

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 85
квітень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Органічна хімія

- СЛОБОДЯНЮК О.Д., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., КАМЕНЬСЬКА Т.А., РУСАКОВА М.Ю. Синтез та властивості нових N-ацил похідних антранілової кислоти 59
- ГУМЕННА М.А., КЛИМЕНКО Н.С., СТРЮЦЬКИЙ О.В., ШЕВЧУК О.В., КРАВЧЕНКО В.В., КРАВЧЕНКО О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Олігомерні силсесквіоксани, що поєднують азо- і флуоресцентний барвники в органічному обрамленні 71

Фізична хімія

- КОЛОМІЄЦЬ Е.О., ДЗЯЗЬКО Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В. Електропровідні та сорбційні властивості композитів на основі іонообмінних матеріалів 81
- РОМАНОВА І.В., КИРИЛЛОВ С.О. Фізико-хімічні властивості композитів на основі оксиду церію, одержаних цитратним методом 98
- ПОНОМАРЕНКО О.М., САМЧУК А.І., ВОВК К.В., ШВАЙКА І.Д., ГРОДЗИНСЬКА Г.А. Визначення германію в об'єктах довкілля за допомогою методу мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою 110

Содержание

Органическая химия

- СЛОБОДЯНЮК О.Д., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., КАМЕНСКАЯ Т.А., РУСАКОВА М.Ю. Синтез и свойства новых N-ацил производных антралиновой кислоты 59
- ГУМЕННАЯ М.А., КЛИМЕНКО Н.С., СТРЮЦКИЙ А.В., ШЕВЧУК А.В., КРАВЧЕНКО В.В., КРАВЧЕНКО А.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Олигомерные силсесквиоксаны, сочетающие азо- и флуоресцентный красители в органическом обрамлении 71

Физическая химия

- КОЛОМИЕЦ Е.А., ДЗЯЗЬКО Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В. Электропроводящие и сорбционные свойства композитов на основе ионообменных полимеров 81
- РОМАНОВА И.В., КИРИЛЛОВ С.А. Физико-химические свойства композитов на основе оксида церия, полученных цитратным методом 98

ПОНОМАРЕНКО А.Н., САМЧУК А.И., ВОВК Е.В., ШВАЙКА И.Д., ГРОДЗИНСКАЯ А.А. Определение германия в объектах окружающей среды методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой	110
---	-----

Contents

Organic Chemistry

SLOBODIANIUK O.D., BEREZHNYTSKA O.S., KAMENSKA T.A., RUSAKOVA M.Yu. Synthesis and properties of new N-acyl derivatives of anthranilic acid	59
--	----

GUMENNA M.A., KLIMENKO N.S., STRYUTSKY A.V., SHEVCHUK A.V., KRAVCHENKO V.V., KRAVCHENKO A.V., SHEVCHENKO V.V. Oligomeric silsesquioxanes combining azo- and fluorescent dyes in organic shell	71
---	----

Physical Chemistry

KOLOMIYETS E.O., DZYAZKO Yu.S., MALTSEVA T.V. Electrical conductivity and sorption properties of the composites based on ion exchange polymers	81
--	----

ROMANOVA I.V., KIRILLOV C.A. Physico-chemical properties of composites on the base of ceria obtained by a citric acid method	98
--	----

PONOMARENKO O.M., SAMCHUK A.I., VOVK K.V., SHVAIKA I.D., GRODZINSKAYA G.A. Germanium determination in environmental object by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma	110
---	-----

О.Д.Слободянюк¹, О.С.Бережницька^{1,2*}, Т.А.Каменська¹, М.Ю.Русакова³

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ N-АЦИЛ ПОХІДНИХ АНТРАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ

¹ Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна³ Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65000, Україна* e-mail: olekberez@gmail.com

Синтезовано ряд N-ацил похідних антранілової (або *o*-амінобензойної) кислоти — 2-(4-октилбензамідо)бензойну, 2-(4-(гептилокси)бензамідо)бензойну, 2-(4-(гептилсульфаніл)бензамідо)бензойну кислоти. Склад та будову синтезованих сполук встановлено з використанням ЯМР ¹H та інфрачервоної спектроскопії. Форма та положення смуг в ІЧ-спектрах поглинання синтезованих похідних антранілової кислоти зазнають зміщення та розщеплення у порівнянні з вихідною кислотою, що обумовлено наявністю вторинної аміногрупи додаткового ароматичного фрагменту та різної природи замісників у пара-положенні до аміногрупи. Для всіх отриманих похідних проведено визначення чутливості різних морфологічних форм *Candida albicans*. Показано, що досліджувані синтетичні похідні є більш дієвими на всіх стадіях культивування у порівнянні з вже відомим впливом антранілової кислоти на клітини.

К л ю ч о в і с л о в а: антранілати, синтетичні похідні *o*-амінобензойної кислоти, антимікотичні властивості.

ВСТУП. На теперішній час найважливішим напрямом сучасної синтетичної хімії є розробка нових та удосконалення існуючих методів синтезу сполук заданого складу з прогнозованими властивостями. Основними галузями-споживачами хімічної продукції є фармацевтична, харчова, косметична промисловість та сільське господарство. Особливу увагу привертають синтетичні похідні антранілової кислоти, які виявляють антимікробні властивості.

Незважаючи на велику кількість вже відомих антимікробних засобів, постійно виникає потреба в пошуку нових високоефективних речовин з широким спектром біологічної активності проти патогенних мікроорганізмів. Це пов'язано з тим, що ефективність антимікробних препаратів не є постійною, а знижується з часом, і зумовлено формуванням у мікробів медикаментозної стійкості (резистентно-

сті), що є закономірним біологічним явищем, і уникнути її практично неможливо.

Дослідження синтезу, реакційної здатності, фізико-хімічних властивостей та біологічної активності похідних антранілової, бензойної, нітробензойної кислот вже багато років поспіль привертає увагу вчених [1–3]. Низка робіт щодо мікробіологічних досліджень антранілатів свідчать про їх антибактеріальну активність до ряду мікроорганізмів: *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio vulnificus*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella enterica*, serovar *Typhimurium* та *Staphylococcus aureus* [2–7].

Розвиток *Candida albicans in vivo* може відбуватись трьома різними морфологічними формами: у вигляді дріжджів, які брунькуються, псевдогіфів та істинних гіфів [8]. “Перемикання” з дріжджеподібної форми на утворення гіфів індукується різними факторами, насамперед

складом поживного середовища [9, 10]. Попри те, що останні дослідження показали, що перехід дріжджі—гіфи не завжди відбувається при розвитку системних кандидозів, подібний диморфізм досі розглядають як один із факторів патогенності *Candida albicans*. Крім того, утворення гіфів необхідно *Candida albicans* для уникнення фагоцитозу, проникнення в тканини організму, а також для колонізації медичних пристроїв шляхом формування біоплівки [8].

Об'єктом досліджень є похідні відомого лікарського препарату — бензойної кислоти, на основі якої створено ефективні лікарські засоби: бензилбензоат, 2,3-діоксибензойну кислоту, ацетилсаліцилову кислоту та її натрієву сіль, саліциламід, метилсаліцилат, мефенамову та флюфенамову кислоти, що виявляють виражений протизапальний, жарознижувачий та анальгезуючий ефекти. Тому синтез нових біологічно активних сполук, похідних антранілової кислоти широкого спектру дії на основі антранілової кислоти, встановлення складу, реакційної здатності, вивчення їх будови та властивостей є актуальним та перспективним напрямком сучасних досліджень.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для встановлення складу, будови та властивостей синтезованих сполук було використано методи інфрачервоної, ЯМР-спектроскопії, мікробіологічні дослідження. Розчинники очищали відповідно до стандартних методик [11]. Всі вихідні речовини придбані з комерційних джерел. Спектри ^1H ЯМР реєстрували на спектрометрі Bruker 170 Avance 500 (при 499.9 МГц) та спектрометрі Varian Unity Plus 400 (при 400.4 МГц). Хімічні зсуви наведено в мільйонних частках щодо ТМС як внутрішнього стандарту. ІЧ-спектри записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Shimadzu IRAffinity-1 в області 400–4000 cm^{-1} у таблетках з KBr. Віднесення коливальних частот виконано на основі загальноприйнятих даних [12].

Визначення чутливості різних морфологічних форм *Candida albicans* до низки синтетичних похідних антранілової кислоти проводили на базі кафедри мікробіології, вірусології та біотехнології і Біотехнологічного науково-

навчального центру Одеського національного університету імені І.І.Мечникова.

Штам *Candida albicans* ATCC 18804 було використано для перевірки антифунгальних властивостей досліджуваних сполук. Попередню підготовку та культивування штаму *Candida albicans* ATCC 18804 здійснювали з використанням декстрозного агару Сабуро за стандартною методикою [13]. Перспективною групою сполук для пошуку біологічно активних речовин є похідні карбонових кислот, серед яких знайдено активні та малотоксичні речовини з широким спектром фармакологічної дії. Діапазон концентрацій досліджуваних синтезованих синтетичних похідних *o*-амінобензойної кислоти 6, 12, 17 складав 1, 10 та 100 мкМ. Вихідні розчини готували з використанням суміші вода—етанол (2—4 % етанолу), після чого їх автоклаували під тиском 0.5 атм.

Для отримання суспензії мікроорганізмів робили змив стерильним фізіологічним розчином та стандартизували до 0.5 одиниць за Макфарландом. Культуру мікроорганізму по 0.05 мл вносили у лунки стерильного планшету, що містили по 1.0 мл варіантів рідких поживних середовищ Сабуро та Спайдер, а також відповідні розчини досліджуваних сполук. Культивування мікроорганізмів відбувалось впродовж 24–48 год за температури 37 °C, після чого з лунок акуратно відбирали культуральну рідину, яка містила “суспензійну” культуру *Candida albicans*.

Кількість клітин у рідкому середовищі визначали на спектрофотометрі μQuant BioTek при довжині хвилі 540 нм, перераховуючи значення оптичної густини у КУО/мл за допомогою відповідної калібрувальної кривої. За контроль правили культури тест-мікроорганізму, вирощені в аналогічних умовах без додавання досліджуваних сполук. Після цього лунки планшетів промивали фізіологічним розчином та заливали 1.0 мл 96 %-го етилового спирту, який фіксував біоплівку, утворену *Candida albicans*. За 10 хв спирт відбирали та залишали планшет висувуватись на повітрі. Для забарвлення клітин, що входять до складу біоплівки, використовували 0.1 %-й водний розчин кристалічного фіолетово-

го, який заливали у лунки планшету та залишали на 10–20 хв. Для кількісного аналізу інтенсивності утворення біоплівки виділяли барвник, який поглинули клітини, та визначали оптичну густину отриманого розчину. Для лізису клітин, який проводили впродовж 60 хв, застосовували водний розчин, що містив додецил-сульфат та гідроксид натрію. Облік результатів здійснювали за допомогою спектрофотометра μ Quant BioTek при довжині хвилі 592 нм [13].

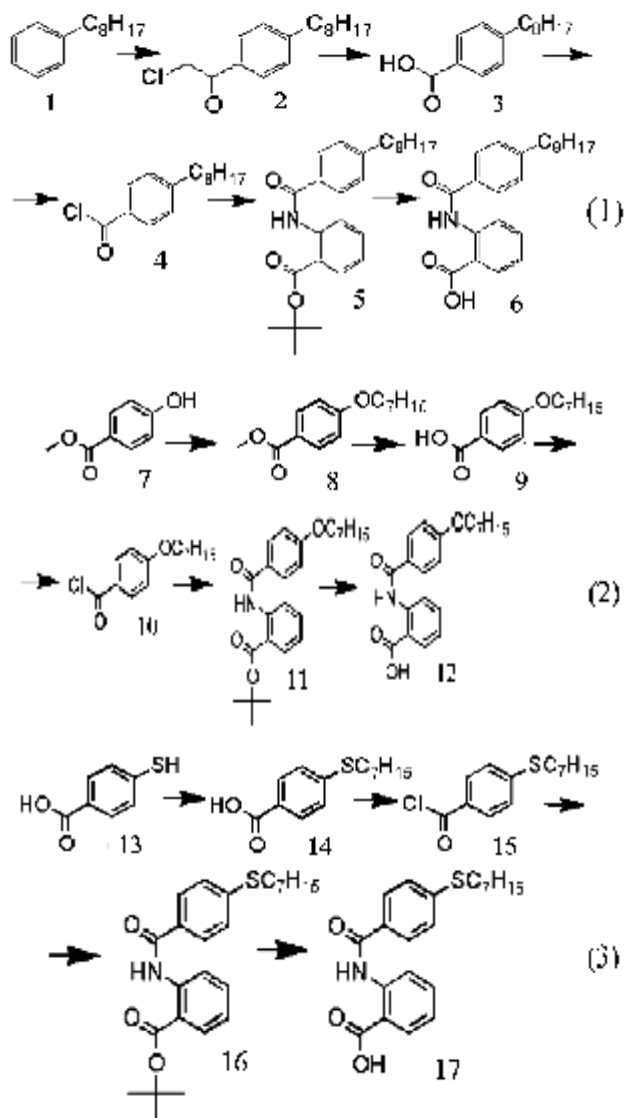
У роботі було синтезовано *N*-ацил похідні антранілової кислоти за наступними схемами: 2-(4-октилбензамідо)бензойної кислоти **6** (схема 1), 2-(4-(гептилокси)бензамідо)бензойної кислоти **12** (схема 2), 2-(4-(гептилсульфаніл)бензамідо)бензойної кислоти **17** (схема 3).

Загальні схеми синтезу обирали з урахуванням комерційної доступності вихідних реагентів.

Сполуку **6** було синтезовано у п'ять стадій за схемою (1) з октилбензолу, який ацилювали хлорангідридом хлороцтової кислоти за реакцією Фріделя–Крафтса. Реакцію здійснювали у дихлорметані за температури 0 °С з виходом 89 % [14]. Подібні реакції можливі у сірковуглеці або в толуолі при кип'ятінні, але зі значно гіршими виходами (35–70 %) [15, 16].

Перетворення хлорметильного похідного **2** на 4-октилбензойну кислоту **3** виконували у дві стадії: на першій — сполуку 2-хлоро-1-(4-октилфеніл)етанон **2** кип'ятили у піридині, на другій — нагрівали у водному розчині лугу з утворенням натрієвої солі та потім переводили у кислоту додаванням надлишку HCl [17, 18].

Сполуку **12** одержували у декілька етапів за схемою (2) з метилового естеру *n*-гідроксибензойної кислоти **7**, яку на першій стадії алкілювали 1-бромгептаном в ацетонітрилі з карбонатом калію та каталітичною кількістю йодиду натрію при нагріванні [19]. Були спроби провести дане перетворення у диметилформаміді з гідроксидом калію при нагріванні [20, 21], але реакція відбулася з малим виходом (27 %). Наступна стадія — гідроліз естерної групи гідроксидом натрію у системі метанол–вода (1:1), з подальшим переведенням отриманої солі у 4-(гептилокси)бензойну кислоту **9** [22–24].



Сполуку **17** синтезували за схемою (3) з *n*-сульфанілбензойної кислоти **13**, яку на першій стадії також алкілювали 1-бромгептаном, але в системі етанол–вода з гідроксидом натрію [25]. Хлорангідриди кислот **4**, **10** та **15** одержували за однією методикою — реакцією кислот **3**, **9** та **15** з хлористим тіонілом у бензолі.

Подальше ацилювання *трет*-бутилового естеру антранілової кислоти утвореними хлорангідридами проводили: для одержання **5** у піридині при нагріванні [26], а для **11** та **16** — у дихлорметані з триетиламіном (в якості основи) та диметиламінопіридином (каталізатор) [27]. На останній стадії відбувався гідроліз

трет-бутилових естерів **5**, **11** та **16** трифтороцтовою кислотою у дихлорметані з утворенням кінцевих сполук **6**, **12** та **17** [28, 29].

Одержання 2-(4-октилбензамідо)бензойної кислоти **6**

2-хлоро-1-(4-октилфеніл)етанон **2**. 3.9 г (29.25 ммоль) безводного AlCl_3 суспендували в 100 мл сухого дихлорметану, за температури 0°C додавали 2.3 мл (29.25 ммоль) хлорацетилхлориду та через 15 хв прикапували 5 г (26.6 ммоль) октилбензолу. Реакційну суміш залишали при перемішуванні на 12 год, після чого виливали на лід, розводили водою та відокремлювали органічний шар, який додатково двічі промивали водою, висушували над безводним Na_2SO_4 та упарювали при зниженому тиску. Залишок кристалізували в гексані, отримавши сполуку **2** у вигляді світло-жовтої кристалічної речовини (6.3 г; 89 %).

($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{OCl}$). ^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.88 м.ч. (t, 3H), 1.27 м.ч. (m, 6H), 1.31 м.ч. (m, 4H), 1.64 м.ч. (m, 2H), 2.68 (t, 2H), 4.70 (s, 2H), 7.30 м.ч. (d, 2H), 7.88 м.ч. (d, 2H), t — триплет, m — мультиплет, s — синглет, d — дублет.

4-октилбензойна кислота **3**. На першій стадії розчин 6.3 г (26.6 ммоль) 2-хлоро-1-(4-октилфеніл)етанону **2** у 100 мл піридину нагрівали (90°C) при перемішуванні протягом 3 год. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури та осадували сухим МТБЕ (метилтретбутиловий етер). Випадав золотаво-червоний осад, який відфільтровували та підсушували. Далі цей осад розчиняли в 70 мл 2.5 N розчину NaOH та знов нагрівали до температури 90°C при перемішуванні упродовж 3 год. Після цього суміш охолоджували до температури $0-5^\circ\text{C}$ та підкислювали 3 N розчином HCl до pH 2. Випадав жовтий дрібнокристалічний осад, який відокремлювали фільтруванням, отримавши 5.04 г (81 %) 4-октилбензойної кислоти **3**.

($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$) ^1H ЯМР (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 0.85 м.ч. (t, 3H), 1.26 м.ч. (m, 10H), 1.58 м.ч. (t, 2H), 2.63 м.ч. (t, 2H), 7.30 м.ч. (d, 2H), 7.85 м.ч. (d, 2H), 12.73 м.ч. (s, 1H).

4-октилбензолкарбоніл хлорид **4**. До розчи-

ну 5.04 г (21.5 ммоль) 4-октилбензойної кислоти **3** у 50 мл сухого бензолу вкапували 2.4 мл (32.3 ммоль) хлористого тіонілу та кип'ятили до тих пір, поки виділявся газ (3 год, 85°C). Після цього реакційну суміш упарювали при зниженому тиску, двічі доливали 50 мл дихлорметану та знов упарювали. Залишок — 4-октилбензолкарбоніл хлорид **4** (5.4 г, 98 %) відразу запускали на наступну стадію.

Трет-бутил 2-(4-октилбензамідо)бензоат **5**. 2.50 г (9.9 ммоль) 4-октилбензолкарбоніл хлориду **4** розчиняли у 25 мл сухого піридину та додавали 1.91 г (9.9 ммоль) *трет*-бутилового естеру антранілової кислоти (*трет*-бутил 2-амінобензоат). Суміш залишали перемішуватись за температури 85°C на 12 год. Після цього реакційну масу упарювали при зниженому тиску, додавали 50 мл дихлорметану та промивали двічі водними розчинами NaHSO_4 та K_2CO_3 . Органічний шар висушували над безводним Na_2SO_4 та упарювали за зниженого тиску. Залишок перекристалізовували з сухого ацетонітрилу, отримавши 3.2 г (79 %) *трет*-бутил 2-(4-октилбензамідо)бензоату **5** у вигляді бурої кристалічної речовини.

($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}$) ^1H ЯМР (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 0.84 м.ч. (t, 3H), 1.25 м.ч. (m, 10H), 1.55 м.ч. (s, 9H), 1.59 м.ч. (t, 2H), 2.65 м.ч. (t, 2H), 7.21 м.ч. (t, 1H), 7.40 м.ч. (d, 2H), 7.64 м.ч. (t, 1H), 7.87 м.ч. (d, 2H), 7.96 м.ч. (dd, 1H), 8.5 м.ч. (d, 1H), 11.57 м.ч. (s, 1H).

2-(4-октилбензамідо)бензойна кислота **6**. До розчину 3.2 г (7.8 ммоль) естеру **5** у 50 мл сухого дихлорметану вкрапували 3.00 мл (39 ммоль) трифтороцтової кислоти при 0°C . Суміш залишали на 3 год, потім упарювали за зниженого тиску. Залишок перекристалізовували з сухого ацетонітрилу, отримавши 2.26 г (82 %) 2-(4-октилбензамідо)бензойну кислоту **6** у вигляді світло-коричневої кристалічної речовини.

($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$) ^1H ЯМР (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 0.84 м.ч. (t, 3H), 1.26 м.ч. (m, 10H), 1.59 м.ч. (t, 2H), 2.65 м.ч. (t, 2H), 7.20 м.ч. (t, 1H), 7.40 м.ч. (d, 2H), 7.65 м.ч. (t, 1H), 7.87 м.ч. (d, 2H), 8.06 м.ч. (dd, 1H), 8.72 м.ч. (d, 1H), 12.16 м.ч. (s, 1H), 13.78 м.ч. (s, 1H).

Одержання 2-(4-(гептилокси)бензамідо)-бензойної кислоти 12

Метил 4-(гептилокси)бензоат **8**. Суміш 5 г (32.89 ммоль) метил 4-гідроксибензоату **7**, 6.48 г (36.18 ммоль) 1-бромгептану, 6.82 г (49.33 ммоль) карбонату калію та каталітичну кількість йодиду натрію в 100 мл сухого ацетонітрилу кип'ятили при перемішуванні 12 год. Потім реакційну суміш упарювали за зниженого тиску, додавали 50 мл дихлорметану та промивали водним розчином NaOH. Органічний шар висушували над безводним Na₂SO₄ та упарювали за зниженого тиску, отримавши 7.89 г (96 %) метил 4-(гептокси)бензоату **8** у вигляді білої кристалічної речовини.

(C₁₄H₁₉O₃) ¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.89 м.ч. (t, 3H), 1.31 м.ч. (m, 6H), 1.46 м.ч. (m, 2H), 1.80 м.ч. (m, 2H), 3.88 м.ч. (s, 3H), 4.00 м.ч. (t, 2H), 6.90 м.ч. (d, 2H), 7.98 м.ч. (d, 2H).

4-(гептилокси)бензойна кислота **9**. Розчиняли 7.89 г (31.56 ммоль) метил 4-(гептокси)бензоату **8** в 50 мл метанолу та додавали розчин 1.89 г (4.34 ммоль) NaOH у 10 мл дистильованої води. Суміш залишали кип'ятитись при 90 °C протягом 5 год. Після цього основну частину метанолу упарювали за зниженого тиску. Суміш охолоджували і додавали порціями 1.5 N HCl до встановлення pH 2 та залишали при перемішуванні за кімнатної температури ще на 30 хв, поки не сформувався осад. Його відфільтровували, декілька разів промивали дистильованою водою та висушували під вакуумом. Після перекристалізації з ацетонітрилу отримали 6.82 г (91.7 %) 4-(гептилокси)бензойної кислоти у вигляді білої дрібнокристалічної речовини.

(C₁₄H₁₉O₃) ¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 0.85 м.ч. (t, 3H), 1.28 м.ч. (m, 6H), 1.39 м.ч. (m, 2H), 1.71 м.ч. (p, 2H), 4.01 (t, 2H), 6.99 м.ч. (d, 2H), 7.86 м.ч. (d, 2H), 12.56 м.ч. (s, 1H).

4-(гептилокси)бензилкарбоніл хлорид **10**. Сполуку **10** було синтезовано аналогічно методиці, описаній для речовини **4**. Вихід — 7.12 г (97 %).

Трет-бутил 2-(4-(гептилокси)бензамідо)-бензоат **11**. До розчину трет-бутилового есте-

ру антранілової кислоти (2.5 г; 12.93 ммоль), триетиламіну (11.25 мл; 14.23 ммоль) та каталітичної кількості диметиламінопіридину в сухому дихлорметані (100 мл) при 0 °C поступово додавали 4-(гептилокси)бензилкарбоніл хлорид **10** (3.28 г; 12.93 ммоль). Суміш залишали при перемішуванні на 12 год, після чого упарювали за зниженого тиску, додавали 50 мл дихлорметану, промивали водним розчином NaHSO₄ і ще додатково водним розчином K₂CO₃. Органічний шар відокремлювали, висушували над безводним Na₂SO₄ та упарювали при зниженому тиску. Після перекристалізації з ацетонітрилу отримали 4.64 г (87.2 %) трет-бутил 2-(4-(гептилокси)бензамідо)бензоат **11** у вигляді білої дрібнокристалічної речовини.

(C₂₁H₂₄O₄N) ¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 0.86 м.ч. (t, 3H), 1.28 м.ч. (m, 6H), 1.40 м.ч. (m, 2H), 1.54 м.ч. (s, 9H) 1.73 м.ч. (p, 2H), 4.06 м.ч. (t, 2H), 7.11 м.ч. (d, 2H), 7.20 м.ч. (t, 1H), 7.63 м.ч. (t, 1H), 7.90 м.ч. (d, 2H), 7.94 м.ч. (dd, 1H), 8.48 (d, 1H), 11.51 м.ч. (s, 1H).

2-(4-(гептилокси)бензамідо)бензойну кислоту **12** було отримано шляхом гідролізу естеру **11** трифтороцтовою кислотою аналогічно методиці, описаній для речовини **6**. Вихід сполуки **12** — 3.39 г (84.6 %) у вигляді білої дрібнокристалічної речовини.

(C₂₁H₂₅O₄N) ¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 0.87 м.ч. (t, 3H), 1.29 м.ч. (m, 6H), 1.42 (m, 2H), 1.74 м.ч. (p, 2H), 4.06 м.ч. (t, 2H), 7.11 м.ч. (d, 2H), 7.18 м.ч. (t, 1H), 7.65 м.ч. (t, 1H), 7.90 м.ч. (d, 2H), 8.05 м.ч. (d, 1H), 8.71 м.ч. (d, 1H), 12.10 м.ч. (s, 1H).

Одержання 2-(4-(гептилсульфаніл)бензамідо)бензойної кислоти 17

4-(гептилсульфаніл)бензойна кислота **14**. До розчину NaOH (3.90 г; 97.40 ммоль) в 50 мл дистильованої води та 50 мл етанолу додавали 5 г (32.47 ммоль) *n*-сульфанілбензойної кислоти **13** і порціями вкрапували 1-бромгептан (6.39 г; 35.72 ммоль). Під час перебігу реакції випадав жовтий осад. Систему залишали перемішуватись 3 год за кімнатної температури, після чого суміш у 2–3 рази розводили холодною

Віднесення характеристичних частот в ІЧ-спектрах синтезованих сполук у порівнянні з антраніловою кислотою (см⁻¹)

Коливання	Антранілова кислота	R-C ₈ H ₁₇	R-OC ₇ H ₁₅	R-SC ₇ H ₁₅
ν (NH)	3390	3328	3336	3332
ν (CH) + ν (OH)	3037	2944, 2919, 2850, 2845	2943, 2918, 2866, 2850	2945, 2922, 2852, 2446
ν (OH) + ν (COH) + ν (O-H...O)	2707, 2642, 2567, 2536	2726, 2651, 2642, 2563, 2502	2723, 2652, 2631, 2562, 2500	2722, 2652, 2635, 2565, 2500
Обертон		2094, 1923	2092, 1922	2098, 1922
ν (C=O)	1707, 1680	1670	1664, 1651	1664
ν_{as} COO ⁻ + ν_{ph}	1617, 1591	1605, 1584	1604, 1583	1607, 1593
ν_{as} COO ⁻ + δ_{as} NH	1561	1555, 1532	1556, 1536	1555, 1532
ν_{as} COO ⁻ + δ_{as} NH	1488	1507	1507	1493
ν_{as} CN	1471, 1466	1468, 1450	1474, 1468, 1450	1466, 1450
ν_s COO ⁻ + δ CH ₂	1418	1416, 1403	1413, 1420	1416, 1397
ν_s CN + δ CH ₂	1320	1376, 1360	1376, 1361	1373, 1365
δ OH	1300	1315	1310	1318
ν_{as} (COC)+	1271, 1244	1254, 1264	1242, 1250	1250, 12600 ν_{as} (CSC)
ν C _{ph} N + δ OH	1181, 1162	1181, 1160	1176, 1160	1196, 1182
ν_s (COC)	1118	1108	1111	1109
ν (CO)	—	1079	1082	1094 ν_s (CSC)
ν (CO)	1027	1044, 1019	1045, 1035, 1010	1044, 1012
δ (OH)	916	983, 938	988, 940	984, 942
δ (NH) + δ_{ar} (CH) + δ (CC)	855	897, 877, 838, 828	897, 878, 853, 845, 834, 820	894, 878, 851, 834, 828
δ CH + δ CONH + δ NH _{BT}	—	785, 752, 720	786, 759, 751, 720	790, 752, 744, 721
δ CC + δ (O=C=N)	—	665, 650, 634	650, 669, 696	630, 647, 662, 696
δ COO + δ (NH) _T	568	585	582	585, 552

водою з льодом та підкисляли розчином 2 N HCl до pH 2. Осад відфільтровували, промивали водою, а потім гексаном. Залишок підсушували під вакуумом та після перекристалізації з ацетонітрилу отримали 7.7 г (94 %) 4-(гептилсульфаніл)бензойної кислоти **14**.

