shortened intermolecular contacts and specific interactions in molecular crystals. *Kristallografiya*. 1997. 42(5): 936.

ПРОФЕСОР ЛЕОНІД ХОМИЧ КОЗІН

ДО 90-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ



22 серпня 2016 року виповнилось 90 років головному науковому співробітнику Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, доктору технічних наук, професору Леоніду Хомичу Козіну — відомому вченому в галузі хімії та технології надчистих металів і металоїдів, термодинаміки металевих сплавів, фізико-хі-

мії енергоакумуючих речовин, які використовуються в технологіях одержання водню.

Л.Х.Козін народився у м. Борзна Чернігівської області. Служив у лавах Радянської армії, учасник бойових дій у Другій світовій війні. Закінчивши у 1953 році Київський політехнічний інститут за спеціальністю "Технологія електрохімічних виробництв", працював в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР, де у 1960 році захистив дисертацію кандидата хімічних наук. Протягом 1961–1969 рр. працював в Інституті хімічних наук АН Казахської РСР старшим науковим співробітником, керівником лабораторії аналітичної хімії, з 1968 року — доктор технічних наук. У 1969–1980 рр. був керівником лабораторії надчистих металів Інституту органічного каталізу і електрохімії АН Казахської РСР, у 1971 році йому присвоєно вчене звання професора. З 1980 року і донині працює в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, зокрема, був завідувачем відділу електрохімічного рафінування металів та металоїдів, з 2016 року — головний науковий співробітник.

Леонід Хомич Козін збагатив науку працями першорядного значення: ним розроблено фізико-хімічні засади промислово важливих технологій виділення надчистих металів (цинку, кадмію, галію, індію, талію, свинцю, олова, вісмуту, заліза та ін.) і металоїдів (телуру, селену, миш'яку) багатостадійним електролізом з використанням рідких та твердих металевих електродів, детально досліджено особливості кінетики електродних процесів, що лежать в основі запропонованих технологій. На підставі його робіт були створені масштабні промислові виробництва надчистих металів в Україні (Ні-

кітський ртутний комбінат, Горлівка), Республіці Казахстан (Чимкентський свинцевий комбінат), інших країнах. Протягом останніх 15-ти років він активно працює над створенням нових матеріалів для альтернативної енергетики, розробив низку енергоакумуючих речовин на основі алюмінію, магнію, цинку та інших металів, які дозволяють одержувати водень із води з високими швидкостями.

У науковому доробку вченого 19 монографій, понад 700 статей, 180 авторських свідоцтв на винаходи, 14 патентів. Багаторічні теоретичні та експериментальні результати узагальнені в монографії Л.Х.Козіна "Електроосадження та розчинення багатовалентних металів" (1989 р.) та в енциклопедичному 2-томному виданні Л.Х.Козіна, С.В. Волкова "Хімія і технологія високочистих металів і металоїдів" (2002, 2003 рр.). Значний цикл комплексних досліджень у галузі водневої енергетики викладено в монографіях Л.Х.Козіна, С.В. Волкова "Воднева енергетика і екологія" (2002 р.), "Сучасна енергетика і екологія. Проблеми та перспективи" (2006 р.). У 2012–2013 рр. довідник "Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact" (Kozin L.F., Hansen S.C.) вийшов друком у видавництві Royal Society of Chemistry (Кембридж, Великобританія). У 2014–2015 рр. опубліковано книгу Л.Х.Козіна "Химия и технология благородных металлов — золота и серебра. Проблемы и перспективы" у двох томах, яку автор присвятив пам'яті сина. Серед його учнів 3 доктори наук, 37 кандидатів наук. Вчений активно працює у складі наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія", наукової ради РАН у галузі хімії високочистих речовин.

Л.Х.Козін — заслужений діяч науки і техніки Казахської РСР (1979), лауреат Державної премії УРСР у галузі науки і техніки (1986), обраний дійсним членом Академії космонавтики ім. К.Е.Ціолковського (1991), удостоєний медалей "За доблесний труд" (1970), "За працю і звитягу" (2004) та інших, відзнак НАН України "За підготовку наукової зміни" (2006), "За професійні здобутки" (2016), державної стипендії видатним діячам науки.

