

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Дайсуке Нагочі

АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ДЛЯ БЕЗХЕЛАТНИХ
КОНФОРМАЦІЙ ЕТИЛЕНДІАМІНОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ СОЛЕЙ
З ЛУЖНИМИ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ 55

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

О. В. Бойчук

ПРИРОДА ТА УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
В ПРИРОДНИХ ТА ШТУЧНИХ ШАРУВАТИХ АЛЮМОСИЛКАТАХ 70

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Л. Я. Штейнберг

КАТАЛІТИЧНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ 91

ЗЕЛЕНА ХІМІЯ

К. Д. Першина, А. В. Рак, О. Г. Гайдай, О. В. Бойчук

ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ У НАМУЛАХ
БІОЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ 104

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

Daisuke Noguchi

ANALYSIS OF SPECIALTIES OF CRYSTAL STRUCTURE FOR NON-CHELATE
CONFORMATIONS OF ETHYLENE-DIAMINETETRAACETIC ACID AND
ITS SALTS WITH ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS 55

PHISICAL CHEMISTRY

Boychuk O. V.

THE NATURE AND CONDITIONS OF FORMATION OF THERMOELECTRIC PROPERTIES
IN NATURAL AND ARTIFICIAL LAYERED ALUMOSILICATES 70

ORGANIC CHEMISTRY

L. Ya. Shteinberg

CATALYTIC METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 3-HYDROXY-2-NAPHTHOIC
ACID ANILIDE. 91

GREEN CHEMISTRY

K.D. Pershina, A.V. Rak, O.Gayday, O.V.Boychuk

FEATURES OF THE ACCUMULATION OF METAL IONS IN SLUDGES
OF THE BIO-ENERGY COMPLEX 104

ANALYSIS OF SPECIALTIES OF CRYSTAL STRUCTURE FOR NON-CHELATE CONFORMATIONS OF ETHYLENE-DIAMINETETRAACETIC ACID AND ITS SALTS WITH ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS

Daisuke Noguchi

Division of Education and Research Support, Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, 8528521 Nagasaki, Japan.

Email: a.chemist.noguchi.d@gmail.com

In the present study, the crystal structures of non-chelating EDTA molecules and their non-chelation salts in a zwitterionic state, along with the EDTA-chelates of alkali and alkaline earth metals, were searched and overviewed. 25 non-chelating molecules of EDTA, and zwitterions of ethylenediammonium-diacetate diacetic acid $\text{HOOC-CH}_2\text{-(}^-\text{OOC-CH}_2\text{)-NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{(-CH}_2\text{-COO}^-\text{)-CH}_2\text{-COOH}$ and their salts (ethylenediammonium-tetraacetic acid $\text{HOOC-CH}_2\text{-(}^-\text{OOC-CH}_2\text{)-}_2\text{NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{(-CH}_2\text{-COOH)}_2$, ethylenediammonium-acetate triacetic acid $\text{HOOC-CH}_2\text{-(}^-\text{OOC-CH}_2\text{)-}_2\text{NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{(-CH}_2\text{-COO}^-\text{)-CH}_2\text{-COOH}$, and ethylenediammonium-tetraacetate $\text{(}^-\text{OOC-CH}_2\text{)-}_2\text{NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{(-CH}_2\text{-COO}^-\text{)-}_2$ with counterions, as well as 17 types of EDTA-chelates of alkali metal ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) and alkaline earth metal ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) were analyzed using data from the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). Each intramolecular contact distance between nitrogen and oxygen atoms ($\text{NH}^+\cdots\text{O}$) has been examined and found to be around 2.7 Å. Investigation on the distribution of the intramolecular $\text{NH}^+\cdots\text{NH}^+$ -distances of EDTA and non-chelated salts thereof also revealed that bulky counterion and certain crystal solvent molecules correspond to change in crystal packing, and that they influenced the conformers of EDTA molecules among gauche form to anti form. In the existing crystalline EDTA-chelates of alkali metals as well as alkaline earth metals, various coordination numbers (CN) and the denticity (κ) of EDTA anions are displayed; CN 5 to 9, and tri- and hexadentate fashions. Intramolecular contact $\text{N}\cdots\text{O}$ and $\text{N}\cdots\text{N}$ distances correspond to the metal ion radii except for the case of Sr-EDTA chelate, probably due to differences of crystal packings in addition to the number of counterions and crystal solvent molecules. The existing data on crystalline EDTA and its salts have been gathered herein, which contributes to a further understanding and exploring applications hereafter.

Keywords: CCDC, EDTA, Hydrogen bonding, X-ray crystallography.

INTRODUCTION. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA; abbreviated as H_4Y) is widely known as a common chelator and well characterized as metal-chelates. Not just EDTA-chelates but EDTA itself and dozens of its existing non-chelating conformational salts of

inorganic acids, bases, alkali metals, and alkaline earth metals have been reported with crystal data so far. However, the structural systematization of other remaining EDTA species unlike the EDTA-chelates of heavy metals has rarely been documented, despite a recently

found function such as their unusual luminescence activity. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA; Fig. 1), a typical chelating agent that forms complexes with various metal ions, has been given attention for molecular biology, chemical industry, and materials engineering (e.g., Blaurock-Busch 2016) [1]. Thus far, the crystalline structural studies of EDTA have been focused on chelate complexes with various metal ions (Lee 1972, Porai-Koshits et al. 1974, Nuttall & Stalker 1977, Stezowski & Hoard 1984, Davidovich 2005, Stavila et al. 2006, Wang et al. 2010, Noguchi 2022a) [2–9]. The crystal structures of non-chelating EDTA molecules have also been investigated in preceding studies; however, they are not well summarized compared to the large variety of existing heavy metal chelates of EDTA. Therefore, this study focused on a structural point of view, and conformations, including potential hydrogen-bonded contact nitrogen and oxygen atomic distances were overviewed utilizing crystallographic data deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

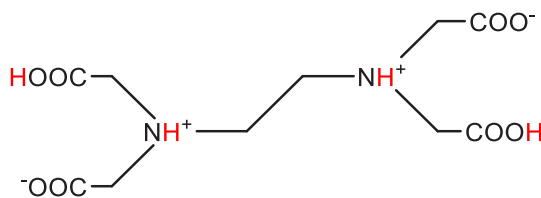


Fig. 1. Zwitterionic EDTA molecule ($=H_4Y$).

INVESTIGATION AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Based on the cif files available in the Cambridge Structural Database (Groom et al. 2016) [10], information on non-chelating zwitterionic EDTA molecules and their salts were summarized in Table 1 and shown in Fig. 2. 25 kinds of crystalline compounds were hit by searching; however, three cif files of CCDC Nos. 1148821, 1148825, and 1148828 could not be opened by crystal structure viewing software; Mercury 1.4.2. (build 2); i.e., crystal structure visualisation, exploration and analysis free-software. By checking the 22 kinds' cif files of the other by Mercury freeware, the distribution of intramolecular $NH^+ \cdots O$ distances of non-chelate conformational zwitterions of EDTA and salts thereof was demonstrated in Table 2 and Fig. 3.

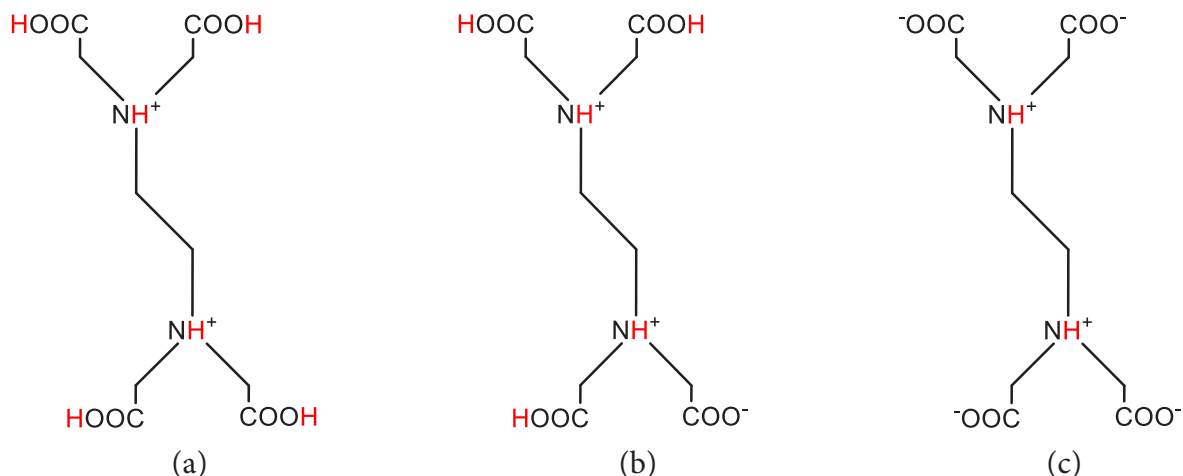


Fig. 2. Non-chelate conformational EDTA zwitterions in salts thereof; (a) ethylenediammonium-tetraacetic acid $(HOOC-CH_2)_2NH^+-CH_2-CH_2-NH^+(-CH_2-COOH)_2$ ($=H_6Y^{2+}$), (b) ethylenediammonium-acetate triacetic acid $(HOOC-CH_2)_2NH^+-CH_2-CH_2-NH^+(-CH_2-COO^-)-CH_2-COOH$ ($=H_5Y^+$), (c) ethylenediammonium-tetraacetate $(^-\text{OOC}-CH_2)_2NH^+-CH_2-CH_2-NH^+(-CH_2-COO^-)_2$ ($=H_2Y^{2-}$).

Table 1

Non-chelating zwitterionic EDTA molecules and their salts with reported crystal structures (type, entry number, chemical formula, CCDC number, and references).

Type	Entry No.	Chemical Formula	CCDC No.	Ref.
$\text{H}_2\text{EDTA}^{2+}$ (H_6Y^{2+})	1*	$\text{EDTA} \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	657759	Kaluderović et al. 2007 [11]
	2*	$\text{EDTA} \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1163542	Mistryukov et al. 1987 [12]
	3	$\text{EDTA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1300053	Shkol'nikova et al. 1993 [13]
HEDTA^+ (H_5Y^+)	4	$\text{EDTA} \cdot \text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1283049	Shkol'nikova et al. 1989 [14]
EDTA (H_4Y)	5	$\text{EDTA} \cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$	1101398	Ladd et al. 1974 [15]
	6*	EDTA	1148825	Lu & Shao 1962 [16]
	7*	EDTA	1148826	Cotrait 1972 [17]
	8*	EDTA	1148827	Ladd & Povey 1973 [18]
	9*	EDTA	1148828	Wang et al. 2003 [19]
	10	$(\text{H}_3\text{O})\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{EDTA}-2\text{H})]$ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{EDTA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1433251	Xiao et al. 2016 [20]
$[\text{EDTA}-2\text{H}]^{2-}$ (H_2Y^{2-})	11	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{EDTA}-2\text{H}]$	285809	Ma & Niu 2003 [21]
	12	$\text{N}_2\text{H}_5[\text{EDTA}-2\text{H}]$	656243	Ragul et al. 2015 [22]
	13	$(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{EDTA}-2\text{H}]$	656246	
	14	$\text{Sr}_2[\text{EDTA}-2\text{H}]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	686018	Polyakova et al. 2009 [23]
	15	$\text{Sr}_2[\text{EDTA}-2\text{H}](\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	686020	
	16	$\{\text{HC}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3\}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	741062	Vella-Zarb et al. 2014 [24]
	17*	$\text{K}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	838146	Krawczyk & Lis 2011 [25]
	18**	$\text{Na}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1020814	Froneczek 2014 [26]
	19	$(\text{NH}_4)(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1033967	Sivasankar & Sonia 2015 [27]
	20	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{EDTA}-2\text{H}]$	1103464	Julian et al. 1973 [28]
	21	$\text{Rb}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1147983	Cotrait 1970 [29]
	22*	$\text{K}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1148821	Cotrait 1969 [30]
	23	$\text{Ca}[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1166578	Zabel et al. 2006 [31]
	24**	$\text{Na}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1171161	Font-Bardia et al. 1993 [32]
	25	$\text{Na}_2[\text{Te}(\text{OH})_6][\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1309261	Cisarova et al. 1995 [33]
	26*	$\text{K}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1968403	Meier & Massa 2019 [34]
	27**	$\text{Na}_2[\text{EDTA}-2\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2051489	Zheng et al. 2021 [1]

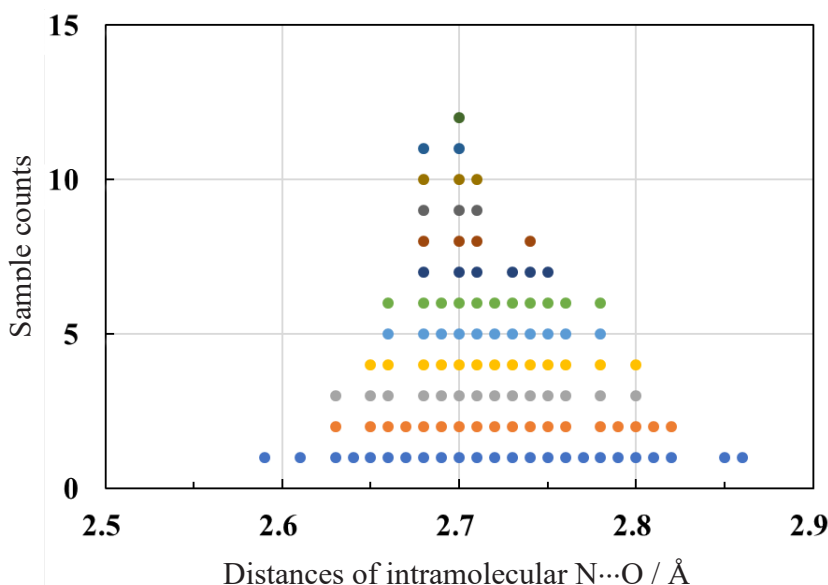


Fig. 3. Intramolecular hydrogen-bonded $\text{NH}^+\cdots\text{O}$ distances of non-chelating zwitterionic EDTA molecules and their salts vs. sample counts of each hydrogen bonds.

Intramolecular distances between one ammonium-nitrogen atom and another ($\text{NH}^+\cdots\text{NH}^+$) within every zwitterionic EDTA mole-

cule including its salt were also surveyed by checking cif files and shown in Table 2 (right) and Fig. 4.

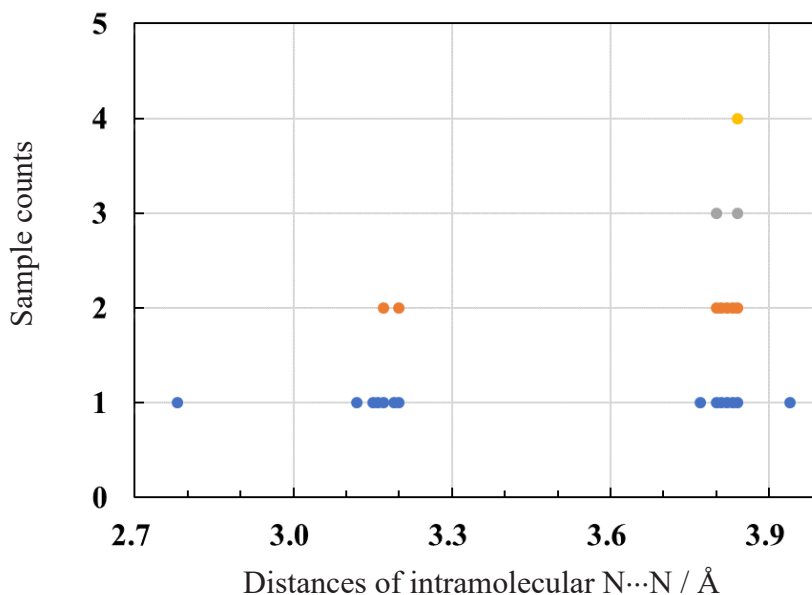


Fig. 4. Intramolecular $\text{NH}^+\cdots\text{NH}^+$ distances of non-chelating zwitterionic EDTA molecules and their salts vs. sample counts.

Table 2

Intramolecular hydrogen-bonded ammonium-nitrogen and oxygen atomic ($\text{NH}^+\cdots\text{O}$), as well as one ammonium-nitrogen and other ammonium-nitrogen atomic ($\text{NH}^+\cdots\text{NH}^+$) distances of non-chelating conformational EDTA zwitterions according to data available in CCDC.

Entry	$\text{NH}^+\cdots\text{O}$ distances / Å						$\text{NH}^+\cdots\text{NH}^+$ distances / Å	CCDC No.
1	2.684	2.689	2.822	2.684	2.689	2.822	3.163	657759
2	2.671	2.689	2.699	2.716			3.935	1163542
3	2.705	2.737	2.705	2.737			3.839	1300053
4	2.647	2.648	2.700	2.718			3.809	1283049
5	2.679	2.680	2.796	2.679	2.680	2.796	3.121	1101398
6					No data			1148825
7	2.682	2.748	2.788	2.682	2.748	2.788	3.195	1148826
8	2.675	2.751	2.780	2.675	2.751	2.780	3.199	1148827
9					No data			1148828
10	2.664	2.701	2.813	2.860			2.783	1433251
11	2.661	2.698	2.661	2.698			3.795	285809
12	2.699	2.710	2.699	2.710			3.840	656243
13	2.696	2.705	2.696	2.705			3.838	656246
14	2.757	2.780					3.837	686018
15	2.692	2.755	2.692	2.755			3.803	686020
16	2.698	2.723	2.698	2.723			3.820	741062
17	2.675	2.687	2.700	2.742	2.803		3.171	838146
18	2.739	2.751	2.739	2.751			3.830	1020814
19	2.674	2.727	2.762	2.728	2.780	2.800	3.192	1033967
20	2.660	2.708	2.660	2.708			3.803	1103464
21	2.592	2.612	2.632	2.633			3.772	1147983
22					No data			1148821
23	2.654	2.713	2.717	2.735	2.776	2.853	3.154	1166578
24	2.733	2.733	2.733	2.733			3.818	1171161
25	2.627	2.650	2.709	2.769			3.809	1309261
26	2.661	2.716	2.726	2.745	2.779	2.806	3.171	1968403
27	2.737	2.758	2.737	2.758			3.828	2051489

In terms of $\text{NH}^+ \cdots \text{NH}^+$ distances, there seem to be two groups; i.e., below $3.3 \text{ \AA}$ and above $3.7 \text{ \AA}$. EDTA molecules have *gauche*-conformations within ethylenediamine moieties if $\text{NH}^+ \cdots \text{NH}^+$ distances are below $3.3 \text{ \AA}$, whereas in the cases of $\text{NH}^+ \cdots \text{NH}^+$ distances distributing around $3.8 \text{ \AA}$, they have *anti*-conformations (Fig. 5).