(C₁₄H₂₀OS) ¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 0.84 м.ч. (t, 3H), 1.25 м.ч. (m, 6H), 1.40 м.ч. (m, 2H), 1.60 м.ч. (p, 2H), 3.03 м.ч. (t, 2H), 7.36 м.ч. (d, 2H), 7.83 м.ч. (d, 2H), 12.81 м.ч. (s, 1H).

4-(гептилсульфаніл)бензилкарбоніл хлорид **15** синтезовано аналогічно методиці, описаній для речовини **4**. Вихід — 3.46 г (97 %).

Трет-бутил 2-(4-(гептилсульфаніл)бензамідо)бензоат **16** отримано з речовини **15** за методикою, наведеною для сполуки **11**. Вихід — 5.13 г (94.1 %).

(C₂₁H₂₄O₃NS) ¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 0.85 м.ч. (t, 3H), 1.25 м.ч. (m, 6H), 1.40 м.ч. (m, 2H), 1.54 м.ч. (s, 9H) 1.62 м.ч. (p, 2H), 3.06 м.ч. (t, 2H), 7.22 м.ч. (t, 1H), 7.47 м.ч. (d, 2H), 7.63 м.ч. (t, 1H), 7.87 м.ч. (d, 2H), 7.94 м.ч. (dd, 1H), 8.45 м.ч. (d, 1H), 11.53 м.ч. (s, 1H).

2-(4-(гептилсульфаніл)бензамідо)бензойну кислоту **17** отримано шляхом гідролізу естеру **16** трифтороцтовою кислотою аналогічно

методиці, описаній для речовини **6**. Вихід сполуки **17** — 3.89 г (87.2 %) у вигляді білої дрібнокристалічної речовини.

(C₂₁H₂₅O₃NS)¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 0.84 м.ч. (t, 3H), 1.23 м.ч. (m, 6H), 1.41 м.ч. (m, 2H), 1.63 м.ч. (p, 2H), 3.06 м.ч. (t, 2H), 7.22 м.ч. (t, 1H), 7.45 м.ч. (d, 2H), 7.64 м.ч. (t, 1H), 7.80 м.ч. (d, 2H), 7.83 м.ч. (dd, 1H), 8.65 м.ч. (d, 1H), 11.93 м.ч. (s, 1H).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В ІЧ-спектрах синтезованих синтетичних похідних антранілової кислоти в області 500–1000 см⁻¹ спостерігаються ідентифікаційні смуги, які дозволяють підтвердити будову синтезованих сполук. Причому положення смуг в цій області (таблиця) для синтезованих сполук практично не відрізняється, що обумовлено їх близькою будовою.

Порівнюючи наявність, форму та положення спектральних ліній синтезованих сполук з антраніловою кислотою, ми виявили суттєві відмінності, що обумовлені модифікацією кислоти, а саме присутністю нових груп у складі синтезованих *n*-ацил похідних *o*-амінобензойної кислоти, яким відповідають характеристичні частоти. Зокрема, в ІЧ-спектрах синтезованих сполук спостерігаються валентні та деформаційні коливання О=С–N-групи, яка входить до складу всіх сполук та відсутня у антранілової кислоти.

У діапазоні 1000–2000 см⁻¹ присутні смуги

симетричних (1400–1420 см⁻¹) та асиметричних (1610–1550 см⁻¹) валентних коливань карбоксильної групи та валентні коливання карбонільної групи (1670 см⁻¹). Смуга скелетних коливань бензольного кільця знаходиться в діапазоні 1650–1500 см⁻¹, тому в спектрах спостерігаємо дві досить інтенсивні лінії. У височастотній ділянці спектру (2200–3400 см⁻¹) присутня синглетна смуга валентного коливання аміногрупи. Зниження ν_{NH} на 60 см⁻¹ порівняно з антраніловою кислотою свідчить про заміну протона аміногрупи. Розширення даної смуги порівняно з антраніловою кислотою характерне для валентних коливань вторинної аміногрупи NH-, що обумовлено її участю в утворенні міжмолекулярного водневого зв'язку. В діапазоні 2700–2500 см⁻¹ присутні валентні коливання СН- і ОН-груп.

Таким чином, відмінність у формі, інтенсивності та положенні смуг коливання основних функціональних груп всіх синтезованих сполук у порівнянні з антраніловою кислотою обумовлена різною природою заміщених груп, наявністю вторинної аміногрупи, додаткового ароматичного фрагменту і різної природи замісників у пара-положенні до аміногрупи та, як наслідок, перерозподілом електронної густини в молекулі.

Вивчення біологічної активності синтетичних похідних у порівнянні з вже відомим впли-

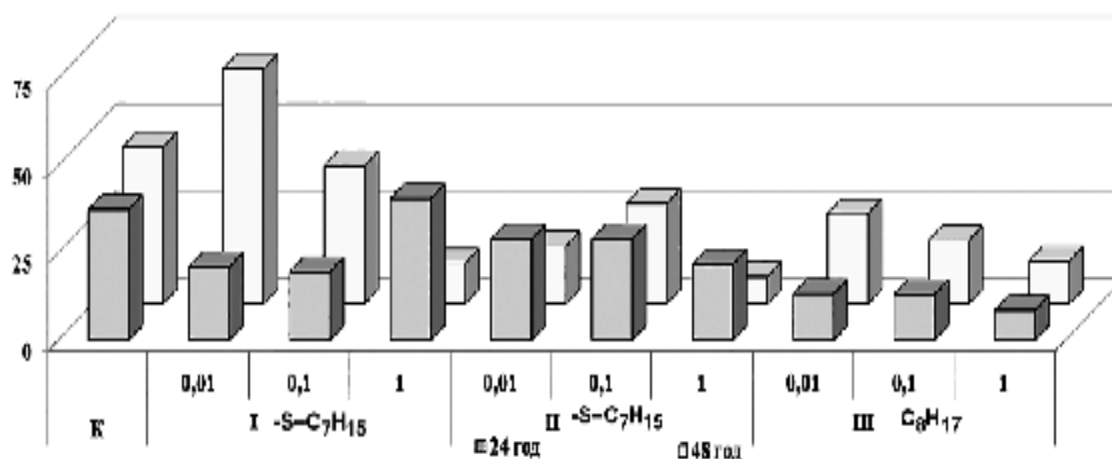


Рис. 1. Рівень активності досліджуваних сполук щодо клітин *Candida albicans*, які знаходяться у планктонній культурі (середовище Сабуро): за віссю абсцис — концентрація досліджуваних сполук, мкМ; за віссю ординат — кількість клітин у суспензії, ·10⁹ КУО/мл; різниця вірогідна у порівнянні зі значенням контролю.

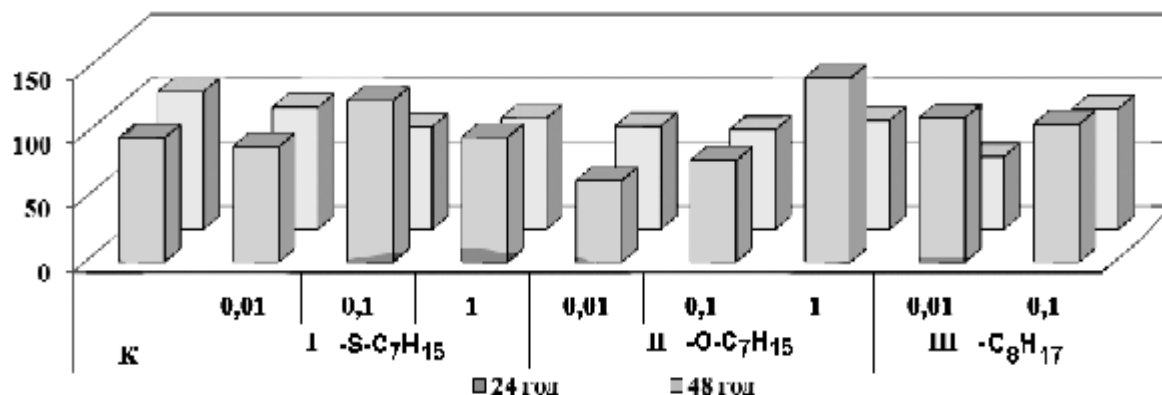


Рис. 2. Рівень активності досліджуваних сполук щодо клітин дріжджоподібної форми *Candida albicans*, які знаходяться у складі біоплівки (середовище Сабуро): за віссю абсцис — концентрація досліджуваних сполук, мкМ; за віссю ординат — кількість клітин у складі біоплівки, відсоток від контрольного значення (біоплівка, яка була сформована за відсутності досліджуваних сполук).

вом “контролю” антранілової кислоти на клітини *Candida albicans*, вирощених у поживному середовищі Сабуро впродовж 24 год, показали, що досліджувані сполуки були більш дієвими на всіх стадіях культивування (рис. 1, 2).

Речовина R-C₈H₁₇ була найбільш активною, якщо її концентрація складала 1 мкМ, оскільки пригнічувала вчетверо ріст клітин *Candida albicans* у суспензійній культурі в порівнянні з контрольним значенням. Менші концентрації цієї ж сполуки мали більш слабку антимікотичну дію. Інші досліджувані речовини виявили пригнічуючу активність приблизно 50–55 % порівняно з контролем. При подальшому культивуванні грам-позитивних штамів (24 год) всі синтезовані сполуки послаблювали дію, що приводило до збільшення кількості клітин гриба в суспензії.

Отже, було виявлено, що чутливість клітин, які перебувають у суспензійній культурі, є більшою до мінімальних концентрацій антранілатів. Очевидно, це обумовлено характером взаємодії молекул з клітинами мікроорганізмів.

Дріжджоподібна форма клітин *Candida albicans* характеризувалась чутливістю до синтетичних похідних амінобензойної кислоти, рівень якої у 4–6 разів був вищим, ніж чутливість до порівняльної речовини — антранілової кислоти. Гіфальні елементи виявились більш чутливими до дії досліджуваних сполук, ніж дріжджоподібні клітини *Candida albicans*. Сто-

совно дріжджоподібних елементів антифунгальна активність синтезованих антранілатів спостерігалась на початку формування біоплівки на відміну від гіфальних форм, які виявились більш чутливими у складі асоціацій.

ВИСНОВКИ. В роботі представлено результати синтезу та дослідження нових N-ацил похідних антранілової кислоти — 2-(4-октилбензамідо)бензойної, 2-(4-(гептилокси)бензамідо)бензойної, 2-(4-(гептилсульфаніл)бензамідо)бензойної кислот, для яких встановлено склад та будову. Проведено дослідження антимікотичних властивостей одержаних n-ацилпохідних антранілової кислоти і встановлено, що найвищу антимікотичну активність виявляє 2-(4-октилбензамідо)бензойна та 2-(4-(гептилокси)бензамідо)бензойна кислоти щодо клітин *Candida albicans*, які знаходяться у планктонній та гіфальній формі. Таким чином синтезовані антранілати можуть виступати як прекурсори протимікробних препаратів у мікробіології та фармацевтиці.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ N-АЦИЛ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

О.Д.Слободянюк¹, А.С.Бережницкая^{1,2*}, Т.А.Каменская¹, М.Ю.Русакова²

¹ Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сикорського”, просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

² Інститут органічної та неорганічної хімії

им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев,
03142, Украина

³ Одесский национальный университет
имени И.И.Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса,
65000, Украина

* e-mail: olekberez@gmail.com

Синтезирован ряд N-ацил производных антраниловой (или *o*-аминобензойной) кислоты — 2-(4-октилбензамидо)бензойная, 2-(4-(гептилокси)бензамидо)бензойная, 2-(4-(гептилсульфанил)бензамидо)бензойная кислоты. Состав и строение полученных соединений установлены с использованием ЯМР ¹H и инфракрасной спектроскопии. Форма и положение полос в ИК-спектрах поглощения производных антраниловой кислоты претерпевают смещения и расщепления по сравнению с исходной кислотой, что обусловлено наличием вторичной аминогруппы дополнительного ароматического фрагмента и разной природой заместителей в пара-положении к аминогруппе. Для всех синтетических производных была определена чувствительность различных морфологических форм *Candida albicans*. Показано, что исследуемые производные более действенны на всех стадиях культивирования, по сравнению с уже известным влиянием антраниловой кислоты на клетки.

К л ю ч е в ы е с л о в а: антранилаты, синтетические производные *o*-аминобензойной кислоты, антимикотические свойства.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW N-ACYL DERIVATIVES OF ANTHRANILIC ACID

O.D.Slobodianiuk¹, O.S.Bereznytska^{1,2}, T.A.Kamenska², M.Yu.Rusakova³

¹ National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”,
37 Peremohy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

² V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry of National Academy of Sciences
of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue,
Kyiv, 03142, Ukraine

³ Odessa I.I. Mechnikov National University,
2 Dvorianska Str., Odessa, 65000, Ukraine

* e-mail: olekberez@gmail.com

A series of N-acyl derivatives of anthranil (or *o*-aminobenzoic acid) was first synthesized, namely 2-(4-octylbenzamido)benzoic acid, 2-(4-(heptyloxy)benzamido)benzoic acid, 2-(4-(heptylsulfanyl)benzamido)benzoic acid. 2-(4-octylbenzamido)benzoic acid was synthesized in five stages of octylbenzene,

by acylating chloride acid using a Friedie-Crafts reaction. 2-(4-(heptyloxy)benzamido)benzoic acid was prepared from the methyl ester of *p*-hydroxybenzoic acid which, at the first stage, was activated with 1-bromoheptane in acetonitrile with potassium carbonate and catalytic amount of sodium iodide at heating. After that, hydrolysis of the ester group by hydroxide in the methanol—water system was performed. Synthesis of 2-(4-(heptylsulfanyl)benzamido)benzoic acid was carried out from *p*-sulfanylbenzoic acid, which was activated with 1-bromoheptane, in a system of ethanol—water with sodium hydroxide. Chlorinated hydrides of acids were obtained by reaction of acids with chlorinated thionyl in benzene. Acylation of the tert-butyl ester of anthranilic acid with formed chlorohydrides was carried out in pyridine upon heating and in dichloromethane with triethylamine (as the base), and dimethylaminopyridine (catalyst).

At the last stage of the synthesis of all derivatives, the hydrolysis of tert-butyl esters with trifluoroacetic acid in dichloromethane to the formation of terminal compounds took place.

The composition and structure of the synthesized compounds were determined using NMR ¹H, infrared spectroscopy. The shape and position of the bands in the IR absorption spectra of the synthesized anthranilic acid derivatives are shifted and split in comparison with the parent acid due to the presence of a secondary amino group, an additional aromatic moiety, and a different nature of the substitutes in the para-position to the amino group.

For all synthesized derivatives, the sensitivity of various morphological forms *Candida albicans* was determined. The influence of the test substances on the cells of the yeast fungus was determined for 24–48 hours using Saburo and Spider nutrient media with the addition of mannitol. Compared with the already known influence of anthranilic acid on *Candida albicans* cells grown in Saburo nutrient medium for 24 hours, the compounds studied were more effective at all stages of cultivation. It has been shown that the synthetic derivatives studied are more active with respect to the cells in the biofilm composition, which consists of the yeast-like form of *Candida albicans*, than those cells that form a hyphal type biofilm. The yeast-like form of the *Candida albicans* cell is susceptible to synthetic derivatives. It is shown that the level of sensitivity of compounds 1-3 is higher in 4-6 times compared with anthranilic acid. Glyphs have been found to be more susceptible to the effects of the compounds studied than Yeast cells of *Candida albicans*.

K e y w o r d s: anthranilates, synthetic derivatives *o*-aminobenzoic, antimycotic properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сулейман М.М., Ісаєв С.Г., Яременко В.Д. та ін. Синтез і фармакологічна активність 9-аміно-5-нітроакридинію 3-оксамоїлзаміщених N-фенілантранілатів // Медична хімія. -2012. -**14**, № 1(50). -С. 77–81.
2. Пат. № 201200065. 3-метиламіносукциноїл-амідо-N-(3',4'-диметилфеніл) антранілова кислота, що проявляє протизапальну, анальгетичну, діуретичну та протигрибкову активність / Ісаєв С.Г., Сулейман М.М., Яременко В.Д. та ін. -Опубл. 2014.
3. Suleiman M M., Isaev S.G., Klenina O.V., Ogurtsov V.V. Synthesis, biological activity evaluation and QSAR studies of novel 3(aminooxalyl-amino) and 3-(carbomoyl-propionylamino)-2-phenylamino-benzoic acid derivatives // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. - 2014. -**6**, № 5. -P. 1219–1235.
4. Li X.-H., Kim S.-K. Anti-biofilm effects of anthranilate on a broad range of bacteria // Scientific Reports. -2017. -**7**. -P. 8604.
5. Kim S.K., Park H.Y., Lee J.H. Anthranilate deteriorates the structure of *Pseudomonas aeruginosa* biofilms and antagonizes the biofilm-enhancing indole effect // Applied and environmental microbiology. -2015. -**81**. -P. 2328–2338.
6. Mott J.E., Shaw B.A., Smith J.F. et al. Resistance mapping and mode of action of a novel class of antibacterial anthranilic acids: Evidence for disruption of cell wall biosynthesis // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. -2008. -**62**, № 4 -P. 720–729.
7. Shou Q., Banbury L.K., Maccarone A.T. et al. Antibacterial anthranilic acid derivatives from *Geigeria parviflora* // Fitoterapia. -2014. -**93**. -P. 62–66.
8. Franzo L.V., Mayer H.G., Wilson D.J. *Candida albicans* pathogenicity mechanisms // Virulence. 2013. -**4**, № 2. -P. 119–128.
9. Jacobsen I.D., Wilson D., Wchtler B. *Candida albicans* dimorphism as a therapeutic target // Expert. Rev. Antiinfect. Ther. -2012. -**10**. -P. 85–93.
10. White T.C., Marr K.A., Bowden R.A. Clinical, cellular, and molecular factors that contribute to antifungal drug resistance // Clin. Microbiol. Rev. -2008. -**11**. -P. 382–402.
11. Armarego W.L.F., Chai C.P. Purification of laboratory chemicals, 5th ed. -Oxford: Elsevier, 2003.
12. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. -М., 2012.
13. Смирнова Т.А., Диденко Л.В., Азизбекян Р.Р. Структурно-функциональная характеристика бактериальных биопленок // Микробиология. -2010. -**79**, № 4. -С. 435–446.
14. Li X., Zhou X., Zhang J. et al. Synthesis and Biological Evaluation of Chromenylurea and Chromanylurea Derivatives as Anti-TNF- α agents that Target the p38 MAPK Pathway // Molecules. -2014. -**19**, № 2. -P. 2004–2028.
15. Rao V.S., Arun Kumar, Gupta S.V.S., Gupta C.N.V. et al. α -(4-Nitro Phenoxy) Chalcones As Synthons for Cis-($\pm$)-1,5-Benzothiazepines // Synthetic Communications. -2000. -**30**, № 15. -P. 2763–2768.
16. Wang Y., Damu G.L.V., Lv J.-S. et al. Design, synthesis and evaluation of clinafloxacin triazole hybrids as a new type of antibacterial and antifungal agents // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2012. -**22**, № 17. -P. 5363–5366.
17. Kammasud N., Boonyarat C., Sanphanya K. et al. 5-Substituted pyrido[2,3-*d*]pyrimidine, an inhibitor against three receptor tyrosine kinases // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2009. -**19**, № 3. -P. 745–750.
18. Ogawa H., Tamada S., Fujioka T. et al. Studies on Positive Inotropic Agents. Synthesis of 1-Heteroaryl piperazine Derivatives // Chem. Pharm. Bull. -1988. -**36**, № 6. -P. 2253–2258.
19. Lin S.-C., Ho R.-M., Chang C.-Y., Hsu C.-S. Hierarchical Superstructures with Control of Helicity from the Self Assembly of Chiral Bent Core Molecules // Chemistry–A, Europ. J. -2012. -**18**, № 29. -P. 9091–9098.
20. Yang H., Lv Y.-J., Lin B.-P. et al. Side on main chain liquid crystalline polymers prepared by acyclic diene metathesis polymerization and thiolene click step growth polymerization // J. Polymer Science, Pt A: Polymer Chem. -2014. -**52**, № 8. -P. 1086–1098.
21. Vasconcelos U.B., Dalmolin E., Merlo A.A. Synthesis and Thermal Behavior of New N-Heterotolan Liquid Crystals // Org. Lett. -2005. -**7**, № 6. -P. 1027–1030.
22. Belin F., Barthelemy P., Ruiz K. et al. Synthetic Gallic Acid Derivatives as Models for a Comprehensive Study of Antioxidant Activity // Helvetica Chimica Acta. -2003. -**86**, № 2. -P. 247–265.
23. Li C.-W., Dong H.-J., Cui C.-B. The Synthesis and Antitumor Activity of Twelve Galloyl Glucosides // Molecules. -2015. -**20**, № 2. -P. 2034–2060.
24. Das M., Senapati K., Panda S.S. et al. π -Stacking assisted redox active peptide-gallol conjugate: synthesis of a new generation of low-toxicity antimicrobial silver nanoparticles // RSC Advances. -2016. -**6**, № 88. -P. 85254–85260.
25. DeVries V.G., Largis E.E., Miner T.G. et al. Potential antiatherosclerotic agents. 4. [(Functionalized-alkyl)amino]benzoic acid analogs of ctenolide // J. Med. Chem. -1983. -**26**, № 10. -P. 1411–1421.

26. Kaiya T., Fujiwara T., Kohda K. Syntheses and Properties of 1-Methyl-3-phenylaminobenzimidazolium Salts, Models of DNA Adducts of N7-Arylaminodeoxyguanosinium Salt // *Chem. Res. Toxicology*. -2000. -**13**, № 10. -P. 993–1001.
27. Murphy J.A., Rasheed F., Gastaldi S. et al. Synthesis of functionalised indolines by radical-polar crossover reactions // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. -1997. -**10**. -P. 1549–1558.
28. Hewawasam P., Tu Y., Hudyma T.W. et al. A practical and efficient synthesis of 6-carboalkoxy-13-cycloalkyl-5H-indolo[2,1-a][2]benzazepine-10-carboxylic acid derivatives // *Tetrahedron Lett.* -2014. -**55**, № 6. -P. 1148–1153.
29. Vijgen L., Berke J. M., Dehertogh P. et al. Finger loop inhibitors of the HCV NS5b polymerase. Part II. Optimization of tetracyclic indole-based macrocycle leading to the discovery of TMC 647055 // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2012. -**22**, № 13. -P. 4437–4443.
7. Shou Q., Banbury L.K., Maccarone A.T., Renshaw D.E., Mon H., Griesser S., Griesser H.J. Blanksby S.J., Smith J.E., Wohlmuth H. Antibacterial anthranilic acid derivatives from *Geijera parviflora*. *Fitoterapia*. 2014. **93**: 62.
8. Franzo L.V., Mayer H.G., Wilson D.J. *Candida albicans* pathogenicity mechanisms. *Virulence*. 2013. **4** (2): 119.
9. Jacobsen I.D., Wilson D., Wchtler B. *Candida albicans* dimorphism as a therapeutic target. *Expert. Rev. Antiinfect. Ther.* 2012. **10**: 85.
10. White T.C., Marr K.A., Bowden R.A. Clinical, cellular, and molecular factors that contribute to antifungal drug resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 2008. **11**: 382.
11. Armarego W.L.F., Chai C. *Purification of laboratory chemicals*, 5th ed. (Oxford: Elsevier, 2003).
12. Tarasevich B.N. *IR spectrum of general class of organic compounds*. (Moscow, 2012). [in Russian].
13. Smirnova T.A., Didenko L.V., Azizbekiyan P.P. Structural and functional characteristics of bacterial biofilms. *Microbiologia*. 2010. **79** (4): 435. [in Russian].
14. Li X., Zhou X., Zhang J., Wang L., Long L., Zheng Z., Li S., Zhong W. Synthesis and Biological Evaluation of Chromenylyurea and Chromanylyurea Derivatives as Anti-TNF- α agents that Target the p38 MAPK Pathway. *Molecules*. 2014. **19** (2): 2004.
15. Rao V.S., Arun Kumar Gupta S.V.S., Gupta C.N.V.H.B. *Synthetic Communications*. 2000. **30** (15): 2763.
16. Wang Y., Damu G.L.V., Lv J.-S., Geng R.-X., Yang D.-C., Zhou C.-H. Design, synthesis and evaluation of clinafloxacin triazole hybrids as a new type of antibacterial and antifungal agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2012. **22** (17): 5363.
17. Kammasud N., Boonyarat C., Sanphanya K., Ut-sintong M., Tsunoda S., Sakurai H., Saiki I., Andre I., Grierson D.S., Vajragupta O. 5-Substituted pyrido[2,3-d]pyrimidine, an inhibitor against three receptor tyrosine kinases. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2009. **19** (3): 745.
18. Ogawa H., Tamada S., Fujioka T., Teramoto S., Kondo K., Yamashita S., Yabuuchi Y., Tominaga M., Nakagawa K. Studies on Positive Inotropic Agents. Synthesis of 1-Heteroarylpyperazine Derivatives. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1988. **36** (6): 2253.
19. Lin S.-C., Ho R.-M., Chang C.-Y., Hsu C.-S. Hierarchical Superstructures with Control of Helicity from the Self Assembly of Chiral Bent Core Molecules. *Chemistry A European Journal*. 2012. **18** (29): 9091.
20. Yang H., Lv Y.-J., Lin B.-P., Zhang X.-Q., Sun Y., Guo L.-X. Side on main chain liquid crystalline

REFERENCES

- polymers prepared by acyclic diene metathesis polymerization and thiolene click step growth polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2014. **52** (8): 1086.
21. Vasconcelos U.B., Dalmolin E., Merlo A.A. Synthesis and Thermal Behavior of New N-Heterotolan Liquid Crystals. *Organic Letters*. 2005. **7** (6): 1027.
 22. Belin F., Barthelemy P., Ruiz K., Lacombe J.M., Pucci B. Synthetic Gallic Acid Derivatives as Models for a Comprehensive Study of Antioxidant Activity. *Helvetica Chimica Acta*. 2003. **86** (2): 247.
 23. Li C.-W., Dong H.-J., Cui C.-B. The Synthesis and Antitumor Activity of Twelve Galloyl Glucosides. *Molecules*. 2015. **20** (2): 2034.
 24. Das M., Senapati K., Panda S.S., Bhattacharya P., Jana S., Mandal S.M., Basak A. π -Stacking assisted redox active peptide-gallol conjugate: synthesis of a new generation of low-toxicity antimicrobial silver nanoparticles. *RSC Advances*. 2016. **6** (88): 85254.
 25. DeVries V.G., Largis E.E., Miner T.G., Shepherd R.G., Upeslasis J. Potential antiatherosclerotic agents. 4. [(Functionalized-alkyl)amino]benzoic acid analogs of cetaben. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1983. **26** (10): 1411.
 26. Kaiya T., Fujiwara T., Kohda K. Syntheses and Properties of 1-Methyl-3-phenylaminobenzimidazolium Salts, Models of DNA Adducts of N7-Arylaminodeoxyguanosinium Salt. *Chemical Research in Toxicology*. 2000. **13** (10): 993.
 27. Murphy J.A., Rasheed F., Gastaldi S., Ravishanker T., Lewis N. Synthesis of functionalised indolines by radical-polar crossover reactions. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 1*. 1997. **10**: 1549.
 28. Hewawasam P., Tu Y., Hudyma T.W., Zhang X., Gentles R.G., Kadow J.F., Meanwell N.A. A practical and efficient synthesis of 6-carboalkoxy-13-cycloalkyl-5H-indolo[2,1-*a*][2]benzazepine-10-carboxylic acid derivatives. *Tetrahedron Letters*. 2014. **55** (6): 1148.
 29. Vijgen L., Berke J. M., Dehertogh P., Fransen E., Cleiren E., Van Der Helm L., Fanning G., Van Emele K., Nyanguile O., Simmen K., Raboisson P. Finger loop inhibitors of the HCV NS5b polymerase. Part II. Optimization of tetracyclic indole-based macrocycle leading to the discovery of TMC647055. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2012. **22** (13): 4437.