Колектив Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, редакційна колегія "Українського хімічного журналу" вітають Леоніда Хомича з ювілеєм, зичать міцного здоров'я і нових творчих здобутків.

Общие требования. "Украинский химический журнал" принимает к рассмотрению обзорные и оригинальные научные статьи, а также краткие сообщения, отвечающие тематике издания: синтез, исследование строения и свойств неорганических, органических и высокомолекулярных соединений, актуальные проблемы физической химии, в частности, кинетика и катализ, термодинамика, электрохимия, фотоэлектрохимия, сенсорные и энергогенерирующие системы.

Решение о соответствии статьи профилю журнала принимает редакционная коллегия.

Статья представляется в электронном виде и в виде двух твердых копий на русском, украинском или английском языке, пронумерованная с первой до последней страницы.

Предельный объем статьи — 25 страниц, краткого сообщения — 6 страниц (включая рисунки и таблицы). Объем заказных и обзорных статей не ограничивается.

Текст должен быть набран в редакторе Word шрифтом 14 кегля через 1,5–2 интервала на одной стороне листа бумаги формата А4. Поля страниц: левое, верхнее и нижнее — не менее 20 мм, правое — 10 мм.

Рукопись оформляется следующим образом. На первой странице в левом верхнем углу шифр УДК, под ним — инициалы и фамилии авторов, название статьи, название организации (организаций), где выполнена работа, и почтовый адрес (адреса), электронный адрес одного из авторов, далее — аннотация (не более 10 строк) на языке статьи с ключевыми словами (до 10), текст статьи печатается со второй страницы. Перед резюме на украинском (русском) языке указываются название статьи, фамилии авторов с инициалами, почтовый адрес (адреса) организации, электронный адрес автора, то же предваряет резюме на английском языке. В конце рукописи — дата отправления ее в редакцию, подписи авторов, адрес для переписки. На полях рукописи отмечается место рисунков и таблиц. Дублирование материала в тексте, таблицах и рисунках не допускается.

При выборе единиц измерения авторы должны придерживаться международной системы единиц СИ.

К печати принимаются **структурированные** статьи: постановка проблемы (*введение*), формулирование целей статьи (*цель*), изложение основного материала (*эксперимент и обсуждение*), выводы.

Формулы. Все формулы (простые и сложные, структурные) передаются буквами латинского алфавита и набираются прямым шрифтом. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки. Все пронумерованные формулы выключаются в красную строку, а номер ставится в круглых скобках. Зна-

ки препинания ставят по смыслу непосредственно за формулой.

Таблицы. Таблицы, если их более одной, нумеруются и вкладываются непосредственно после страниц, на которых есть первая ссылка на них. Заголовки граф необходимо писать полностью, без сокращений, с указанием единиц измерения. В таблицах следует помещать только переменные величины, постоянные условия опытов даются в тексте или заголовке таблицы в скобках. Сноски и примечания к таблице печатаются непосредственно под ней.

Иллюстрации. Рисунки следует представлять в двух идентичных экземплярах. Надписи на них должны быть краткими, их следует по возможности заменять цифрами или буквами, которые расшифровываются в подписях к ним; кривые нумеруются арабскими цифрами. Однотипные кривые выполняются в одинаковом масштабе на одном рисунке. Рекомендуется применять несколько масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Изображение на рисунках структурных и других формул нежелательно. Фотографии должны быть черно-белыми, четкими и контрастными. Все иллюстрации нумеруются в последовательности, соответствующей упоминанию их в рукописи. На странице с рисунками указывается фамилия автора, название статьи. Рисунки и фотографии прилагаются в виде отдельных файлов формата tif, psx, ipg, bmp.