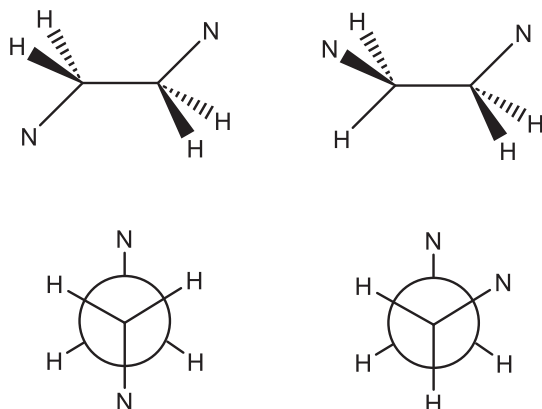


Fig. 5. *Anti*-conformer (left) and *gauche*-conformer (right) within an ethylenediamine moiety of EDTA (acetic acid groups are omitted for clarity).

If there are no other species neighboring the EDTA itself, *anti*-forms are more stable than *gauche*-forms due to the intra/inter-molecular repulsive forces. However, in certain cases, crystal packings stabilize *gauche*-EDTA rather than *anti*-EDTA, and the effect allows the existence of a small number of *gauche*-forms. Amongst the intramolecular $\text{NH}^+ \cdots \text{NH}^+$ distances, a noticeably short distance ($2.783 \text{ \AA}$) with a torsion angle of 47.82° of $\varphi_{\text{N-C-C-N}}$ (indeed, typical angle is 60° for the *gauche* form) is characteristic of the EDTA molecule of CCDC No. 1433251 drawn in Fig. 6. In this case, except for the EDTA molecule itself, additional species such as “ $(\text{H}_3\text{O})\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{EDTA}-2\text{H})]\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ”, including phosphododecatungstate $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, known as heteropolyacid salts having Keggin structure, is much larger than any other cases. Accordingly, it seems that the crystal packing by species except for EDTA molecules could strongly change intramolecular interactions in crystals.

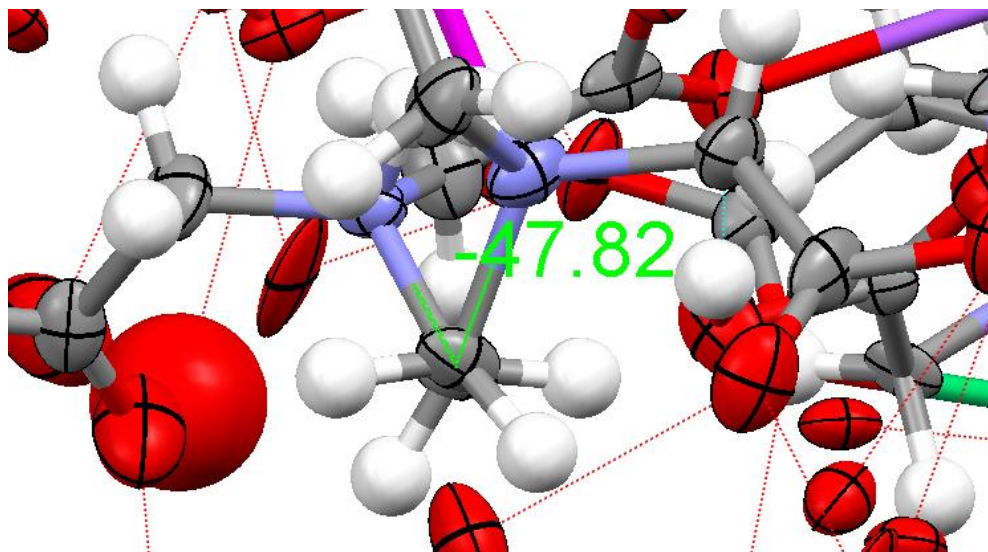


Fig. 6. *Gauche*-conformer of EDTA (torsion angle 47.82°) in $(\text{H}_3\text{O})\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{EDTA}-2\text{H})]\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by ellipsoids of carbon (grey), nitrogen (blue), oxygen (red) (50% probability, respectively) with hydrogen (white sphere) (Xiao et al. 2016) [20].

It would be significant to analyze the dependence of the change in the intramolecular distances of N...O and N...N atoms on the value of the crystal radius in a series of alkali metals as well as alkaline earth metals; herein, nitrogen atom is coordinated to a metal ion. In order to compare with the cases of non-chelate

EDTA and salts thereof, crystal data of EDTA-chelates of alkali metals besides alkaline earth metals have been also searched for and displayed in Table 3. The intramolecular distances of nitrogen and oxygen atoms (N...O) were summarized in Table 4.

Table 3

Type, Entry No., chemical formula, CCDC numbers of, and references to EDTA-chelates of alkali metals as well as alkaline earth metals with reported crystal structures.

Type	Entry No.	Chemical Formula	CCDC No.	Ref.
[EDTA-3H] ³⁻ (HY ³⁻)	28	[K ₃ (EDTA-3H)]·2H ₂ O	838147	Krawczyk & Lis 2011 [25]
[EDTA-4H] ⁴⁻ (Y ⁴⁻)	29	[Ni(Phen) ₃][Ba(EDTA-4H)(H ₂ O) ₂]·12H ₂ O Phen = 1,10-phenanthroline	196670	Sadikov et al. 2002 [38]
	30	[Ni(Phen) ₃][Ca(EDTA-4H)(H ₂ O) ₂]·10.5H ₂ O	196671	Antsyshkina et al. 2002 [39]
	31	[Sr ₂ (EDTA-4H)]·5H ₂ O	686019	Polyakova et al. 2009 [23]
	32	[Ba ₂ (EDTA-4H)]	765935	Chen et al. 2010 [40]
	33*	[Ba ₂ (EDTA-4H)]·2.5H ₂ O	765936	
	34	[Li ₄ (EDTA-4H)]·2H ₂ O	809471	Cheng et al. 2013 [41]
	35	[K ₄ (EDTA-4H)]·3.92H ₂ O	838148	Krawczyk & Lis 2011 [25]
	36*	[Ba ₂ (EDTA-4H)]·2.5H ₂ O	1104933	Shao 1979 [42]
	37	[Ca ₂ (EDTA-4H)]·7H ₂ O	1148812	Barnett et al. 1979 [43]
	38	[Co(NH ₃) ₆][Na(EDTA-4H)]·3.5H ₂ O	1148813	Schlemper 1977 [44]
	39	[Na ₄ (EDTA-4H)]·5H ₂ O	1171162	Font-Bardia et al. 1993 [32]
	40	[Mg(H ₂ O) ₆][Mg(H ₂ O)(EDTA-4H)]·2H ₂ O	1211677	Passer et al. 1977 [45]
	41		1211678	Pozhidaev et al. 1974a [46]
	42	Na ₂ [Mg(EDTA-4H)(H ₂ O)]·3H ₂ O	1211717	Pozhidaev et al. 1974b [47]
	43	Na ₂ [Mg(EDTA-4H)(H ₂ O)]·5H ₂ O	1216509	Stezowski et al. 1973 [48]
	44	Sr[Ca(EDTA-4H)]·5H ₂ O	1286595	Arriortua et al. 1992 [49]

Table 4

Intramolecular distances of nitrogen and oxygen atoms (N...O) and one nitrogen and another nitrogen atom (N...N) of chelating alkali metal- and alkaline earth metals-EDTA complexes according to cif files available in CCDC.

Entry	N...O distances / Å				N...N distances / Å	CCDC No.
28	2.636	2.646	2.838	2.841	2.951	838147
29	2.725	2.742	2.747	2.747	3.054	196670
30	2.694	2.723	2.769	2.789	2.978	196671
31	2.706	2.731	2.745	2.762	3.019	686019
32	2.781	2.826	2.781	2.826	3.801	765935
33	2.711	2.749	2.750	2.767	2.998	765936
34	2.705	2.762	2.705	2.762	3.788	809471
35	2.777	2.795	2.826	2.828	3.040	838148
	2.784	2.791	2.780	2.862	3.078	
36	2.638	2.965	2.655	2.826	2.961	1104933
37	2.722	2.794	2.813	2.836	2.951	1148812
38	2.766	2.815	2.766	2.815	3.062	1148813
39	2.697	2.738	2.750	2.865	2.923	1171162
40	2.687	2.767	2.687	2.767	2.888	1211677
41	2.692	2.754	2.692	2.754	2.879	1211678
42	No data					1211717
43	2.675	2.679	2.675	2.679	2.906	1216509
44	2.684	2.698	2.706	2.711	2.953	1286595

The distribution of distances of intramolecular nitrogen and oxygen atoms (N...O) and nitrogen-nitrogen atoms (N...N) of these chelates listed in Table 4 is shown in Fig 7 and Fig. 8, except for $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pozhidaev et al. 1974b) [47] because of being unavailable for checking 3D structure by the cif file (CCDC No. 1211717).

Averaged intramolecular N...O distances in EDTA-chelates of every metal are as follow: 2.734 Å of Li-Y ($[\text{Li}_4(\text{EDTA-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CCDC No. 809471), 2.777 Å of Na-Y

($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Na}(\text{EDTA-4H})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 1148813; $[\text{Na}_4(\text{EDTA-4H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1171162), 2.805 Å of K-Y ($[\text{K}_4(\text{EDTA-4H})]\cdot 3.92\text{H}_2\text{O}$, 838148), 2.709 Å of Mg-Y ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})(\text{EDTA-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1211677; 1211678; $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1216509), 2.745 Å of Ca-Y ($[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$, 196671; $[\text{Ca}_2(\text{EDTA-4H})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1148812; $\text{Sr}[\text{Ca}(\text{EDTA-4H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1286595), 2.736 Å of Sr-Y ($[\text{Sr}_2(\text{EDTA-4H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 686019), and 2.765 Å of Ba-Y ($[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ba}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 196670; $[\text{Ba}_2(\text{EDTA-4H})]$,

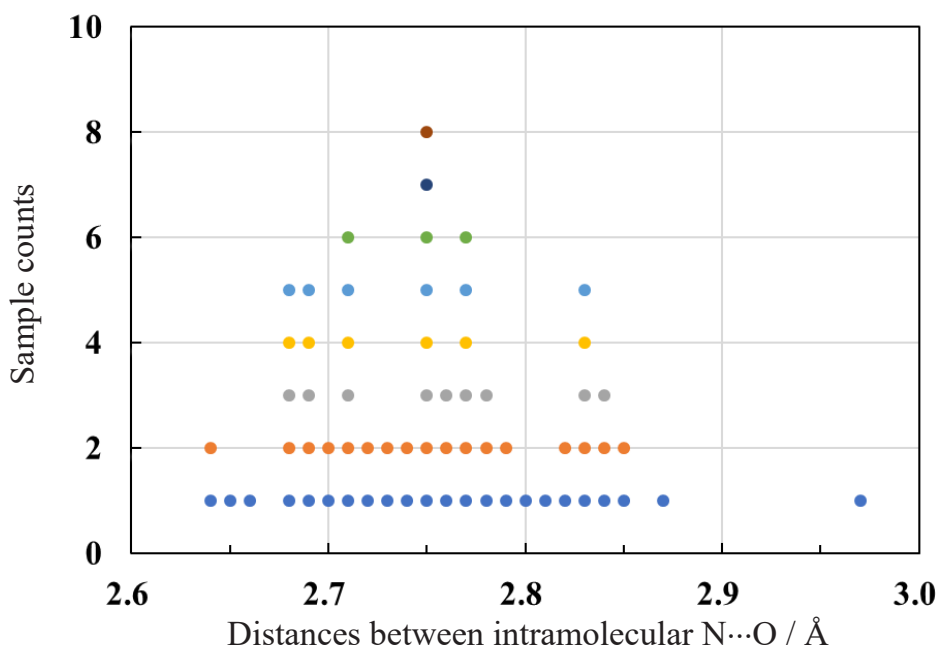


Fig. 7. Intramolecular N...O distances of EDTA-chelates of alkali metals as well as alkaline earth metals vs. sample counts.

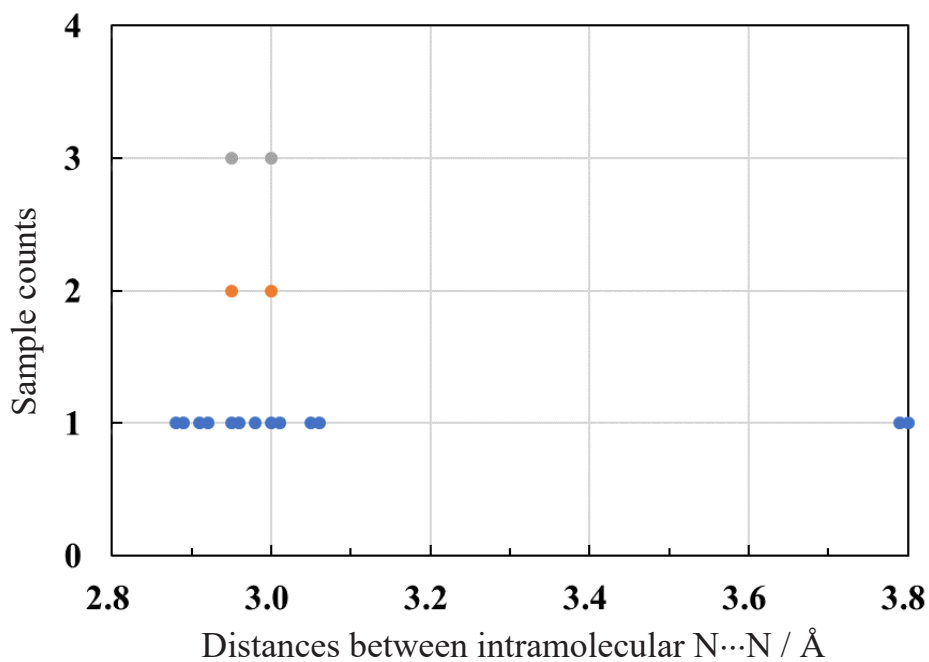


Fig. 8. Intramolecular N...N distances of EDTA-chelates of alkali metals and alkaline earth metals vs. sample counts.

765935; $[\text{Ba}_2(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 765936; 1104933). On the other hand, averaged intramolecular $\text{N}\cdots\text{N}$ distances in the same EDTA-chelates are as follow: 3.788 Å of Li-Y, 2.993 Å of Na-Y, 3.059 Å of K-Y, 2.891 Å of Mg-Y, 2.961 Å of Ca-Y, 3.019 Å of Sr-Y, 3.204 Å of Ba-Y. These averaged intramolecular $\text{N}\cdots\text{O}$ distances in EDTA anions ($=\text{Y}^{4-}$) in addition to coordination numbers (CN), denticity (κ), and the crystal radii of metal ions by Shannon (1976) [50] are displayed in Table 5. It seems that only Sr-EDTA

chelates are out of the sequence of each metal ion radius for having a short $\text{N}\cdots\text{O}$ distance. Similarly, Polynova et al. (2009) noted that the Sr-N bonds in the Sr-Y complex (CCDC No. 686019) are somewhat shorter than those of strontium nitrilotriacetate; i.e., $\text{Sr}_3(\text{NTA})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [23]. But, the reasons of this had not been pointed out. Only one crystal structure of the Sr-Y complex is known, so that the reason of the anomaly of shorter intramolecular $\text{N}\cdots\text{O}$ distance in Sr-Y seems to be difficult to explain.

Table 5

Coordination numbers (CN), denticity (κ), averaged intramolecular $\text{N}\cdots\text{O}$ distances in metal-chelates of EDTA anions ($=\text{Y}^{4-}$), referring to the crystal radii of metal ions by Shannon 197 [50].

	CN	Denticity	Averaged intramolecular $\text{N}\cdots\text{O}$ distances / Å	Averaged intramolecular $\text{N}\cdots\text{N}$ distances / Å	Crystal radii / Å from [50]
Li-Y	5	tri- $\times 2$	2.734	3.788	0.73 (CN=4) 0.90 (CN=6)
Na-Y	7	hexa-	2.777	2.993	1.26 (CN=7)
K-Y	8	hexa-	2.805	3.059	1.65 (CN=8)
Mg-Y	7	hexa-	2.709	2.891	0.86 (CN=6) 1.03 (CN=8)
Ca-Y	8	hexa-	2.745	2.961	1.26 (CN=8)
Sr-Y	8	hexa-	2.736	3.019	1.40 (CN=8)
Ba-Y	9	tri- $\times 2$, hexa-	2.765	3.204	1.61 (CN=9)

Recently, intramolecular distances between nitrogen and oxygen atoms ($\text{N}\cdots\text{O}$) in room-temperature phosphorescence (RTP) emissive EDTA and salts thereof (CCDC Nos. 2051489 and 1148827) were revealed to be similar to those of the existing RTP-emissive clusteroluminogens according to Zheng et al. (2021) [35]. The intramolecular non-chelate $\text{HN}^+\cdots\text{O}$ distances in EDTA and its salts as shown in Fig. 3 were found to be also similar with that of nonaromatic luminophores (Gong

et al. 2013 [36]; Chen et al. 2018 [37]). If intramolecular distances of nitrogen and oxygen atoms ($\text{N}\cdots\text{O}$) determine the ability of RTP-emission in non-chelate EDTA as well as its salts in addition to the metal-chelates of alkali metals besides alkaline earth metals, integrated information about existing EDTA crystals described herein would support a forthcoming study on nonaromatic RTP, phenomenologically attracting much attention but still poorly understood in future.