Надійшла 15.05.2019

М.А.Гуменная¹, Н.С.Клименко¹, А.В.Стрюцкий¹, А.В.Шевчук²,
В.В.Кравченко², А.В.Кравченко², В.В.Шевченко^{1*}

ОЛИГОМЕРНЫЕ СИЛСЕСКВИОКСАНЫ, СОЧЕТАЮЩИЕ АЗО- И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КРАСИТЕЛИ В ОРГАНИЧЕСКОМ ОБРАМЛЕНИИ

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

² Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины,
Харьковское шоссе, 50, Киев, 02660, Украина

* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

Разработан метод синтеза реакционноспособных олигомерных силсесквиоксанов, сочетающих в органическом обрамлении фрагменты азокрасителя 4-(фенилазо)фенола и флуоресцентного красителя Rhodamine В в их различных соотношениях. Данные соединения получали реакцией олигосилсесквиоксановых наночастиц, состоящих из смеси линейных, разветвлённых, лестничных и полиэдральных структур различного строения и содержащих эпоксидные группы в органическом обрамлении (OSS-Ep) с указанными красителями. Присоединение красителей к силсесквиоксановому ядру не влияет на положение характерных полос поглощения в УФ-Вид спектрах и способствует повышению интенсивности поглощения Rhodamine В в ДМФА, поскольку препятствует его переходу в лактонную форму. Полученные вещества флуоресцентны в растворе ДМФА, при этом положение пика флуоресценции и его интенсивность при одинаковой оптической плотности среды практически не зависят от соотношения фрагментов 4-(фенилазо)фенола и Rhodamine В.

К л ю ч е в ы е с л о в а: олигомерные силсесквиоксаны, функционализация, органо-неорганические нанокомпози́ты, азокрасители, родаминовые красители, лактонизация.

ВВЕДЕНИЕ. Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) представляют собой наноразмерные гибридные органо-неорганические соединения общей формулы $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, где $n = 6, 8, 10, \dots$, а R — органический радикал [1–3]. Благодаря сочетанию химической, термической, механической стойкости неорганического силсесквиоксанового ядра $(\text{SiO}_{1.5})_n$ со свойствами различных органических соединений, введённых в оболочку ядра путем ковалентного связывания, POSS и материалы на их основе вызывают значительный научный интерес и являются перспективными для применения в медицине, оптике, электронике [1–3].

Одним из направлений работ, посвящённых POSS, является получение соединений, содержащих в органическом обрамлении сил-

сесквиоксанового ядра хромофорные фрагменты [4–15]. При этом тип использованных хромофоров определяет оптические характеристики и область дальнейшего применения синтезированных соединений. Ряд работ посвящён POSS, содержащим в органической составляющей фрагменты способных к фотоизомеризации азокрасителей [4–6], которые являются перспективными для использования как электронные переключатели в различных материалах [6].

Другим направлением при введении хромофоров в органическое обрамление POSS является присоединение к силсесквиоксановому ядру способных к фото- либо электролюминесценции красителей различного строения [7–11], что делает полученные соединения пер-

спективными для применения в светоизлучающих диодных устройствах [7, 8], а также для биомедицинских целей [9].

Известны также POSS, содержащие в органической составляющей сочетание различных красителей. Так, в работе [12] введение двух различных флуоресцентных красителей позволяет повысить эффективность сенсора для определения нитроглицерина. Использование различных люминесцентных хромофоров, отличающихся длиной волны излучаемого света: синий и желтый либо оранжевый для функционализации POSS рассматривается [13] как первый этап получения единого вещества, способного генерировать белый свет в светодиодных устройствах. Сочетание в органическом обрамлении POSS люминесцентных и электронотранспортных заместителей способствует усовершенствованию светодиодных устройств [14]. Комбинация хромофоров, способных к поглощению света в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазоне позволяет повысить эффективность превращения солнечной энергии в сенсibilизированных красителями солнечных элементах [15].

Вместе с тем, функцию неорганической составляющей в ее сочетании с красителями можно осуществить, если заменить POSS олигосилсекквиоксановыми наночастицами, состоящими из смеси линейных, разветвленных, лестничных и полиэдральных структур различного строения. Такие соединения, содержащие в органическом обрамлении реакционноспособные группы, отличаются доступностью исходных реагентов и простотой синтеза. В настоящей работе использованы олигосилсекквиоксановые наночастицы указанного типа, содержащие в органическом обрамлении эпоксидные группы (OSS-Ep) [16, 17].

Цель данной работы — введение в органическое обрамление силсекквиоксанового ядра OSS-Ep двух типов красителей — способного к фотоизомеризации азокрасителя в сочетании с фотолюминесцентным ксантеновым красителем и исследование оптических свойств полученных реакционноспособных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (ГТМС, Aldrich, 98 %), 4-(фенилазо)фенол (Solvent Yellow 7, Aldrich, 98 %), Rhodamine B (Aldrich, 95 %), N, N-диметилбензиламин (БДМА, Aldrich, ≥ 99 %), трифенилфосфин (Aldrich, 99 %) использовали без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (ДМФА), гексан были перегнаны перед применением.

Синтез OSS-Ep осуществляли согласно методике, описанной в работах [16, 17]. К раствору 10 г ГТМС в 25 мл ТГФ при перемешивании прибавляли 15.23 г воды и каплю БДМА. Синтез проводили при температуре 110 °C на протяжении 3 ч. Растворитель и воду удаляли при пониженном давлении. Полученное вещество высушивали в вакууме при температуре 40 °C. Продукт реакции представляет собой твердое прозрачное вещество. Выход 5.81 г (82 %). Содержание эпоксидных групп: найдено 25.27 %, рассчитано 25.75 %.

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (968–1188 cm^{-1}), ν C–H-связей CH- и CH₂-групп (2785–2979 cm^{-1}), δ C–H-связей CH- и CH₂-групп (1456 cm^{-1}), ν O–H-связей (3170–3651 cm^{-1}).

OSS-1Pp-2Rh. К раствору 1.27 г (0.00253 моль) Rhodamine B в 6 мл ДМФА добавляли раствор 0.26 г (0.00126 моль) 4-(фенилазо)фенола в 2 мл ДМФА. К полученной смеси при перемешивании прибавляли раствор 0.64 г (0.00379 моль) OSS-Ep в 4 мл ДМФА. Реакцию осуществляли при температуре 100 °C в присутствии катализатора трифенилфосфина до исчезновения эпоксидных групп, которое определяли методом ИК-спектроскопии. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученное вещество промывали гексаном и высушивали в вакууме при температуре 70 °C. Продукт реакции представляет собой твердое вещество красного цвета. Выход 2.02 г (96 %).

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (985–1166 cm^{-1}), ν C–H-связей CH- и CH₂-групп (2813–3004 cm^{-1}), δ C–H-связей CH- и CH₂-групп (1465 cm^{-1}), ν ar C–H (3062 cm^{-1}), ν ar C–C (1475–1625 cm^{-1}), ν O–H-связей (3145–3685 cm^{-1}).

¹H NMR (DMSO-d₆), м.д.: 0.59 (SiO_{1.5}–CH₂

–(CH₂)₂–O–), 1.11 (CH₃–CH₂–N=, CH₃–CH₂–N⁺=), 1.56 (SiO_{1.5}–CH₂–CH₂–CH₂–O–), 3.35 (SiO_{1.5}–(CH₂)₂–CH₂–O–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–CH(OH)–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–CH(OH)–, –CH₂–OOC–Ar, –CH₂–O–Ar, CH₃–CH₂–N=, CH₃–CH₂–N⁺=), 6.46–7.97 (Ar–H).

Синтез *OSS-1Pp-1Rh* и *OSS-2Pp-1Rh* осуществляли по аналогичной методике.

***OSS-1Pp-1Rh*.** К раствору 1.02 г (0.00202 моль) Rhodamine В в 6 мл ДМФА прибавляли раствор 0.41 г (0.00202 моль) 4-(фенилазо)фенола в 4 мл ДМФА. К полученной смеси при перемешивании добавляли раствор 0.69 г (0.00404 моль) *OSS-Ep* в 4 мл ДМФА. Продукт реакции — твердое вещество красного цвета. Выход 1.92 г (93 %).

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (983–1166 см^{–1}), ν C–H-связей CH- и CH₂-групп (2815–3006 см^{–1}), δ C–H-связей CH- и CH₂-групп (1465 см^{–1}), ν ar C–H (3064 см^{–1}), ν ar C–C (1475–1625 см^{–1}), ν O–H-связей (3137–3679 см^{–1}).

¹H NMR (DMSO-*d*₆), м.д.: 0.58 (SiO_{1.5}–CH₂–(CH₂)₂–O–), 1.09 (CH₃–CH₂–N=, CH₃–CH₂–N⁺=), 1.54 (SiO_{1.5}–CH₂–CH₂–CH₂–O–), 3.34 (SiO_{1.5}–(CH₂)₂–CH₂–O–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–CH(OH)–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–CH(OH)–, –CH₂–OOC–Ar, –CH₂–O–Ar, CH₃–CH₂–N=, CH₃–CH₂–N⁺=), 6.44–7.98 (Ar–H).

***OSS-2Pp-1Rh*.** К раствору 0.84 г (0.00166 моль) Rhodamine В в 5 мл ДМФА прибавляли раствор 0.67 г (0.00332 моль) 4-(фенилазо)фенола в 4 мл ДМФА. К полученной смеси при перемешивании добавляли раствор 0.85 г (0.00498 моль) *OSS-Ep* в 4 мл ДМФА. Продукт реакции представляет собой твердое вещество красного цвета. Выход 2.09 г (91 %).

ИК-спектр: ν C–O–C, ν Si–O–Si (983–1169 см^{–1}), ν C–H-связей CH- и CH₂-групп (2813–3002 см^{–1}), δ C–H-связей CH- и CH₂-групп (1465 см^{–1}), ν ar C–H (3064 см^{–1}), ν ar C–C (1475–1625 см^{–1}), ν O–H-связей (3126–3683 см^{–1}).

¹H NMR (DMSO-*d*₆), м.д.: 0.59 (SiO_{1.5}–CH₂–(CH₂)₂–O–), 1.09 (CH₃–CH₂–N=, CH₃–CH₂–N⁺=), 1.55 (SiO_{1.5}–CH₂–CH₂–CH₂–O–), 3.34

(SiO_{1.5}–(CH₂)₂–CH₂–O–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–CH(OH)–, SiO_{1.5}–(CH₂)₃–O–CH₂–CH(OH)–, –CH₂–OOC–Ar, –CH₂–O–Ar, CH₃–CH₂–N=, CH₃–CH₂–N⁺=), 6.43–7.96 (Ar–H).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре Tensor 37 FT-IR в спектральной области 600–4000 см^{–1}, ¹H ЯМР спектры — на спектрометре Varian VXR-400 МГц с использованием в качестве растворителя DMSO-*d*₆.

Зависимость потери массы от температуры, а также температуру начала термоокислительной деструкции, которая отвечает 5 % потери массы (*T*_{d5} %), определяли методом ТГА с использованием прибора Q50 (TA Instruments, USA) в диапазоне от комнатной температуры до 700 °C.

Спектральный анализ образцов в ультрафиолетовой и видимой области спектра проводили на спектрофотометре Ulab 108UV в спектральном диапазоне 250–900 нм с разрешающей способностью 0.5 нм. Для измерений брали растворы полимеров в ДМФА концентрацией 0.01 мг/мл с применением кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм, стандарт — чистый ДМФА.

Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре CM2203 (Solar, Беларусь) в спектральном диапазоне 220–820 нм с разрешающей способностью 0.4 нм. Для измерений использовали растворы соединений в этаноле и ДМФА с применением кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В представленном исследовании синтез олигосилсесквиоксанов, сочетающих азо- и флуоресцентный красители, базировался на реакции эпоксидных групп *OSS-Ep* с реакционными группами способного к фотоизомеризации 4-(фенилазо)фенола и флуоресцентного Rhodamine В. Азобензольный краситель 4-(фенилазо)фенол содержит гидроксильную группу, его применяли для введения в органическое обрамление октаэдральных олигосилсесквиоксанов одного [4] либо восьми [5, 6] хромоформных фрагментов. С этой целью использовали соответственно реакцию между монобромпроизводным октаэдраль-

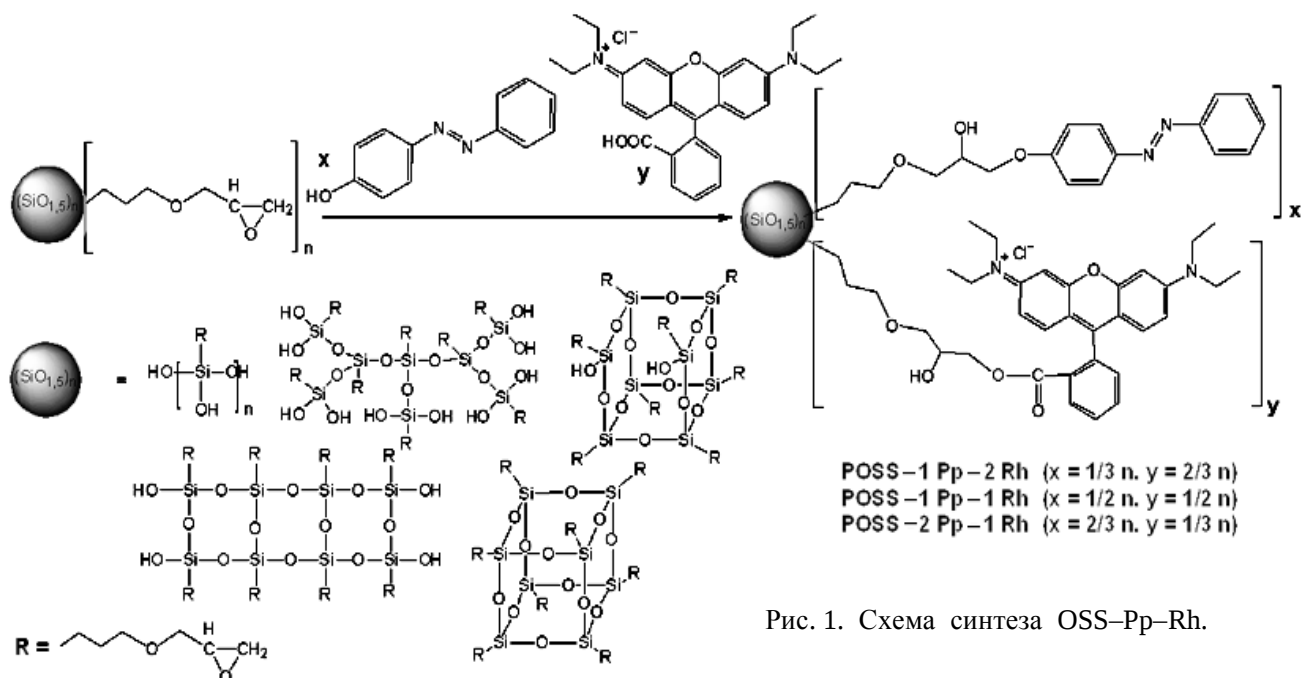


Рис. 1. Схема синтеза OSS-Pp-Rh.

ного олигосилесквиоксана и 4-(фенилазо)фенолом [4] или силилирование аллилпроизводного 4-(фенилазо)фенола октагидридным производным олигосилесквиоксана [5, 6].

Rhodamine B является одним из наиболее изученных родаминовых красителей — флуорофоров, которые принадлежат к семейству ксантенов наряду с флуоресцеином и эозиновыми красителями [18]. Однако его использование для синтеза силесквиоксановых соединений упоминается только в работе [11], где фрагменты красителя вводились в органическое обрамление декаэдрального олигосилесквиоксана реакцией гидразидного производного Rhodamine B с альдегидными группами указанного олигосилесквиоксана.

Ранее нами на основе OSS-Ep были получены соединения, в органическом обрамлении которых присутствует один из указанных красителей: 4-(фенилазо)фенол [19] либо Rhodamine B [20]. В данном исследовании разработан метод сочетания в органическом обрамлении силесквиоксанового ядра двух различных типов красителей (OSS-Pp-Rh). При этом были использованы следующие соотношения способных к фотоизомеризации фрагментов 4-(фенилазо)фенола и флуоресцентных групп Rhoda-

mine B: 1:2 (OSS-1Pp-2Rh), 1:1 (OSS-1Pp-1Rh) и 2:1 (OSS-2Pp-1Rh) (рис. 1). Полученные соединения представляют собой твердые порошкообразные вещества различных оттенков красного цвета, растворимые в ДМФА, ДМСО, спирте.

Исходный OSS-Ep был получен в соответствии с методиками [16, 17]. Согласно данным MALDI ToF масс-спектрометрии [19, 20], OSS-Ep является смесью силесквиоксановых структур общей формулы $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, среди которых линейные, лестничные, полностью и не полностью конденсированные соединения со степенью полимеризации $n = 8-13$.

В ИК-спектре OSS-Ep (рис. 2) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний эфирных и силоксановых связей ($968-1188 \text{ см}^{-1}$), валентных ($2785-2979 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний (1456 см^{-1}) C-H-связей CH- и CH₂-групп, а также валентных колебаний гидроксильных групп ($3170-3651 \text{ см}^{-1}$). Введение в состав органического обрамления силесквиоксанового ядра хромофорных фрагментов отражается в появлении в ИК-спектрах полученных соединений полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям C-H (3064 см^{-1}) и C-C ($1475-1625 \text{ см}^{-1}$) связей бензольных ядер.

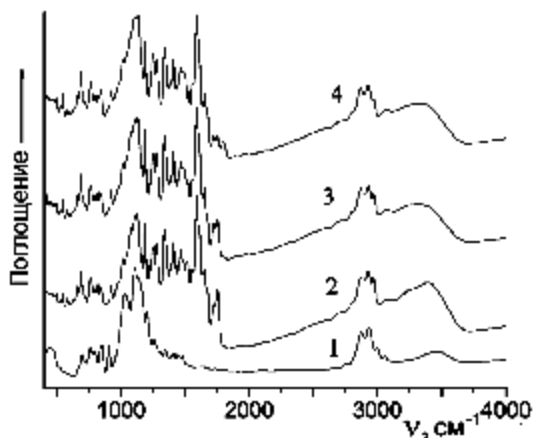


Рис. 2. ИК-спектры OSS-Ep и OSS-Pp-Rh на его основе: 1 — OSS-Ep; 2 — OSS-1Pp-2Rh; 3 — OSS-1Pp-1Rh; 4 — OSS-2Pp-1Rh.

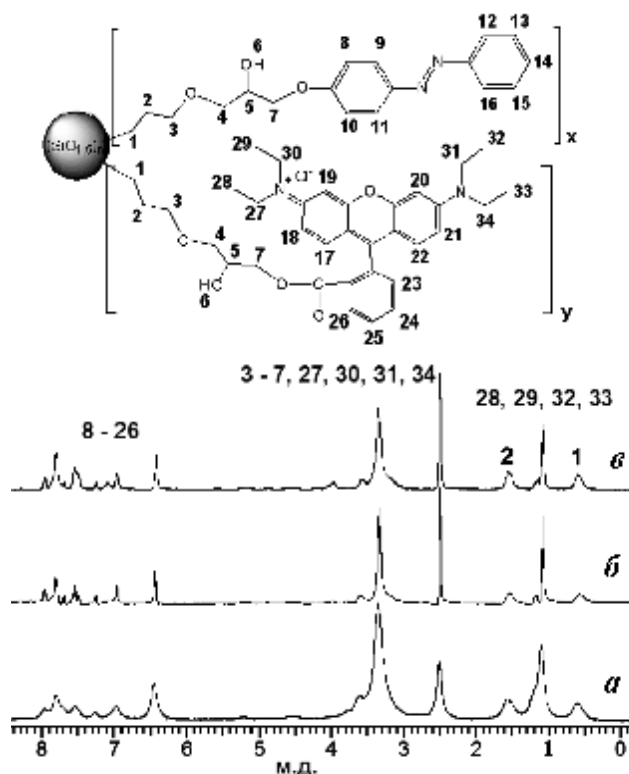


Рис. 3. ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) спектр OSS-Pp-Rh: а — OSS-1Pp-2Rh ($x=1/3n$, $y=2/3n$); б — OSS-1Pp-1Rh ($x=1/2n$, $y=1/2n$); в — OSS-2Pp-1Rh ($x=2/3n$, $y=1/3n$).

В ЯМР ^1H спектрах (рис. 3) всех синтезированных OSS-Pp-Rh присутствуют сигналы протонов метиленовых групп в α - (0.58–0.59

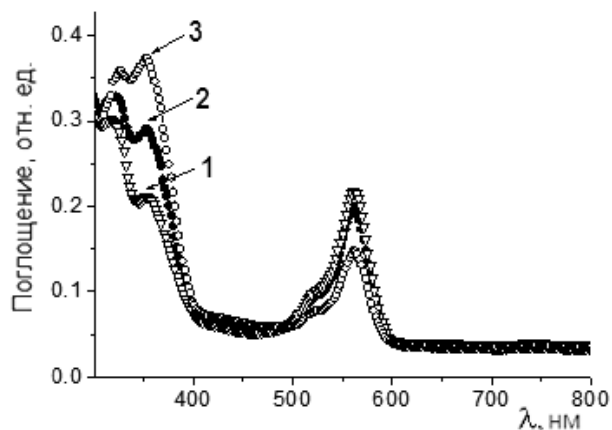


Рис. 4. УФ-Вид спектры поглощения OSS-Pp-Rh: 1 — OSS-1Pp-2Rh; 2 — OSS-1Pp-1Rh; 3 — OSS-2Pp-1Rh (ДМФА, 0.01 мг/мл).

м.д., $\text{SiO}_{1.5}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$) и β - (1.54–1.56 м.д., $\text{SiO}_{1.5}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) положениях к силсесквиоксановому ядру. Сигнал протонов метиленовых групп в β -положении к атому азота хромофора ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}^+=$) находится в диапазоне 1.09–1.11 м.д. При 3.34–3.35 м.д. наблюдается широкий сигнал, соответствующий протонам метиленовых групп в α -положении к эфирному атому кислорода ($\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{Ar}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$), суперпозиции сигналов протонов метиленовых групп в α -положении к гидроксильной группе ($\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$), а также метиленовых групп в α -положении к третичному атому азота ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}^+=$). Сигналы протонов бензольных ядер наблюдаются в области 6.43–7.98 м.д.

Согласно данным ТГА, начало разложения синтезированных OSS-Pp-Rh, соответствующее 5 % потери массы (T_{d5} %), наблюдается при температурах 150 °C для OSS-1Pp-2Rh, 200 °C — для OSS-1Pp-1Rh и 167 °C — для OSS-2Pp-1Rh.

В УФ-Вид спектрах поглощения OSS-Pp-Rh (рис. 4) в растворе ДМФА присутствуют полосы поглощения, характерные как для кислотной (560 и 350 нм), так и для лактонной (в области 318–326 нм) форм Rhodamine B [21]. Полоса поглощения фрагментов 4-(фенилазо)фенола, соответствующая $\pi-\pi^*$ -переходу, наблюдается при 348 нм [4] и перекры-

вается с полосой поглощения Rhodamine В при 350 нм. Интенсивность полос поглощения фрагментов различных красителей зависит от их содержания в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра. При повышении содержания 4-(фенилазо)фенола возрастает интенсивность полосы поглощения при 348, а при повышении содержания Rhodamine В — при 560 нм.

Следует отметить, что полоса поглощения кислотной формы Rhodamine В при 560 нм в УФ-Вид спектрах OSS-Pp-Rh, полученных в ДМФА, является более интенсивной, чем аналогичная полоса в спектре исходного Rhodamine В. Данное явление описано в работе [20] для соединения OSS-Rh, содержащего в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра Rhodamine В. Повышение интенсивности полосы поглощения кислотной формы Rhodamine В в УФ-спектре OSS-Rh по сравнению с таковой в спектре исходного красителя объясняется тем [20], что присоединение к силсесквиоксановому ядру препятствует переходу фрагментов красителя в составе синтезированного соединения из кислотной в лактонную форму в таком полярном растворителе как ДМФА.

В спектрах флуоресценции OSS-Pp-Rh (рис. 5), полученных с использованием в качестве растворителя ДМФА, наблюдается пик при $\lambda_{\text{max}} = 592$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм), тогда как в спектре соединения OSS-Rh [20] — при $\lambda_{\text{max}} = 586$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм). Следовательно, введение в органическое обрамление силсесквиоксанового ядра фрагментов фенилазофенола совместно с фрагментами Rhodamine В сопровождается незначительным батохромным сдвигом пика флуоресценции последнего. Положение пика флуоресценции и его интенсивность в спектрах, полученных в ДМФА, при одинаковой оптической плотности среды практически не зависят от соотношения фрагментов 4-(фенилазо)фенола и Rhodamine В в органическом обрамлении OSS-Pp-Rh. Следует отметить, что в растворе ДМФА исходный Rhodamine В переходит в лактонную форму [22] и не является флуоресцентным при $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм.

Таким образом, разработан метод синтеза

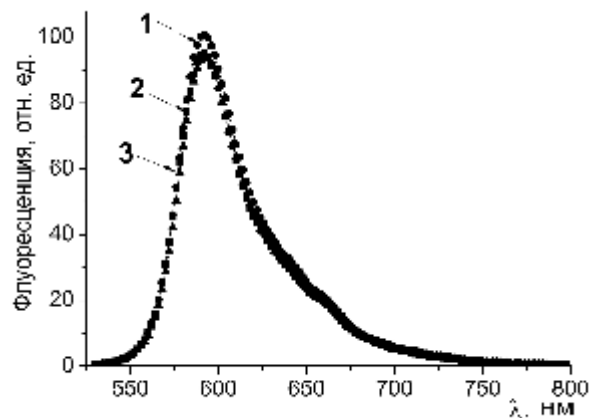


Рис. 5. Спектры флуоресценции OSS-Pp-Rh при одинаковой оптической плотности среды: 1 — OSS-1Pp-2Rh; 2 — OSS-1Pp-1Rh; 3 — OSS-2Pp-1Rh (ДМФА, $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм).

олигомерных силсесквиоксанов, содержащих в органическом обрамлении сочетание фрагментов 4-(фенилазо)фенола и Rhodamine В. Согласно данным УФ-Вид-спектроскопии в ДМФА, полосы поглощения в спектрах полученных соединений находятся в тех же диапазонах, что и в спектрах исходных красителей. Присоединение Rhodamine В к силсесквиоксановому ядру способствует повышению интенсивности его поглощения в ДМФА, поскольку препятствует переходу красителя в лактонную форму.

Синтезированные соединения флуоресцентны в растворе ДМФА. Положение пика флуоресценции и его интенсивность в спектрах, полученных при использовании ДМФА, при одинаковой оптической плотности среды практически не зависят от соотношения фрагментов указанных красителей в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра.