Библиографические ссылки. Список библиографических ссылок составляется в порядке упоминания источников в тексте, где они отмечаются цифрами, заключенными в квадратные скобки, и дается в конце статьи на отдельной странице. Ссылки на иностранные источники приводятся на языке оригинала. На неопубликованные материалы ссылки не допускаются.

Список библиографических ссылок оформляется следующим образом. В статье на английском языке при цитировании англоязычных изданий, переведенных на украинский или русский язык, дается ссылка на оригинальное издание, при цитировании источников на украинском или русском языке в конце указывается (in Russian / in Ukrainian). Однако, если такие источники имеют перевод на английский язык, указываются выходные данные англоязычного издания.

Если статья представлена на украинском или русском языке, то приводятся два списка литературы. Первый (ЛИТЕРАТУРА) и второй (REFERENCES) списки литературы дублируют друг друга и оформляются согласно с приведенными ниже образцами.

ЛИТЕРАТУРА

Статьи в периодических изданиях (журналах и сборниках):

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. -2009. -78, № 9. -С. 867–887.

2. Acherman M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures // J. Phys. Chem. Lett. -2010. -1. -Р. 2837–2843.

Книги:

3. Иванов В.В., Слета Л.А. Квантовая химия. -Харьков: Фолио, 2007.

4. Ebeling W. Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen. -Leipzig: Teubner-Verlag, 1976.

Авторефераты диссертаций:

5. Иванов М.И. Исследование термодинамических свойств двойных жидких сплавов серебра с редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1984.

6. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 2000.

Патенты:

7. Пат. UA 92263 U. Спосіб одержання наночастинок срібла у рідкокристалічній каприлатній матриці / Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Асаула В.М. та ін. -Опубл. 2014.

Материалы конференций:

8. Иони Ю.В., Ткачев С.В. Применение композита на основе наночастиц Rh на поверхности модифицированного оксида графена в качестве катализатора в реакции гидроформилирования // Ломоносов-2013: тез. докл. Международ. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. -Москва, 2013.

Прочее:

9. ГОСТ 8.134-98. Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала pH водных растворов. Межгосударственный стандарт. -М.: Изд-во стандартов ИПК, 1998.

REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.* 2009. 78 (9): 801.

2. Achermann M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. 1: 2837.

3. Ivanov V.V., Sleta L.A. *Quantum chemistry*. (Kharkov: Folio, 2007). [in Russian].

4. Ebeling W. *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen*. (Leipzig: Teubner-Verlag, 1976).

5. Ivanov M.I. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1984). [in Russian].

6. Perminova I.V. Doctoral (Chem.) Thesis. (Moscow, 2000). [in Russian].

7. Patent UA 92263. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N.A., Volkov S.V. Process for the preparation of silver nanoparticles in liquid-crystalline caprylate matrix. 2014.

8. Ioni Y.V., Tkachev S.V. Use of a composite nanoparticles Rh on surface modified graphene oxide as catalyst in the hydroformylation reaction. In: Lomonosov-2013: Proc. Int. Conf. (Moscow, 2013). P. 34. [in Russian].

9. Interstate Standard (GOST 8.134-98). State system for ensuring the uniformity of measurements. pH Scale for aqueous solutions. <http://docs.cntd.ru/document/gost-8-134-98-gsi>

Кроме перечисленных, редакция просит учитывать следующие требования:

- обзорные статьи заказываются редколлегией;
- необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не допускается;
- к рукописи необходимо приложить данные об авторах (место работы, адрес и конверт с маркой для переписки, телефон, фамилия, полное имя и отчество) и сопроводительное письмо, в котором должно быть отмечено, что статья не посылалась в другие журналы;
- после доработки статьи авторами в редакцию вместе с переработанным текстом (2 экз.) возвращается первый вариант рукописи. При задержке статьи автором более месяца первоначальная дата поступления не сохраняется;
- отклонив рукопись, редакция оставляет за собой право не возвращать автору один экземпляр.

Несоблюдение авторами при оформлении рукописей правил нашего журнала является основанием для отклонения представляемых статей.