CONCLUSIONS. Crystallographic data of zwitterionic ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) molecules and non-chelate salts thereof, besides the EDTA-chelates of both alkali metals and alkaline earth metals previously reported have been searched for and collected from the Cambridge Structural Database (CSD). Intramolecular contact distances of ammonium-nitrogen and oxygen atoms ($\text{NH}^+\cdots\text{O}$) forming hydrogen bonds within zwitterionic EDTA molecules as well as intramolecular $\text{NH}^+\cdots\text{NH}^+$ distances were examined. According to the investigation, intramolecular $\text{NH}^+\cdots\text{O}$ distances are distributed around 2.7 Å. In addition, $\text{NH}^+\cdots\text{NH}^+$ distances seem to be divided into two groups; i.e., a small number of *gauche*-forms and many *anti*-forms within ethylenediamine moiety in EDTA molecules. Especially, a large counterion seems to strongly influence the conformation of EDTA molecules. It means that crystal packings contribute to change in the stability of every conformer. The ionic radii of alkali metals as well as alkaline earth metals in EDTA-chelates also affect intramolecular atomic lengths, coordination numbers (CN), and denticity. In the Sr-EDTA complex, somewhat short $\text{N}\cdots\text{O}$ distances compared with the series corresponding to each metal-ion radius are occurring.

The present article has been prepared on the basis in part of the technical reports and preprints (Noguchi 2022b-e) [51-54].



ACKNOWLEDGEMENTS. Thanks to the CCDC for making crystallographic data available freely. This study was partially funded by the Research Grant of Nagasaki University “Doctoral Program for World-leading Innovative and Smart Education” for academic year 2022.

АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ДЛЯ БЕЗХЕЛАТНИХ КОНФОРМАЦІЙ ЕТИЛЕНДІАМІНОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ СОЛЕЙ З ЛУЖНИМИ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ

Дайсуке Нагочі

Відділ освіти та підтримки досліджень, Вища школа інженерії, Університет Нагасакі, Bunkyo-machi 1-14, Нагасакі 8528521, Японія

Email: a.chemist.noguchi.d@gmail.com

У цьому дослідженні було проведено пошук і огляд кристалічних структур нехелатних молекул EDTA та їхніх нехелатних солей у стані цвіттер-іона, а також хелатів EDTA лужних і лужноземельних металів. Було проаналізовано 25 видів нехелатуючих молекул EDTA, цвіттер-іони етилендіамоній-діацетатдіоцтової кислоти $\text{HOOC-CH}_2\text{-(OOC-CH}_2\text{)-NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{-(-CH}_2\text{-COO}^-)\text{-CH}_2\text{-COOH}$ та їхні солі (етилендіамоній-тетраоцтова кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-(OOC-CH}_2\text{)}_2\text{NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{-(-CH}_2\text{-COOH)}_2$, етилендіамоній-ацетат триоцтова кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-(OOC-CH}_2\text{)}_2\text{NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{-(-CH}_2\text{-COO}^-)\text{-CH}_2\text{-COOH}$ та етилендіамоній-тетраацетат $\text{(OOC-CH}_2\text{)}_2\text{NH}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}^+\text{-(-CH}_2\text{-COO}^-)_2$ з протиіонами, а також 17 видів EDTA-хелатів іонів лужних металів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) та іони лужноземельних металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) із використанням даних Кембриджського центру кристалографічних даних (CCDC). Було вивчено кожну внутрішньомолекулярну контактну відстань між атомами азоту та кисню ($\text{HN}^+\cdots\text{O}$), яка становить близько 2,7 Å. Роз-

рахунки розподілу внутрішньомолекулярних відстаней $\text{NH}^+ \dots \text{NH}^+$ у молекулі ЕДТА та її нехелатних солях довели, що великий за об'ємом протиіон та молекули розчинника призводять до змін кристалічної упаковки через конформаційні перетворення від гош-форми до анті (транс) форми. В існуючих кристалічних ЕДТА-хелатах лужних металів, а також лужноземельних металів відображаються різні координаційні числа (CN) і щільність (κ) аніонів ЕДТА; CN від 5 до 9, три- та шестизубчасті моди. Внутрішньомолекулярні контактні відстані $\text{N} \dots \text{O}$ та $\text{N} \dots \text{N}$ відповідають радіусам іонів металів, за винятком випадку хелату Sr-EDTA, ймовірно, через відмінності кристалічних упаковок на додачу до кількості протиіонів і молекул кристалічного розчинника. Існуючі дані про кристалічну ЕДТА та її солі було зібрані тут, що сприяє подальшому розумінню та дослідженню їхнього застосування у майбутньому.

Ключові слова: CCDC, ЕДТА, водневий зв'язок, рентгенівська кристалографія.

REFERENCES

1. Blaurock-Busch E.K. EDTA: Ethylene diamine tetra acetic acid – A review. *Occup Med Health Aff.* 2016.**4**(5):245 (5 pp.). doi: 10.4172/2329-6879.1000245.
2. Lee B. Classification of conformational types of metal ethylenediaminetetraacetato complexes. *Inorg Chem.* 1972.**11**(5): 1072–1079. doi: 10.1021/ic50111a032.
3. Porai-Koshits M.A., Pozhidaev A.I., Polynova T.N. Conformational possibilities of the ethylenediaminetetraacetate ion. *J Struct Chem.* 1974.**15**(6): 991–998. doi: 10.1007/BF00747614.
4. Nuttall R.H., Stalker D.M. Structure and bonding in the metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid. *Talanta.* 1977.**24**(6): 355–360. doi: 10.1016/0039-9140(77)80020-9.
5. Stezowski J.J., Hoard J.L. Heavy metal ionophores: Correlations among structural parameters of complexed nonpeptide polyamino acids. *Isr J Chem.* 1984.**24**(4): 323–334. doi: 10.1002/ijch.198400055.
6. Davidovich R.L. Stereochemistry of Pb(II) complexes with aminopolycarboxylic ligands. The role of a lone electron pair. *Russ J Coord Chem.* 2005.**31**(7): 455–466. doi: 10.1007/s11173-005-0120-4.
7. Stavila V., Davidovich R.L., Gulea A., Whitmire K.H. Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure. *Coord Chem Rev.* 2006.**250**: 2782–2810. doi: 10.1016/j.ccr.2006.02.032.
8. Wang J., Hu P., Liu B., Jin X., Kong Y., Gao J., Wang D., Wang B., Xu R., Zhang X. Investigation on coordination number and geometrical conformation of rare earth complexes with catenulate aminopolycarboxylic acid ligands. *J Coord Chem.* 2010.**63**(13): 2193–2222. doi: 10.1080/00958972.2010.500378.
9. Noguchi D. EDTA complexes of aluminum and other earth metals with some unique crystal structures: A brief overview. *Rep Grad Sch Eng Nagasaki Univ.* 2022a.**52**(99): 30–37 (in Japanese). Available at <http://hdl.handle.net/10069/00041654> (accessed, November, 2022).
10. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge structural database. *Acta Cryst Sect B* 2016.**72**(2): 171–179. doi: 10.1107/S2052520616003954.
11. Kaluderović G.N., Gómez-Ruiz S., Schmidt H., Steinborn D. A monoclinic form of N,N,N',N'-tetrakis(carboxymethyl)ethylenediammonium dichloride trihydrate. *Acta Crystallogr Sect E.* 2007.**63**(8): o3491.

- doi: 10.1107/S1600536807033569.
12. Mistryukov V.E., Mikhailov Yu.N., Sergeev A.V., Zhuravlov M.G., Schelokov R.N., Chernov A.P., Fodorov V.A., Brekhovskikh M.N. 2-charge cation of ethylenediammoniumtetraacetic acid in the crystal structure of $H_6EDTACl_2 \cdot 3H_2O$. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1987.**295**: 1390–1393 (in Russian).
13. Shkol'nikova L.M., Sotman S.S., Poznyak A.L. Crystal and molecular structure of diprotonated ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid sulfate monohydrate. *Crystallogr. Rep.* 1993.**38**(1): 40–43.
14. Shkol'nikova L.M., Suyarov K.D., Gasparyan A.V., Poznyak A.L., Zavodnik V.E., Dyatlova N.M. An X-ray diffraction structural investigation of organic complexone ligands. XVI. Crystal and molecular structure of the dihydro-chloride salts of ethylenediamine-*N,N'*-di-3-propionic and ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetra-3-propionic acids and the monohydrobromide salt of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid monohydrate. *J Struct Chem.* 1989.**30**(6): 944–956. doi: 10.1007/BF00752795.
15. Ladd M.F.C., Povey D.C., Stace B.C. Crystallographic and spectroscopic studies on ethylenediaminetetraacetic acid (edta) III. Crystal and molecular structure of α -edta and infrared studies on α - and β -edta. *J Cryst Mol Struct.* 1974.**4**(5): 313–325. doi: 10.1007/BF01636045.
16. Lu Y., Shao M. Determination of the crystal structure of ethylenediamine tetra-acetic acid. *Sci. Sinica.* 1962.**11**(4): 469–476 (in Russian).
17. Cotrait M. La structure cristalline de l'acide éthylenediamine tétratétra-acétique, EDTA. *Acta Crystallogr Sect B.* 1972.**28**(3): 781–785. (In French). doi: 10.1107/S056774087200319X.
18. Ladd M.F.C., Povey D.C. Crystallographic and spectroscopic studies on ethylenediaminetetraacetic acid (edta) I. Crystal and molecular structure of β -edta. *J Cryst Mol Struct.* 1973.**3**(1): 15–23. doi: 10.1007/BF01270899.
19. Wang J., Zhang X., Zhang Y., Liu Z. Investigation on the coordinate structures of the rare earth metal complexes with edta and cydta ligands. *Wuhan Univ J Nat Sci.* 2003.**8**(4): 1131–1137. doi: 10.1007/BF02903686.
20. Xiao H., Teng C., Cai Q., Sun S., Cai T., Deng Q. A novel Ni/Na – Containing inorganic-organic hybrid supramolecule based on polyoxometalate and EDTA with ultraviolet-visible light photochromism. *Solid State Sci.* 2016.**58**: 122–128. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.06.005.
21. Ma H., Niu D. Synthesis and crystal structure of hexaaquomanganese dihydrogenethylenediaminetetraacetate. *J Xuzhou Normal Univ Nat Sci Ed.* 2003.**21**(2): 29–32 (in Chinese).
22. Ragul R., Vikram L., Sivasankar B.N. Preparation, characterization, thermal degradation, and crystal structures of hydrazinium and ammonium salts of ethylenediaminetetraacetic acid and seven coordinated $N_2H_5[Cd(Hedta)(H_2O)] \cdot H_2O$. *Synth React Inorg Met-Org Nano-Met Chem.* 2015.**45**(7): 1069–1079. doi: 10.1080/15533174.2013.862654.
23. Polyakova I.N., Poznyak A.L., Sergienko V.S. Crystal and molecular structure of $Sr_2(Edta) \cdot 5H_2O$, $Sr_2(H_2Edta)(HCO_3)_2 \cdot 4H_2O$, and $Sr_2(H_2Edta)Cl_2 \cdot 5H_2O$ strontium ethylenediaminetetraacetates. *Crystallogr Rep.* 2009.**54**(2): 236–241. doi: 10.1134/S1063774509020114
24. Vella-Zarb L., Braga D., Orpen A.G., Baisch U. The influence of hydrogen bonding on the planar arrangement of melamine in crystal structures of its solvates, cocrystals and salts. *CrystEngComm.* 2014.**16**(35): 8147–8159. doi: 10.1039/C4CE00748D.
25. Krawczyk M.K., Lis T. New coordination modes in potassium edta salts: $K_2[H_2edta] \cdot 2H_2O$, $K_3[Hedta] \cdot 2H_2O$ and $K_4[edta] \cdot 3.92H_2O$. *Acta Crystallogr. Sect C.* 2011.**67**(7): m266–m274. doi: 10.1107/S010827011102244X.

26. Fronczek F.R. CCDC 1020814: Experimental crystal structure determination. *CSD Commun.* 2014. doi:10.5517/cc1387h3.
27. Sivasankar B.N., Sonia C. Structural and in-silico studies on hydrazinium and ammonium salts of ethylenediaminetetraacetic acid and 1,2-*trans* cyclohexanediaminetetraacetic acid. *World J Pharm Res.* 2016.5(1): 796–809. doi:10.5517/ccdc.csd.cc13pxsh.
28. Julian M.O., Day V.W., Hoard J.L. Structure of hexaaquomagnesium dihydrogenethylenediaminetetraacetate, $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6\text{H}_2\text{EDTA}$. Stereochemistry of the uncomplexed $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ion. *Inorg Chem.* 1973.12(8): 1754–1757. doi: 10.1021/ic50126a010.
29. Cotrait M. Structure cristalline d'un sel birubidique de l'EDTA. *Acta Crystallogr Sect B.* 1970.26(8): 1152–1161 (in French). doi: 10.1107/S0567740870003758.
30. Cotrait M. Structure d'un sel de potassium de l'acide éthylènediamine tétraacétique. *C R Acad Sci Paris Série C.* 1969.268: 1848–1851. (In French). Available at <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k4802761/f1871.item#> (accessed, November, 2022).
31. Zabel M.A., Poznyak A.L., Pawlowski V.I. Crystal structure of calcium dihydroethylenediaminetetraacetate(2-) dihydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{Edta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J Struct Chem.* 2006.47(3): 581–584. doi: 10.1007/s10947-006-0341-5.
32. Font-Bardia M., Solans X., Font-Altaba M. Sodium ion complexes with ethylenediaminetetraacetic acid. *Acta Crystallogr Sect C.* 1993.49(8): 1452–1456. doi: 10.1107/S0108270193001350.
33. Císařová I., Podlahová J., Podlaha J. Crystal structure of the adduct hexahydroxotelluric acid-disodium ethylenediaminetetraacetate-water (1/1/2). *Collect Czech Chem Commun.* 1995.60(5): 820–828. doi: 10.1135/cccc19950820.
34. Meier R., Massa W. CCDC 1968403: Experimental crystal structure determination. *CSD Commun.* 2019. doi: 10.5517/ccdc.csd.cc2428wd.
35. Zheng H., Wang Y., Cao P., Wu P. Color-tunable ultralong room temperature phosphorescence from EDTA. *Chem Commun.* 2021.57(29): 3575–3578. doi: 10.1039/D1CC00207D.
36. Gong Y., Tan Y., Mei J., Zhang Y., Yuan W., Zhang Y., Sun J., Tang B. Room temperature phosphorescence from natural products: Crystallization matters. *Sci China Chem.* 2013.56(9): 1178–1182. doi: 10.1007/s11426-013-4923-8.
37. Chen X., Luo W., Ma H., Peng Q., Yuan W.Z., Zhang Y. Prevalent intrinsic emission from nonaromatic amino acids and poly(amino acids). *Sci China Chem.* 2018.61(3): 351–359. doi: 10.1007/s11426-017-9114-4.
38. Cheng P., Lin W., Tseng F., Kao C., Chang T., Raja D.S., Liu W., Lin C. Syntheses, structures, and properties of multidimensional lithium coordination polymers based on aliphatic carboxylic acids. *Dalton Trans.* 2013.42(8): 2765–2772. doi: 10.1039/c2dt32424e.
39. Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Poznyak A.L., Sergienko V.S. Crystal structure of the tris(1,10-Phenanthroline)nickel diaqua(ethylenediaminetetraacetato)calcate crystal hydrate $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$. *Russ J. Inorg Chem.* 2002.47(1): 39–48. doi: 10.5517/cc6ln7n.
40. Chen S., Hoffmann S., Prots Y., Zhao J.-T., Kniep R. Preparation, crystal structures and thermal decomposition of $\text{Ba}_2(\text{EDTA})$ and $\text{Ba}_2(\text{EDTA})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. *Z Anorg Allg Chem.* 2010.636(9-10): 1710–1715. doi: 10.1002/zaac.201000044.
41. Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Sergienko V.S., Poznyak A.L. Crystal structure of the tris(1,10-phenanthroline)nickel diaqua(ethylenediaminetetraacetato)bariate crystal hydrate $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ba}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Russ J Inorg Chem.* 2002.47(1): 49–59. doi: 10.5517/cc6ln6m.
42. Shao M., Tang Z., Liu T., Song S., Tang Y. The crystal structure of di-barium salt of

- ethylene-diamine-tetra-acetic acid. *Sci Sin.* 1979.**22**(8): 912–924.
43. Barnett B.L., Uchtman V.A. Structural investigations of calcium-binding molecules. 4. Calcium binding to aminocarboxylates. Crystal structures of $\text{Ca}(\text{CaEDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}(\text{CaNTA})$. *Inorg Chem.* 1979.**18**(10): 2674–2678. doi: 10.1021/ic50200a007.
44. Schlemper E.O. Synthesis and X-ray diffraction study of hexaamminecobalt(III) sodium ethylenediaminetetraacetate 3.5-hydrate. *J Cryst Mol Struct.* 1977.**7**(2): 81–93. doi: 10.1007/BF01369834.
45. Passer E., White J.G., Cheng K.L. The crystal structure of $\text{Mg}_2\text{EDTA} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chim Acta* 1977.**24**: 13–23. doi: 10.1016/S0020-1693(00)93844-1.
46. Pozhidaev A.I., Polynova T.N., Porai-Koshits M.A., Logvinenko V.A. Crystal structure of magnesium ethylenediaminetetraacetate nonahydrate. *J Struct Chem.* 1974a.**14**(4): 696–697. doi: 10.1007/BF00743308.
47. Pozhidaev A.I., Polynova T.N., Porai-Koshits M.A., Dudakov V.G. Crystal structure of disodium magnesium ethylenediaminetetraacetate tetrahydrate. *J Struct Chem.* 1974b.**15**(1): 149–150. doi: 10.1007/BF00753807.
48. Stezowski J.J., Countryman R., Hoard J.L. Structure of the ethylenediamine-tetraacetatoaquomagnesate(II) ion in a crystalline sodium salt. Comparative stereochemistry of the seven-coordinate chelates of magnesium(II), manganese-(II), and iron(III). *Inorg Chem.* 1973.**12**(8): 1749–1754. doi: 10.1021/ic50126a009.
49. Arriortua M.I., Insausti M., Urtiaga M.K., Vía J., Rojo T. Synthesis and structure determination of $\text{SrCa}(\text{edta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst Sect C* 1992.**48**(5): 779–782. doi: 10.1107/S0108270191011460.
50. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst Sect A* 1976.**32**(5): 751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551.
51. Noguchi D. Coordination number and denticity of EDTA complexes of alkaline earth metal ions like Mg^{2+} and Ca^{2+} . *JSSE Res Rep.* 2022b.**36**(6): 59–64 (*in Japanese*). doi: 10.14935/jsser.36.6_59.
52. Noguchi D. Diversity in coordination number and denticity of alkali metal-EDTA complexes. *Rep Grad Sch Eng Nagasaki Univ.* 2022c.**52**(99): 22–29 (*in Japanese*). Available at <http://hdl.handle.net/10069/00041653> (accessed, November, 2022).
53. Noguchi D. Structures of heavier pnictogens (antimony and bismuth)-EDTA. *Jxiv.* 2022d; Preprint (*in Japanese*). doi: 10.51094/jxiv.206.
54. Noguchi D. Intramolecular and intermolecular hydrogen bonds in non-chelation ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and its salts. *Jxiv.* 2022e; Preprint (*in Japanese*). doi: 10.51094/jxiv.213.