Сочетание в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра фрагментов фенилазофенола совместно с фрагментами Rhodamine В расширяет диапазон поглощаемого света, а их количественное соотношение позволяет регулировать интенсивность поглощения в определенной области. Благодаря наличию гидроксильных групп возможно введение полученных соединений в состав полимерных органо-неорганических нанокомпозитов путем ковалентного связывания.

ОЛІГОМЕРНІ СИЛСЕСКВІОКСАНИ, ЩО ПОЄДНУЮТЬ АЗО- І ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ БАРВНИКИ В ОРГАНІЧНОМУ ОБРАМЛЕННІ

М.А.Гуменна¹, Н.С.Клименко¹, О.В.Стрюцький¹,
О.В.Шевчук², В.В.Кравченко², О.В.Кравченко²,
В.В.Шевченко^{1*}

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна

* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

Розроблено метод синтезу реакційноздатних олігомерних силсесквиоксанів, що поєднують в органічному обрамленні фрагменти азобарвника 4-(фенілазо) фенолу і флуоресцентного барвника Rhodamine B в їх різних співвідношеннях (OSS–Pp–Rh). Дані сполуки одержували реакцією олігосилсесквиоксанових наночастинок, що складаються з суміші лінійних, розгалужених, сходових і полієдральних структур різної будови і містять епоксидні групи в органічному обрамленні (OSS–Ep) із зазначеними барвниками. Будову синтезованих речовин характеризували методами ІЧ- та ЯМР ¹H спектроскопії.

В УФ-Вид спектрах OSS–Pp–Rh в розчині ДМФА присутні смуги поглинання, характерні як для кислотної (560 і 350 нм), так і для лактонної (в області 318–326 нм) форм Rhodamine B. Смуга поглинання фрагментів 4-(фенілазо) фенолу, що відповідає π–π*-переходу, спостерігається при 348 нм і перекривається зі смугою поглинання Rhodamine B при 350 нм. Інтенсивність смуг поглинання фрагментів різних барвників залежить від їх вмісту в органічному обрамленні силсесквиоксанового ядра. При збільшенні вмісту 4-(фенілазо) фенолу зростає інтенсивність смуги поглинання при 348 нм, а зі збільшенням вмісту родаміну В — смуги поглинання при 560 нм.

Слід зазначити, що при використанні ДМФА в якості розчинника смуга поглинання кислотної форми Rhodamine B при 560 нм в УФ-Вид спектрах отриманих сполук є більш інтенсивною, ніж аналогічна смуга в спектрі вихідного Rhodamine B. Таким чином, приєднання родаміну В до ядра силсесквиоксану суміші олігомерних силсесквиоксанів не має істотного впливу на положення максимумів поглинання в УФ-спектрі і запобігає переходу фрагментів барвника у безбарвну лактонну форму.

У спектрах флуоресценції OSS–Pp–Rh, отриманих з використанням ДМФА як розчинника,

спостерігається пік при $\lambda_{\text{max}} = 592$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм). Положення піку флуоресценції і його інтенсивність у спектрах, отриманих в ДМФА за однакової оптичної густини середовища, практично не залежать від співвідношення фрагментів 4-(фенілазо) фенолу і Rhodamine B в органічному обрамленні OSS–Pp–Rh.

Поєднання двох різних хромофорів в органічному обрамленні силсесквиоксанового ядра розширює діапазон світла, що поглинається, а їх кількісне співвідношення дозволяє регулювати інтенсивність поглинання в певному діапазоні. Наявність гідроксильних груп відкриває можливість введення отриманих сполук до складу полімерних органо-неорганічних нанокомпозитів шляхом ковалентного зв'язування.

К л ю ч о в і с л о в а: олігомерні силсесквиоксани, функціоналізація, органо-неорганічні нанокомпозити, азобарвники, родамінові барвники, лактонізація.

OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES COMBINING AZO- AND FLUORESCENT DYES IN ORGANIC SHELL

М.А.Гуменна¹, Н.С.Клименко¹, А.В.Стрюцький¹,
О.В.Шевчук², В.В.Кравченко², А.В.Кравченко²,
В.В.Шевченко^{1*}

¹ Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

² L.M.Litvinenko Institute of Physical-organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

A method for the synthesis of reactive oligomeric silsesquioxanes, combining fragments of azo dye 4-(phenylazo)phenol and fluorescent dye Rhodamine B in various proportions in an organic shell was developed. These compounds were obtained by the reaction between the oligosilsesquioxane nanoparticles consisting of a mixture of linear, branched, ladder and polyhedral structures with epoxy groups in an organic frame (OSS–Ep) and the dyes. The structure of the synthesized substances was characterized by the methods of IR and ¹H NMR spectroscopy.

The UV-Vis spectra of OSS–Pp–Rh in DMF solution contain absorption bands characteristic of both acidic (560 and 350 nm) and lactone (in the range of 318–326 nm) forms of Rhodamine B. The absorption band of 4-(phenylazo) phenol fragments corres-

ponding to π - π^* transition is observed at 348 nm and overlaps the absorption band of Rhodamine B at 350 nm.

The intensity of the absorption bands of fragments of various dyes depends on their content in organic frame of the silsesquioxane core. The intensity of the absorption bands at 348 nm and at 560 nm increases with an increase in the content of 4-(phenylazo) phenol and Rhodamine B correspondingly.

It should be noted that when using DMF as a solvent the absorption band corresponding to acidic form of Rhodamine B at 560 nm in the UV-Vis spectra of the compounds obtained is more intense than similar band in the spectrum of the original Rhodamine B. Therefore, the attachment of Rhodamine B to the silsesquioxane core of oligomeric silsesquioxanes mixture does not have a significant effect on the position of absorption maxima in the UV-spectrum and prevents dye's fragments from converting to the colorless lactone form.

In the fluorescence spectra of OSS-Pp-Rh obtained using DMF as a solvent a peak at $\lambda_{\text{max}} = 592$ nm ($\lambda_{\text{ex}} = 520$ nm) is observed. The position of the fluorescence peak and its intensity in the spectra at the same optical density of the medium practically do not depend on the ratio of fragments of 4-(phenylazo)phenol and Rhodamine B in organic frame of OSS-Pp-Rh.

The combination of two different chromophores in organic shell of the silsesquioxane core broadens the range of absorbed light and the change of their ratio allows to adjust the absorption intensity in a certain area. The presence of hydroxyl groups makes it possible to introduce the obtained compounds into the composition of polymeric organic-inorganic nanocomposites by covalent bonding.

Key words: oligomeric silsesquioxanes, functionalization, organic-inorganic nanocomposites, azo dyes, rhodamine dyes, lactonization.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka K., Chujo Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) // *J. Mater. Chem.* -2012. -**22**. -P. 1733–1746.
2. Zhang W., Muller A.H.E. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) // *Progress in Polymer Science.* -2013. -**38**, № 8: -P. 1121–1162.
3. Zhou H., Ye Q., Xu J. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications // *Mater. Chem. Front.* -2017. -**1**. -P. 212–230.
4. Chi H., Mya K.Y., Lin T. et al. Thermally stable azobenzene dyes through hybridization with POSS // *New J. Chem.* -2013. -**37**. -P. 735–742.
5. Ledin P.A., Russell M., Geldmeier J.A. et al. Light-responsive plasmonic arrays consisting of silver nanocubes and a photoisomerizable matrix // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* -2015. -**7**. -P. 4902–4912.
6. Ledin P.A., Tkachenko I.M., Xu W. et al. Star-shaped molecules with polyhedral oligomeric silsesquioxane core and azobenzene dye arms // *Langmuir.* -2014. -**30**. -P. 8856–8865.
7. Olivero F., Carniato F., Bisio C., Marchese L. A novel stable and efficient light-emitting solid based on saponite and luminescent POSS // *J. Mater. Chem.* -2012. -**22**. -P. 25254–25261.
8. Lo M.Y., Zhen C., Lauters M. et al. Organic-inorganic hybrids based on pyrene functionalized octavinylsilsesquioxane cores for application in OLEDs // *J. Am. Chem. Soc.* -2007. -**129**. -P. 5808–5809.
9. Tutov M.V., Sergeev A.A., Zadorozhny P.A. et al. Dendrimeric rhodamine based fluorescent probe for selective detection of Au // *Sens. Actuators. B.* -2018. -**273**. -P. 916–920.
10. Kunthom R., Piyanuch P., Wanichacheva N., Ervithayasuporn V. Cage-like silsesquioxanes bearing rhodamines as highly sensitive and selective fluorescence Hg^{2+} sensors // *J. Photochem. Photobiol. A.* -2017. -**356**. -P. 248–255.
11. Arap W., Pasqualini R., Montalti M. et al. Luminescent silica nanoparticles for cancer diagnosis // *Curr. Med. Chem.* -2013. -**20**. -P. 2195–2211.
12. Gao Y., Xu W., Zhang X. et al. Dual functional and multiple substituted fluorescent star-shaped POSS for a 1+1>2 explosive vapour detection // *RSC Adv.* -2016. -**6**, № 56. -P. 51403–51406.
13. Froehlich J.D., Young R., Nakamura T. et al. Synthesis of multi-functional POSS emitters for OLED applications // *Chem. Mater.* -2007. -**19**. -P. 4991–4997.
14. Yang X., Froehlich J.D., Chae H.S. et al. Efficient light-emitting devices based on phosphorescent polyhedral oligomeric silsesquioxane materials // *Adv. Funct. Mater.* -2009. -**19**. -P. 2623–2629.
15. Ke F., Wang S., Guang S. et al. Synthesis and properties of broad-band absorption POSS-based hybrids // *Dyes and Pigments.* -2015. -**121**. -P. 199–203.
16. Matejka L., Dukh O., Brus J. et al. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane // *J.*

- Non-Cryst. Solids. -2000. -**270**, № 1–3. -P. 34–47.
17. Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. *et al.* UV-MALDI-TOF and ESI-TOF mass spectrometry characterization of silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane in an epoxidized solvent // *Macromol. Chem. Phys.* -2001. -**202**, № 11. -P. 2425–2433.
18. Beija M., Afonso C.A.M., Martinho J.M.G. Synthesis and applications of rhodamine derivatives as fluorescent probes // *Chem. Soc. Rev.* -2009. -**38**, № 8. -P. 2410–2433.
19. Гуменная М.А., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В. и др. Олигомерные силсесквиоксаны, содержащие азобензольные хромофорные фрагменты в органическом обрамлении, на основе силсесквиоксанов с эпоксидными группами // *Полимер. журн.* -2018. -**40**, № 4. -С. 254–262.
20. Гуменная М.А., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В. и др. Олигомерные силсесквиоксаны, содержащие в органическом обрамлении краситель Rhodamine B // *Укр. хім. журн.* -2019. -**85**, № 1. -С. 47–57.
21. Helttunen K., Prus P., Luostarinen M., Nissinen M. Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B // *New J. Chem.* -2009. -**33**. -P. 1148–1154.
22. Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K.A. Thermochromic and hyperchromic effects in rhodamine B solutions // *J. Phys. Chem.* -1979. -**83**, № 3. -P. 350–353.
1. Tanaka K., Chujo Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 1733.
2. Zhang W., Muller A.H.E. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *Progress in Polymer Science.* 2013. **38** (8): 1121.
3. Zhou H., Ye Q., Xu J. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. *Mater. Chem. Front.* 2017. **1**: 212.
4. Chi H., Mya K.Y., Lin T., He C., Wang F.K., Chin W.S. Thermally stable azobenzene dyes through hybridization with POSS. *New J. Chem.* 2013. **37**: 735.
5. Ledin P.A., Russell M., Geldmeier J.A., Tkachenko I.M., Mahmoud M.A., Shevchenko V., El-Sayed M.A., Tsukruk V.V. Light-responsive plasmonic arrays consisting of silver nanocubes and a photoisomerizable matrix. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. **7**: 4902.
6. Ledin P.A., Tkachenko I.M., Xu W., Choi I., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Star-shaped molecules with polyhedral oligomeric silsesquioxane core and azobenzene dye arms. *Langmuir.* 2014. **30**: 8856.
7. Olivero F., Carniato F., Bisio C., Marchese L. A novel stable and efficient light-emitting solid based on saponite and luminescent POSS. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 25254.
8. Lo M.Y., Zhen C., Lauters M., Jabbour G.E., Sellinger A. Organic-inorganic hybrids based on pyrene functionalized octavinylsilsesquioxane cores for application in OLEDs. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129**: 5808.
9. Tutov M.V., Sergeev A.A., Zadorozhny P.A., Bratskaya S.Yu., Mironenko A.Yu. Dendrimeric rhodamine based fluorescent probe for selective detection of Au. *Sens. Actuators. B.* 2018. **273**: 916.
10. Kunthom R., Piyanuch P., Wanichacheva N., Ervithayasuporn V. Cage-like silsesquioxanes bearing rhodamines as highly sensitive and selective fluorescence Hg^{2+} sensors. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2017. **356**: 248.
11. Arap W., Pasqualini R., Montalti M., Petrizza L., Prodi L., Rampazzo E., Zaccheroni N., Marchio S. Luminescent silica nanoparticles for cancer diagnosis. *Curr. Med. Chem.* 2013. **20**: 2195.
12. Gao Y., Xu W., Zhang X., Y. Fu, Zhu D., He Q., Cao H., Cheng J. Dual functional and multiple substituted fluorescent star-shaped POSS for a 1+1>2 explosive vapour detection. *RSC Adv.* 2016. **6** (56): 51403.
13. Froehlich J.D., Young R., Nakamura T., Ohmori Y., Li S., Mochizuki A., Lauters M., Jabbour G.E. Synthesis of multi-functional POSS emitters for OLED applications. *Chem. Mater.* 2007. **19**: 4991.
14. Yang X., Froehlich J.D., Chae H.S., Li S., Mochizuki A., Jabbour G.E. Efficient light-emitting devices based on phosphorescent polyhedral oligomeric silsesquioxane materials. *Adv. Funct. Mater.* 2009. **19**: 2623.
15. Ke F., Wang S., Guang S., Liu Q., Xu H. Synthesis and properties of broad-band absorption POSS-based hybrids. *Dyes and Pigments.* 2015. **121**: 199.
16. Matejka L., Dukh O., Brus J., Simonsick W.J., Meissner B. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidyoxypropyltrimethoxysilane. *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. **270** (1–3): 34.
17. Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Ishikawa Y.,

REFERENCES

- Nonami H., Mauri A.N., Riccardi C.C. UV-MALDI-TOF and ESI-TOF mass spectrometry characterization of silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane in an epoxidized solvent. *Macromol. Chem. Phys.* 2001. **202** (11): 2425.
18. Beija M., Afonso C.A.M., Martinho J.M.G. Synthesis and applications of rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chem. Soc. Rev.* 2009. **38** (8): 2410.
19. Gumenna M.A., Klimenko N.S., Stryutsky A.V., Sobko O.O., Shevchuk A.V., Kravchenko V.V., Kravchenko A.V., Shevchenko V.V. Oligomeric silsesquioxanes containing azobenzene chromophore fragments in an organic frame based on a mixture of silsesquioxanes with epoxy groups. *Polymer Journal*. 2018. **40** (4): 254. [in Russian].
20. Gumenna M.A., Klimenko N.S., Stryutsky A.V., Shevchuk A.V., Kravchenko V.V., Shevchenko V.V. Oligomeric silsesquioxanes containing dye Rhodamine B in an organic shell. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85** (1): 47. [in Russian].
21. Helttunen K., Prus P., Luostarinen M., Nissinen M. Interaction of aminomethylated resorcinarenes with Rhodamine B. *New J. Chem.* 2009. **33**: 1148.
22. Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K.A. Thermochromic and hyperchromic effects in Rhodamine B solutions. *J. Phys. Chem.* 1979. **83** (3): 350.

Поступила 17.04.2019

Е.О.Коломієць*, Ю.С.Дзязько, Т.В.Мальцева

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ТА СОРЕБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03142, Київ, Україна

* e-mail: kolomiyetsy@gmail.com

Огляд присвячено умовам створення і функціональним властивостям органо-неорганічних іонообмінних матеріалів, які у вигляді сорбентів і мембран можуть бути застосовані у процесах розділення, а також очищення води і комбінованих розчинів технологічного походження. Розглянуто структуру повітряно-сухих і гідратованих органічних іонообмінних полімерів, умови створення органо-неорганічних іонообмінних матеріалів, їх складові, взаємодію складових і відповідну класифікацію. Структуру гідратованих іонообмінних матеріалів адекватно описує кластерно-канальна модель Хсу та Гірке. Складна пориста структура іонообмінних полімерів зумовлює можливість формування неорганічних частинок у тих або інших порах. Стосовно функціональних властивостей органо-неорганічних матеріалів наведені дані щодо впливу форми та розміру наночастинок неорганічної складової на електропровідність композитів, приклади застосування органо-неорганічних сорбентів у іонообмінних колонках, ефективні коефіцієнти дифузії, які відповідають обміну двозарядних катіонів металу (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+}) на H^+ органо-неорганічних сорбентів, здебільшого, органічного катіоніту Dowex HCR-S з інкорпорованими частинками гідрофосфату цирконію. Показано перспективність застосування таких матеріалів в іонообмінних і мембранних процесах розділення і очищення водних розчинів, а також для ефективного вибіркового вилучення цільових іонів.

К л ю ч о в і с л о в а: розділення іонів, органо-неорганічні іонообмінні матеріали, пориста структура полімерів, електропровідність, коефіцієнти дифузії.

ВСТУП. Синтез органо-неорганічних композиційних мембран і сорбентів, які характеризуються селективністю і високими транспортними властивостями по відношенню до цільових цінних або токсичних іонів, є актуальним науковим завданням у зв'язку з викликами як екології, так і ресурсозбереження. Поєднання органічної іонообмінної складової з високими транспортними характеристиками із селективними неорганічними іонообмінними сорбентами (гідратовані оксиди, фосфати тощо) є перспективним напрямком досліджень з ефективного розділення або вибіркового вилучення цільових іонних компонентів водних розчинів із прийнятними технологічними характеристика-

ми (швидкість обміну і перенесення іонів).

Мета огляду — системне викладення структури органічних полімерів, умов створення і головних функціональних властивостей органо-неорганічних іонообмінних матеріалів, які у вигляді сорбентів і мембран можуть бути застосовані у процесах розділення, а також очищення комбінованих розчинів технологічного походження і води.

Структура органічних іонообмінних полімерів

Структура повітряно-сухих іонообмінних полімерів. Сухі іонообмінні матеріали містять неоднорідності різного розміру, які утворюють-

ся при синтезі полімеру [1–5]. Як теоретично доведено Ейзенбергом [1], диполь-дипольна взаємодія між іонними парами (фіксований іон – протіон) приводить до формування мультиплету (кластеру), що містять за різними оцінками 2–8 іонних пар [1, 6]. Нанорозмірні неоднорідності у сухих полімерах були визначені за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів або нейтронів [7–10]. Як правило, на кривих розсіювання спостерігаються два піки при $0.01\text{--}0.1\text{ \AA}^{-1}$. Це свідчить про те, що розмір менших неоднорідностей становить декілька нанометрів, а більших — декілька десятків нанометрів. Найменші неоднорідності є кластерами, а більші пов'язані з кристалічністю (чим більша кристалічність, тим більш вираженим є максимум) [9]. Нанорозмірні неоднорідності можуть бути візуалізовані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). У цьому випадку протіони H^+ або OH^- мають бути частково заміщені відповідно катіонами перехідного металу або аніонами, які містять такий метал [11]. Неоднорідності, що пов'язані з кристалічністю, мають бути відтінені інкорпорованими неорганічними частинками. Ці утворення можна спостерігати на зображеннях, отриманих методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Для досліджень повітряно-сухих іонообмінних полімерів застосовано методи ртутної порометрії та капілярної конденсації (метод адсорбції азоту) [12–14]. Згідно з отриманими результатами, мікро- та мезопори у таких матеріалах практично відсутні. Проте для макропористих смол знайдено досить великий об'єм мікро- та мезопор (близько $0.2\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) [15, 16]. Можливо, це пов'язано з більшою доступністю склоподібних областей полімеру у макропористих смолах. У випадку гелевих матеріалів ці ділянки є практично недоступними для адсорбату.

Структура гідратованих іонообмінних полімерів. На початку 80-х років Хсу та Гірке запропонували кластерно-канальну модель, що адекватно описує структуру гідратованих іонообмінних матеріалів (рис. 1). Незважаючи на певний критицизм та альтернативні підходи [17–19], систематизовані у роботі [20], мо-

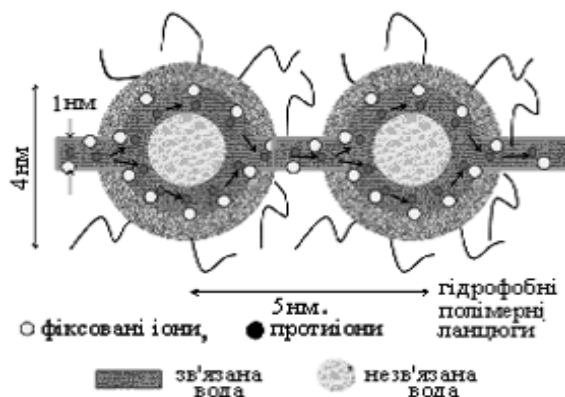


Рис. 1. Кластерно-канальна модель іонообмінних матеріалів.

дель Хсу та Гірке є загальноприйнятою вже багато років як концептуальна основа для інтерпретації функціональних властивостей мембран типу Nafion, особливо для моделювання переносу іонів та води. Кластерно-канальна модель набула подальшого розвитку. Розроблено підходи, які передбачають наявність паралельних кластерно-канальних траєкторій [21], а також агломерацію кластерів [9]. Підхід Хсу–Гірке було застосовано не лише для гомогенних мембран на основі фторвуглецевих полімерів, але також й до інших іонообмінних матеріалів, таких як іонообмінні смоли та гетерогенні мембрани [22–26].

Кластери та канали містять зв'язану воду (гідратні оболонки фіксованих іонів, тобто функціональних груп, та коіонів), яка локалізована біля стінок пор. Товщина шару зв'язаної води становить 1.5 нм [24]. Центр кластерів заповнений незв'язаною водою. Перенос іонів у зв'язаній воді відбувається набагато повільніше, ніж у незв'язаній, де рухливість іонів є такою ж, як і у водному розчині. Зв'язана вода у кластерах уповільнює перенос іонів, таким чином, рідину у цих порах інколи відносять до пограничної. Рухливість іонів у цих порах є меншою, ніж у водному розчині, проте вищою, ніж у зв'язаній воді. Іншими словами, розмір кластерів, а також співвідношення об'ємів кластерів та каналів визначають швидкість переносу іонів.

Тим не менш, ця точка зору знаходиться

у протиріччі з даними роботи [27]. Згідно з підходом, який пропонується авторами цієї статті, перенос іонів відбувається у водному розчині, локалізованому в кластерно-каналній системі, де розподіл проти- та коіонів є нерівномірним. Наприклад, у випадку катіоніту, такий розподіл зумовлено негативним зарядом стінок пор, який досягається за рахунок фіксованих іонів. Негативний заряд компенсується позитивно зарядженими протиіонами. Товщина Дебаївського подвійного електричного шару становить приблизно 1 нм. Із цього шару виключені аніони та неполярні молекули. Коли матеріал знаходиться у контакті з достатньо концентрованим розчином, електронейтральний розчин є локалізованим у центрі пори (такий розчин містить еквівалентні концентрації катіонів та аніонів). Електрична провідність іонообмінного матеріалу визначається переважно переносом протиіонів у Дебаївському шарі уздовж стінок пор. Коіони та неполярні молекули рухаються у розчині в центрі пори.

Якщо іоніт знаходиться у контакті з низькоконцентрованим розчином або з чистою водою, дифузні складові внутрішньопорових подвійних електричних шарів є перекритими. Іншими словами, іони можуть рухатися не лише уздовж стінок кластерів, але й у незв'язаній воді через центри цих пор. У цьому випадку співвідношення об'ємів кластерів та каналів відіграє ключову роль, оскільки рухливість іонів у зв'язаній та незв'язаній воді є різною. Однак підхід авторів [27] є важливим для іонообмінних мембран, які використовуються для електродіалізу, оскільки принаймні одна сторона мембрани знаходиться в контакті з достатньо концентрованим розчином.

Окрім транспортних пор, пориста структура набряклих іонообмінних матеріалів включає також міжгелеві проміжки, які формуються пучками гідрофобних фрагментів полімерних ланцюгів. Іншими елементами пористої структури є макропори, які наявні й у повітряно-сухому полімері. Ці пори відносяться до дефектів структури. У деяких випадках вони спрямовано формуються в процесі синтезу (макропористі іонообмінні смоли). Гетерогенним

мембранам притаманні також пори, розмір яких досягає декількох десятків мікрон. Вони є порожнинами між іонообмінною складовою та зв'язуючим. Всі ці пори можуть бути заповнені нейтральним розчином. Як впливає з вимірювань електричної провідності, внесок до переносу заряду іонів нейтрального розчину є вкрай незначним [24]. Це зумовлює селективність іонообмінних мембран лише до катіонів або лише до аніонів. Теоретично показано, що число переносу заряджених частинок відповідає внеску кластерів та каналів (долі об'єму) до загальної пористості [28]. Об'єм пор, радіус (r) яких є меншим ніж 10 нм, визначає зарядову селективність мембран. Експериментальне підтвердження цієї гіпотези наведено у роботі [14].

Складна пориста структура іонообмінних полімерів зумовлює можливість формування неорганічних частинок у тих або інших порах. У залежності від розташування частинок вони здатні безпосередньо або опосередковано впливати на перенос іонів. Варто зауважити, що частинки неорганічних іонітів є додатковим джерелом рухливих іонів (протиіонів). Протиіони функціональних груп неорганічних іонітів, як і фіксовані іони, є осмотичними центрами, які можуть суттєво впливати на тиск набухання у тих або інших порах іонообмінного полімеру, і, таким чином, впливати на розмір та об'єм пор полімеру. Відомості про цю важливу характеристику полімерів наведено далі.

Осмотичний тиск набухання. Як показано Гельферихом [29], осмотична теорія набухання передбачає наявність концентрованого електроліту у транспортних порах (в основному, протиіонів), коли іонообмінний матеріал знаходиться у контакті навіть із чистою водою. "Розчин" є схильним до розведення. У цьому випадку Дебаївські шари у кластерах є перекритими, таким чином, всі транспортні пори заповнені "розчином".

У рамках макроскопічної моделі тенденція "розчину" до розведення розглядається з позиції різниці осмотичних тисків рідини в об'ємі іонообмінного матеріалу та поза ним (моделі Глюкауфа та Грегора, які детально викла-

дені у монографії [29]). Стверджується, що осмотичний тиск в іонообмінному матеріалі є вищим, ніж зовнішній тиск, якщо іоніт або мембрана урівноважені з розчинником або його парою. Різниця між тисками відповідає тиску набухання (π). Цей параметр є характерним для полімерних іонообмінних матеріалів, які змінюють свій об'єм при набуханні. Таким чином, величину не можна відносити до тиску набухання гелю в об'ємі, обмеженому жорсткими стінками посудини, як у випадку полімерів [30]. Коли вміст води в іоніті підвищується, осмотичний тиск знижується у відповідності з рівнянням [29]:

$$\pi v_{H_2O} = -RT \ln a_{H_2O}, \quad (1)$$

де a_{H_2O} — активність води в іоніті (цей термодинамічний параметр відноситься до незв'язаної води), R — універсальна газова стала, T — температура, v_{H_2O} — парціальний мольний об'єм води. Зовні гранул або мембран $a_{H_2O} = 1$, а в об'ємі — $a_{H_2O} < 1$ (цю величину розраховано у роботі [31]).