Стаття надійшла 14.11.2022.

ПРИРОДА ТА УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В ПРИРОДНИХ ТА ШТУЧНИХ ШАРУВАТИХ АЛЮМОСИЛІКАТАХ

О. В. Бойчук

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;
e-mail: 9spiritlucker9@gmail.com*

В огляді наведено аналіз фізико-хімічних властивостей модифікованих природних та штучних шаруватих алюмосилікатів, що формують основу виникнення термоелектричних властивостей в матеріалах на їхній основі. Наведено основні методи модифікування та аналізу структурних та термоелектричних властивостей цих матеріалів. Встановлено пріоритетні напрямки підсилення властивостей перетворення тепла в електрику за рахунок розроблення композиційних матеріалів на основі шаруватих алюмосилікатів із використанням металевих наночастинок, карбіду кремнію, карбону, графену, графеноподібних матеріалів, оксидів металів, які вбудовані у матрицю алюмосилікату.

Ключові слова: шаруватий алюмосилікат, модифікація, композитний матеріал, коефіцієнт Зеебека, структура.

ВСТУП. Одним із добре відомих альтернативних джерел енергії є термоелектричні елементи — матеріали, які генерують електрострум за наявності різниці температур окремих ділянок елемента. В поняття термоелектричних явищ входить сукупність явищ, в яких різниця температур між двома різнорідними твердими або рідкими речовинами створює електричний потенціал або, навпаки, електричний потенціал створює різницю температур. Таким чином, сукупність таких властивостей дозволяє перетворювати теплоту в електрику

в твердих або рідких провідниках, а також здійснювати прямий нагрів або охолодження контактів двох провідників струмом, що проходить [1]. Найбільш широке сучасне застосування цих явищ спостерігаємо за термоелектричної генерації, коли джерелом енергії є відпрацьовані теплові потоки. Такі потоки виникають у геотермальних водах із різницею температур 80–180 °С, в океанських течіях, на сонячних панелях або на електростанціях. Цей підхід «має право на життя» для утилізації теплових втрат, але він має два великих системних недоліки.

Термоелектричні матеріали є досить дорогими і мають низьку ефективність перетворень. У найпоширеніших умовах, коли температура джерела «теплого сміття» вища за температуру навколишнього середовища на кілька десятків градусів, ефективність утилізації втрат за допомогою термоелементів становить близько 0,5%. Поява двох ефектів Зеебека та Пельтьє безпосередньо пов'язана з природою термоелектричних матеріалів (ТЕМ). Термоелектричними властивостями володіють практично всі метали, їхні хімічні сполуки (оксиди, сульфіді, селеніди, фосфіді, карбіді, інтерметалічні сполуки тощо) і сплави, а також багато напівпровідників. Розподіл ТЕМ на термопарні (для вимірювання низьких і високих температур) і матеріали для термоелектрогенераторів (ТЕГ) та термоелектрохімічних пристроїв (ТЕХ) визначають величинами коефіцієнта термо ЕРС (мкВ / К), температурою плавлення, тепло- і електропровідністю і механічними характеристиками [2–4]. Останнім часом до матеріалів для ТЕГ додали телуриди вісмуту, свинцю, сурми та їхні тверді розчини; селеніди вісмуту і сурми; телурид германію, моносульфід самарію, селенід гадолінію, станід і силіцид магнію. В ТЕХ зазвичай використовують телурид вісмуту. До термопарних матеріалів належить низка металевих сплавів із благородних і неблагородних металів [2–6]. Але найбільш привабливими, з точки зору використання у будівлях, вважають шаруваті природні та штучні алюмосилікати, які мають ще назву «геополімери». Саме встановлення причин цієї привабливості, тобто з'ясування фізико-хімічних властивостей, що є основою появи термоелектричних ефектів, та ефек-

тивності використання цих матеріалів й присвячено цей огляд.

Особливості будови природних шаруватих алюмосилікатів. Для більшості глинистих мінералів характерною є шарувата структура, що складається з шарів кремнекисневих тетраедрів і алюмокисневих октаедрів, які накладені один на одного з утворенням елементарного пакету. Розрізняють мінерали типу 1:1, елементарний пакет яких складається з одного тетраедричного та одного октаедричного шару (рис. 1), та мінерали типу 2:1, у пакетах яких один октаедричний шар укладений між двома зовнішніми тетраедричними шарами (рис. 2) [7, 8]. Каолініт, серпентин та ін. належать до мінералів типу 1:1, мінерали групи монтморилоніту, хлориту, слюди та ін. відносять до мінералів типу 2:1. Моносилікати відрізняються великою різноманітністю кремнекисневих радикалів. Для глинистих мінералів, серпентинів, більшості слюд найбільш характерними є каолінітові шари (сітки). В таких сітках $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраедри лежать своїми основами в одній площині, їхні вершини розгорнуті в один бік, а найпростішим фрагментом, що багаторазово повторюється, є шестичленне кільце. У кожному тетраедрі закладено один атом кремнію, до кожного тетраедру належить один атом кисню в його вершині, три інших атоми кисню в основі належать зазначеному тетраедру наполовину. Тобто, на кожен тетраедр припадає 1 атом кремнію, а кисню $1 + 3/2 = 2,5$, тобто його «склад» $\text{Si}_1\text{O}_{2,5}$. Усього таких тетраедрів у кільці — шість, але кожен із них належить трьом сусіднім кільцям. Це означає, що на все кільце припадає лише два тетраедри. Звідси загальна формула кільця — $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

А всього кремнієкисневого радикалу – $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_{\infty}$. Індекс ∞ при радикалі означає його нескінченну протяжність у двовимірах [7,9]. У кожному кільці такого шару розміщуються аніонні групи $(\text{OH})^-$. Над кожним кільцем знаходиться по три атоми магнію або два атоми алюмінію. Вони перекриваються зверху трьома гідроксильними (OH) групами (рис. 3) [9]. Таким чином, склад каолініту має бути $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$, а серпентину – $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ (рис. 4).

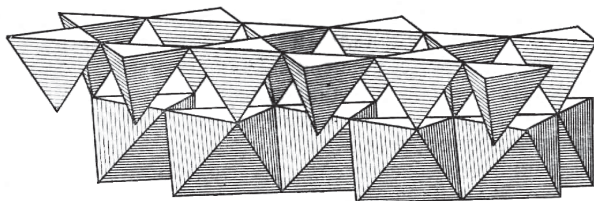


Рис.1. Будова мінералів типу 1:1
Fig. 1. The structure of minerals type 1:1.

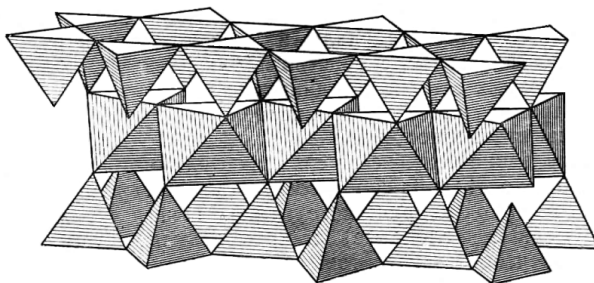


Рис. 2. Будова мінералів типу 2:1
Fig. 2. The structure of minerals type 2:1.

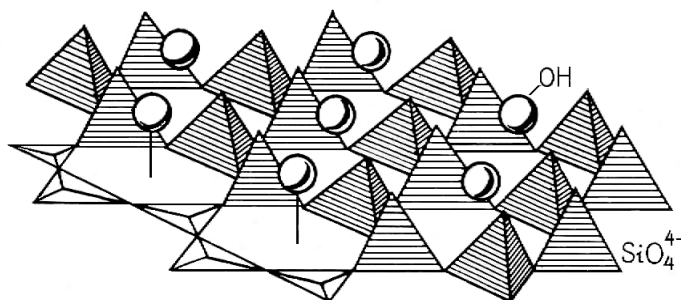
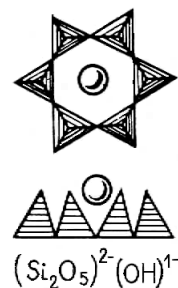


Рис. 3. Будова тетраедричного шару в шаруватих силікатах
Fig. 3. The structure of the tetrahedral layer in layered silicates.

Кожен пакет має нульовий сумарний заряд. Кристал такого мінералу складається з десятків і сотень таких елементарних пакетів, зібраних у стоси і утримуваних ван-дер-ваальсовими силами міжмолекулярного тяжіння.

У тришаровому пакеті мінералів типу (2:1) є два шари тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$, звернених один до одного вершинами, між ними – октаедричний алюмокисневий (магній кисневий) шар. Так виводять структури тальку – $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$, і пірофіліту – $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ (рис. 4). Сумарний заряд пакета – нульовий [9].

Елементарні пакети мінералів типу (2:1) можуть набувати негативного заряду і в цьому випадку вони фактично є великими полімерними аніонами. Їхній заряд виникає завдяки частковому ізоморфному заміщенню в тетраедричному шарі чотиризарядних катіонів кремнію на тризарядні катіони алюмінію, в деяких випадках і на катіони заліза(III) ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})$), та в октаедричному шарі – тризарядного катіона алюмінію на двозарядний іон магнію або заліза ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{Fe}^{2+})$). Ізоморфне заміщення відбувається в обох типах елементарних шарів, причому для монтморилоніту – переважно в середньому октаедричному шарі [7, 8].



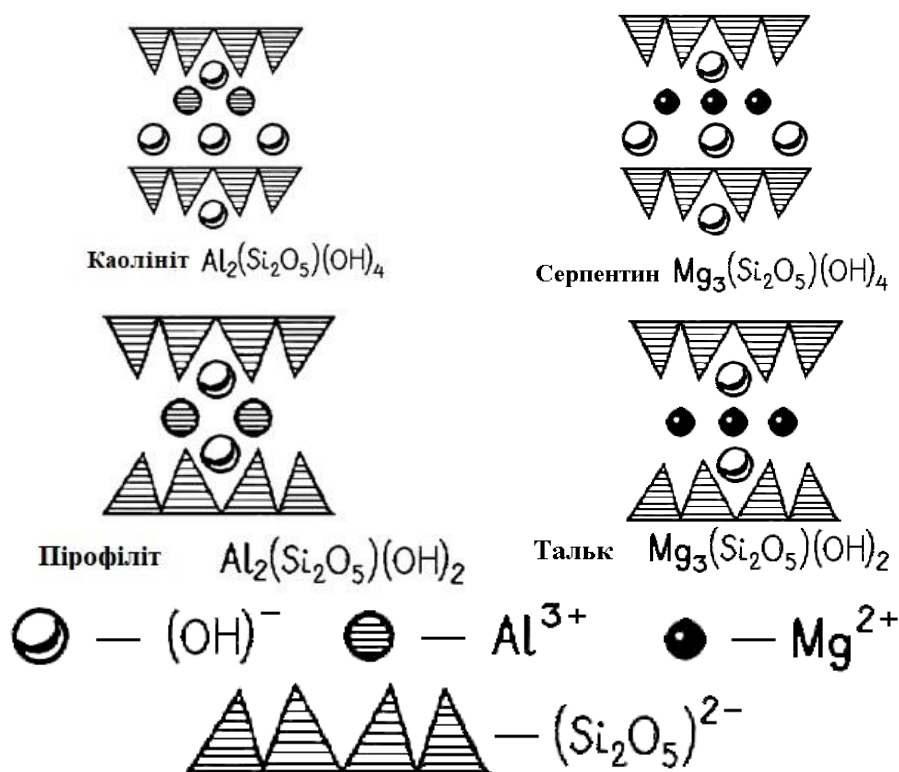


Рис. 4. Схеми основних типів шаруватих силікатів
 Fig. 4. Schemes of the main types of layered silicates.

У ґратках мінералів типу 1:1 ізоморфно-го заміщення практично немає і тому їхній негативний заряд невеликий і зумовлений дисоціацією функціональних груп $\equiv\text{SiOH}$ і $=\text{AlOH}$, що утворюються на краях, кутах і місцях зламу елементарних пакетів.

Негативний заряд елементарних пакетів компенсується обмінними катіонами (протионами), укладеними між ними та частково зануреними в лунки (гексагональні порожнечі шестичленних кілець із $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраедрів), утворених зовнішніми кисневими атомами тетраедричних шарів (рис. 3). Внаслідок слабого зв'язку між пакетами в міжпакетний простір проникають молекули розчинника, розсовуючи пакети і сольватуючи обмінні катіони. Тому мінера-

ли групи 2:1 здатні до набухання, зумовленого збільшенням відстані між елементарними пакетами при впровадженні з-поміж них води та інших полярних молекул, аж до повного диспергування на елементарні пакети (Na-форма монтморилоніту), їх легко модифікують кислоти та луги. Мінерали групи 1:1 у воді не набухають і обмінні катіони розташовані лише назовні кристалів [8, 9].

На підставі вищевикладеної будови глинистих мінералів можна сказати, що завдяки наявності в міжпакетному просторі мінералів протионів (обмінних катіонів), а також функціональних груп $\equiv\text{SiOH}$ і $=\text{AlOH}$, що утворюються на краях, кутах і в місцях зламу елементарних пакетів,

шаруваті мінерали повинні легко реагувати з розчинами кислот та лугів з утворенням комбінованих напівпровідних структур, що мають n- та р-тип провідності, який необхідний для появи термоелектричних властивостей.

Хімічне модифікування шаруватих алюмосилікатів. Модифікування шаруватих алюмосилікатів здійснюється шляхом реакції твердого алюмосилікату з концентрованими водними розчинами гідроксидів металів I та II групи або їхніми силікатами [10]. Часто продукти такої взаємодії називають геополімером, або «неорганічним полімером» [11]. Таку назву використовують узагальнено для опису реакції перетворення аморфного алюмосилікату в кристалічні продукти за взаємодії твердого продукту з концентрованими розчинами лугів, або утворення гелієвих систем та композитів, які ще називають «низькотемпературним алюмосилікатним склом» [12], «лужноактивованим цементом» [13], «геоцементом» [14], «керамікою на лужному зв'язку» [15], «неорганічним полімерним конкритом» [16] чи «гідрокерамікою» [17]. Незважаючи на цю різноманітність номенклатури, всі ці терміни описують матеріали, які синтезовано за схемою, що дозволяє отримувати складну систему зчеплених алюмосилікатних ланцюгів (рис. 5), яка має певні структурні характеристики.

Зміна кислотності середовища, розміру часток і домішкових обмінних катіонів у шаруватих алюмосилікатах значно впливає на його кислоотно-основні і каталітичні властивості у водних розчинах. Використання водних розчинів підсилює вплив гідролітичних процесів на кількість гідроксидних груп у складі мінералу, які відповідають

за адсорбційні властивості та створюють можливість окисно-деструктивного каталізу за участі мінералу. Також йонообмінна ємність шаруватих алюмосилікатів залежить від ступеня їхньої дисперсності, зі зростанням ступеня дисперсності зростає йонообмінна ємність. Це має велике значення для отримання кислоотно-модифікованих матеріалів (19).

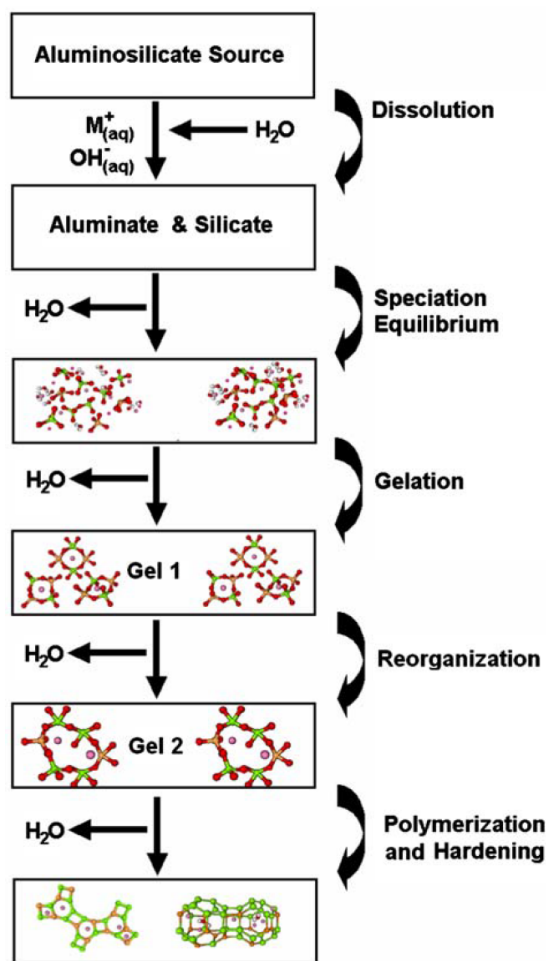


Рис. 5. Концептуальна модель отримання системи зчеплених алюмосилікатних ланцюгів (18)

Fig. 5. Conceptual model of obtaining a system of linked aluminosilicate chains (18).

Модифікування шаруватих алюмосилікатів фосфорною кислотою. Як зазначалося раніше, геополімери можна синтезувати, використовуючи луги як активатори, але їх також можна синтезувати з використанням кислот, таких як фосфорна кислота [20, 21], яка теж здатна утворювати полімери. Наприклад, Le-ping [22] синтезував геополімери з використанням метаколіну, фосфорної кислоти та алюмінієвих порошків, демонструючи, що алюміній допомагає контролювати розмір пор та кількість пор разом з утриманням води у міжшаровому просторі матеріалів. За такою технологією отримано зразки з пористістю від 40 до 83%. Також додавання золи або доменного шлаку дозволяє уникнути перешкод від інших супутніх сполук, які присутні у природних мінералах. Використання фосфорної кислоти дозволяє використовувати високі температури понад 900 °С для зміни електричних властивостей мінералів [23]. Вони можуть мати нижчі діелектричні втрати, ніж ті, які синтезують із використанням лугів. У разі кислотних геополімерів після термічного оброблення спостерігають зниження діелектричної проникності матеріалів та збільшення їхньої провідності [24, 25]. Ці параметри наближені до геополімерів, які активовані лугом. Однак за температур понад 150 °С лужнооброблені матеріали втрачають свої провідні властивості та стають ізоляторами завдяки втраті води з міжшарового простору [26]. Збільшення масової концентрації води в зразку (зволоження) повністю змінює вид спектра імпедансу і еквівалентну схему, що відповідає йому. У ній зникає опір зразка, що відповідає схемі матеріалів із високими провідними властивостями, у 2 рази знижується

опір на електроді відносно повітряно-сухого зразка. Така поведінка досліджуваного матеріалу дозволила припустити у ньому наявність високорухливих зарядів, утворення яких можливе у разі формування провідності в результаті спотворення власної структури мінералу за присутності води (рис. 6), що створює високу щільність зарядів на частках мінералу за малої (середньої за об'ємом) їхньої концентрації. Це є причиною різкого зниження активного опору матеріалу.

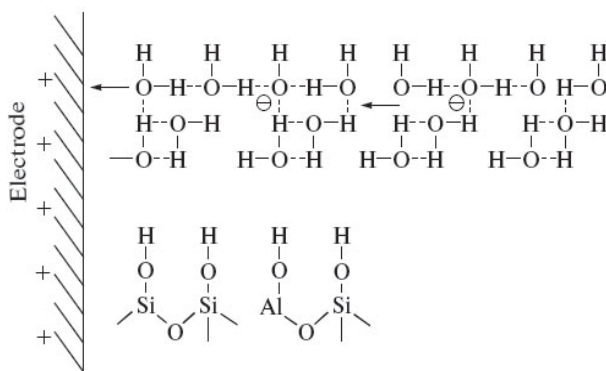


Рис. 6. Схема утворення провідності алюмосилікатів за присутності води [26]

Fig. 6. Scheme of conductivity formation of aluminosilicates in the presence of water [26].

Фосфорна кислота впливає на діелектричні властивості шаруватих алюмосилікатів за іншим механізмом. За відносно низьких температур молекули води знаходяться у впорядкованих структурах, що пов'язані з фосфат-іонами [27]. За підвищення температури відбувається процес релаксації молекул води та її випаровування. Нарешті, за близько 150 °С провідність відбувається завдяки залишкам протонів фосфорної кислоти [28].

У роботі [22] було синтезовано геополімери з використанням метаколіну,

фосфорної кислоти та алюмінієвих порошків та доведено, що саме алюміній допомагає контролювати розмір пор завдяки утриманню молекул води. Таким способом було синтезовано матеріали з пористістю від 40 до 83%. Через рік у роботі [29] повідомили про можливість регулювання діелектричних властивостей геополімерів на основі фосфорної кислоти та порошків Al_2O_3 - SiO_2 внесенням золи або доменного шлаку, щоб уникнути перешкод від інших сполук, які присутні при використанні природних мінералів. Такі матеріали виявили ще й гарну механічну стійкість, а також зменшення діелектричної проникності за підвищення температури. Пізніше було повідомлено [30], що термічне оброблення модифікованих фосфорною кислотою шаруватих алюмосилікатів за 900 °C перетворювала аморфну фазу алюмосилікату у кристалічні фази кварцу та беулініту. За досягнення температури 1150 °C у цій системі утворився кристобаліт, який має п'єзоелектричні властивості [23]. Таким чином, використання ортофосфорної кислоти як модифікатора може значно змінити електричні, електрохімічні та термоелектричні властивості шаруватих алюмосилікатів, що робить їх перспективною та дешевою альтернативою існуючим термоелектрикам. Для більш детального розуміння природи утворення цих властивостей розглянемо особливості структури алюмосилікатних ланцюгів за присутності води.

Структурна характеристика алюмосилікатних ланцюгів у гелях та гідрокераміці. В системі зчеплених алюмосилікатних ланцюгів катіони Si^{4+} і Al^{3+} у каркасі алюмосилікатних гелів тетраедрично координовані та пов'язані кисневими містками. Нега-

тивний заряд групи AlO_4^- врівноважений зарядом лужних катіонів (зазвичай Na^+ та/або K^+). Також можливим є отримання матеріалів, які містять багатовалентні катіони за рахунок використання різних комбінації природної сировини [31–35]. ЯМР-спектроскопією на ядрах ^{17}O встановлено, що в таких структурах є чотири AlO_4^- і SiO_4 групи [36] та деякі кінцеві гідроксильні групи на поверхні [37]. Склад алюмінію в лужних розчинах визначають присутністю $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ у всіх, крім найбільш концентрованих алюмінатних розчинів, де спостерігають їхню часткову димеризацію [38]. Тому будь-який залишок $\text{Al}(\text{VI})$ у спектрах ^{27}Al неорганічних полімерів (рис. 7 b, d) є результатом непрореагованої сировини, а не утворення $\text{Al}(\text{VI})$ у складі продуктів реакції. Найбільш вивченою сполукою є метакаолін. Основна відмінність у координації між алюмінієм метакаоліну та каоліну за присутності домішок золи (карбону) полягає в тому, що останні мають вищий вміст $\text{Al}(\text{IV})$, ніж метакаолін (рис. 7 в). З підвищенням швидкості реакції з лугами сигнал стає різкішим, показуючи високий ступінь структурної впорядкованості, подібний до характерного піку тетраедричного алюмінію в цеолітах (рис. 7d) [39, 40, 41]. Продукти реакції метакаоліну містять переважно $\text{Al}(\text{IV})$ (~60 ppm) зі слідовими кількостями $\text{Al}(\text{VI})$ (~10 ppm) [10]. Метакаолін містить приблизно однакові кількості $\text{Al}(\text{IV})$, $\text{Al}(\text{V})$ (~30 ppm) та $\text{Al}(\text{VI})$ [40] (рис. 2 а). Широкі вершини є результатом дуже порушеної геометрії всіх трьох алюмінієвих ділянок. А під час лужної реакції $\text{Al}(\text{V})$ і $\text{Al}(\text{VI})$ переходять у тетраедричні позиції з лужним катіоном для підтримки електронейтральності [10].

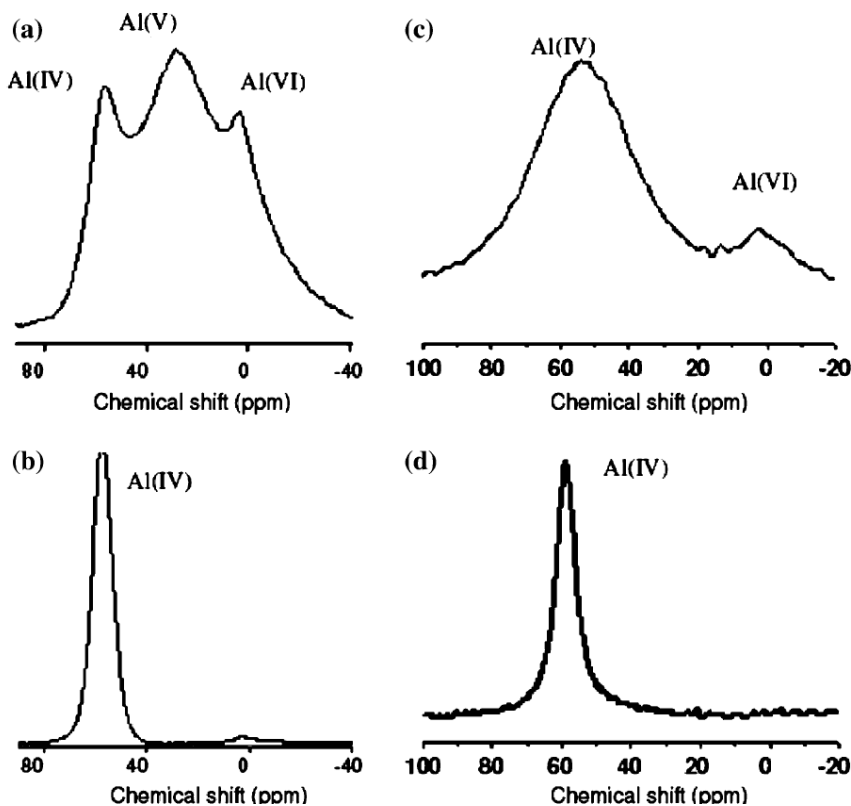


Рис. 7. ^{27}Al ЯМР-спектри: (а) метакаолін, (б) Na-геополімер на основі метакаоліну зі співвідношенням Si/Al 2.15, (с) метакаолін із летючою золою та (д) Na-геополімер після NaOH активації летючої золи (20 год.)

Fig. 7. ^{27}Al MAS-NMR spectra of (a) metakaolin, (b) metakaolinbased Na-geopolymer from metakaolin with Si/Al ratio of 2.15, (c) metakaolin with fly ash, and (d) Na-geopolymer from NaOH activation of fly ash (20 h).

Такий вплив модифікації на ступінь окиснення алюмінію та геометрію матеріалу дозволяє припустити можливість зміни їхніх електричних властивостей, а також зміни типу провідності, тобто формування р-п-гетеропереходів.

Матеріали на основі шаруватих алюмосилікатів вважають «рентгеноаморфними» [35, 42, 43] завдяки наявності «нехарактерного горбу» з центром близько $27\text{--}29^\circ 2\Theta$ рентгеновської дифракції (РФА) порошку (рис. 8), який можна спостерігати на

XRD- дифрактограмах багатьох, переважно аморфних матеріалів, включаючи деякі силікатні гелі [44] та алюмосилікатні цеолітні гелі до кристалізації [45]. Подібність цих XRD- дифрактограм пов'язано з характерним зв'язком відстані каркасів неорганічних оксидів. Однак автори [10, 46, 47, 48] також відзначили утворення фаз, описаних як напівкристалічні або полікристалічні, що виникають у кількох випадках, особливо там, де мало або зовсім немає розчинного кремнію, який міститься в розчині луку.

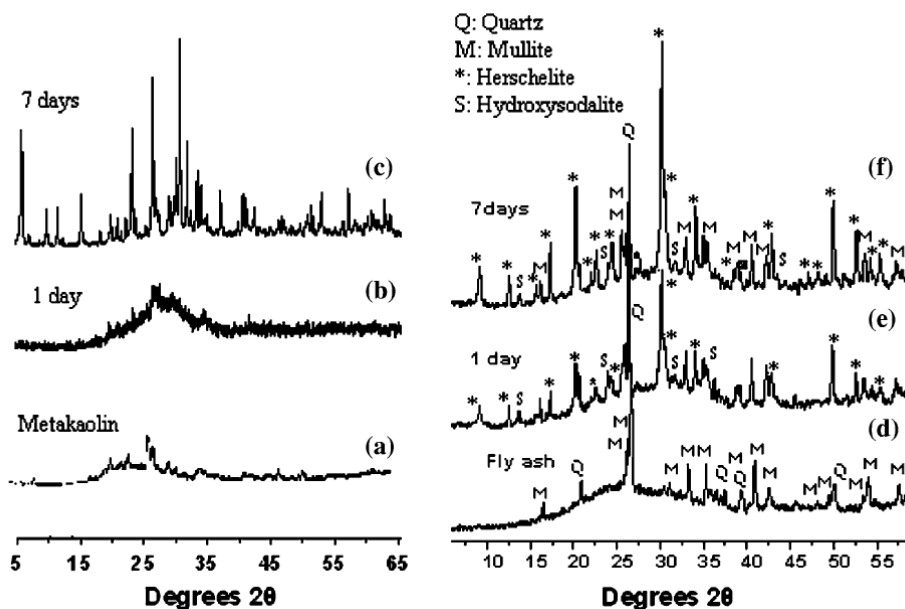


Рис. 8. XRD-дифрактограми (а) типового метакеоіліну (з незначними домішками мусковіту), (б) алюмосилікат складу $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ з різним часом синтезу: 1 день (с); 7 днів після синтезу з утворенням цеоліту X, (д); алюмосилікат із домішками золи (е); алюмосилікат із домішками золи після витримки 20 годин, 85°C та (ф) 7 днів за 85°C

Fig. 8. XRD-diffractograms of (a) typical metakaolin (with slight muscovite impurity), (b) aluminosilicate $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ obtained after 1 day and (c) 7 days after synthesis with formation zeolite X, (d) aluminosilicate with ash admixtures (e), aluminosilicate with ash admixtures at 20 h, 85°C and (f) 7 days at 85°C .

Застосування гідротермального лужного синтезу з використанням каолінової глини, метакеоіліну та інших шаруватих алюмосилікатів зі внесенням золи можуть призводити до утворення цеолітів із різними каркасами залежно від умов реакції (температура, лужний катіон, співвідношення Si/Al тощо) [49–52]. Високий вміст води дуже впливає на кінцевий продукт реакції у висококонцентрованих іонних розчинах [53, 54]. Хоча вид силікату і алюмінату значною мірою визначають концентрацією лугу та співвідношенням Si/Al у розчині, розведення дозволяє покращити транспорт фази розчину та її реорганізацію [53]. Центри кристалізації в розчині забез-

печуються саме алюмосилікатними речовинами, зріст яких є результатом дифузії молекул розчинених компонентів. За цих умов ріст відбувається без стеричних перешкод, що забезпечує утворення повністю кристалічних осадів [55] (рис. 8). Однак наявність взаємодії іонних форм та стеричних перешкод зі зростанням преципітату призводять до отримання матеріалу, якому бракує далекого впорядкування, тому вони й виглядають аморфними на XRD, як показано на рис. 8. Таким чином, навіть за наявності кристалічних фаз їхня ідентифікація в таких системах є достатньо складним й не завжди вирішальним завданням. Тому для прогнозування термоелектричних

властивостей першою чергою слід враховувати взаємозв'язок ступеня окиснення алюмінію, геометрії матеріалу та його електропровідності.

Термоелектричні властивості шаруватих алюмосилікатів. Останні два десятиліття після відкриття термоелектричного ефекту в цементвмісних матеріалах спостерігаємо підвищений інтерес до всіх шаруватих алюмосилікатів [56, 57]. Однак дослідження термоелектричних властивостей модифікованих алюмосилікатів та композиційних матеріалів на їхній основі почалося тільки нещодавно [56, 57]. У роботах [56, 57] було проаналізовано походження термоелектричного ефекту в цементних пастах, що містять сталеві волокна. Було визначено існування позитивного заряду у об'ємі пасти завдяки формуванню р-п-гетеропереходу на межі алюмосилікатна матриця – волокно. Також було встановлено, що іонний транспорт зумовлений наявністю води, що міститься всередині пор та сприяє появі термоелектричного ефекту та формуванню іонної провідності [58, 59]. Додатковим фактором впливу є температура, яка створює умови втрачання води, що зменшує частку іонної провідності та збільшує електронну [59]. В роботі [60] було проаналізовано вплив концентрації лугу та домішок карбону (золи) на реалізацію та значення ефекту Зеебека в шаруватих алюмосилікатах на основі метакаоліну та портландцементу. Встановлено, що збільшення концентрації лугу підвищило щільність зразків, сприяючи формуванню транспорту електронів. Це призвело до отримання більш високих значень термоелектричних коефіцієнтів, ніж у контрольних зразках на основі порт-

ландцементу. Також було доведено, що температури затвердіння алюмосилікатів не впливають на значення коефіцієнтів Зеебека у матеріалах на основі метакаоліну. Однак вона впливає на термоелектричні властивості в матеріалах, що містять карбон. Встановлено, що метакаолін є термоелектриком р-типу з іонною провідністю, а наявність наповнювачів дозволяє отримувати позитивно заряджені електронні вакансії (дірки). Завдяки цьому було отримано матеріали зі значенням коефіцієнту Зеебека 1736–2170 мкВ/°С, що на два порядки перевищує контрольні зразки (2,69 мкВ/°С)[61] (табл. 1). Такий матеріал може функціонувати як термопара або як матеріал, що генерує теплову енергію. Вплив градієнта температури досліджено у роботі [62] у зразках на основі цеолітно-зольного покриття зразків портландцементу. При порівнянні цих композитних матеріалів з чистим портландцементом встановлено ефект зниження температури на 4–6 °С відносно контрольних зразків. Запропоновано механізм формування ефекту зниження тепловіддачі для випадку лужних активаторів (KOH, NaOH і NaSiO₃), який полягає в утворенні порожнеч у мікроструктурі та порах матеріалу.