Одночасно з підвищенням вмісту води в іоніті зростає тиск зі сторони еластичних стінок пор. Величина цього тиску може бути розрахована кількісно, наприклад, в рамках теорії Флорі–Рейнера [32]. Набухання припиняється, коли цей тиск та осмотичний тиск стають рівними. Величина π , яка відповідає вмісту води у різних зразках аналогічного складу (тиск набухання в одному з них є відомим), розраховують [29] як:

$$RT \ln(P'/P'') = (\pi' - \pi'') v_{H_2O}, \quad (2)$$

де P — тиск пари, штрихи відносяться до зразків з відомим та невідомим тиском набухання. Як приклад, на рис. 2 наведено залежності тиску набухання від співвідношення P/P_x (тут P_x — тиск насиченої пари) зразків сильно-кислотних гелевих смол Dowex із різним вмістом зшиваючого агента (дивінілбензолу, ДВБ). Ізотерми адсорбції води зсунуті у бік більшого вмісту води для іонітів із меншим ступенем зшивки.

Дані рис. 2 свідчать про вищий осмотичний тиск для сильнозшитих смол у порівнянні

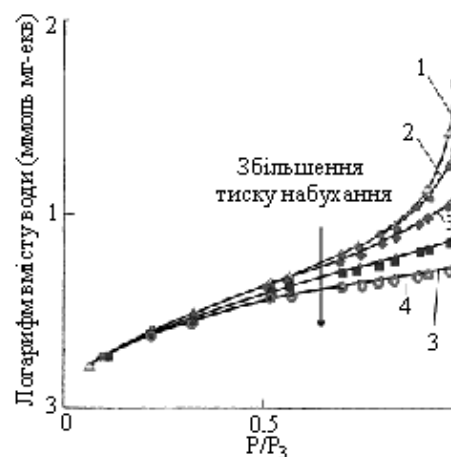


Рис. 2. Ізотерми адсорбції води для гелевих сильно-кислотних катіонітів Dowex, які містять різну кількість ДВБ (за даними [29]).

із слабкозшитими (для мембрани Nafion знайдено вищий тиск ніж для іоніту, який містить 8 % ДВБ [33]). Величину π можна оцінити шляхом порівняння ізотерм при $0 < P/P_x < 1$ із використанням даних тиску набухання для іонітів з різним вмістом ДВБ [29]. Вміст води у різних зразках повинен бути однаковим.

Введення неорганічного іоніту до полімеру приводить до появи додаткових осмотично активних центрів (фіксованих іонів та проти-іонів модифікатору). Це, безперечно, впливає на тиск набухання, який визначається за теорією Грегора.

Дослідження пористої структури іонообмінних полімерів. Оскільки пориста структура іонообмінних полімерів на нанорівні формується лише при набуханні, для її вивчення необхідні спеціальні методи. Щодо мембран, пікнометричний метод [34] є достатнім для визначення загальної пористості, яка включає й закриті пори. Після оцінки істинної густини загальна пористість визначається із урахуванням величини уявної пористості. Внесок транспортних та нетранспортних пор можна визначити з електричної провідності (κ) за гетерогенною моделлю [24]:

$$\bar{\kappa} = \kappa_g^a \kappa^{1-a}, \quad (3)$$

κ_g — провідність гелевих ділянок; κ — провідність розчину; a — доля транспортних пор.

Попередньо мембрану урівноважують із розчином певної концентрації. В якості електродів використовують ртуть. Як стверджується у роботі [24], такий підхід дозволяє мінімізувати опір на границі розділу електрод–мембрана. Потім у логарифмічних координатах будують залежність провідності мембрани від провідності розчину. Лінійна ділянка у певному інтервалі k свідчить про те, що величини провідності розчину та мембрани є досить близькими (рівняння (3) є справедливим лише для цих умов). Екстраполяція лінійної ділянки на нульову концентрацію розчину дає величину k_0 , нахил до осі абсцис відповідає параметру a . Розмір кластерів та каналів може бути визначений методом малокутового розсіювання рентгенівських променів, як зазначено вище. Виключення опору на границі розділу мембрана–розчин є особливо важливим для оцінки транспортних та не-транспортних пор.

Інформацію про пори радіусом до 100 нм можна отримати за допомогою методу капілярної конденсації (адсорбції води), який передбачає використання пружинних вагів Мак-Бена [35]. Таким способом отримують ізотерми адсорбції–десорбції води. Відповідні дані наведено у монографії Гельфериха [29]. Ізотерми перераховують в інтегральні та диференціальні розподіли пор за радіусами із використанням алгоритму [35].

До інших методів дослідження іонообмінних полімерів відносяться ізопієстичний [36] та термoporометричний (на основі диференційної сканувальної калориметрії, ДСК) [37]. Основні відомості про останній метод, який дає інформацію щодо пор радіусом до 3 мкм, наведено у роботі [14].

Метод еталонної контактної порометрії (ЕКП), який був визнаний ІЮПАК [38], дозволяє визначити пори у дуже широкому інтервалі радіусів (від 1 нм до 100 мкм). ЕКП передбачає гравіметричні вимірювання вмісту робочої рідини (води для полімерних іонообмінних матеріалів) у зразку, який досліджується. Ці вимірювання здійснюються також для пористих керамічних еталонів, між якими розташовано зразок. Для побудови розподілу пор

використовуються дані, які відповідають умовам капілярної рівноваги. Кількість рідини у системі еталон–зразок змінюється при імпрегуванні та сушінні. За умов термодинамічної рівноваги рідини у пористих матеріалах, які знаходяться у контакті, мають однаковий хімічний потенціал. Теоретичні підходи, що стосуються цього методу, та додаткові відомості представлено у роботах [14, 39–41].

Органо-неорганічні іонообмінні матеріали

Складові органо-неорганічних матеріалів та їх взаємодія. В залежності від розташування частинок неорганічної складової у тих або інших елементах структури іонообмінного полімеру органо-неорганічні іонообмінні матеріали можна розподілити на два класи [42, 43]. До класу I відносяться матеріали, компоненти яких поєднані між собою сильними ковалентними або координаційними зв'язками. У цьому випадку неорганічні фрагменти можуть бу-

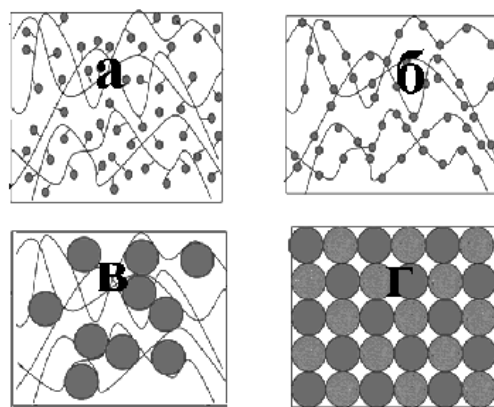


Рис. 3. Органо-неорганічні матеріали класів I (а, б) та II (в, г).

ти вбудованими до основного полімерного ланцюга або привитими до нього (рис. 3). У матеріалах класу II неорганічні частинки або введено до полімеру, або органічна та неорганічна складові існують у формі наночастинок, які поєднані між собою слабкими зв'язками (водневими, ван дер Ваальса, π - π - або електростатичною взаємодією).

Ряд методів, які використовуються для синтезу органо-неорганічних композитів, наведе-

но у роботах [42–45]. До таких відносяться: змішування органічного та неорганічного компонентів; введення неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру; золь–гель метод; прищеплення неорганічних фрагментів до полімерного ланцюга або органічних до неорганічної поверхні; пошарова самоорганізація. Принципово можливі способи одержання мембран полягають у введенні неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру або лиття (casting) мембран із розчину полімеру, в якому дисперговані неорганічні частинки. З практичної точки зору найбільш важливим методом є введення неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру, оскільки отримані таким чином композити характеризуються підвищеною гідролітичною, хімічною та механічною стійкістю.

Варто зазначити, що неорганічні частинки можуть бути осажені у полімері як з розчину, так і із золю. Золь–гель композиційні матеріали є дуже цікавими саме з наукової точки зору, оскільки вони характеризуються ієрархічною будовою неорганічної складової у фазі полімеру [46, 47].

Для одержання композиційних матеріалів використовують неорганічні сполуки, які характеризуються іонообмінними властивостями — фосфорвмісні солі та гідратовані оксиди багатовалентних металів, силікагель, гетерополікислот, полісурм'яної кислоти, природні глинисті мінерали. До органічної складової слід віднести стиролдивінілбензол, поліанілін, поліетеркетон, перфторовані полімери та інші матеріали. Використовують навіть полімери біогенного походження, наприклад целюлозу [48]. При створенні композитів застосовують також функціоналізовані наночастинки модифікатору [49].

Золь–гель методом отримують оксиди або фосфати багатовалентних елементів. Серед модифікаторів найбільш розповсюдженими є гідрофосфат цирконію (ГФЦ) та силікагель, що зумовлено доступністю та дешевизною вихідних реагентів для синтезу, простою процедурою одержання золь, а також малим розміром частинок у золях. Силікагель звичайно використовують для затримання води у полімерах за підвищених температур. Це важливо для

композитів, які застосовуються у паливних елементах. Область використання ГФЦ є значно ширшою — цей неорганічний іоніт застосовують також при виготовленні композитів, призначених для іонного обміну та електродіалізу. Гідрофосфат титану (ГФТ) використовують значно рідше, зважаючи на певні труднощі приготування золю, що обумовлено сильним гідролізом титанвмісних іонів. Тим не менш, застосовують золь–гель метод із використанням пропоксиду титану [50].

Вплив вмісту модифікатору на електропровідність. Теорія перколяції. Теоретично залежність електричної провідності композиційних матеріалів від вмісту модифікатору повинна відповідати теорії перколяції. Існує ряд підходів, які враховують об'ємну долю складових композиту, електричну провідність модифікатору та матриці, фактор форми інкорпорованих частинок, змочуваність неорганічної та полімерної складової [51]. Теорії пояснюють швидке зростання провідності після певної критичної величини вмісту модифікатора у полімерній матриці (порог перколяції). Залежність електропровідності від вмісту модифікатору можна розділити на 3 області (рис. 4, а).

При низькому вмісті неорганічної складової електропровідні частинки відокремлені одна від одної, тому провідність композиту близька до провідності матриці. Різке зростання провідності обумовлено формуванням суцільної провідної сітки наповнювача. При більшому вмісті модифікатора його вплив на електропровідність композиту є незначним.

Порівнюємо теоретичні (рис. 4, а) та деякі експериментальні дані (рис. 4, б). Вірогідно, лише дані для композитів на основі полівініліденфториду (ПВДФ) [52] та полі(2,6-діметил 1-1,4-фенілендіоксид) (ПДФО) [53], які містять похідну ГФЦ [52] та силікагель [53], є найбільш наближеними до перколяційної моделі. Стосовно композиту, який містить непровідний силікагель, високопровідний поліпірол (ППІ) може розглядатися як модифікатор неорганічної матриці [54]. У цьому випадку залежність провідності композиту від вмісту модифікатора відповідає порогу перколяції.

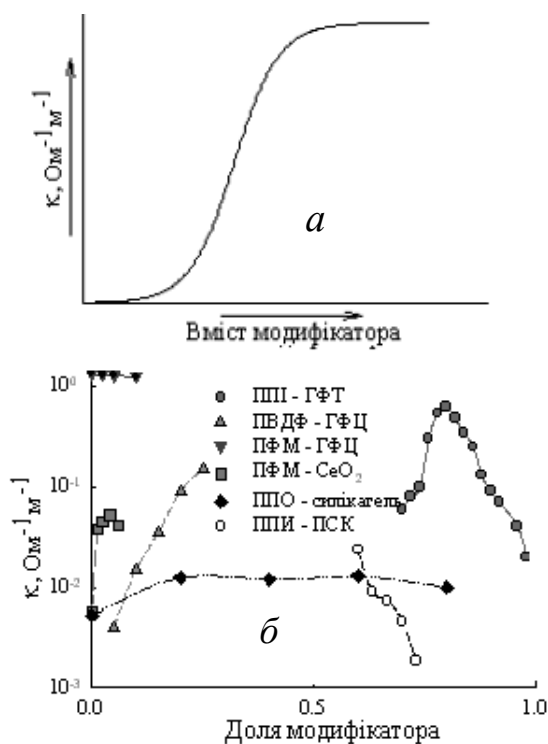


Рис. 4. Теоретична [51] (а) та експериментальна (б) залежності провідності від вмісту неорганічної складової за даними [52–57]. Легенда: ППІ — поліпірол, ПВДФ — полівинілденфторид, ПФМ — перфорована мембрана, ППО — полі(2,6-диметил-1,4-феніленоксид), ПСК — полісурм'яна кислота.

Перфторована мембрана демонструє зниження провідності зі збільшенням вмісту ГФЦ [55]. Криві для мембрани ППІ–ГФТ [56] та перфорованої мембрани, модифікованої гідратованим діоксидом церію [57], проходять через максимум. Навпаки, крива для композиту на основі сильнокислотної іонообмінної смоли демонструє мінімум [58]. Таким чином, вказані композити не виявляють закономірностей, які передбачені теоріями перколяції. Це, певно, обумовлено негомогенністю структури композитів.

Згідно з даними Tong зі співавторами, зростання електропровідності катіонообмінної смоли зумовлено збільшенням вмісту неагрегованих наночастинок, а плато пов'язано з агрегатами [53]. Аналогічно, інкорпоровані наночастинки ГФЦ покращують електропровідність [58]. Навпаки, агрегати та агломерати зменшують провідність іонообмінної смоли після першого

циклу модифікування [47, 58]. Подальше введення агломератів наночастинок приводить до збільшення електропровідності внаслідок розтягування транспортних пор [47]. Внесок до електропровідності протиіонів, які локалізовані у цих утвореннях, є вкрай незначним [47, 58]. Тим не менш, великі частинки впливають на перенос іонів опосередковано, такий вплив реалізується при трансформації пористої структури полімерної складової.

Вплив форми та розміру наночастинок на електропровідність композитів. Muriithi та Лоу дослідили композит ПФМ, який містить частинки силікагелю різної форми [58]. Найменші частинки (≈ 20 нм) підвищують електропровідність полімеру з 15 до $18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, якщо відносна вологість становить 100 %. Великі частинки (до ≈ 230 нм) зменшують електропровідність. При відносній вологості 50 % ефект впливу розміру частинок на електропровідність не спостерігається.

Електропровідність композиційних мембран залежить також від форми інкорпорованих частинок. Вплив силікагелевих волокон на зменшення електропровідності сульфатованого поліарилетерсульфону є більш вираженим у порівнянні з глобулярними частинками [59]. Однак композит, який містить волокна, демонструє найменшу енергію активації та найменшу зміну об'єму при набуханні.

Морфологія частинок визначається кількістю неорганічної складової у реакційній суміші, як відзначають Ossianer зі співавторами [60]. Силікагелеві волокна формуються у полі(2,2'-метафенілен-5,5'-добензамідазолі), якщо вміст тетрасилоксану у реакційній суміші становить 40 %. Зростання вмісту неорганічної складової призводить до формування ізольованих глобулярних частинок. Деструкція композиту, який містить волокна, відбувається більш повільно, у порівнянні із композитом, модифікованим глобулярними частинками. Більш повільною є дифузія метанолу у такому матеріалі. Проте не зафіксовано впливу форми частинок та кількості модифікатору на електропровідність композиту.

Підвищення вмісту TiO_2 [61] або силікагелю [62] у полімерних матрицях зменшує потік

Ефективні коефіцієнти дифузії, які відповідають обміну двозарядних катіонів металу на H^+

Іоніт	Розмір гранул ¹ , мкм	Іон	$D_{I-II,eff}$, $m^2 \cdot s^{-1}$	Літера-тура
Поліамід + ГФЦ	125	Zn^{2+}	$7.81 \cdot 10^{-13}$	[67]
		Pb^{2+}	$1.17 \cdot 10^{-12}$	
		Cu^{2+}	$4.88 \cdot 10^{-13}$	
Смола Dowex HCR-S + ГФЦ (агрегати, агломерати)	(530); 630—880	Ca^{2+}	$(4.31 \cdot 10^{-12}); 1.22 \cdot 10^{-12}—2.68 \cdot 10^{-12}$	[47]
		Ni^{2+}	$(2.32 \cdot 10^{-12}); 5.30 \cdot 10^{-13}—9.20 \cdot 10^{-13}$	[64]
Смола Dowex HCR-S + ГФЦ (неагреговані наночастинки, агрегати, агломерати)	(530); 660	Cd^{2+}	$(2.43 \cdot 10^{-11}); 2.50 \cdot 10^{-11}—4.34 \cdot 10^{-11}$	[66]
		Ni^{2+}	$(7.80 \cdot 10^{-12}); 2.40 \cdot 10^{-12}—5.50 \cdot 10^{-12}$	[56]
Полі-о-толуїдін + фосфат торію	125	Ca^{2+}	$3.90 \cdot 10^{-13}$	[68] ²
		Ba^{2+}	$3.90 \cdot 10^{-13}$	
		Mn^{2+}	$9.76 \cdot 10^{-13}$	
		Zn^{2+}	$6.51 \cdot 10^{-13}$	
		Ni^{2+}	$3.90 \cdot 10^{-13}$	
Поліанілін + ГФЦ–ГФТ	125	Mg^{2+}	$6.51 \cdot 10^{-13}$	[69] ²
		Ca^{2+}	$4.88 \cdot 10^{-13}$	

¹ Дані у дужках відносяться до немодифікованої смоли; ² джерело містить лише вихідні експериментальні дані, аналіз яких дозволяє розрахувати коефіцієнти дифузії.

метанолу, а також протонну провідність композиційних мембран. Навпаки, вказані неорганічні компоненти, які функціоналізовані групами SO_3H , підвищують електропровідність полімерів та пригнічують дифузію метанолу [61, 63]. Незважаючи на неоднозначний вплив неорганічних частинок на провідність полімерів, відмічається їх позитивна роль, що полягає у розширенні інтервалу робочих температур, які можуть досягати навіть $160^\circ C$ [60, 63].

Оскільки органо-неорганічні іонообмінні матеріали характеризуються не тільки значною електропровідністю, але й великою обмінною ємністю, електропровідність, особливо заміщених форм іонітів, є непрямим методом, за результатами якого можна прогнозувати швидкість сорбції іонів. Швидкість переносу іонів визначається або градієнтом електричного потенціалу (електромембранні процеси), або градієнтом концентрації (сорбція). В обох випадках потік іонів в іонообмінному матеріалі є прямопропорційним коефіцієнту їх дифузії. Наяв-

на в літературі інформація, яка стосується останніх, наведена далі.

Органо-неорганічні іоніти для сорбційного вилучення іонів з водних розчинів

Швидкість сорбції іонів визначається як полімерною, так і неорганічною складовими. Порядок величин коефіцієнтів дифузії двозарядних іонів становить $10^{-12}—10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ для матеріалів різного складу та морфології (таблиця). У випадку іонообмінної смоли, що містить неагреговані наночастинки неорганічного іоніту, їх агрегати та агломерати, знайдено, що модифікатор пришвидшує перенос іонів Cd^{2+} у динамічному режимі [47] та уповільнює рух іонів Ni^{2+} статичному [64]. Останнє обумовлено гідролізом іонів Ni^{2+} в іонітах та їх комплексоутворенням з функціональними групами [65], проте взаємодія не уповільнює перенос іонів Cd^{2+} [47, 66].

Коефіцієнт дифузії іонів, які обмінюються, є одним з основних факторів, що впливають

на швидкість іонного обміну у динамічному режимі [29]. Іншими факторами є обмінна ємність іоніту, його селективність та концентрація фіксованих іонів (дисоційованих функціональних груп).

На противагу немодифікованим іонітам та індивідуальному ГФЦ, для композиту, який містить неагреговані наночастинки, притаманні більш високі обмінна ємність та коефіцієнт дифузії іонів Cd^{2+} [66]. При видаленні цих іонів з води, яка містить також іони жорсткості та органіку, цей композит демонструє більш високу ємність до проскоку, ніж немодифікований полімер. Аналогічні результати спостерігалися для композиту на основі макропористої смоли D-001, модифікованої великими частинками ГФЦ [15, 16]. У цьому випадку матеріал можна порівняти із композитом на основі полістиролу, який містить ГФЦ.

Проте варто зазначити, що в деяких випадках швидкість сорбції на органо-неорганічних іонітах лімітується хімічною взаємодією іонів з функціональними групами. Такі закономірності знайдено, наприклад, для сорбції катіонних [68, 69] та аніонних [70] сполук U(VI) на катіонообмінній смолі, модифікованій ГФЦ [68, 69] та аніонообмінній, що містить гідратований діоксид цирконію. Однак сорбція відбувається досить швидко: у статичних умовах 50 % іонів видаляється менш ніж за годину [69]. Іоніти, які містять неагреговані наночастинки, характеризуються більшою швидкістю сорбції [69] у порівнянні з матеріалами, модифікованими агрегатами та агломератами наночастинок [68, 69]. Хімічна взаємодія може полягати в утворенні комплексів функціональних груп з іонами, що сорбуються [65], у формуванні недисоційованих пар фіксований іон–протиіон, а також у перерозподілі молекул води гідратних оболонок фіксований іон–протиіон. Останні два фактори, ймовірно, забезпечують підвищену селективність аніонообмінних смол, модифікованих гідратованими оксидами багатовалентних металів, до арсенат-іонів [71–74]. Адсорбція катіонних барвників можлива за рахунок електростатичної взаємодії органічних катіонів з функціональними групами полімерної та неорганіч-

ної складових, а також внаслідок адсорбції на гідрофобних ділянках полімеру [75]. Відзначається селективність композитів до іонів UO_2^{2+} [68] та Ni^{2+} [75]. У випадку великих іонів уранілу показано, що селективність обумовлена утворенням у полімерній складовій мікропор, розмір яких є співставним із розміром сорбованих іонів. Це підтверджується відповідності ізотерм сорбції на композитах моделі Дубініна–Радускевича.

Комплекс функціональних властивостей композитів на основі полімерних іонітів, який включає високу рухливість протиіонів, значну обмінну ємність та селективність, дозволяє використовувати їх для електромембранного виділення токсичних компонентів із розбавлених водних розчинів [76–78]. Такі процеси поєднують іонний обмін та міграцію іонів у фазі іоніту під дією градієнту потенціалу. У порівнянні з традиційним іонним обміном видалення іонів відбувається безперервно, оскільки функцію регенеруючого агента виконує електричний струм. Так, наприклад, органо-неорганічні катіоніти, модифіковані наночастинками ГФЦ, використані для виділення іонів Ni^{2+} [76] та Cd^{2+} [77] з води, яка містить надлишок іонів жорсткості. Аніоніт, модифікований гідратованим діоксидом цирконію, застосовано для видалення хромат-іонів з розчину, який моделює промивні води гальванічних ванн [78].

ВИСНОВКИ. Сухі іонообмінні матеріали містять неоднорідності різного розміру, які утворюються при синтезі полімеру, причому найменші неоднорідності є кластерами, а більші пов'язані з кристалічністю. Структуру гідратованих іонообмінних матеріалів адекватно описує кластерно-канална модель Хсу та Гірке. Число переносу заряджених частинок відповідає внеску кластерів та каналів (долі об'єму) до загальної пористості. Розмір кластерів та каналів може бути визначений методом малокутового розсіювання рентгенівських променів. Складна пориста структура іонообмінних полімерів зумовлює можливість формування неорганічних частинок у тих або інших порах. Введення неорганічного іоніту до полімеру приводить до появи додаткових осмотично активних центрів

(фіксованих іонів та протиіонів модифікатора), які впливають на тиск набухання композитів, що, вочевидь, впливає на швидкість переносу іонів.

Органо-неорганічні іоніти характеризуються не тільки значною обмінною ємністю та селективністю, але й досить великими ефективними коефіцієнтами дифузії двозарядних катіонів. Іншими словами, сорбція на таких іонітах відбувається досить швидко. Це вказує на перспективність застосування таких матеріалів в іонообмінних і мембранних процесах розділення і очищення водних розчинів, а також, у випадку високої селективності неорганічної складової, для вибіркового вилучення цільових іонів.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Е.А.Коломиец*, Ю.С.Дзязько, Т.В.Мальцева

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

Обзор посвящен условиям создания и функциональным свойствам органо-неорганических ионообменных материалов, которые в виде сорбентов и мембран могут быть применены в процессах разделения, а также очистки воды и комбинированных растворов технологического происхождения. Рассмотрены структура воздушно-сухих и гидратированных органических ионообменных полимеров, условия создания органо-неорганических ионообменных материалов, а также их составляющие, взаимодействие составляющих и соответствующая классификация. Сухие ионообменные материалы содержат неоднородности разного размера, образующиеся при синтезе полимера, причем самые маленькие неоднородности представляют собой кластеры, а большие связаны с кристаллическостью. Структуру гидратированных ионообменных материалов адекватно описывает кластерно-канальная модель Хсу и Гирке. Число переноса заряженных частиц соответствует вкладу кластеров и каналов (доли объема) в общую пористость. Размер кластеров и каналов может быть определен методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Сложная пористая структура ионообменных полимеров предопределяет возможность фор-

мирования неорганических частиц в тех или иных порах. Введение неорганического ионита в полимер приводит к появлению дополнительных осмотически активных центров (фиксированных ионов и противоионов модификатора), которые влияют на давление набухания композитов. Относительно функциональных свойств органо-неорганических материалов приведены данные о влиянии формы и размера наночастиц неорганической составляющей на электропроводность композитов, примеры применения органо-неорганических сорбентов в ионообменных колонках, а также эффективные коэффициенты диффузии, соответствующие обмену двухзарядных катионов металлов (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+}) на H^+ органо-неорганических сорбентов, в основном органического катионита Dowex HCR-S с инкорпорированными частицами гидрофосфата циркония. Показана перспективность применения таких материалов в ионообменных и мембранных процессах разделения и очистки водных растворов, а также в процессах эффективного выборочного извлечения целевых ионов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: разделение ионов, органо-неорганические ионообменные материалы, пористая структура полимеров, электропроводность, коэффициенты диффузии.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND SORPTION PROPERTIES OF THE COMPOSTES BASED ON ION EXCHANGE POLYMERS

Е.О.Коломиец*, Ю.С.Дзязько, Т.В.Мальцева

*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

The review is devoted to the conditions for the creation and functional properties of organic-inorganic ion-exchange materials, which in the form of sorbents and membranes can be applied in the processes of separation, as well as the purification of water and combined solutions of technological origin. The structure of air-dry and hydrated organic ion-exchange polymers, conditions for the creation of organic-inorganic ion-exchange materials, as well as their components, interaction of components and the corresponding classification are considered. Dry ion-exchange materials contain heterogeneities of different sizes, which are formed during the synthesis of polymer, with the smallest heterogeneities represent clusters, and the larger ones are related to crystallinity. The structure of hydrated ion-

exchange materials adequately describes the cluster-channel model of Hsu and Girke. The number of charged particles transferred corresponds to the contribution of clusters and channels (volume fractions) to total porosity. The size of the clusters and channels can be determined by the method of small-angle X-ray scattering. The complex porous structure of ion-exchange polymers makes it possible to form inorganic particles in the one's pores. The introduction of inorganic ion exchangers into the polymer leads to the appearance of additional osmotically active centers (fixed ions and antimony modifiers) that influence the compression pressure of composites. Regarding the functional properties of organic-inorganic materials, data on the influence of the form and size of the nanoparticles of the inorganic component on the electrical conductivity of composites, examples of the use of organic-inorganic sorbents in ion-exchange columns, and also effective diffusion coefficients corresponding to the exchange of two-charge metal cations (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+}) on H^+ organo-inorganic sorbents, for the most part, organic cationite Dowex HCR-S with incorporated particles of zirconium hydrophosphate, are presented. The prospect of application of such materials in ion-exchange and membrane processes of separation and purification of aqueous solutions, as well as in the processes of efficient selective extraction of target ions, is shown.

Keywords: separation of ions, organic-inorganic ion exchange materials, porous structure of polymers, electrical conductivity, diffusion coefficients.