Іншими добавками для утворення термоелектричних властивостей в шаруватих алюмосилікатах є оксиди металів та карбід кремнію [63, 64]. Цей ефект посилюється використанням нанорозмірних оксидів металів, особливо ZnO, що мають високу поверхневу щільність енергії електронних станів близько рівня Фермі [63]. Однак у цьому випадку теплопровідність також підвищується, що є чинником зниження ефективності перетворення тепла, який

залежить безпосередньо від коефіцієнту Зеебека, але обернено від теплопровідності [64]. Іншим варіантом є нанокарбід крем-

нію (SiC), який збільшує ефект Зеебека у зразках шаруватих алюмосилікатів завдяки появі квантового розмірного ефекту [65].

Таблиця 1

Склад та термоелектричні параметри матеріалів на основі шаруватих алюмосилікатів

Table 1

Composition and thermoelectric parameters of materials based on layered aluminosilicates.

№	Матеріал	Склад	Коефіцієнт Зеебека $\mu\text{V K}^{-1}$	Електропровідність Cm cm^{-1}	Посилання на літературу
1	Метакаолін	–	1736–2170 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	–	[66]
2	ZnO	–	-85	–	[67]
5	MXene на основі молібдену	$\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$	-47.3	1380	[68]
6	MXene на основі молібдену	$\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$	-27.5	614	[68]
7	MXene на основі молібдену	Mo_2CT_x	-30.5	1252	[68]
8	CNT глина	вуглецеві нанотрубки	37.8	8.06	[69]
9	CNT глина з добавкою трифенілфосфіну	–	- 0.025	48.1	[69]
10	CNT глина з добавкою тетраціанохіно- диметану	–	43.6	58.5	[69]

Композиційні термоелектричні матеріали на основі шаруватих алюмосилікатів. Для підвищення напруги, яка виникає за

рахунок теплового ефекту в термоелектриках, пропонують використовувати композиційні матеріали, в яких шаруватий

алюмосилікат та його модифіковані форми є матрицею, до якої з метою підвищення внутрішньої температури додають металеві наночастинки, графени, карбонові нанотрубки (CNT) та двовимірні карбіді перехідних металів (MXene). Ці матеріали за рахунок накопичення додаткової теплоти створюють мікроділянки з напругою по всій поверхні матриці. Такі матеріали з певними добавками і навіть поодиночі за певних умов можуть працювати як термоелектрики або п'єзоелектрики. В роботі [70] було зроблено 3-D-модель шаруватого алюмосилікату з оксидом графену, який змінив його реологічні властивості та створив мережу провідності між обома матеріалами. Іншим прикладом є те, що показали Сюй і Чжан [71], які об'єднали графен із шаруватим алюмосилікатом для створення багатифункціонального суперконденсатора, відкриваючи можливість досліджувати поєднання між цим матеріалом та струмовими конденсаторами. У роботі [72] було розроблено композитний матеріал на основі шаруватого алюмосилікату, вуглецю з біомаси, перекису водню та пінополістиролу, який діяв як система зберігання енергії.

ВИСНОВКИ. У підсумку можна сказати, що термоелектричні властивості матеріалів на основі шаруватих алюмосилікатів, навіть коли генерована напруга є відносно малою, може сприяти виробництву енергії у будівлях та навіть у великих будівельних районах. Головним завданням для вирішення цього питання є збільшення напруги, що утворюється за рахунок теплового ефекту. У цьому сенсі найбільш перспективним вважають використання кислотного та лужного модифікування природних та

штучних мінералів, використання композитів цих модифікатів, що містять металеві наночастинки, карбід кремнію, карбонові сполуки, графен та графеноподібні матеріали, оксиди металів, вбудованих у матрицю алюмосилікату, й може сприяти підвищенню внутрішньої температури. Крім цього, такі матеріали відкривають можливість для перетворення різних видів енергії (теплової, сонячної, механічної) у електричну. Поєднання оксидів металів і графену у складі композиту має потенціал. З точки зору термоелектричних властивостей використання матриці шаруватого алюмосилікату в поєднанні з нанорозмірними металами та/квантовими точками може бути чинником, який сприяє посиленню ефекту Зеебека. Зрештою, ще є проблеми, які потрібно вирішити це: вплив дисперсія-добавок до алюмосилікатної матриці; оптимізація активації вихідних матеріалів за рахунок внесення таких домішок: зола та метаклаолін; розвиток аналітичних методів для оцінки комбінованих ефектів; теоретичне моделювання та проектування матеріалів, інтеграція з іншими процесами для максимального перетворення енергії. Крім цього, є й комерційні аспекти, такі як постачання матеріалів, масштабування виробничого процесу, відтворюваність і стабільна продуктивність.



Роботу виконано за підтримки НАН України у рамках бюджетної програми 316НТ «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження».

**THE NATURE AND CONDITIONS OF FORMATION
OF THERMOELECTRIC PROPERTIES IN NATURAL
AND ARTIFICIAL LAYERED ALUMOSILICATES****Boyчук O. V.**

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;
email: 9spiritlucker9@gmail.com*

The review analyzes the physical and chemical properties of modified natural and artificial layered aluminosilicates, which form the basis for the emergence of thermoelectric properties in materials based on them. It represents the main methods of modification and analysis of structural and thermoelectric properties of these materials. Chemical modification of layered aluminosilicates is carried out by the reaction of solid aluminosilicate with concentrated aqueous solutions of metal hydroxides of groups I and II, their silicates, or phosphoric acid. The products of such interaction are called geopolymer. This name is used to describe the reaction of the transformation of amorphous aluminosilicate into crystalline products during the interaction the solid product with concentrated alkali solutions of metals from the groups I and II, or the formation of composites and gel systems. The change in particle size, acidity of the media and impurity exchangeable cations in layered aluminosilicates significantly affects its acid-base and catalytic properties in aqueous solutions. The use of aqueous solutions increases the effect of hydrolytic processes on the number of hydroxide groups in the composition of the mineral, which are responsible for the adsorption

properties and create the possibility of oxidative-destructive catalysis with the participation of the mineral. The ion-exchange capacity of layered aluminosilicates depends on the degree of their dispersion. The increasing degree of the Perdispersion level increases the ion-exchange capacity of the material. It is also possible to modify layered aluminosilicates with phosphoric acid, which can form polymers. Using phosphoric acid allows high temperatures over 900 C to change the electrical properties of minerals. The priority directions for strengthening the properties of heat-to-electricity conversion through the development of composite materials based on layered aluminosilicates using metal nanoparticles, silicon carbide, carbon, graphene, graphene-like materials, and metal oxides embedded in the aluminosilicate matrix have been established.

Keywords: layered aluminosilicate, modification, composite material, Seebeck coefficient, structure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Synder G.J. & Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008. 7. P. 105–114.
2. Xie W., Wang S., Zhu S., He J., Tang X., Zhang Q., & Tritt T. M. High performance Bi₂Te₃ nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 2013. 48(7). P. 2745–2760.
3. Hicks L.D. & Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B.*, 1993. 47(24). P. 16631–16634.
4. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., & O'quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001. 413(6856). P. 597–602.

5. Uchida K., Takahashi S., Harii K., Ieda J., Koshibae W., Ando K., ... & Saitoh E. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature*, 2008. **455**(7214). P. 778–781.
6. Gunawan A., Lin C. H., Buttry D. A., Mujica V., Taylor R. A., Prasher R. S., & Phelan P. E. Liquid thermoelectrics: review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale and microscale thermophysical engineering*, 2013. **17**(4). P. 304–323.
7. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1983. С. 348–393.
8. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 150 с.
9. Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. С. 239–252.
10. Davidovits J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *J. Thermal Anal*, 1991. **37**. P. 1633–1656.
11. Van Wazer JR. Equilibria and kinetics in inorganic polymerizations. *Inorg Macromol Rev.*, 1970. **1**. P. 89.
12. Rahier H., Van Mele B., Biesemans M., Wasitiels J., & Wu X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of materials science*, 1996. **31**(1). P. 71–79.
13. Palomo A., & dela Fuente J.L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research*, 2003. **33**(2). P. 281–288.
14. Krivenko P.V. Alkaline cements. In *Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine*, 1994. **1**. P. 11–129.
15. Mallicoat S., Sarin P., Kriven W.M. Novel, Alkali-Bonded, Ceramic Filtration Membranes. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2005. **26**. P. 37–44.
16. Sofi M., Van Deventer J.S.J., Mendis P.A., & Lukey G.C. Bond performance of reinforcing bars in inorganic polymer concrete (IPC). *Journal of Materials Science*, 2007. **42**(9). P. 3107–3116.
17. Bao Y., Grutzeck M.W., & Jantzen C.M. Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low-activity waste. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(12). P. 3287–3302.
18. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., & van Deventer J.S. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 2007. **42**(9). P. 2917–2933.
19. Вяткина О. В., Першина Е. Д., & Каздобин К. А. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде. *Украинский химический журнал*, 2006. **72**(7). С. 19–24.
20. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H_3PO_4 . *Materials Letters*, 2014. **116**. P. 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.075>.
21. Louati S., Baklouti S., & Samet B. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kalinitic clay. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016. **2016**. P. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/2359759>.
22. Le-Ping L., Xue-Min C., Shu-Heng Q., Jun-Li Y., & Lin Z. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. *Applied Clay Science*, 2010. **50**(4). P. 600–603. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.004>.
23. Akimov S.V., Dudnik E.F., Duda V.M., Tomchakov A.N. Partial ferroelastics. *Ferroelectrics*, 2004. **307**(1). P. 13–18. <https://doi.org/10.1080/00150190490498433>.
24. Cui X.M., Liu L.P., He Y., Chen J.Y., & Zhou J. A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **130**(1–2). P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.039>.
25. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Enhanced dielectric performance of metakaolin- H_3PO_4 geopolymers. *Materials*

- Letters*, 2016. **164**. P. 299–302.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.172>.
26. Pershina E., Karpushin N., & Kazdobin K. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010. **46**(4). P. 339–347.
27. Kokhanenko E. V., Kokhanenko V. V., Pershina K. D., Karpushin N. A., & Kazdobin K. A. The Red-Ox. and Conducting Properties of the Natural Aluminosilicate Treated by Phosphate-Ions. *Uchenye Zapiski Tavricheskogo Nat. Univ. Ser. Biologiya i Khimiya*, 2010. **23**(621). P. 177–187.
28. Douiri H., Kaddoussi I., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016. **445**. P. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.013>.
29. Liu L.P., Cui X.M., He Y., & Yu J.L. Study on the dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers. In *Materials Science Forum*, 2011. **663**. P. 538–541.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.663-665.538>.
30. Liu L.P., Cui X.M., He Y., Liu S.D., & Gong S.Y. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. *Materials Letters*, 2012. **66**(1). P. 10–12.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.043>.
31. Lee W.K.W., & Van Deventer J.S.J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*, 2002. **32**(4). P. 577–584.
32. Alonso S., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 2001. **47**(1–2). P. 55–62.
33. Yip C.K., Lukey G.C., & Van Deventer J.S. Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials. *Ceramic Transactions*, 2004. **153**. P. 187–209.
34. Yip C.K., & Van Deventer J.S.J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*, 2003. **38**(18). P. 3851–3860.
35. Granizo M.L., Alonso S., Blanco-Varela M.T., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002. **85**(1). P. 225–231.
36. Shubbar A.A., Sadique M., Kot P., & Atherton W. Future of clay-based construction materials—A review. *Construction and Building Materials*, 2019. **210**. P. 172–187.
37. Zhang X., Bai C., Qiao Y., Wang X., Jia D., Li H., & Colombo P. Porous geopolymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021. **150**. 106629.
38. Swaddle T.W., Salerno J., & Tregloan P.A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*, 1994. **23**(5). P. 319–325.
39. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., & Sanz J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials*, 2006. **91**(1–3). P. 111–119.
40. Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., & Van Deventer J.S.J. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. **44**(4). P. 832–839.
41. Palomo A., Alonso S., Fernandez Jiménez A., Sobrados I., & Sanz J. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004. **87**(6). P. 1141–1145.
42. Barbosa V. F., MacKenzie K. J., & Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International journal of inorganic materials*, 2000. **2**(4). P. 309–317.

43. Alonso S., & Palomo A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, 2001. **31**(1). P. 25–30.
44. Brinker C.J., & Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press: London. *United Kingdom*, London. 1990. 980 p.
45. Yang S., Navrotsky A., & Phillips B.L. In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system $5.15 \text{ Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3.28 \text{ SiO}_2 - 165\text{H}_2\text{O}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(25). P. 6071–6080.
46. Rowles M., & O'connor B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. **13**(5). P. 1161–1165.
47. Palomo A., & Glasser F.P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *British ceramic. Transactions and journal*, 1992. **91**(4). P. 107–112.
48. Van Jaarsveld J.G.S., & Van Deventer J.S.J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 1999. **29**(8). P. 1189–1200.
49. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972. **12**. P. 1254–1259.
50. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972. **22**. P. 2534–2546.
51. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic, London. 1982. 360p.
52. Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types, 5th revised edition. Elsevier, Amsterdam. 2001. 308 p.
53. Swaddle T.W. Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001. **219**. P. 665–686.
54. Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., Kriven W.M., & Van Deventer J.S. Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 2005. **44**(23). P. 8899–8908.
55. Provis J.L., Lukey G.C., & van Deventer J.S. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of materials*, 2005. **17**(12). P. 3075–3085.
56. Wen S., & Chung, D.D.L. Origin of the thermoelectric behavior of steel fiber cement paste. *Cement and concrete research*, 2002. **32**(5). P. 821–823.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00754-2).
57. Wen S., & Chung D.D.L. Effect of fiber content on the thermoelectric behavior of cement. *Journal of materials science*, 2004. **39**(13). P. 4103–4106.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000033389.83459.8f>.
58. Sun M., Li Z., & Song X. Piezoelectric effect of hardened cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 2004. **26**(6). P. 717–720.
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00104-5).
59. Cao J., & Chung D.D.L. Role of moisture in the Seebeck effect in cement-based materials. *Cement and concrete research*, 2005. **35**(4). P. 810–812.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.036>.
60. Cai J., Tan J., & Li X. Thermoelectric behaviors of fly ash and metakaolin based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 2020. **237**. P. 117757.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117757>.
61. Li J., Tay B.W. Y., Lei J., & Yang E.H. Experimental investigation of Seebeck effect in metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 2021. **272**. P. 121615.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121615>.

62. Anshul A., Moinuddin A.A., Azad A.M., Khera P., Dehariya K., Bherwani H., .. & Kumar S. Morphologically designed micro porous zeolite-geopolymers as cool coating materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. **398**. P. 123022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123022>.
63. Ji T., Zhang X., & Li W. Enhanced thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nanopowders for energy harvesting in buildings. *Construction and Building Materials*, 2016. **115**. P. 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.035>.
64. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., & Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 2010. **20**(3). P. 357–376. <https://doi.org/10.1002/adfm.v20:310.1002/adfm.200901512>.
65. Cai J., & Li X. Thermoelectric properties of geopolymers with the addition of nano-silicon carbide (SiC) powder. *Ceramics International*, 2021. **47**(14). P. 19752–19759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.313>.
66. Díaz E.E.S., & Barrios V.A.E. Development and use of geopolymers for energy conversion: An overview. *Construction and Building Materials*, 2022. **315**. P. 125774.
67. Aw Y.Y., Yeoh C.K., Idris M.A., Teh P.L., Hamzah K.A., & Sazali S.A. Effect of printing parameters on tensile, dynamic mechanical, and thermoelectric properties of FDM 3D printed CABS/ZnO composites. *Materials*, 2018. **11**(4). P. 466.
68. Kim H., Anasori B., Gogotsi Y., & Alshareef H.N. Thermoelectric properties of two-dimensional molybdenum-based MXenes. *Chemistry of Materials*, 2017. **29**(15): P. 6472–6479.
69. Kim M.H., Cho C.H., Kim J.S., Nam T.U., Kim W.S., Lee T. I., & Oh J.Y. Thermoelectric energy harvesting electronic skin (e-skin) Patch with reconfigurable carbon nanotube clays. *Nano Energy*, 2021. **87**. P. 106156.
70. Xia M., & Sanjayan J. Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. *Materials & Design*, 2016. **110**. P. 382–390.
71. Xu J., & Zhang D. Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and geopolymer. *Electrochimica Acta*, 2017. **224**. P. 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.045>.
72. Liu F., Zhao B., Wu W., Yang H., Ning Y., Lai Y., & Bradley R. Low cost, robust, environmentally friendly geopolymer-mesoporous carbon composites for efficient solar powered steam generation. *Advanced Functional Materials*, 2018. **28**(47). P. 1803266. <https://doi.org/10.1002/adfm.v28.4710.1002/adfm.201803266>.

REFERENCES

1. Synder G.J. & Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*. 2008. **7**:105–114.
2. Xie W., Wang S., Zhu S., He J., Tang X., Zhang Q., & Tritt T. M. High performance Bi₂Te₃ nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering. *Journal of Materials Science*. 2013. **48**(7): 2745–2760.
3. Hicks L.D. & Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B*. 1993. **47**(24): 16631–16634.
4. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., & O'quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*. 2001. **413**(6856): 597–602.
5. Uchida K., Takahashi S., Harii K., Ieda J., Kohshibae W., Ando K., ... & Saitoh E. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature*. 2008. **455**(7214): 778–781.
6. Gunawan A., Lin C. H., Buttry D. A., Mujica V., Taylor R. A., Prasher R. S., & Phelan P. E. Liquid thermoelectrics: review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale and microscale thermophysical engineering*. 2013. **17**(4): 304–323.