ЛІТЕРАТУРА

1. Yeager H.L., Eisenberg A. Perfluorinated Ionomer Membranes // ACS Symposium Series. N 180. -Washington: Am. Chem. Soc., 1982. -P. 1.
2. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes // J. Membr. Sci. -1983. -**13**, № 3. -P. 307–326.
3. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volfkovich Y.M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry // Adv. Colloid. Interface Sci. -2015. -**222**. -P. 425–435.
4. Eisenberg A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach // Macromolecules. -1970. -**3**, № 2. -P. 147–154.
5. Weiss R.A., Macknight W.Y., Lundberg R.D. Structure and application of ion containing polymers // ACS Symposium Series. -N 302. -Washington: Am. Chem. Soc., 1986. -P. 2–19.
6. Dreifus B. Clustering and hydration in ionomers // ACS Symp. Series. -N 302. -Washington: Am. Chem. Soc., 1985. -P. 103–119.
7. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima // Macromolecules. -1983. -**14**. -P. 1309–1315.
8. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J. et al. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Pt I // J. Mater. Sci. -2000. -**35**, № 20. -P. 5111–5119.
9. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J. et al. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Pt II // J. Mater. Sci. -2000. -**35**, № 20. -P. 5120–5129.
10. Young S.K., Trevino S.F., Beck Tan N.C. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Structural Changes in Nafion Membranes Induced by Swelling with Various Solvents // J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys. -2002. -**40**, № 4. -P. 387–400.
11. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volfkovich Y.M. et al. Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles // Russ. J. Electrochem. -2013. -**49**, № 3. -P. 209–215.
12. Dobrevsky J., Zvezdov A. Investigation of pore structure of ion exchange membranes // Desalination. -1979. -**28**, № 3. -P. 283–289.
13. Kun. K.A., Kunin R. The pore structure of macroreticular ion exchange resins // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. -1967. -**16**, № 3. -P. 1457–1469.
14. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D. et al. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique // Adv. Colloid. Interface Sci. -2017. -**246**. -P. 196–216.
15. Jia K., Pan B., Lv L., Zhang Q. et al. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for enhanced lead removal from waters // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**331**, № 2. -P. 453–457.
16. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C. et al. A comparative study on Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger // J. Hazardous Mater. -2008. -**152**. -P. 469–475.
17. Eikerling M., Kornyshev A.A., Stimming U.J. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model // J. Phys. Chem. B. -1997. -**101**, № 50. -P. 10807–10820.
18. Verbrugge M.W., Hill R.F. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes I. A Macrohomogeneous Mathematical Model // J. Electrochem. Soc. -1990. -**137**, № 3. -P. 886–893.
19. Wescott J.T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membra-

- nes // J. Chem. Phys. -2006. -**124**, № 13. -134702. <https://doi.org/10.1063/1.2177649>
20. *Mauritz K.A., Moore R.B.* State of Understanding of Nafion // Chem. Rev. -2004. -**104**, № 10. -P. 4535–4585.
21. *Schmidt-Rohr K., Chen Q.* Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes // Nature Mat. -2008. -**7**. -P. 75–83.
22. *Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Yu.M. et al.* // J. Appl. Chem. USSR. -1985. -**58**, № 10. -P. 2029–2033.
23. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Vol'fkovich Yu.M. et al.* // Russ. J. Electrochem. -1994. -**30**, № 3. -P. 329–335.
24. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // Adv. Colloid. Interface Sci. -2008. -**139**. -P. 328.
25. *Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I.* Ion transfer in ion-exchange and membrane materials // Russ. Chem. Rev. -2003. -**72**, № 5. -P. 393–421.
26. *Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V.* Ion-exchange membrane materials: properties, modification, and practical application // Nanotech. in Russia. -2009. -**4**, № 3–4. -P. 137–159.
27. *Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G.* In Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules / Eds. Ciferri A., Perico A. -New Jersey: Wiley, Hoboken. - 2012. -P. 267–335.
28. *Vol'fkovich Y.M.* Influence of the electric double layer on the internal interfaces in an ion-exchanger on its electrochemical and sorption properties // Soviet Electrochem. -1984. -**20**, № 5. -P. 621–628.
29. *Helfferich F.* Ion exchange. Second ed. -New-York: Dover Publ., 1995.
30. *Mark J.E.* Physical Properties of Polymers Handbook. Second ed. -New-York: Springer-Verlag, 2007.
31. *Kimoto K.* Water absorption and Donnan equilibria of per-fluoroionomer membranes for the chlor-alkali process // Electrochem. Sci. Tech. -1983. -**130**, № 2. -P. 334–341.
32. *Flory P.J., Rehner J.J.* Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling // J. Chem. Phys. -1943. -**11**, № 11. -P. 521–526.
33. *Pushpa K.K., Nandan D., Iyer R.M.* Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene-divinylbenzene sulphonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at 298 ± 1 K // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1988. -**1**, № 84. -P. 2047–2056.
34. *Nussinovitch A.* Polymer Macro- and Micro-Gel Beads: Fundamentals and Applications. -New York, Dordrecht Heidelberg, London: Springer, 2010.
35. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity. -London: Academic Press, 1991.
36. *Harland C.E.* Ion exchange theory and practice. second ed., Cambridge: Royal Soc. Chem. Publ., 1994.
37. *Brun M., Quinson J.-F., Blanc R. et al.* Characterisation texturale de resines en milieu reactionnel // Macromol. Chem. Phys. -1981. -**182**, № 3. -P. 873–882.
38. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials // Pure Appl. Chem. -2011. -**84**, № 2. -P. 107–136.
39. *Vol'fkovich Yu.M., Bagotsky V.S.* Experimental methods for investigations of porous materials and powders // Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology. Eds. Vol'fkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. -London, Heidelberg, New York, Dordrecht: Springer, 2014. -P. 1–8.
40. *Vol'fkovich Yu.M., Sosenkin V.E.* Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics // Russ. Chem. Rev. -2012. -**81**, № 10. -P. 936–959.
41. *Vol'fkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* Application of the standard porosimetry method for nanomaterials // Int. J. Nanotech. -2005. -**2**, № 3. -P. 292–302.
42. *Tripathi B.P., Shahi V.K.* Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications // Progr. Polymer Sci. -2011. -**36**, № 7. -P. 945–979.
43. *Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M.* Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites // J. Mater. Chem. -2005. -**15**, № 35–36. -P. 3559–3592.
44. *Rezakazem M., Sadrzadeh M., Mohammadi T., Matsuura T.* Methods for the preparation of organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cells // Organic-inorganic composite polymer electrolyte membranes. Eds. Inamuddin M.A., Asiri A.M. -Switzerland: Springer, 2017. -P. 311–325.
45. *Jones D.J., Roziere J.* Fuel cell technology and applications // Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications. Eds. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A. Vol. 3. -Chichester: Wiley, 2003. P. 447–455.
46. *Lu Yu.-K., Yan X.-P.* An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution // ACS Publ., Anal. Chem. -2004. -**76**, № 2. -P. 453–457.

47. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. -2014. -**198**. -P. 55–62.
48. Rathore B.S., Sharma G., Pathania D., Gupta V.K. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cellulose acetate–tin (IV) phosphate nanocomposite // Carbohydr. Polymers. -2014. -**103**. -P. 221–227.
49. Akhavan B., Jarvis K., Majewski P. Plasma Polymer-Functionalized Silica Particles for Heavy Metals Removal // ACS Appl. Mater. Interfaces. -2015. -7, № 7. -P. 4265–4274.
50. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S. et al. Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs // J. Membr. Sci. -2009. -**345**, № 1–2. -P. 305–314.
51. Taherian R. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites // Composites Sci. Technol. -2016. -**123**. -P. 17–31.
52. Casciola M., Alberti G., Ciarletta A. et al. Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 39–40. -P. 2985–2989.
53. Tong X., Zhang B., Fan Y., Chen Y. Mechanism exploration of ion transport in nanocomposite cation exchange membranes // Appl. Mater. Interfaces. -2017. -9, № 15. -P. 13491–13499.
54. Khan A.A., Alam M.M., Inamuddin M.F. Electrical conductivity and ion-exchange kinetic studies of a crystalline type ‘organic–inorganic’ cation-exchange material: polypyrrole/polyantimonic acid composite system, (Sb₂O₅) (–C₄H₂NH–) · nH₂O // J. Electroanal. Chem. -2004. -**572**, № 1. -P. 67–78.
55. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S. et al. Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs // J. Membr. Sci. -2009. -**345**, № 1–2. -P. 305–314.
56. Khan A.A., Paquiza L. Electrical behavior of conducting polymer based ‘polymeric–inorganic’ nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate // Synth. Metals. -2011. -**161**, № 9–10. -P. 899–905.
57. Kuznetsova E.V., Safronova E.Yu., Ivanov V.K. et al. Transport properties of hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated ion exchange membranes and nanosized ceria // Nanotechnologies in Russia. -2013. -8, № 7–8. -P. 461–465.
58. Muriithi B., Loy D.A. Proton Conductivity of Nafion/Ex-Situ Sulfonic Acid-Modified Stober Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Temperature, Silica Particles Size and Surface Modification // Membranes. -2016. -6, № 1. -P. 12–17.
59. Won J.-H., Lee H.-J., Lim J.-M. et al. Anomalous behavior of proton transport and dimensional stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) nonwoven/silicate composite proton exchange membrane with dual phase co-continuous morphology // J. Membr. Sci. -2014. -**450**. -P. 235–241.
60. Ossianer T., Heinzl C., Gleich S. et al. Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymer electrolyte membrane // J. Membr. Sci. -2014. -**454**. -P. 12–19.
61. Xu T., Hou W., Shen X. et al. Sulfonated titania submicrospheres-doped sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with enhanced proton conductivity and reduced methanol permeability // J. Power Sour. -2011. -**196**, № 11. -P. 4934–4942.
62. Feng Sh., Shang Yu., Liu G. et al. Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells // J. Power Sour. -2010. -**195**, № 19. -P. 6450–6458.
63. He Y., Fu Yu., Geng L. et al. A facile route to enhance the properties of polymer electrolyte-based organic–inorganic hybrid proton exchange membranes // Solid State Ionics. -2015. -**283**. -P. 1–9.
64. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Yu.M., Sosnenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni²⁺ exchange on hybrid inorganic-organic ionites // Russ. J. Phys. Chem. -2012. -**86**, № 6. -P. 913–919.
65. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M. et al. Interaction of sorbed Ni(II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate // Russ. J. Phys. Chem. -2013. -**87**, № 5. -P. 840–845.
66. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd²⁺ ions from diluted solutions // Separ. Sci. Technol. -2013. -**48**, № 4. -P. 2140–2149.
67. Al-Othman Z.A., Alam M.M., Naushad M. Heavy toxic metal ion exchange kinetics: Validation of ion exchange process on composite cation exchanger nylon 6,6 Zr(IV) phosphate // J. Ind. Eng. Chem. -2013. -**19**, № 3. -P. 956–960.
68. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A. et al. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations // Desalination and Water Treatment. -2017. -**69**. -P. 142–152.
69. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O. et al. Composite cation-exchange resins containing zirconium

- hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations // *Nanoscale Research Letters*. - 2017. -**12**. -P. 209. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
70. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I. et al. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds // *Springer Proc. Physics*. -2018. -**210**. -P. 3–15.
71. Kudelko K., Maltseva T., Belyakov V. Effect of incorporation of hydrted oxides of Sn(IV), Zr(IV), and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the of arsenic (V) anion // *Int. J. Wastewater Treatment*. -2016. -**2**, № 2. -P. 1–5.
72. Мальцева Т.В., Коломієць Е.А., Василюк С.Л. Гибридные сорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) и Fe(III) для удаления мышьяка // *Химия и технол. воды*. -2017. -**39**, № 4. -С. 386–396.
73. Мальцева Т.В., Беяков В.Н., Пальчик А.В. и др. Извлечение анионных форм As(V) органо-неорганическими ионитами на основе органических смол оксигидрата Ti // *Химия и технол. воды*. -2017. -**39**, № 2. -С. 148–156.
74. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals // *Appl. Nanoscience*. -2018. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9>
75. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volfkovich Yu. et al. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers // *Springer Proc. Phys.* -2018. -**214**. -P. 63–77.
76. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M. et al. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni^{2+} -containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers // *Desalination*. -2014. -**342**. -P. 52–60.
77. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Y.M., Ponomaryova L.N. et al. Composite ion-exchangers based on flexible resin containing zirconium hydrophosphate for electromembrane separation // *J. Nanosci. Technol.* -2016. -**2**, № 1. -P. 43–49.
78. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu. et al. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions // *Materials Today: Proceedings*. -2019. -**6**, № 2. -P. 260–269.
2. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.* 1983. **13** (3): 307.
3. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volfkovich Y.M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2015. **222**: 425.
4. Eisenberg A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach. *Macromolecules*. 1970. **3** (2): 147.
5. Weiss R.A., Macknight W.Y., Lundberg R.D. Structure and application of ion containing polymers. *ACS Symposium Series*. N 302. Washington: American Chemical Society. 1986: 2.
6. Dreifus B. Clustering and hydration in ionomers. *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems, ACS Symposium Series*. **302**: 103, ISBN 13: 9780841209602
7. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. *Macromolecules*. 1983. **14**: 1309.
8. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J., Newton J.M., Elliot A.M.S., Hanna S., Miles M.J. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Part I. *J. Mater. Sci.* 2000. **35** (20): 5111.
9. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J., Newton J.M., Elliot A.M.S., Hanna S., Miles M.J. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Part II. *J. Mater. Sci.* 2000. **35** (20): 5120.
10. Young S.K., Trevino S.F., Beck Tan N.C. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Structural Changes in Nafion Membranes Induced by Swelling with Various Solvents. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002. **40** (4): 387.
11. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Conducting properties of a gel ionite modied with zirconium hydrophosphate nanoparticles. *Russ. J. Electrochem.* 2013. **49** (3): 209.
12. Dobrevsky J., Zvezdov A. Investigation of pore structure of ion exchange membranes. *Desalination*. 1979. **28** (3): 283.
13. Kun K.A., Kunin R. The pore structure of macroreticular ion exchange resins. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* 1967. **16** (3): 1457.
14. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2017. **246**: 196.
15. Jia K., Pan B., Lv L., Zhang Q., Wang X., Pan B., Zhang W. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for

REFERENCES

- enhanced lead removal from waters. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **331** (2): 453.
16. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C., Pan B.J., Zhan W.M., Zhan Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X. A comparative study on Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger. *J. Hazardous Mater.* 2008. **152**: 469.
 17. Eikerling M., Kornyshev A. A., Stimming U.J. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model. *J. Phys. Chem. B.* 1997. **101** (50): 10807.
 18. Verbrugge M.W., Hill R.F. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes I. A Macrohomogeneous Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* 1990. **137** (3): 886.
 19. Wescott J.T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes. *J. Chem. Phys.* 2006. **124** (13): 134702.
 20. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 2004. **104** (10): 4535.
 21. Schmidt-Rohr K., Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nature Mat.* 2008. **7**: 75.
 22. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Yu.M., Shkol'nikov E.I., Blinov I.A. Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method. *J. Appl. Chem. USSR.* 1985. **58** (10): 2029.
 23. Berezina N.P., Kononenko N.A., Vol'fkovich Yu.M. Hydrophilic properties of heterogeneous ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.* 1994. **30** (3): 329.
 24. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P., Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2008. **139**: 3.
 25. Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials. *Russ. Chem. Rev.* 2003. **72** (5): 393.
 26. Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V. Ion-exchange membrane materials: properties, modification, and practical application. *Nanotech. in Russia.* 2009. **4** (3-4): 137.
 27. Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. Ion transfer through charged membranes: structure, properties, and theory. *Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules*. Ciferri A., Perico A. (eds.). (New Jersey: Wiley, Hoboken, 2012). P. 267. ISBN: 9781118165850.
 28. Volfkovich Y.M. Influence of the electric double layer on the internal interfaces in an ion-exchanger on its electrochemical and sorption properties. *Soviet Electrochem.* 1984. **20** (5): 621.
 29. Helfferich F. *Ion exchange*, second ed. (New York: Dover Publications, 1995). ISBN-10: 0486687848.
 30. Mark J.E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, second ed. (New York: Springer-Verlag, 2007). ISBN 978-0-387-69002-5.
 31. Kimoto K. Water absorption and Donnan equilibria of per-fluoroionomer membranes for the chlor-alkali process. *Electrochem. Sci. Tech.* 1983. **130** (2): 334.
 32. Flory P.J., Rehner J.J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling. *J. Chem. Phys.* 1943. **11** (11): 521.
 33. Pushpa K.K., Nandan D., Iyer R.M. Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene-divinylbenzene sulphonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at 298 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1988. **1** (84): 2047.
 34. Nussinovitch A. *Polymer Macro- and Micro-Gel Beads: Fundamentals and Applications*. (New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010). ISBN 978-1-4419-6617-9
 35. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. (London: Academic Press, 1991).
 36. Harland C.E. *Ion exchange – theory and practice*, second ed. (Cambridge UK: Royal Society of Chemistry Publisher, 1994). ISBN: 0-85186-484-8.
 37. Brun M., Quinson J.-F., Blanc R., Negre M., Spitz R., Barth M. Caracterisation texturale de resines en milieu reactionnel. *Macromol. Chem. and Physics.* 1981. **182** (3): 873.
 38. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K., Thommes M., Unger K. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials. *Pure Appl. Chem.* 2011. **84** (2): 107.
 39. Volfkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigations of porous materials and powders. In: *Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology*. (London, Heidelberg, New York, Dordrecht: Springer, 2014). P. 1. ISBN: 978-1-4471-6376-3.
 40. Volfkovich Yu.M., Sosenskin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics. 2012. **81** (10): 936.
 41. Volfkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. Application of the standard porosimetry method for nanomaterials. *Int. J. Nanotech.* 2005. **2** (3): 292.
 42. Tripathi B.P., Shahi V.K. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progr. in Polymer Sci.* 2011. **36** (7): 945.

43. Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2005. **15** (35–36): 3559.
44. Rezakazem M., Sadrzadeh M., Mohammadi T., Matsuura T. Methods for the preparation of organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cells. In: *Organic-inorganic composite polymer electrolyte membranes*. Inamuddin M.A., Asiri A.M. (eds.). (Switzerland: Springer, 2017). P. 311. ISBN 978-3-319-52739-0.
45. Jones D.J., Roziere J. Fuel cell technology and applications. In *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications*. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A. (eds.). Vol. 3. (Wiley;Chichester, 2003). P. 447. ISBN: 978-0-471-49926-8.
46. Yu.-K., X.-P. An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. *ACS Publ., Anal. Chem.* 2004. **76** (2): 453.
47. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. **198**: 55.
48. Rathore B.S., Sharma G., Pathania D., Gupta V.K. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cellulose acetate-tin (IV) phosphate nanocomposite. *Carbohydr. Polymers.* 2014. **103**: 221.
49. Akhavan B., Jarvis K., Majewski P. Plasma Polymer-Functionalized Silica Particles for Heavy Metals Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. **7** (7): 4265.
50. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S., Sridhar P., Vimalan V., George C., Chandrakumar N., Shukla A.K. Novel organic-inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs. *J. Membr. Sci.* 2009. **345** (1–2): 305.
51. Taherian R. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites. *Composites Sci. Technol.* 2016. **123**: 17.
52. Casciola M., Alberti G., Ciarletta A., Cruccolini A., Piaggio P., Pica M. Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity. *Solid State Ionics.* 2005. **176** (39–40): 2985.
53. Tong X., Zhang B., Fan Y., Chen Y. Mechanism exploration of ion transport in nanocomposite cation exchange membranes. *Appl. Mater. Interfaces.* 2017. **9** (15): 13491.
54. Khan A.A., Alam M.M., Inamuddin, Mohammad F. Electrical conductivity and ion-exchange kinetic studies of a crystalline type ‘organic-inorganic’ cation-exchange material: polypyrrole/polyantimonic acid composite system, (Sb₂O₅) (–C₄H₇NH–)·nH₂O. *J. Electroanal. Chem.* 2004. **572** (1): 67.
55. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S., Sridhar P., Vimalan V., George C., Chandrakumar N., Shukla A.K. Novel organic-inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs. *J. Membr. Sci.* 2009. **345** (1–2): 305.
56. Khan A.A., Paquiza L. Electrical behavior of conducting polymer based ‘polymeric-inorganic’ nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate. *Synth. Metals.* 2011. **161** (9–10): 899.
57. Kuznetsova E.V., Safronova E.Yu., Ivanov V.K., Yurkov G.Yu., Mikheev A.G., Golubenko D.V., Yaroslavlsev A.B. Transport properties of hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated ion exchange membranes and nanosized ceria. *Nanotechn. in Russia.* 2013. **8** (7–8): 461.
58. Muriithi B., Loy D.A. Proton Conductivity of Nafion/Ex-Situ Sulfonic Acid-Modified Stuber Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Temperature, Silica Particles Size and Surface Modification. *Membranes.* 2016. **6** (1): 12.
59. Won J.-H., Lee H.-J., Lim J.-M., Kim J.-H., Hong Y.T., Lee S.-Y. Anomalous behavior of proton transport and dimensional stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) nonwoven/silicate composite proton exchange membrane with dual phase co-continuous morphology. *J. Membr. Sci.* 2014. **450**: 235.
60. Ossianer T., Heinzl C., Gleich S., Schünberger F., Vulk P., Welsch M., Scheu C. Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymerelectrolyte membrane. *J. Membr. Sci.* 2014. **454**: 12.
61. Xu T., Hou W., Shen X., Wu H., Li X., Wang J., Jiang Zh. Sulfonated titania submicrospheres-doped sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with enhanced proton conductivity and reduced methanol permeability. *J. Power Sour.* 2011. **196** (11): 4934.
62. Feng Sh., Shang Yu., Liu G., Dong W., Xie X., Xu J., Mathur V.K. Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells. *J. Power Sour.* 2010. **195** (19): 6450.
63. He Y., Fu Yu., Geng L., Zhao Y., Li Ch. A facile route to enhance the properties of polymer electrolyte-based organic-inorganic hybrid proton exchange membranes. *Sol. St. Ionics.* 2015. **283**: 1.

64. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni^{2+} exchange on hybrid inorganic-organic ionites. *Russ. J. Phys. Chem.* 2012. **86** (6): 913.
65. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Interaction of sorbed Ni(II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate. *Russ. J. Phys. Chem.* 2013. **87** (5): 840.
66. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd^{2+} ions from diluted solutions. *Separ. Sci. Technol.* 2013. **48** (14): 2140.
67. Al-Othman Z.A., Alam M.M., Naushad M. Heavy toxic metal ion exchange kinetics: Validation of ion exchange process on composite cation exchanger nylon 6,6 Zr(IV) phosphate. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. **19** (3): 956.
68. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment*. 2017. **69**: 142.
69. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of Zirconium Hydrophosphate Nanoparticles and Their Effect on Sorption of Uranyl Cations. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12**: 209.
70. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proceedings in Physics*. 2018. **210**: 3.
71. Kudelko K., Maltseva T., Belyakov V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn(IV), Zr(IV), and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the of arsenic (V) anion. *Int. J. Wastewater Treatment*. -2016. **2** (2): 1.
72. Mal'tseva T.V., Kolomiets E.A., Vasilyuk S.L. Hybrid adsorbents based on hydrated oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), and Fe(III) for arsenic removal. *Journal Water Chemistry and Technology*. 2017. **39** (4): 386.
73. Kolomiyets Ye.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V., Zheleznova L.I. Adsorption of arsenic by hybrid anion-exchanger based on titanium oxyhydrate. *Journal Water Chemistry and Technology*. 2017. **39** (2): 148.
74. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Applied Nanoscience*. 2018. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9>
75. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volfkovich Yu., Sosenkin V., Scherbakov S. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers. *Springer Proceedings in Physics*. 2018. **214**: 63.
76. Dzyazko Y.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni^{2+} -containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers. *Desalination*. 2014. **342**: 52.
77. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Y.M., Ponomaryova L.N., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Belyakov V.N. Composite ion-exchangers based on flexible resin containing zirconium hydrophosphate for electromembrane separation. *J. Nanosci. Technol.* 2016. **2** (1): 43.
78. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **6** (2): 260.

Надійшла 02.04.2019

И.В.Романова^{1*}, С.А.Кириллов²

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

² *Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 38а, Киев, 03142, Украина*
* e-mail: irom@bigmir.net

Исследованы композиты на основе оксида церия формулы $n\text{MO}_x\text{—CeO}_2$, где n — мольная доля оксида меди или марганца, синтезированные цитратным методом. По данным рентгенофазового анализа для всех образцов рассчитаны параметры решетки и размер частиц. Удельная поверхность полученных композитов значительно превышает удельные поверхности индивидуальных оксидов. Методом температурно-программируемого восстановления определено, что максимальную долю твердого раствора содержит образец 0.25CuO—CeO_2 , чем объясняется его высокая каталитическая активность в реакциях окисления СО и этанола. Сравнение количества водорода, использованного на восстановление композитов, с теоретически рассчитанными значениями позволило сделать вывод о частичном восстановлении оксида церия в составе твердого раствора.

К л ю ч е в ы е с л о в а: катализаторы на основе оксида церия, температурно-программируемое восстановление (ТПВ), твердые растворы, летучие органические соединения (ЛОС).

ВВЕДЕНИЕ. Интенсивное использование природных ресурсов всегда сопровождается выделением в атмосферу больших количеств различных химических соединений [1–3]. В связи с этим во многих странах действует законодательство, направленное на защиту воздушного бассейна. В результате общая загрязненность воздуха значительно уменьшилась, однако выбросы, источником которых является автомобильный транспорт, все равно возрастают [4]. В США на его долю приходится до 63 % выбросов углеводородов.

Среди продуктов, образующихся в процессе работы двигателя внутреннего сгорания, первое место занимают углекислый газ и вода [5]. В меньших количествах выхлопные смеси содержат летучие органические вещества (ЛОВ). Вторым по мощности источником органических загрязнителей служит промышленное производство.

Наиболее эффективными катализаторами,

использующимися для окисления СО и ЛОВ, признаны материалы, в состав которых входят драгоценные металлы [6–12]. В последнее время, благодаря интенсивному развитию новых методов синтеза, начали получать материалы на основе оксидов переходных металлов, по каталитической активности способные конкурировать с первой группой катализаторов [13–16].

В предыдущих исследованиях нами была разработана методика синтеза оксидных материалов с применением в качестве прекурсоров цитратов переходных металлов и церия [17–21]. Каталитические тесты показали, что синтезированные оксиды активны в реакциях глубокого окисления СО, в том числе в присутствии водорода [17], а также в реакции окисления этанола [20]. В данной работе для получения дополнительных характеристик оксидных материалов использовали метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ). Оказалось, что каталитическая активность ма-

териалов в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола напрямую зависят от состава и морфологии полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза катализаторов были использованы нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; все реактивы марки х.ч. (Макрохим, Украина), дополнительной очистке не подвергались. Точную концентрацию металлов в приготовленных водных растворах определяли методами трилонометрического титрования [22], кислоты — кислотно-основным титрованием [23]. Соотношение общего количества металлов к лимонной кислоте составляло 1:2.

Методика синтеза материалов состоит из трех этапов [17–21]: смешивания растворов в необходимых мольных соотношениях; упаривания полученной смеси при температуре 80 °С до образования полимерной смолы; высушивания смолы при температуре 120 °С (цитратный прекурсор); отжиг при 400 °С, что приводит к разложению органической части прекурсора и образованию оксида [21]. Полученные материалы обозначены формулой $n\text{MO}_x\text{—CeO}_2$, где n — мольная доля оксида меди либо оксида марганца, варьирующаяся в пределах 0.05–0.75.

Основные физико-химические характеристики материалов были получены методами рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программируемого восстановления (ТПВ) и низкотемпературной десорбции азота. Для расчета параметров решетки и размера частиц по уравнению Шеррера [24] использовали отражение от плоскости (111) в структуре церианита (флюорита). Удельные поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) и общий объем пор ($V_{\text{БЭТ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) определяли по методу БЭТ на приборе Quantachrom NOVA 2200e (Quantachrome, USA). Долю микропор рассчитывали по разнице между общим объемом пор ($V_{\text{БЭТ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) и объемом мезопор по методу БДГ ($V_{\text{БДГ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$).

Температурно-программируемое восстановление композитов различного состава проводили смесью 3 % H_2/He со скоростью потока 50 $\text{см}^3/\text{мин}$, скорость нагревания образцов 10 °/мин,

навеска ~ 40 мг. Предварительно оксиды были окислены смесью O_2/He в течение ~15 минут при температуре 300 °С. Газовую смесь после восстановления контролировали масс-спектрометром Omnistar/Pfeiffer Vacuum (эти исследования, а также каталитическое окисление этанола и этилацетата проведены в Институте химической технологии и высокотемпературных процессов, Патры, Греция). Разложение полученных кривых ТПВ на Гауссовы компоненты было выполнено в соответствии с программой OriginPro 2015.

Каталитические свойства материалов в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола исследовали в реакторах проточного типа в диапазоне температур 140–320 °С, навеска катализатора составляла ~ 0.06 г. Реакционные смеси и продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа Shimadzu GC-14B. Перед измерением все образцы нагревали 15 минут в присутствии смеси 20 % O_2/He при температуре 300 °С. В каталитических реакциях использовали воздушную смесь, в которой содержалось от 0.5 до 1.5 моль органического вещества, скорость потока составляла 50 $\text{см}^3/\text{мин}$.

Конверсию летучих органических веществ (X , %) рассчитывали по формуле:

$$X = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})/C_{\text{исх}},$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ — концентрации окисляемого вещества в исходной смеси и после реакции соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно, что церий легко образует соединения со степенью окисления +3 и +4, что подтверждают термодинамические характеристики реакций образования различных оксидов [25–27]. Это свойство объясняет высокую активность его соединений в реакциях каталитического окисления. Стехиометрия получаемых различными методами оксидов церия в значительной степени зависит от условий синтеза: увеличение температуры и понижение давления приводит к частичному восстановлению металла и образованию соединений состава CeO_{2-x} ; при этом оксиды сохраняют кристаллическую структуру

флюорита (пространственная группа $Fm3m$, JSPDS 34-394, параметры элементарной кубической ячейки: $a = b = c = 0.5411$ нм).

Для синтеза оксида церия используют множество методов [28], например, термическим разложением нитрата церия был получен активный катализатор реакции окисления трихлорэтилена, 90 % конверсии было зафиксировано при температуре 205 °С. Недостатком оказалась значительная потеря активности катализатора из-за сорбции на его поверхности молекул HCl и Cl_2 . Одним из способов повышения каталитической активности оксида церия считают допирование его оксидами других металлов. Оказалось, что при замещении ионов церия ионами с меньшим радиусом происходит значительная деформация кристаллической решетки и образование твердого раствора. Благодаря этому возникают дополнительные кислородные вакансии, что существенно повышает активность катализаторов в реакциях окисления.

Оксиды меди и марганца были выбраны нами в качестве допантов для оксида церия, как наиболее активные в составе катализаторов в реакциях окисления CO [17]. Согласно литературным данным, катализаторы на основе оксида церия, также содержащие оксиды меди и марганца, активны в реакциях окисления толуола [29–31] и этанола [32, 33].

Морфология оксидных материалов, полученных в результате термообработки цитратных прекурсоров при температуре 400 °С, представлена в таблице. Уменьшение рассчитанных параметров решетки и размера частиц свидетельствует об образовании твердых растворов замещением ионов церия с радиусом 0.097 нм на меньшие ионы Mn^{3+} (0.065 нм) и Cu^{2+} (0.071 нм) [34]. Среди композитов с оксидом меди наименьшие значения получены для образца 0.15CuO–CeO₂, в рентгенограммах которого зафиксирована только фаза церианита (CeO₂). Увеличение содержания оксида меди приводит к появлению пиков, характерных для

Морфология оксидов CuO, MnO_x, CeO₂ и композитов на их основе после термообработки при 400 °С

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{БЭТ}$, см ³ /г	Доля микропор, %	$D_{РФА}$, нм	Параметры решетки, нм
CuO	5.0	0.020	—	—	—
0.05CuO–CeO ₂	11.8	0.007	—	8.83	0.5397
0.15CuO–CeO ₂	59.0	0.074	—	5.62	0.5349
0.25CuO–CeO ₂	51.1	0.070	14.3	5.35	0.5401
0.5CuO–CeO ₂	79.1	0.180	—	5.40	0.5406
CeO ₂	47.2	0.080	11.0	8.85	0.5411
0.15MnO _x –CeO ₂	53.8	0.100	—	4.66	0.5378
0.25MnO _x –CeO ₂	72.1	0.080	20.0	4.73	0.5315
0.5MnO _x –CeO ₂	94.0	0.140	—	5.35	0.5315
0.75MnO _x –CeO ₂	104.3	0.180	—	5.40	0.5315
MnO _x	80.6	0.340	—	—	—

* Рассчитаны для структуры церианита с использованием кристаллографической плоскости (111).

фазы тенорита (CuO); их интенсивность возрастает пропорционально росту содержания оксида меди. Известно [35], что кристаллизация оксида меди происходит в диапазоне температур 680–780 °С, кроме того, образование твердого раствора препятствует кристаллизации отдельной фазы [30]. После термообработки полученных нами образцов при 900 °С оказалось, что они состоят из двух отдельных фаз — оксида церия и оксида меди. Процентное содержание этих фаз, определенное методом Ритвельда, совпадает с соотношением компонентов, взятых для синтеза [18].

Уменьшение параметров решетки композитов с оксидом марганца также значительно (таблица). Отдельная фаза оксида марганца формулы Mn_3O_4 (структура гаусманнита) зафиксирована по данным РФА только в составе образца 0.75MnO_x–CeO₂ [19].

Максимальные значения удельной поверхности были получены для композитов 0.5CuO–CeO₂ и 0.75MnO_x–CeO₂. Для всех синтезированных материалов эти значения превышают удельную поверхность индивидуальных оксидов меди, марганца и церия (таблица). Ис-

ключением оказался образец состава $0.05\text{CuO}-\text{CeO}_2$, для которого введение всего 5 % оксида меди привело к уменьшению удельной поверхности материала в четыре раза. Наличие микропор обнаружено только в пористой структуре оксида церия и двух композитов, содержащих 25 % оксидов меди и марганца.

В профиле температурно-программируе-

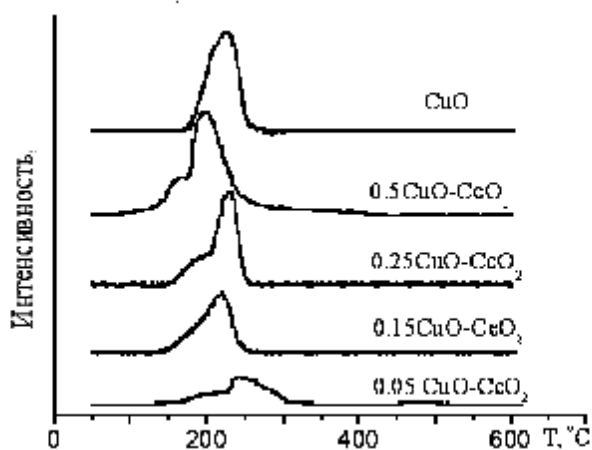


Рис. 1. Температурно-программируемое восстановление оксида меди и композитов на основе оксида меди и церия различного состава.

мого восстановления оксида меди (рис. 1), полученного цитратным методом, присутствует только один пик при температуре 221 °C, что характерно для восстановления ионов Cu^{2+} до металлической меди. Восстановление оксида церия происходит в диапазоне температур 500–800 °C, интенсивность его пиков намного меньше, чем в случае восстановления оксида меди. Профили композитов различного состава отличаются тем, что содержат максимумы в двух интервалах температур 150–200 и 200–250 °C. Согласно литературным данным [36–39], эти два пика характерны для процессов восстановления меди в составе твердого раствора и в составе отдельной фазы соответственно.

Для определения точных температур восстановления каждой фазы и интенсивностей соответствующих пиков было проведено разложение полученных кривых на Гауссовы компоненты (рис. 2). Наибольшую интенсивность имеет низкотемпературный пик на кривых

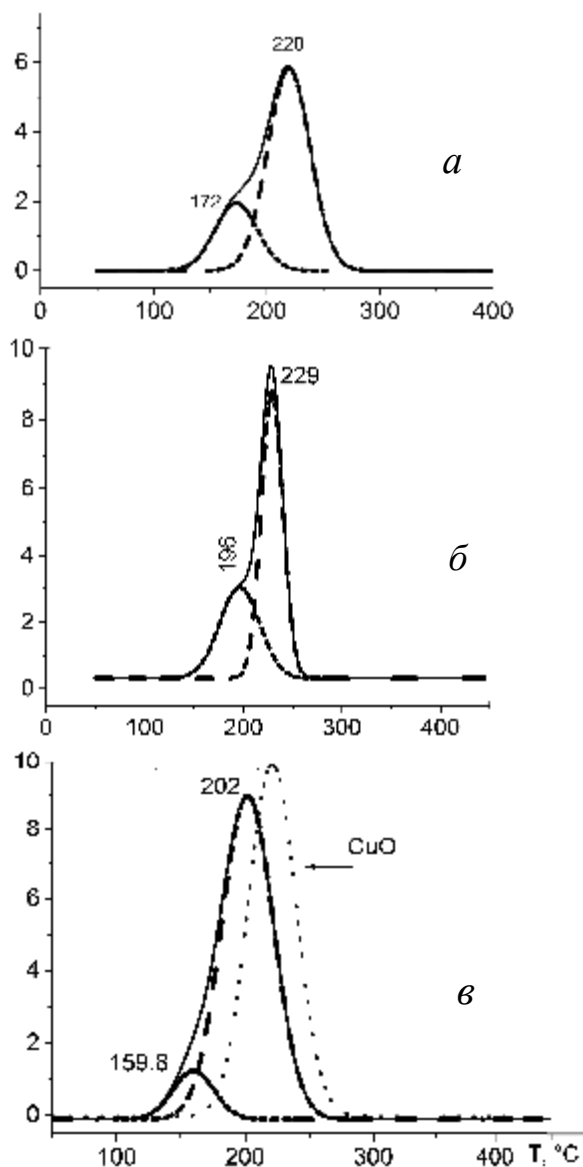


Рис. 2. Разложение на Гауссовы компоненты кривых температурно-программируемого восстановления композитов на основе оксидов меди: $0.15\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (а); $0.25\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (б); $0.5\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (в).

восстановления композита $0.25\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (рис. 2). Тестирование полученных материалов в качестве катализаторов в реакциях окисления СО показало, что именно этот материал проявляет наибольшую активность [17]. Вторым по активности был образец $0.5\text{CuO}-\text{CeO}_2$, что можно объяснить его наибольшей удельной поверхностью (таблица). Количество

водорода, затраченное на восстановление композитов с оксидом меди, значительно превосходит рассчитанные теоретические значения. Мы считаем, что в этом случае может происходить частичное восстановление оксида церия, входящего в состав твердого раствора.

Восстановление оксида марганца и композитов с его участием представлено на рис. 3. В профиле оксида марганца присутствуют два пика при температурах 226 и 430 °С, что характерно для восстановления ионов марганца [29]. Высокотемпературный пик в профилях подобных материалов, синтезированных другими методами, расположен при более высоких температурах [40, 41].

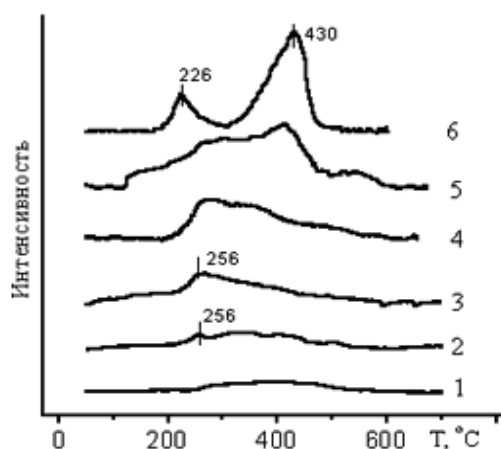


Рис. 3. Температурно-программируемое восстановление оксида марганца и композитов на его основе: 1 — 0.05, 2 — 0.15, 3 — 0.25, 4 — 0.5, 5 — 0.75 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$; 6 — MnO_x .

Считая конечным продуктом восстановления оксид формулы MnO , низкотемпературный пик обычно относят к восстановлению оксидов MnO_2 или Mn_2O_3 до Mn_3O_4 (для чего необходимо 5.75 и 2.09 ммоль водорода соответственно), при большей температуре оксид Mn_3O_4 восстанавливается до MnO (4.37 ммоль H_2). Экспериментальное количество водорода, использованное в наших исследованиях на первом этапе восстановления, составляло 1 ммоль, на втором — 4.23 ммоль. Исходя из этого количества, мы предложили следующие формулы исходных соединений — $(\text{MnO}_2)_{0.31}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.69}$

или $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.57}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.43}$.

Как следует из рис. 3, в термограммах образцов с содержанием оксида марганца до 50 % присутствует только один пик с максимумом ~256 °С, то есть восстановление до MnO происходит для этих материалов в одну стадию. В дифрактограммах таких композитов не была обнаружена отдельная фаза оксида марганца [19]. Как и для образцов с оксидом меди, количество водорода значительно превышает рассчитанные значения. Мы считаем возможным образование в этом случае только фазы твердого раствора, избыток водорода тратится на восстановление части ионов церия в его составе.

Для композитов $0.5\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ и $0.75\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ рассчитанное количество водорода в реакции восстановления оксида MnO_2 до Mn_2O_3 составляет 1.93 и 3.47 ммоль соответственно. На следующем этапе оксид Mn_2O_3 восстанавливается до Mn_3O_4 , на что необходимо 1.00

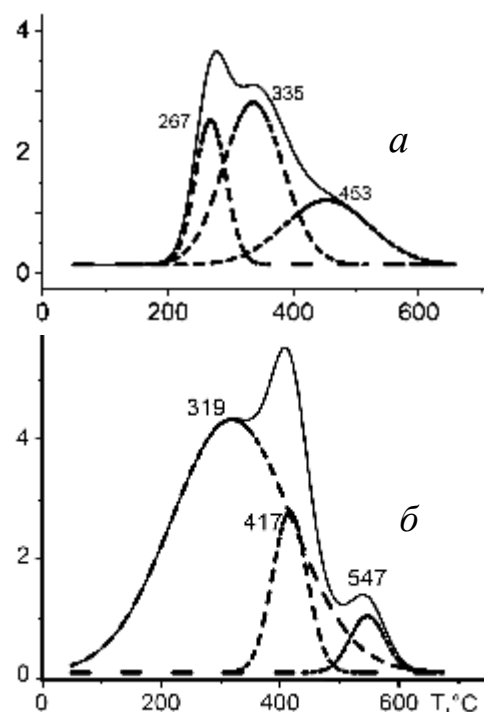


Рис. 4. Разложение на Гауссовы компоненты кривых температурно-программируемого восстановления композитов на основе оксидов марганца: 0.5 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (а); 0.75 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (б).

и 1.53 ммоль, затем Mn_3O_4 восстанавливается до MnO (1.34 и 2.49 ммоль). Суммируя, мы получили значения 4.27 и 7.49, тогда как экспериментальные значения составляли 4.05 ($R^2 = 0.997$) и 7.96 ($R^2 = 0.996$). Разложение кривых на Гауссовы компоненты, приведенное на рис. 4, также подтверждает три этапа восстановления.

Изученные образцы были использованы как катализаторы в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола. Согласно предварительным исследованиям, полная конверсия этанола до CO_2 с катализатором $0.25\text{CuO}-\text{CeO}_2$ происходила при температуре 220 °С [20]. При невысоких температурах на этом образце зафиксировано небольшое (до 5 %) количество ацетальдегида. Вторым по активности в реакции окисления CO был образец $0.5\text{CuO}-\text{CeO}_2$, который полностью конвертировал этанол в углекислый газ при температуре 240 °С.

Каталитическая активность образцов с оксидом марганца в этой реакции представлена на рис. 5. Наиболее активным катализатором оказался образец $0.25\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$, полная конверсия этанола на нем заканчивалась при температуре 205 °С. Активность двух других представленных образцов меньше, но значительно превышает активность индивидуальных оксидов. Например, замещение всего 5 % оксида церия оксидом марганца уменьшает температуру полной конверсии на 30 °С. Согласно литературным данным, полученные в данном исследовании композиты не уступают по каталитическим свойствам материалам такого же состава, но синтезированных другими методами [15, 29, 42–45]. Так же, как и в случае образцов с оксидом меди, при невысоких температурах (до 160 °С) обнаружено образование до 5 % ацетальдегида на чистом оксиде марганца и образце состава $0.75\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$.

Наиболее активным в реакции окисления этилацетата оказался индивидуальный оксид марганца MnO_x , полная конверсия до CO_2 заканчивается при температуре 240 °С, но полученный результат уступает литературным данным [29, 46].

В реакции окисления толуола наиболее ак-

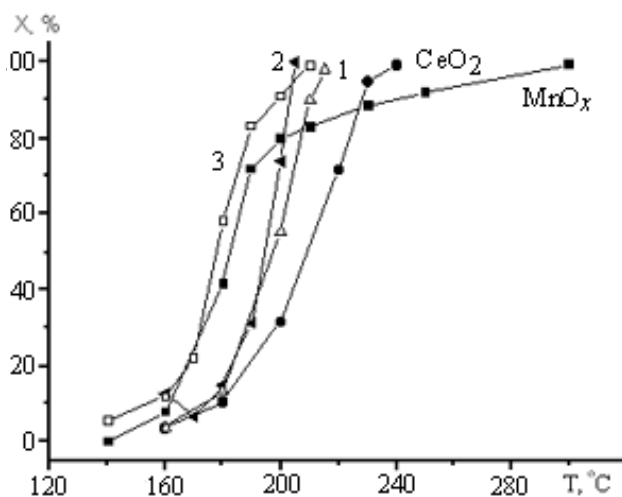


Рис. 5. Каталитические свойства оксидов MnO_x и CeO_2 , а также композитов $0.05\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ (1); $0.25\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ (2) и $0.75\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ (3) в реакции окисления этанола до CO_2 .

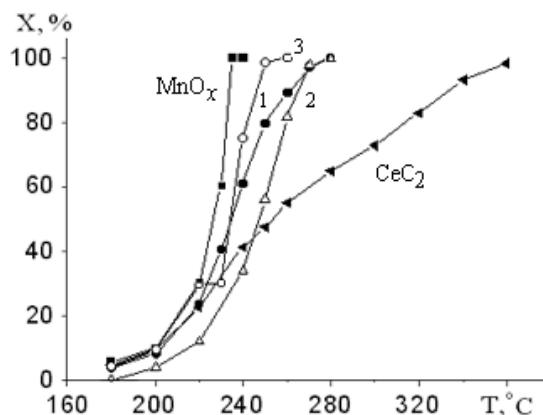


Рис. 6. Каталитические свойства оксидов марганца и церия, а также композитов $0.05\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ (1); $0.25\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ (2) и $0.75\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ (3) в реакции окисления толуола до CO_2 .

тивным также оказался оксид марганца MnO_x (рис. 6). Полная конверсия толуола до CO_2 с использованием этого оксида заканчивается при температуре 220 °С, что значительно превосходит результат, полученный на катализаторах, содержащих драгоценные металлы [15, 29, 47, 48]. Композит состава $0.75\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ полностью конвертировал толуол при 250 °С. Известно, что активность катализаторов окисления толуола зависит от степени окисления

марганца в их составе [30, 49], а именно, наиболее активными считают оксиды, содержащие ионы Mn^{3+} . Образец MnO_x , как было выяснено ранее [19], содержит 82.8 % оксида Mn_2O_3 , что является максимальным значением среди всех исследованных образцов.

ВЫВОДЫ. Физико-химические свойства композитов формулы nMO_x-CeO_2 , где n — мольная доля оксида меди либо марганца, были изучены методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной десорбции азота и температурно-программированного восстановления (ТПВ). В составе всех полученных материалов зафиксировано образование твердого раствора, формирование отдельной фазы начиналось при $n \geq 0.25$ (для композитов с оксидом меди) и $n \geq 0.75$ (с оксидом марганца). Максимальные значения удельной поверхности получены для соединений $0.5CuO-CeO_2$ и $0.75MnO_x-CeO_2$, все они превышают значения удельных поверхностей индивидуальных оксидов меди, марганца и церия. Низкотемпературный пик на кривых ТПВ соединения $0.25CuO-CeO_2$ имеет наибольшую интенсивность среди всех изученных образцов, что свидетельствует о наибольшей доле твердого раствора в его составе. Этот образец оказался наиболее активным в реакции окисления СО, что можно объяснить значительной деформацией кристаллической решетки при его образовании и возникновением дополнительных кислородных вакансий.

Для всех композитов на основе оксида меди и композитов с небольшим содержанием оксида марганца ($n \leq 0.5$) количество водорода, затраченное на восстановление образцов, значительно превышает теоретически рассчитанное. Считаем, что в этом случае происходит частичное восстановление оксида церия, входящего в состав твердого раствора. Образец $0.25MnO_x-CeO_2$ проявил наибольшую активность в реакции окисления этанола, полная конверсия которого происходит при температуре 205 °С. В реакциях окисления этилацетата и толуола наиболее активным оказался индивидуальный оксид марганца MnO_x , что связано со значительной долей оксида формулы Mn_2O_3 в его составе. В реакции окисления то-

луола этот образец превзошел катализаторы, в состав которых входят драгоценные металлы.

Авторы признательны Т. Иоанидис за проведение исследований методом температурно-программируемого восстановления и изучение каталитических свойств материалов в реакциях окисления этанола, этилацетата и толуола.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІШАНИХ ОКСИДІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦЕРІЮ, ОДЕРЖАНІ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ

І.В.Романова^{1*}, С.О.Кириллов²

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

² Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 38а, Київ, 03142, Україна
* e-mail: irom@bigmir.net

Цитратним методом синтезовано мішані оксиди формули nMO_x-CeO_2 , де n — мольна частка оксиду міді або мангану. Фізико-хімічні властивості одержаних композитів досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу, методів низькотемпературної десорбції азоту та температурно-програмованого відновлення (ТПВ). Виявлено, що всі зразки з $n < 0.25$ (для Cu) та < 0.75 (Mn) є твердими розчинами, які утворюються заміщенням частини іонів церію в структурі флюориту (CeO_2) іонами міді або мангану. Існування окремих фаз оксидів CuO та Mn_2O_3 було зафіксовано лише в рентгенограмах зразків складу $0.25CuO-CeO_2$ та $0.75MnO_x-CeO_2$. Для всіх матеріалів розраховано параметри ґратки та розміри частинок, які значно зменшуються при утворенні твердих розчинів. Питома поверхня одержаних композитів значно перевищує питомі поверхні індивідуальних оксидів, найбільші значення одержано для мішаних оксидів з максимальним вмістом оксидів міді та мангану. Методом температурно-програмованого відновлення було визначено, що найбільшу частку твердого розчину містить зразок складу $0.25CuO-CeO_2$, цей матеріал виявив найвищу каталітичну активність у реакціях глибокого окиснення СО та етанолу. Це можна пояснити виникненням додаткових кисневих вакансій при заміщенні іонів Ce^{4+} іонами з меншим ступенем окиснення. Кількість водню, яка була витрачена на відновлення всіх зразків з оксидом міді та зразків з невеликим вмістом оксиду мангану ($n < 0.5$), виявилась значно меншою, ніж теоретично розрахо-

вані значення. В цьому випадку відновлюється частина оксиду церію, що входить до складу твердого розчину. Встановлено, що мішаний оксид $0.25\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ є найбільш активним у реакції окиснення етанолу, повна конверсія до CO_2 відбувається при температурі 205°C . Найвища активність індивідуального оксиду мангану та зразка складу $0.75\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ в реакції окиснення толуолу пов'язана з найбільшою часткою в їх складі іонів Mn^{3+} серед всіх досліджених мішаних оксидів.

К л ю ч о в і с л о в а: каталізатори на основі оксиду церію, температурно-програмоване відновлення (ТПВ), тверді розчини, леткі органічні сполуки (ЛОС).

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASE OF CERIA OBTAINED BY A CITRIC ACID METHOD

I.V.Romanova^{1*}, S.A.Kirillov²

¹ *Institute for sorption and problems of endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine*
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

² *Joint department of electrochemical energy systems of National Academy of Sciences of Ukraine,*
38 a Academic Vernadsky Avenue,
Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: irom@bigmir.net

Composites with the formula $n\text{MO}_x\text{—CeO}_2$, where n is the mole part of copper or manganese oxide have been synthesized via citric acid aided route. Physico-chemical properties of materials obtained are investigated by XRD, low temperature desorption of nitrogen and by temperature-programmed reduction (TPR). It is defined that the composites with the $n < 0.25$ (for Cu) and < 0.75 (Mn) are the solid solutions obtained by the replacement of cerium ions in the structure of fluorite (CeO_2) by copper or manganese ions. The existence of the separate phases of oxides such as CuO and Mn_3O_4 has been identified in the XRD patterns of composites with formula 0.25CuO—CeO_2 and $0.75\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$. The parameters of cell and the particles size for all samples are calculated; decreasing these values occurs due to the solid solutions formation. Specific area of composites obtained is much bigger than specific area of individual oxides; the biggest values are determined for the samples containing the biggest part of copper or manganese oxide. According to TPR profiles of composites the maximal intensity of low temperature peak has the composite 0.25CuO—CeO_2 that means the biggest part of the solid solution;

so this material is the most active in CO and ethanol combustion. This fact can be explained by appearance of additional oxygen vacancies when ions Ce^{4+} are replacement by ions with the less oxidation state. The quantities of hydrogen used for reduction of samples with the copper oxide and samples with the manganese oxide with $n < 0.5$ are much bigger than the theoretical values; in this case the reduction of the part of ceria in the solid solution is happened. The composite $0.25\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ is the most active in the ethanol combustion; full conversion to CO_2 is finished at 205°C . The high activity of individual oxide MnO_x and the composite $0.75\text{MnO}_x\text{—CeO}_2$ in the reaction of toluene oxidation explains by the biggest part of Mn^{3+} ions in their structure among the all oxides investigated.

К e y w o r d s: catalysts on the base of cerium oxide, method of temperature-programmed reduction (TPR), solid solutions, volatile organic compounds (VOC).

ЛИТЕРАТУРА

1. Dai H. Environmental catalysis: a solution for the removal of atmospheric pollutants // Sci. Bull. -2015. -**60**, № 19. -P. 1708–1710.
2. Iodice P., Adamo P., Capozzi F. et al. Air pollution monitoring using emission inventories combined with the moss bag approach // Sci. Total Environ. -2016. -**541**. -P. 1410–1419.
3. Cadotte M.W., Barlow J., Nucez M.A. et al. Solving environmental problems in the Anthropocene: the need to bring novel theoretical advances into the applied ecology fold // J. Appl. Catal. -2017. -**54**, № 1. -P. 1–6.
4. Heck R.M., Farrauto R.J. Automobile exhaust catalysts // Appl. Catal. A: Gen. -2001. -**221**. -P. 443–457.
5. http://turbolider.com.ua/teh-centr/poleznaya_informaciya/evro-standarty
6. Zhang M., Zhou B., Chuang K.T. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures // Appl. Catal. B: Environ. -1997. -**13**. -P. 123–130.
7. Carpentier J., Lamonier J.F., Siffert S., Aboukais A. Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene // Appl. Catal. A: Gen. -2002. -**234**. -P. 91–101.
8. Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., Perez-Gadenas F.F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels // Appl. Catal. B: Environ. -2004. -**54**, № 4. -P. 217–224.
9. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L. et al.