7. Godovikov A.A. Mineralogiya. M.: Nedra, 1983. 348–393 pp.
8. Kokotov YU.A. Ionity i ionnyj obmen. L.: Himiya, 1980. 150 p.
9. Bulah A.G. Mineralogiya s osnovami kristallografii. M.: Nedra, 1989. 239–252 pp.
10. Davidovits J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *J. Thermal Anal.* 1991. **37**: 1633–1656.
11. Van Wazer JR. Equilibria and kinetics in inorganic polymerizations. *Inorg Macromol Rev.* 1970. **1**: 89.
12. Rahier H., Van Mele B., Biesemans M., Was-tiels J., & Wu X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of materials science.* 1996. **31**(1): 71–79.
13. Palomo A., & dela Fuente J.L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research.* 2003. **33**(2): 281–288.
14. Krivenko P.V. Alkaline cements. *In Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine.* 1994. **1**: 11–129.
15. Mallicoat S., Sarin P., Kriven W.M. Novel, Alkali-Bonded, Ceramic Filtration Membranes. *Ceramic Engineering and Science Proceedings.* 2005. **26**: 37–44.
16. Sofi M., Van Deventer J.S.J., Mendis P.A., & Lukey G.C. Bond performance of reinforcing bars in inorganic polymer concrete (IPC). *Journal of Materials Science.* (2007). **42**(9): 3107–3116.
17. Bao Y., Grutzeck M.W., & Jantzen C.M. Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low-activity waste. *Journal of the American Ceramic Society.* 2005. **88**(12): 3287–3302.
18. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., & van Deventer J.S. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science.* 2007. **42**(9): 2917–2933.
19. Vyatkina O.V., Pershina E.D., & Kazdobin K.A. Priroda kislotno-osnovnoj i kataliticheskoj aktivnosti montmorillonita v vodnoj srede. *Ukrainskij himicheskij zhurnal.* 2006. **72**(7): 19–24.
20. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H_3PO_4 . *Materials Letters.* 2014. **116**: 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.075>.
21. Louati S., Baklouti S., & Samet B. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kalinitic clay. *Advances in Materials Science and Engineering.* 2016. **2016**: 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/2359759>.
22. Le-Ping L., Xue-Min C., Shu-Heng Q., Jun-Li Y., & Lin Z. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. *Applied Clay Science.* 2010. **50**(4): 600–603. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.004>.
23. Akimov S.V., Dudnik E.F., Duda V.M., Tomchakov A.N. Partial ferroelastics. *Ferroelectrics.* 2004. **307**(1): 13–18. <https://doi.org/10.1080/00150190490498433>.
24. Cui X.M., Liu L.P., He Y., Chen J.Y., & Zhou J. A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss. *Materials Chemistry and Physics.* 2011. **130**(1–2): 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.039>.
25. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Enhanced dielectric performance of metakaolin- H_3PO_4 geopolymers. *Materials Letters.* 2016. **164**: 299–302. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.172>.
26. Pershina E., Karpushin N., & Kazdobin K. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2010. **46**(4): 339–347.
27. Kokhanenko E. V., Kokhanenko V. V., Pershina K. D., Karpushin N. A., & Kazdobin K. A. The Red.-Ox. and Conducting Properties of the Natural Aluminosilicate Treated by Phos-

- phate-Ions. *Uchenye Zapiski Tavrichesko-go Nat. Univ. Ser. Biologiyaikimiya*. 2010. **23**(621): 177–187.
28. Douiri H., Kaddoussi I., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. **445**: 95–101.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.013>.
29. Liu L.P., Cui X.M., He Y., & Yu J.L. Study on the dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers. In *Materials Science Forum*. 2011. **663**: 538–541.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.663-665.538>.
30. Liu L.P., Cui X.M., He Y., Liu S.D., & Gong S.Y. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. *Materials Letters*. 2012. **66**(1): 10–12.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.043>.
31. Lee W.K.W., & Van Deventer J.S.J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*. 2002. **32**(4): 577–584.
32. Alonso S., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*. 2001. **47**(1–2): 55–62.
33. Yip C.K., Lukey G.C., & Van Deventer J.S. Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials. *Ceramic Transactions*. 2004. **153**: 187–209.
34. Yip C.K., & Van Deventer J.S.J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*. 2003. **38**(18): 3851–3860.
35. Granizo M.L., Alonso S., Blanco-Varela M.T., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. **85**(1): 225–231.
36. Shubbar A.A., Sadique M., Kot P., & Atherton W. Future of clay-based construction materials—A review. *Construction and Building Materials*. 2019. **210**: 172–187.
37. Zhang X., Bai C., Qiao Y., Wang X., Jia D., Li H., & Colombo P. Porous geopolymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2021. **150**: 106629.
38. Swaddle T.W., Salerno J., & Tregloan P.A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*. 1994. **23**(5): 319–325.
39. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., & Sanz J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials*. 2006. **91**(1–3): 111–119.
40. Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., & Van Deventer J.S.J. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. **44**(4): 832–839.
41. Palomo A., Alonso S., Fernandez-Jiménez A., Sobrados I., & Sanz J. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. **87**(6): 1141–1145.
42. Barbosa V. F., MacKenzie K. J., & Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International journal of inorganic materials*. 2000. **2**(4): 309–317.
43. Alonso S., & Palomo A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*. 2001. **31**(1): 25–30.
44. Brinker C.J., & Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press: London. *United Kingdom*. London. 1990. 980 p.
45. Yang S., Navrotsky A., & Phillips B.L. In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system 5.15

- $\text{Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3.28 \text{ SiO}_2 - 165\text{H}_2\text{O}$. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. **104**(25): 6071–6080.
46. Rowles M., & O'connor B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*. 2003. **13**(5): 1161–1165.
47. Palomo A., & Glasser F.P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *British ceramic. Transactions and journal*. 1992. **91**(4): 107–112.
48. Van Jaarsveld J.G.S., & Van Deventer J.S.J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*. 1999. **29**(8): 1189–1200.
49. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1972. **12**: 1254–1259.
50. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1972. **22**: 2534–2546.
51. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic, London. 1982. 360p.
52. Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types, 5th revised edition. Elsevier, Amsterdam. 2001. 308 p.
53. Swaddle T.W. Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. **219**: 665–686.
54. Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., Kriven W.M., & Van Deventer J.S. Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & engineering chemistry research*. 2005. **44**(23): 8899–8908.
55. Provis J.L., Lukey G.C., & van Deventer J.S. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of materials*. 2005. **17**(12): 3075–3085.
56. Wen S., & Chung D.D.L. Origin of the thermoelectric behavior of steel fiber cement paste. *Cement and concrete research*. 2002. **32**(5): 821–823.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00754-2).
57. Wen S., & Chung D.D.L. Effect of fiber content on the thermoelectric behavior of cement. *Journal of materials science*. 2004. **39**(13): 4103–4106.
<https://doi.org/10.1023/B: JMSC.0000033389.83459.8f>.
58. Sun M., Li Z., & Song X. Piezoelectric effect of hardened cement paste. *Cement and Concrete Composites*. 2004. **26**(6): 717–720.
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00104-5).
59. Cao J., & Chung D.D.L. Role of moisture in the Seebeck effect in cement-based materials. *Cement and concrete research*. 2005. **35**(4): 810–812.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.036>.
60. Cai J., Tan J., & Li X. Thermoelectric behaviors of fly ash and metakaolin based geopolymer. *Construction and Building Materials*. 2020. **237**: 117757.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117757>.
61. Li J., Tay B.W. Y., Lei J., & Yang E.H. Experimental investigation of Seebeck effect in metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*. 2021. **272**: 121615.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121615>.
62. Anshul A., Moinuddin A.A., Azad A.M., Khera P., Dehariya K., Bherwani H., ... & Kumar S. Morphologically designed micro porous zeolite-geopolymers as cool coating materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. **398**: 123022.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123022>.
63. Ji T., Zhang X., & Li W. Enhanced thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nanopowders for energy harvesting in buildings. *Construction and Building Materials*. 2016. **115**: 576–581.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.035>.
64. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., & Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*. 2010. **20**(3): 357–376. <https://doi.org/10.1002/adfm.v20:310.1002/adfm.200901512>.
65. Cai J., & Li X. Thermoelectric properties of geopolymers with the addition of nano-silicon carbide (SiC) powder. *Ceramics International*. 2021. **47**(14): 19752–19759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.313>.
66. Díaz E.E.S., & Barrios V.A.E. Development and use of geopolymers for energy conversion: An overview. *Construction and Building Materials*. 2022. **315**: 125774.
67. Aw Y.Y., Yeoh C.K., Idris M.A., Teh P.L., Hamzah K.A., & Sazali S.A. Effect of printing parameters on tensile, dynamic mechanical, and thermoelectric properties of FDM 3D printed CABS/ZnO composites. *Materials*. 2018. **11**(4): 466.
68. Kim H., Anasori B., Gogotsi Y., & Alshareef H.N. Thermoelectric properties of two-dimensional molybdenum-based MXenes. *Chemistry of Materials*. 2017. **29**(15): 6472–6479.
69. Kim M.H., Cho C.H., Kim J.S., Nam T.U., Kim W.S., Lee T. I., & Oh J.Y.. Thermoelectric energy harvesting electronic skin (e-skin) Patch with reconfigurable carbon nanotube clays. *Nano Energy*. 2021. **87**: 106156.
70. Xia M., & Sanjayan J. Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. *Materials & Design*. 2016. **110**: 382–390.
71. Xu J., & Zhang D. Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and geopolymer. *Electrochimica Acta*. 2017. **224**: 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.045>.
72. Liu F., Zhao B., Wu W., Yang H., Ning Y., Lai Y., & Bradley R. Low cost, robust, environmentally friendly geopolymer-mesoporous carbon composites for efficient solar powered steam generation. *Advanced Functional Materials*. 2018. **28**(47): 1803266. <https://doi.org/10.1002/adfm.v28.4710.1002/adfm.201803266>.

Стаття надійшла 05.11.2022.

КАТАЛІТИЧНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ

Л. Я. Штейнберг

Науково-технічна установа «Інститут хімічної технології та промислової екології»,
пл. Хіміків, 3, м. Рубіжне 93010, Луганська обл., Україна
e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

Ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти широко застосовують у виробництві органічних азопігментів як медичні препарати і пестициди.

Використані раніше для синтезу найважливішого з них, аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, кип'ятінням останньої в аніліні (184 °С), тетрахлорид титану, тетрабутоксититан і полібутоксититанати виявилися неефективними як каталізатори при проведенні цієї реакції в *орто*-кислоті.

Вивчення причин такого інгібування каталізу показало, що воно може бути пов'язаним зі взаємодією $Ti(4+)$ з оксигрупою 3-окси-2-нафтойної кислоти, її окисленням, що супроводжується зменшенням ефективного заряду титану.

З урахуванням такого інгібування при пошуку нових каталізаторів синтезу аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти було використано відомі літературні дані щодо окислювальної здатності (за значеннями константи швидкості реакції k) відносно феноксильних радикалів ряду кислот Льюїса, включаючи тетрахлорид титану:

$$SbCl_5 > TiCl_4 > SnCl_4 > PCl_5 > AlCl_3$$

$$k, \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad 10^5 \quad 157 \quad 156 \quad 42 \quad 18.$$

Це дозволило підібрати як ефективний каталізатор трихлористий фосфор. Показано, що ця сполука в кількості всього лише 2% мольн. від 3-окси-2-нафтойної кислоти дозволяє в киплячому *орто*-кислоті (145 °С) за м'яких умов порівняно з киплячим аніліном (184 °С) отримати анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти (реакцією останньої з аніліном) хорошої якості з практично кількісним виходом.

Подібні властивості каталізатора на рівні ефективності трихлористого фосфору має і трифториста сурма.

Здатність каталізаторів виступати у ролі окислювача треба, вірогідно, враховувати завжди під час проведення каталітичного амідування ароматичних оксикарбонових кислот за підвищених температур.

Ключові слова: трихлористий фосфор, трифториста сурма, 3-окси-2-нафтойна кислота, бензойна кислота, анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти, каталіз.

ВСТУП. Ариламіді 3-окси-2-нафтойної кислоти широко використовують в азоїдному фарбуванні та друці різних волокон і тканин за «крижаним» способом у виробництві органічних пігментів [1], як медичні препарати [2] і пестициди [3].

Традиційний метод їхнього отримання – це взаємодія 3-окси-2-нафтойної кислоти (ОНК) з ароматичними амінами в неполярних органічних розчинниках за присутності стехіометричних кількостей і часто надлишку (30–50% мольн. відносно ОНК), хлорвмісних конденсуючих агентів, наприклад, PCl_3 , POCl_3 [1]. За його реалізації в промисловості виділяється значна кількість хлористого водню, що викликає сильну корозію обладнання та вимагає його нейтралізації та/або вловлювання [4].

Раніше знайдено [5], що тетрабутоксититан (ТБТ) є ефективним каталізатором синтезу аніліду ОНК при її кип'ятінні в надлишку аніліну за 184°C . Однак цей метод не є універсальним і не дозволяє отримати інші ариламіді ОНК та аніліди інших оксинафтойних кислот (як описано нижче).

Водночас нами показано [6, 7], що в цих умовах ТБТ та полібутоксититанати (РБТ) успішно каталізують взаємодію аніліну з нафтойними і заміщеними бензойними кислотами та бензойної кислоти із заміщеними аніліну, нафтиламінами, аміноантрахінонами.

Встановлено, що реальний каталізатор утворюється *in situ* і являє собою полібутоксиацилоксититанат різної будови, залежно від структури карбонової кислоти, яку використовують для амідування, і арила-

мідю, який утворюється в процесі реакції.

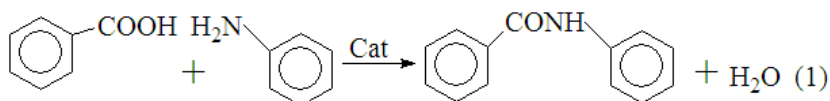
На підставі даних про вплив замісників, концентрації вихідних речовин та продуктів реакції запропоновано механізм прямого каталітичного амідування, що включає поліфункціональний координаційний та кислотний каталіз із нуклеофільним сприянням. Запропоновано математичну модель, що пояснює отримані швидкості каталітичної реакції, включаючи *орто*-ефект [8–10], який спостерігають у рамках рівняння Гаммета, і ця реакція загалом відповідає загальноприйнятим сучасним уявленням про реакції нуклеофільного заміщення у карбонільному атомі вуглецю [11].

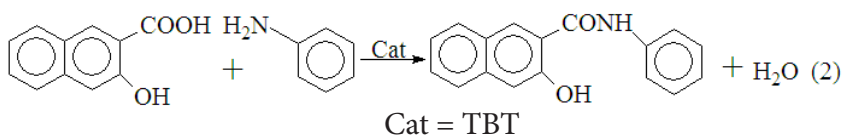
Із цих залежностей випадають лише бензойні кислоти і аніліни, які містять ароматично пов'язану оксигрупу, а також ОНК [5], які не реагують за присутності ТБТ в *орто*-кислоті за 145°C .

Враховуючи важливість ариламідів оксинафтойних кислот, пошук нових каталітичних методів їхнього синтезу, які виключають окислення амінів та розкладання оксинафтойних кислот, є актуальним завданням. Було б логічним зрозуміти причини відсутності каталізу ТБТ реакції аніліну з ОНК в *орто*-кислоті, що допоможе підібрати іншу, більш ефективну каталітичну систему.

Мета цієї роботи – вивчення причин такого інгібування каталізу, пошук універсального каталітичного методу отримання ариламідів ОНК.

Як модельні реакції досліджували взаємодію аніліну з бензойною кислотою та ОНК:





ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ОНК, бензойну, 4-оксибензойну кислоти; анілід ОНК, анілін, 4-толуїдин, 4-анізидин, *орто*-ксилол, ТВТ, РВТ, TiCl_4 , SbF_3 , SbCl_5 , SnCl_4 , PCl_5 , PCl_3 , AlCl_3 очищували та використовували як у роботах [5–7]. 1-Окси-2-нафтойну, 2-окси-1-нафтойну і 1-окси-4-нафтойну кислоти виробництва компаній Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar, а також ОНК, додатково перекристалізовували з *орто*-ксилолу.

Одержання аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти. У колбу з насадкою Діна – Старка, яку заповнено *орто*-ксилолом, зворотним холодильником, завантажували 2.97 г (31.92 ммоль) аніліну, 5.0 г (26.6 ммоль) ОНК, 40 см³ *орто*-ксилолу, нагрівали масу до 40–45 °С до повного розчинення ОНК, додавали 0.532 ммоль каталізатора, швидко нагрівали масу до кипіння (145 °С), витримували певний час, інтенсивно відганяючи азеотроп вода – *орто*-ксилол для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції. Потім масу охолоджували до 30–40 °С, відганяли під вакуумом *орто*-ксилол та анілін, що не прореагував, промивали осад 20 см³ розчином соляної кислоти, 40 см³ содового розчину, 20 см³ води, відфільтровували і сушили залишок за 120 °С. З об'єднаного водно-содового фільтрату підкисленням соляною кислотою до рН=1 виділяли ОНК, що не прореагувала, промивали її водою, сушили за 120 °С.

Ідентифікацію ОНК і аніліду ОНК здійснювали за т. пл., даними елементного аналізу та ІЧ-спектра.

ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR-75 у таблетках KBr. Т. пл. ОНК та її аніліду визначали на приладі Кофлера НМК. Для аніліду ОНК т.пл. = 244–246 °С (242–243 °С [1]); для виділеної ОНК т.пл. = 220–222 °С (222–223 °С [1]).

Аналіз реакційних сумішей та аніліду ОНК методом тонкошарової хроматографії проводили з використанням пластин, покритих силікагелем 60 F254 (Merck). Різні плями візуалізували за допомогою УФ-лампи (254 нм), у низці випадків – із подальшим проявом у парах йоду. Елюенти – *н*-гексан : етилацетат = 4 : 1 або ацетон : хлорбензол = 1 : 4 (об'ємні співвідношення).

За методикою, описаною в роботі [5], за присутності ТВТ у киплячому аніліні проводили протягом 3 годин реакцію 1-окси-2-нафтойної, 2-окси-1-нафтойної і 1-окси-4-нафтойної кислот. У всіх випадках спостерігали сильне розкладання цих кислот.

За методикою, описаною в роботі [5], проводили протягом 3 годин за присутності ТВТ реакцію ОНК у киплячих 4-толуїдині (201 °С) та 4-анізидині (243 °С). В обох випадках спостерігали сильне осмолення реакційної маси.