- Hydrode-oxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2009. -**147**, № 3–4. -P. 239–246.
10. *Pakharea D., Spivey J.* A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // *Chem. Soc. Rev.* -2014. -**43**. -P. 7813–7837.
11. *Hegde M.S., Bera P.* Noble metal ion substituted CeO₂ catalysts: Electronic interaction between noble metal ions and CeO₂ lattice // *Catal. Today*. -2015. -**253**. -P. 40–50.
12. *Zhang Y., Zhou Y., Zhao Yu., Li Ch.* Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2016. -**263**. -P. 61–68.
13. *Parida K.M., Amarendra S.* Catalytic combustion of volatile organic compounds on Indian Ocean manganese nodules // *Appl. Catal. A: Gen.* -1999. -**182**. -P. 249–256.
14. *Ferrandon M., Bjornbom E.* Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal // *J. Catal.* -2001. -**200**, № 1. -P. 148–159.
15. *Li W.B., Wang J.X., Gong X.* Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2009. -**148**. -P. 81–87.
16. *Liu L., Concepciy P., Corma A.* Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon // *J. Catal.* -2016. -**340**. -P. 1–9.
17. *Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А и др.* Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // *Доп. академії наук України*. -2008. -**10**. -С. 154–159.
18. *Фарбун И.А., Романова И.В., Кириллов С.А.* Свойства наноразмерных материалов на основе оксидов церия и меди, полученных из цитратных растворов // *Сб. “Химия, физика и технологии поверхности”*. -2008. -**14**. -С. 311–316.
19. *Фарбун И.А., Романова И.В., Хайнаков С.А., Кириллов С.А.* Свойства наноразмерных материалов, полученных из цитратных растворов // *Сб. “Поверхность”*. -2010. -**2**, № 17. -С. 197–204.
20. *Романова И.В.* Каталитическая активность оксидов меди и церия в реакции окисления этанола // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. -2010. -**1**, № 4. -С. 436–440.
21. *Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A.* Optimal design of nanosized oxides using a citric acid aided route, with special reference to ZnO // *J. Sol–Gel. Sci. Technol.* -2013. -**68**, № 3. -P. 411–422.
22. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
23. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. -Киев: Вища шк., 1972.
24. *Patterson A.* The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Phys. Rev.* -1939. -**56**. -P. 978–982.
25. *Куликов И.С.* Термодинамика оксидов: справ. изд. -М.: Металлургия, 1986.
26. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. -М.: Мир, 1975.
27. *Мищенко К.П., Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1974.
28. *Li W.B., Wang J.X., Gong X.* Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts // *Catal. Today*. -2009. -**148**. -P. 81–87.
29. *Delimaris D., Ioannides Th.* VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method // *Appl. Catal. B: Environ.* -2008. -**84**. -P. 303–312.
30. *Liao Y., Fua M., Chena L. et al.* Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn–Ce mixed oxides // *Catal. Today*. -2013. -**216**. -P. 220–228.
31. *Tang W., Wu X., Li Sh. et al.* Porous Mn–Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs // *Catal. Commun.* -2014. -**56**. -P. 134–138.
32. *Avgouropoulos G., Oikonomopoulos E., Kanistaras D., Ioannides Th.* Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* -2006. -**65**. -P. 62–69.
33. *Delimaris D., Ioannides Th.* Intrinsic Activity of MnO_x-CeO₂ catalysts in ethanol oxidation // *Catalysts*. -2017. -**7**, № 339. doi: 10.3390/catal7110339.
34. *Machida M., Uto M., Kurogi D., Kijima T.* MnO_x-CeO₂ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperature. Sorptive removal of NO_x // *Chem. Mater.* -2000. -**12**. -P. 3158–3164.
35. *Ming-Shan S.* Differential thermal analysis of shattuckite // *Am. mineralogist*. -1961. -**46**, № 1–2. -P. 67–77.
36. *Pintar A., Batista J., Hocevar S.* TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis // *J. Colloid Interface Sci.* -2005. -**285**. -P. 218–231.
37. *Avgouropoulos G., Ioannides T.* Selective CO oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared via

the urea–nitrate combustion method // *Appl. Catal. A: Gen.* -2003. -**244**. -P. 155–167.

38. Luo M.-F., Zhong Y.-J., Yuan X.-X., Zheng X.-M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation // *Appl. Catal. A: Gen.* -1997. -**162**. -P. 121–131.
39. Rao G. R., Sahu H. R., Mishra B.G. Surface and catalytic properties of Cu–Ce–O composite oxides prepared by combustion method // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2003. -**220**. -P. 261–269.
40. Xingyi W., Qian K., Dao L. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x–CeO₂ mixed oxide catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* -2009. -**86**. -P. 166–175.
41. Macstre J.B., Lopez E.F., Gallardo-Amores J. et al. Influence of the synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides // *Intern. J. Inorg. Mater.* -2001. -**3**. -P. 889–899.
42. Li H., Qi G., Tana, Zhang X. et al. Low-temperature oxidation of ethanol over a Mn_{0.6}Ce_{0.4}O₂ mixed oxide // *Appl. Catal. B: Environ.* -2011. -**103**. -P. 54–61.
43. Rao T., Shen M., Jia L. et al. Oxidation of ethanol over Mn–Ce–O and Mn–Ce–Zr–O complex compounds synthesized by sol–gel method // *Catal. Comm.* -2007. -**8**. -P. 1743–1747.
44. Li H., Qi G., Tana, Zhang X., Li W., Shen W. Morphological impact of manganese–cerium oxides on ethanol oxidation// *Catal. Sci. Technol.* -2011. -**1**. -P. 1677–1682.
45. Colman-Lerner E., Peluso M.A., Sambeth J., Thomas H. Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal // *J. Rare Earth.* -2016. -**34**. -P. 675–682.
46. Chen X., Carabineiro S.A.C., Bastos S.S.T. et al. Catalytic oxidation of ethylacetate on cerium-containing mixed oxides // *Appl. Catal. A: Gen.* -2014. -**472**. -P. 101–112.
47. Kim S. Ch., Park Y.-K., Nah J.W. Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese catalyst for the complete oxidation of toluene // *Powder Technol.* -2014. -**266**. -P. 292–298.
48. Yinnian L., Xuan Zh., Ruosi P. et al. Catalytic properties of manganese oxide polyhedra with hollow and solid morphologies in toluene removal // *Appl. Surf. Sci.* -2017. -**405**. -P. 20–28.
49. Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review // *Catalysis Science & Technology.* -2015. -**5**. -P. 2649–2669.

REFERENCES

1. Dai H. Environmental catalysis: a solution for the removal of atmospheric pollutants. *Sci. Bull.* 2015. **60** (19): 1708.
2. Iodice P., Adamo P., Capozzi F., Di Palma A., Senatore A., Spagnuolo V., Giordano S. Air pollution monitoring using emission inventories combined with the moss bag approach. *Sci. Total Environ.* 2016. **541**: 1410.
3. Cadotte M.W., Barlow J., Nucez M.A., Pettorelli N., Stephens P.A. Solving environmental problems in the Anthropocene: the need to bring novel theoretical advances into the applied ecology fold. *J. Appl. Catal.* 2017. **54** (1): 1.
4. http://turbolider.com.ua/teh-centr/poleznaya_informaciya/evro-standarty
5. Heck R.M., Farrauto R.J. Automobile exhaust catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 2001. **221**: 443.
6. Zhang M., Zhou B., Chuang K.T. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures. *Appl. Catal. B: Environ.* 1997. **13**: 123.
7. Carpentier J., Lamonier J.F., Siffert S., Aboukaïs A. Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene. *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. **234**: 91.
8. Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., Perez-Gadenas F.F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. **54** (4): 217.
9. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I. Hydrode-oxygenation of guaiaicol on noble metal catalysts. *Catal.Today.* 2009. **147** (3–4): 239.
10. Pakhare D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2014. **43**: 7813.
11. Hegde M.S., Bera P. Noble metal ion substituted CeO₂ catalysts: Electronic interaction between noble metal ions and CeO₂ lattice. *Catal.Today.* 2015. **253**: 40.
12. Zhang Y., Zhou Y., Zhao Yu., Li Ch. Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts. *Catal. Today.* 2016. **263**: 61.
13. Parida K.M., Amarendra S. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Indian Ocean manganese nodules. *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. **182**: 249.
14. Ferrandon M., Bjornbom E. Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal. *J. Catal.* 2001. **200** (1): 148.

15. Li W.B., Wang J.X., Gong X. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal. Today*. 2009. **148**: 81.
16. Liu L., Concepciyn P., Corma A. Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon. *J. Catal.* 2016. **340**: 1.
17. Romanova I.V., Farbun I.A., Khainakov S.A., Kirillov S.A., Zazhigalov V.A. Investigation of catalytic properties of materials based on transition metal oxides and cerium oxide. *Dopovidi akademii nauk Ukrainy*. 2008. **10**: 154. [in Russian].
18. Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A. Properties of nanosized materials on the base of cerium and copper oxides obtained from the citric solutions. *Chemistry, physics and technology of surface*. 2008. **14**: 311. [in Russian].
19. Romanova I.V., Farbun I.A., Khainakov S.A., Kirillov S.A. Properties of nanosized materials on the base of manganese and cerium oxides obtained from the citric solutions. *Surface*. 2010. **2** (17): 197. [in Russian].
20. Romanova I.V. Catalytic activity of copper and cerium oxide in ethanol combustion. *Chemistry, physics and technology of surface*. 2010. **1** (4): 436. [in Russian].
21. Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A. Optimal design of nanosized oxides using a citric acid aided route, with special reference to ZnO. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2013. **68** (3): 411.
22. Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische titration. (Moscow: Khimya, 1970). [in Russian].
23. Babko A.K., Pyatnizkii I.V. Quantative analysis. (Kiev: Vyshcha shkola, 1972). [in Russian].
24. Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* 1939. **56**: 978.
25. Kulikov I.S. Thermodynamic of oxides. (Moscow: Metalurgia, 1986). [in Russian].
26. Kofstad P. Deviation from stoichiometry, diffusion and conductivity in a simples metal oxides (Moscow: Mir, 1975). [in Russian].
27. Mishenko K.P., Ravdel A.A. Shot catalog of physico-chemical values. (L.: Chemistry, 1982). [in Russian].
28. Li W.B., Wang J.X., Gong X. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal. Today*. 2009. **148**: 81.
29. Delimaris D., Ioannides Th. VOC oxidation over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts prepared by a combustion method. *Appl.Catal. B: Environ.* 2008. **84**: 303.
30. Liao Y., Fua M., Chena L., Wu J., Huang B., Yea D. Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn–Ce mixed oxides. *Catal. Today*. 2013. **216**: 220.
31. Tang W., Wu X., Li Sh., Li W., Chen Y. Porous Mn–Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs. *Catal. Commun.* 2014. **56**: 134.
32. Avgouropoulos G., Oikonomopoulos E., Kanistras D., Ioannides Th. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/ Al_2O_3 catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006. **65**: 62.
33. Delimaris D., Ioannides Th. Intrinsic Activity of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts in ethanol oxidation. *Catalysts*. 2017. **7** (339); doi: 10.3390/catal7110339.
34. Machida M., Uto M., Kurogi D., Kijima T. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperature. Sorptive removal of NO_x . *Chem.Mater.* 2000. **12**: 3158.
35. Ming-Shan S. Differential thermal analysis of shattuckite. *Am. mineralogist*. 1961. **46** (1–2): 67.
36. Pinter A., Batista J., Hocesvar S. TPR, TPO, and TPD examinations of $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-y}$ mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis. *J. Coll. Interface Sci.* 2005. **285**: 218.
37. Avgouropoulos G., Ioannides T. Selective CO oxidation over CuO-CeO_2 catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. **244**: 155.
38. Luo M.-F., Zhong Y.-J., Yuan X.-X., Zheng X.-M. TPR and TPD studies of CuO/CeO_2 catalysts for low temperature CO oxidation. *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. **162**: 121.
39. Rao G.R., Sahu H.R., Mishra B.G. Surface and catalytic properties of Cu–Ce–O composite oxides prepared by combustion method. *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. **220**: 261.
40. Xingyi W., Qian K., Dao L. Catalytic combustion of chlorobenzene over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. **86**: 166.
41. Macstre J.B., Lopez E.F., Gallardo-Amores J., Casero R.R., Bernal E. Influence of the synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides. *Intern. J. Inorg. Mater.* 2001. **3**: 889.
42. Li H., Qi G., Tana, Zhang X., Huang X., Li W., Chen W. Low-temperature oxidation of ethanol over a $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_2$ mixed oxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. **103**: 54.
43. Rao T., Shen M., Jia L., Hao J., Wang J. Oxidation of ethanol over Mn–Ce–O and Mn–Ce–Zr–O complex compounds synthesized by sol-gel method. *Catal.Comm.* 2007. **8**: 1743.
44. Li H., Qi G., Tana, Zhang X., Li W., Shen W. Morphological impact of manganese–cerium oxides on ethanol oxidation. *Catal. Sci. Technol.* 2011. **1**: 1677.

45. Colman-Lerner E., Peluso M.A., Sambeth J., Thomas H. Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal. *J. Rare Earth*. 2016. **34**: 675.
46. Chen X., Carabineiro S.A.C., Bastos S.S.T., Tavares P.B., Orfao J.J.M., Pereira F.F.M., Figueiredo I.L. Catalytic oxidation of ethylacetate on cerium-containing mixed oxides. *Appl. Catal. A: General*. 2014. **472**: 101.
47. Kim S. Ch., Park Y.-K., Nah J.W. Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese catalyst for the complete oxidation of toluene. *Powder Techn.* 2014. **266**: 292.
48. Yinnian L., Xuan Zh., Ruosi P., Zh. Mengqi, Daiqi Ye. Catalytic properties of manganese oxide polyhedra with hollow and solid morphologies in toluene removal. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **405**: 20.
49. Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology*. 2015. **5**: 2649.

Поступила 14.05.2019

О.М.Пономаренко¹, А.І.Самчук¹, К.В.Вовк^{1*}, І.Д.Швайка¹, Г.А.Гродзинська²

ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКЦІЙНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України, просп. Академіка Палладіна, 34, Київ, 03680, Україна

² Інститут еволюційної екології НАН України, вул. Академіка Лебедєва, 37, Київ, 03143, Україна

* e-mail: vovkkaterina90@gmail.com

Розроблено аналітичні методики пробопідготовки гірських порід та грибів з використанням мікрохвильового поля (МХП) для визначення германію методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS-аналіз). Пробопідготовку силікатних порід для ICP-MS-визначення германію проведено розкладом у суміші фтористоводневої, фосфатної та азотної кислот у мікрохвильовому полі. Гриби-мікроміцети озолувалися у присутності СаО, потім розчинялися у суміші $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$ у мікрохвильовому полі. Результати, отримані за даною методикою, відповідають прийнятим атестованим значенням, відносно стандартне відхилення S_r у межах 0.7–0.9. Встановлено, що дикорослі їстівні гриби мають підвищений вміст германію. Найвищі значення зафіксовані для білого гриба, печериць та мухоморів, найнижчі — для польського гриба та моховиків.

К л ю ч о в і с л о в а: ICP-MS, германій, гірські породи, гриби, методики пробопідготовки.

ВСТУП. Германій — рідкісний розсіяний елемент, гомолог кремнію та вуглецю. Проявляє катіоногенні Ge(II) та аніоногенні Ge(IV) властивості. Важливими є невеликий розмір та кислотні властивості Ge^{4+} , а також здатність переноситися у газовій та водній фазах [1]. Вміст у земній корі — $7 \cdot 10^{-4}$ % за масою. Мінерали германію — рідкісні природні утворення. Найчастіше зустрічаються сульфіди — германіт $\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Fe})[\text{S}, \text{As}]_4$, рен'єрит $(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}(\text{Ge}, \text{As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$, аргіродит Ag_8GeS_6 . Міститься в поліметалевих мідно-цинкових рудах, в осадових покладах заліза, у вугіллі. Германій-буровугільні родовища — перспективний вид германієвої сировини. Вміст германію в окремих пластах перевищує кларк на три і більше порядки [1]. Ґрунти, залежно від складу підстиляючих порід, містять від $0.8 \cdot 10^{-4}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ %, в середньому — $1 \cdot 10^{-4}$ % германію (за Виноградовим).

Фізіологічні властивості германію та його вміст у біологічних об'єктах ще недостатньо вивчені. Германій може мати позитивний вплив

або токсичні ефекти в залежності від його форми знаходження. Неорганічна форма (діоксиду германію) зазвичай асоціюється з токсичністю. Органічні форми, такі як сесквіоксид германію і спірогерманій, мають антиоксидантні властивості та протипухлинний ефект, в імуностимулюючій медицині їх властивості вже починають використовувати для пригнічення онкологічного процесу і знищення ракових клітин [2, 3]. Існують дані, що органічні форми германію можуть виводити з організму важкі метали, такі як кадмій і свинець. Він також захищає від радіаційного ураження. Показано, що сесквіоксид карбоксиметилгерманію (Ge-132) має протизапальну, антиартритну та фотозахисну дію [4]. Рослинами-концентраторами германію виступають хвойні, хвощі, папоротники, женьшень, алое, часник.

Донині визначення низького вмісту германію в геологічних об'єктах є досить складним аналітичним завданням, яке потребує його концентрування (екстракція, співосадження,

© О.М.Пономаренко, А.І.Самчук К.В.Вовк, І.Д.Швайка, Г.А.Гродзинська, 2019

йонний обмін) [5, 6]. Особливо широке розповсюдження одержав фотометричний метод визначення германію з фенілфлуороном. Метод оснований на утворенні в кислому розчині комплексної сполуки Ge(IV) з фенілфлуороном, забарвленої в червоний колір. Для фотометричного визначення використовують довжину хвилі 520–530. Визначенню германію заважають багато елементів, тому проводять екстракцію його тетрахлориду із 9н. HCl чотирьохлористим вуглецем. Чутливість методу — $5 \cdot 10^{-5} \%$ [5].

На сьогоднішній день перспективним є гармонійне поєднання методу розкладу природних об'єктів у мікрохвильовому полі і визначення германію за допомогою ICP–MS-аналізу [7]. Мета роботи — розробка методики ICP–MS-визначення Ge у природних об'єктах; створення ефективних аналітичних схем пробопідготовки для ICP–MS-аналізу з використанням мікрохвильового поля. Об'єктом аналізу були гірські породи та гриби.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Вміст Ge у зразках визначали методом ICP–MS-аналізу. У роботі використовували концентровані кислоти HF, HCl, H₃PO₄, HNO₃, які додатково очищали за допомогою системи Sub-boiling. Воду з опором 18.2 МОм одержували, застосовуючи систему Direct-03 фірми Millipore. Пробу розчиняли в MX-печі Etnos фірми Milistone (Італія). Робоча частота MX-випромінювання — 2450 МГц, максимальна потужність — 1600 Вт. Сенсор з керамічним і тефлоновим покриттям задавав значення температури та часу розкладу природних об'єктів і контролював параметри при проходженні реакцій в автоклавах на терміналі з кольоровим монітором (VCA-640-480). Перебіг реакцій в автоклавах здійснювався автоматично відповідно до заданої програми і відображався графічно на екрані комп'ютера. Еталон — міжнародний стандарт базальту JB-3 (Японія) та граніту CO3739 (Канада), внутрішній стандарт — індій (¹¹⁵In).

Пробопідготовку зразків до ICP–MS-аналізу проводили за наступними аналітичними схемами.

Пробопідготовка силікатних порід для ICP–MS-визначення германію розкладом у суміші

фтористоводневої, фосфатної та азотної кислот (1). Наважку проби силікатних порід 0.2 г поміщали в тефлоновий автоклав MX-печі і розчиняли у суміші кислот HNO₃+HF+H₃PO₄ (5:5:2) за програмою при 240 °C протягом 30 хв. Після охолодження автоклава розчин переводили в платинові чашки і випарювали до появи білих парів. Солі розчиняли, нагріваючи в 5 %-й азотній кислоті. Одержаний розчин використовували для визначення Ge методом ICP–MS-аналізу.

Пробопідготовка грибів для ICP–MS-визначення германію (2). У зв'язку з тим, що пряме озолення грибів приводить до значної втрати германію, його проводять у присутності CaO [5]. Висушену пробу подрібнюють, розтирають і змішують з двохкратною кількістю CaO, поміщають у платинову чашку, обережно нагрівають на плитці і озолують протягом 1 год при 400 °C, потім 30 хв при 600 °C у муфельній пічці до одержання світло-сірої маси. Осад розчиняють у суміші HNO₃+HF+H₃PO₄ (6:6:1). Якщо проба не повністю розчинилася, додають 5–10 мл H₂O і HF та повторюють розклад. Залишок від розкладу нагрівають з 25 мл води до розчинення. Із одержаного розчину виділяють Ge екстракцією [5]. До розчину додають 75 мл концентрованої HCl, охолоджують, переливають у ділільну лійку ємністю 210 мл. Туди ж вводять 20 мл чотирьохлористого вуглецю і екстрагують 2 рази, збовтуючи по 2 хв. Екстракти промивають 3 рази 2 %-м розчином солянокислого гідроксиламіну в 9 М HCl по 10 мл. Розчин перемішують. Реекстрагують Ge водою двічі порціями по 6 мл, перемішуючи кожного разу протягом 1 хв. Водні розчини переносять у мірну колбу на 25 мл і використовують для визначення Ge методом ICP–MS.

За розробленими методиками (схема 1) визначено вміст Ge в стандартних зразках гірських порід (табл. 1). Одержані результати відповідають прийнятим атестованим значенням, відносно стандартне відхилення S_r — в межах 0.7–0.9. За схемою 2 проведено дослідження вмісту Ge у грибах. Для визначення германію були відібрані найпоширеніші види на території Житомирської та Київської областей — бі-

Т а б л и ц я 1

Результати визначення германію у стандартних зразках гірських порід

Об'єкт аналізу	Атестовано, %	Знайдено, %
Граніт СГ-1А	0.00033	0.00030
Граніт МГТ-1	0.00015	0.00018
Базальт JB-1	0.00009	0.00010
Базальт JB-3	0.00008	0.00020
Доломітизований вапняк СУ-2	0.0018	0.0021
Відвали шахтної породи	0.0015	0.0016

Т а б л и ц я 2

Вміст германію в золі дикорослих грибів (мг/кг)

Гриби	0,5–5	5–10	10–20	20–60
Білий гриб				
Дубовик				
Боровик				
Польський гриб				
Моховик				
Маслюк				
Печериця				
Мухомор				

лий, дубовик, боровик, маслюк, печериця, мухомор (табл. 2). Вміст Ge змінюється у широкому інтервалі концентрацій. Найвищі значення зафіксовані для білого гриба (50–60 мг/кг золи), печериць та мухоморів (25–40 мг/кг золи), найнижчі — для польського гриба та моховиків (0.5–3 мг/кг золи).

ВИСНОВКИ. Розроблено аналітичні схеми розчинення гірських порід, рослин та грибів з використанням мікрохвильового розкладу. Це дозволило значно зменшити тривалість та працємісткість пробопідготовки. Розроблено комплекс методик ICP–MS–визначення вмісту германію у гірських породах і грибах у діапазоні 0.1 ppb до 100 ppm з відносним стандартним відхиленням S_r 0.1–0.8. Одержані дані про вміст та розподіл германію у грибах представників

роду Boletales. Вони свідчать, що дикорослі їстівні гриби мають підвищений вміст германію.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКЦИОННО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

А.Н.Пономаренко¹, А.И.Самчук¹, Е.В.Вовк^{1*}, И.Д.Швайка¹, А.А.Гродзинская²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудооброблення ім. Н.П.Семененка НАН України, просп. Академіка Палладина, 34, Київ, 03680, Україна

² Інститут еволюційної екології НАН України, ул. Академіка Лебедева, 37, Київ, 03143, Україна

* e-mail: vovkkaterina90@gmail.com

Разработаны аналитические методы пробоподготовки горных пород и грибов с использованием микроволнового поля (МВП) для определения германия методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ICP–MS–анализ). Пробоподготовку силикатных пород проводили растворением их в смеси фтористоводородной, фосфатной и азотной кислот в микроволновом поле. Грибы–макромицеты озолялись в присутствии CaO, а потом растворялись в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$ в микроволновом поле. Полученные по данной методике результаты отвечают принятым аттестированным значениям, относительное стандартное отклонение в пределах 0.7–0.9. Выявлено повышенное содержание германия в съедобных грибах. Самые высокие значения зафиксированы для белого гриба, шампиньонов и мухоморов, низкие — для польского гриба и моховика.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ICP–MS, германий, горные породы, грибы, методики пробоподготовки.

GERMANIUM DETERMINATION IN ENVIRONMENTAL OBJECT BY THE METHOD OF MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

О.М.Пonomarenko¹, А.И.Сamchuk¹, К.В.Вovk^{1*}, И.Д.Шvaika¹, Г.А. Grodzinskaya²

¹ М.П.Семененко Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

² Institute of Evolutionary Ecology of the

National Academy of Sciences of Ukraine,
37 Academic Lebedev Str., Kyiv, 03143, Ukraine
* e-mail: vovkkaterina90@gmail.com

The analytical technologies of sample preparation of rocks and mushrooms using the microwave field for the determination of germanium by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP–MS analysis) have been developed.

Germanium is a rare element. Germanium is homology of silicon and carbon. To date, the definition of low content of germanium in geological objects is a rather complex analytical task, which requires its concentration — extraction, co-precipitation, ion exchange. At present, the harmonious combination of the method of natural objects decomposition in the microwave field and germanium determination using ICP–MS analysis is particularly promising.

Sample preparation of silicate rocks for ICP–MS determination of germanium was carried out by decomposition in a mixture of hydrofluoric, phosphate and nitric acids (5:5:2) in a microwave oven program at 240 °C for 30 min. Sample preparation of mushrooms for ICP–MS germanium determination was carried out according to the following scheme. Initially, the dried sample was sealed in the presence of CaO, after dissolving it in a mixture of $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (6:6:1). Ge solution was extracted by V.A.Nazarenko extraction method. The developed analytical schemes have made it possible to significantly reduce the duration and labor intensity of sample preparation. The obtained solutions were analyzed using an inductively coupled plasma mass spectrometer.

The developed method for determining germanium by ICP–MS analysis has been successfully tested on standard rock samples. The obtained results are in accordance with the accepted attribute, the relative standard deviation S_r ranges from 0.7–0.9.

The data on the content and distribution of germanium in the Boletales fungi are obtained. They indicate wild mushrooms contain high levels of germanium, especially Boletus and Mushroom biospores. These studies are necessary because the essential properties of germanium and its compounds attract special attention of scientists today. Complementary Ge compounds which have hypotensive, bactericidal, antiviral and antitumor effects have already been synthesized.

Keywords: ICP-MS, germanium, rocks, mushrooms, sample preparation methods.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Иванов И.И.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. / Под ред. Э.К.Буренкова. -М.: Недра, 1996. Кн. 3.
2. *McMahon M., Regan F., Hughes H.* The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy // *Food Chem.* -2006. -**97**, № 3. -P. 411–417.
3. *Rosenberg E.* Germanium: environmental occurrence, importance and speciation // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* -2009. -**8**, № 1. -P. 29–57.
4. *Jiang S.L., Shi C.H., Wu J.G.* Determination of trace amount for germanium (Ge) by atomic fluorescence spectrometry in rice (*Oryza sativa* L) // *J. Food Qual.* -2007. -**30**, № 4. -P. 481–495.
5. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. -М.: Наука, 1973.
6. *Томсон М., Уолш Д.Н.* Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / Пер. с англ. Н.И.Гулько. -М.: Недра, 1998.
7. *Самчук А.І., Пономаренко О.М., Антоненко О.Г.* Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**. -С. 115–120.

REFERENCES

1. *Ivanov I.I.* *Ecological geochemistry of elements.* Book 3. (Moscow: Nedra, 1996). [in Russian].
2. *McMahon M., Regan F., Hughes H.* The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chem.* 2006. **97** (3): 411.
3. *Rosenberg E.* Germanium: environmental occurrence, importance and speciation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2009. **8** (1): 29. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-008-9143-x>.
4. *Jiang S.L., Shi C.H., Wu J.G.* Determination of trace amount for germanium (Ge) by atomic fluorescence spectrometry in rice (*Oryza sativa* L). *J. Food Qual.* 2007. **30** (4): 481.
5. *Nazarenko V.A.* *Analytical chemistry of Germanium.* (Moscow: Nauka, 1973). [in Russian].
6. *Tomson M., Uolsh D.N.* *Manual to spectrometric analysis with induction-bound plasma.* (Moscow: Nedra, 1998). [in Russian].
7. *Samchyk A.I., Ponomarenko O.M., Antonenko O.G.* Analytical scheme of microwave disintegration of rocks and minerals and determination trace elements in them by the method of mass-spectrometry with inductively coupled plasma. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2010. **76**: 115.

Надійшла 23.05.2019