При проведенні кінетичних вимірювань у колбу завантажували 0.763 г (8.2 ммоль) аніліну, 0.771 г (4.1 ммоль) ОНК, 20 см³ *орто*-ксилолу, 0.028 г (0.082 ммоль) РВТ, нагрівали до кипіння та витримували певний час. Потім реакційну масу швидко охолоджували до кімнатної температури, кількісно переносили в мірну колбу об'ємом 100 см³, доводили ДМФА до мітки,

відбирали 10 см³ і проводили неводне потенціометричне титрування на іонометрі ЕВ-74 за методикою, описаною в роботі [6]. Як робочий електрод застосовували скляний електрод ЕСЛ-43-07, електрод порівняння – хлорсрібний електрод. Масову частку визначали за стрибком потенціалу в області: для ОНК – 150 ÷ –230 мВ; для аніліду ОНК – 310 ÷ –540 мВ. Точність вимірів становила ±1.0% абсолютних.

При проведенні кінетичних вимірювань в інертній атмосфері в колбу після завантаження *орто*-ксилолу, аніліну та ОНК постійно подавали слабкий струм аргону або азоту. Після нагрівання маси до 60–80 °С у колбу додавали каталізатор.

Інтенсивність та рівномірність кипіння реакційної маси (145 °С) контролювали, підтримуючи температуру теплоносія у лазні на рівні 159.0 °С, як у роботі [8].

Дослідження впливу добавок заміщених фенолів на каталітичну активність ТВТ, SnCl₄, SbCl₅ та TiCl₄ у реакції (1) проводили, як у роботі [7].

При вивченні змін забарвлення розчинів у колбу завантажували 0.25 ммоль ОНК або її аніліду, 0.25 ммоль аніліну, 10 см³ *орто*-ксилолу, 0.021 г (0.063 ммоль) ТВТ, нагрівали до 100 °С, витримували протягом 5 хв за цієї температури, охолоджували розчин до 25 °С і візуально оцінювали забарвлення у видимому світлі.

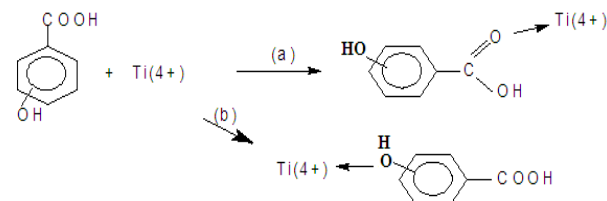
Ацилювання проводили в киплячому *орто*-ксилолі за температури 145 °С. За цих умов утворення аніліду ОНК (рівняння 2) протікає з виходом лише у 2–3 % за 3 год. Заміна ТВТ на TiCl₄ або РВТ, який більш активний у реакції (1) за рахунок попереднього гідролізу ТВТ водою [6, 7], практично не підвищує вихід цільового продукту.

Аналіз літературних даних дозволив виявити кілька можливих причин низької швидкості реакції (2) за присутності вищезгаданих каталізаторів, які розглянуто нижче.

1. Координація Ti (4+) за оксигрупою, а не за карбонільною групою ОНК

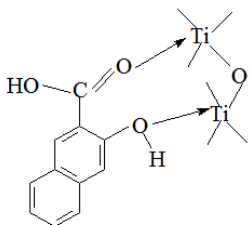
Така координація відома для комплексоутворення оксизаміщених бензойних кислот та ацетофенонів із тетрахлоридом та іншими сполуками титану (4+) [12, 13].

Раніше [8–10] на підставі вивчення впливу замісників у синтезі заміщених бензанілідів, які каталізуються ТВТ та РВТ, припускали можливий механізм координаційного каталізу. Маршрут (а) відображає такий шлях і включає координацію Ti(4+) за карбонільною групою карбонової кислоти, її поляризацію та подальшу атаку утвореного комплексу аміном:

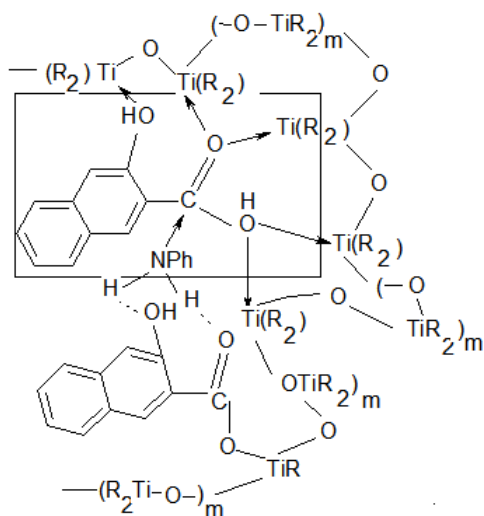


Маршрут (b) можна розглядати як тупиковий, коли координація Ti (4+) за мета- або пара-оксигрупою не викликає поляризації карбонільного зв'язку і, відповідно, каталітична реакція не протікає.

Показано [10], що для реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном за присутності РВТ, навпаки, є можливою їхня активація в хелатному комплексі за одночасної координації з Ti(4+) карбонільної групи та ортозамісника. За аналогією з такими комплексами для ОНК, мабуть, також є можливою координація на фрагменті ланцюга політитанату:



Загалом процес активації для реакції ОНК з аніліном, з урахуванням представлених у [8–10] структур каталітичного комплексу, може виглядати наступним чином (для повноти сприйняття активовану до нуклеофільної атаки аніліном ОНК виділено прямокутною рамкою):



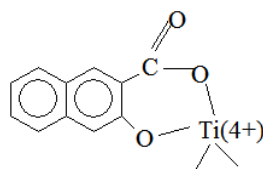
$R = 2\text{-HOC}_{10}\text{H}_6\text{-3-COO, BuO, OH, =O; } n = 1, 2, \dots, 5, \dots, 10, \dots$

Як видно з будови цього комплексу, координація ортозаміщеної оксигрупи ОНК за атомом титану не тільки не перешкоджає каталізу, а, швидше, прискорюватиме його за рахунок наведення додаткового позитивного заряду на карбонільному атомі вуглецю. Тому переважна реалізація маршруту (b) не повинна призводити до інгібування каталізу ТВТ або РВТ у синтезі

аніліду ОНК, що не відповідає експериментальним даним.

2. Утворення міцних хелатних комплексів ОНК із ТВТ, що перешкоджають регенерації каталізатора в каталітичному циклі.

Відомим є утворення хелатних комплексів не координаційного, а іонного типу, титану (4+) з ОНК, що проходить з одночасним депротонуванням її окси- та карбоксильної груп [13]:



Показано [13, 15], що сполуки титану утворюють подібні хелатні комплекси і з іншими ортозаміщеними оксикарбоновими кислотами та амінофенолами (наприклад, із саліциловою кислотою, орто-амінофенолом), а не тільки з ОНК. За умов відносної міцності таких комплексів із ТВТ або РВТ може бути утрудненою регенерація каталізатора в каталітичному циклі амідування.

Однак, як показано в роботі [7], додавання саліцилової кислоти та її аніліду, здатних утворювати подібні хелатні цикли, викликає менше зниження каталітичної активності РВТ у реакції (1) порівняно з 3- та 4-оксибензойними кислотами.

Встановлено, що ОНК та її анілід також виявляють відносно малий інгібуючий ефект у реакції (1) (табл.1, оп.5, 8).

4-Оксибензойна кислота виявляє великий інгібуючий ефект не тільки для РВТ, але й для SnCl_4 (табл. 1, оп. 2, 9), SbCl_5 (табл. 1, оп. 3, 11), TiCl_4 (табл. 1, оп. 4, 12), знайдених раніше активних каталізаторів реакції (1) [6].

Таблиця 1

Залежність виходу бензаніліду в реакції (1) від природи добавки, (5 моль на 1 моль Cat, орто-ксилол, 145°C, час реакції – 2 год)

№ оп.	Добавка	Cat	Вихід, %	№ оп.	Добавка	Cat	Вихід, %
1	–	PBT	85 ^a	7	Анілід саліцилової кислоти	PBT	48 ^a
2	–	SnCl ₄	50	8	Анілід ОНК	PBT	65
3	–	SbCl ₅	55	9	4-Оксибензойна кислота	SnCl ₄	18
4	–	TiCl ₄	69	10	4-Оксибензойна кислота	PBT	0 ^a
5	ОНК	PBT	59	11	4-Оксибензойна кислота	SbCl ₅	8
6	Саліцилова кислота	PBT	63 ^a	12	4-Оксибензойна кислота	TiCl ₄	5

Примітки. ^a Дані взяті з роботи [7].

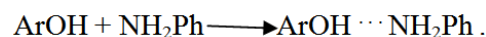
Таким чином, хелатування ТВТ при ацилюванні аніліну ОНК та утворенні міцного комплексу з одночасним депротонуванням окси- та карбоксильної груп ОНК, в якому утруднений обмін Ti(4+), не може бути причиною малої ефективності каталізу реакції (2).

3. Асоціація ОНК з аніліном

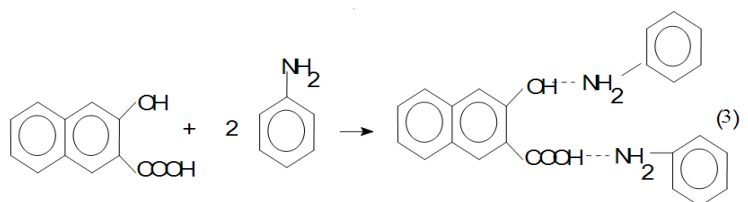
Відомо, що заміщені феноли можуть взаємодіяти з ароматичними амінами з частковим протонуванням останніх і втрачати ними нуклеофільних властивостей та реакційної здатності відносно карбонільної групи. Так, наприклад, показано [16], що синтез бензаніліду при ацилюванні аніліну бензоїлхлоридом пригнічується 2,4,6-тринітрофенолом. При цьому відбувається зв'язування щодо кислої оксигрупи

2,4,6-тринітрофенолу аміногрупи аніліну та його осадження з бензольного розчину у вигляді нереакційної солі.

Загалом такий шлях уповільнення реакції можна представити рівнянням, коли амін при взаємодії із заміщеним фенолом ArOH утворює сіль, іонну пару або Н-комплекс зі зниженою здатністю до нуклеофільної атаки карбонільної групи карбонової кислоти:



Тоді для ОНК (реакція 2) можна припустити існування комплексу, у якому дві молекули аніліну втрачають реакційну здатність у синтезі аніліду, зв'язуючись водночас з окси- та карбоксильною групами (рівняння 3):



Однак у роботах [6, 7] при проведенні реакції (1) використовували подвійний мольний надлишок аніліну відносно бензойної кислоти, а добавка оксибензойних кислот-інгібіторів становила лише 10% мольн. від кількості останньої і не могла так суттєво вплинути на швидкість реакції та вихід бензаніліду.

Раніше також встановлено [17], що сама бензойна кислота зв'язується з аніліном у Н-комплекс та інгібує каталіз реакції (1) лише тоді, коли її концентрація перевищує концентрацію аніліну у понад 4 рази.

Збільшення концентрації аніліну в 3 рази при проведенні реакції (2) призводить до зростання виходу аніліду ОНК лише з 3 до 7% за 3 год.

Всі ці дані свідчать про те, що зв'язування аніліну з окси- та карбоксигрупами оксибензойних кислот та ОНК (рівняння 3) не може бути причиною низької швидкості реакцій (1, 2).

4. Окислення амінів

Відомо [18, 19], що сполуки перехідних металів здатні каталізувати окислення амінів; при цьому оксикарбонові кислоти, у тому числі й саліцилова кислота, можуть виступати як активатори каталізаторів таких реакцій. Показано [20], що ОНК та інші оксинафтоїні кислоти регулюють характеристики TiO_2 -каталізатора при окисленні амінів киснем повітря, тобто потенційно також можуть виступати у ролі активатора.

Відома здатність алкоголятів титану, у тому числі й ТВТ, служити переносником кисню, кисню повітря та інших кисневмісних окислювачів у реакціях окислення різних органічних сполук (алкани, алкіларени,

алкени, спирти, альдегіди, хінони), включаючи аміни [21–23].

Раніше нами показано [8–10], що швидкість реакції аніліну із заміщеними бензойними і нафтоїними кислотами підпорядковується рівнянню другого порядку (першого за концентрацією аніліну і карбонової кислоти). Якщо концентрація аніліну в реакції (2) істотно знижується за рахунок його окислення киснем повітря, то вихід аніліду ОНК буде низьким.

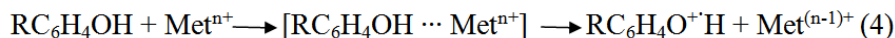
Для перевірки такого варіанту зниження виходу аніліду ОНК за рахунок зменшення концентрації аніліну в реакційній масі досліджено кінетику реакції (2). Як видно з рис., кривої 1, спостерігаємо повільне монотонне зростання виходу аніліду ОНК упродовж тривалого проміжку часу.

При проведенні реакції (2) у струмі азоту або аргону, що повинно виключити окислення аніліну, а також за некаталітичного синтезу аніліду ОНК кінетичні криві практично збігаються (рис., криві 2–4).

Це свідчить про те, що маршрут зниження виходу аніліду ОНК у реакції (2) за рахунок перебігу побічного процесу окислення аніліну не реалізується або не відіграє суттєвої ролі. Раніше [8] при проведенні реакції (1) в атмосфері азоту та повітря також не відзначено відмінностей у швидкості утворення бензаніліду.

5. Зниження зарядності $\text{Ti}^{(4+)}$ із втратою ним каталітичних властивостей при взаємодії ТВТ з ОНК та її анілідом

Зниження зарядності центрального іона $\text{Ti}^{(4+)}$ відоме при окисленні фенолів, наприклад, окислення феноксильних радикалів (рівняння 4) різними кислотами Льюїса Met^{n+} , зокрема і $\text{Ti}^{(4+)}$ [24, 25]:



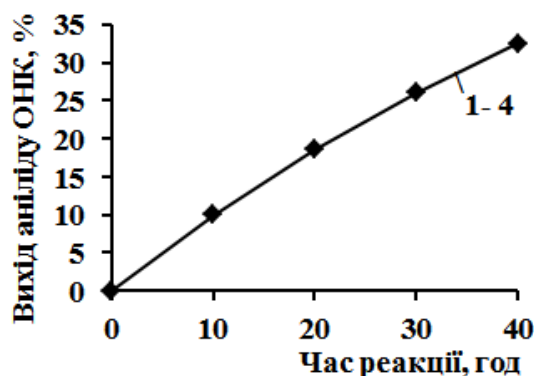


Рис. Зміна виходу аніліду 3-окси-2-нафтоїної кислоти в часі (*орто*-ксилол, 145 °С, $[ОНК]_0=0.205$ мол/л; $[PhNH_2]_0=0.41$ мол/л; $[ТВТ]_0=0.0041$ мол/л) в атмосфері: 1 – повітря; 2 – азоту; 3 – аргону; 4 – повітря, але без каталізатора.

Показано, що таке зниження ефективного заряду центрального іона каталізатора відбувається в міру збільшення числа фенолятних і нафтолятних лігандів у координаційній сфері титану і призводить до зменшення активності каталізаторів, що містять титан, у різних реакціях: етерифікації та поліетерифікації [26], поляризації карбонільного зв'язку [27], полімеризації та сополімеризації етилену [28], тобто має, вірогідно, загальний характер і супроводжується у низці випадків утворенням забарвлених комплексів із переносом заряду [29]. Раніше відзначено утворення комплексів червоного кольору при взає-

модії оксибензойних кислот, на відміну від інших заміщених бензойних кислот, із ТВТ/РВТ [9, 10]. При додаванні до ТВТ в *орто*-ксилолі ОНК, її суміші з аніліном, аніліду ОНК спостерігають забарвлення розчину в червоний (у разі добавки аніліду ОНК) і темно-червоний (вишневий) колір, що свідчить про сильну взаємодію.

Це може бути непрямим доказом взаємодії ТВТ з ОНК, як і з оксибензойними кислотами, переважно за ароматично пов'язаною оксигрупою, з можливим утворенням комплексу з переносом заряду і втратою каталітичних властивостей іона титану в досліджуваній реакції (2).

Тому було продовжено пошук інших, відмінних від титанових каталізаторів. У роботі [30] для синтезу анілідів оксибензойних кислот вдалося підібрати ефективний каталізатор – трихлористий фосфор. Для пояснення його відмінностей від ТВТ було використано дані щодо констант швидкості окислення (k) фенокисильних радикалів (рівняння 4) різними кислотами Льюїса [24, 25]:

$$k, \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^5 \quad \text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{AlCl}_3$$

157 156 42 18.

Було перевірено як каталізатори реакції (2) всі сполуки з вищенаведеного ряду, а також їхні галогідні похідні з нижчим ступенем окислення (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність виходу аніліду ОНК від природи каталізатора (*орто*-ксилол, 145 °С, час реакції 8 год)

№ оп.	Каталізатор	Вихід аніліду, %	№ оп.	Каталізатор	Вихід аніліду, %
1	–	7	6	SbCl_5	14
2	ТВТ	8	7	SbF_3	65(98) ⁶
3	РВТ ^a	9	8	PCl_5	19
4	TiCl_4	14	9	PCl_3	80 (98) ⁶
5	SnCl_4	8	10	AlCl_3	9

Примітки. ^aАктивованим водою [6, 7]. ⁶У дужках дано вихід аніліду ОНК за 12 год.

Встановлено, що трихлористий фосфор, який загалом є відновником, трифториста сурма і меншою мірою п'ятихлористий фосфор у кількості лише 2% мольн. від ОНК є ефективними каталізаторами реакції (2) (табл. 2, оп.7–9). Крім аніліду ОНК із реакційної маси виділено анілін та ОНК, які не прореагували, а інших продуктів немає.

Більш сильні, ніж PCl_3 , окислювачі (SbCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4), а також слабкий окислювач, який має високу здатність до комплек-

соутворення відносно карбонільної групи – AlCl_3 [31], показали низьку каталітичну активність (табл. 2, оп. 4–6, 10, 11).

Для наочної оцінки ефективності дії каталізаторів проведено їхнє порівняння для реакції (2) у двох розчинниках, представлених нижче у вигляді рядів зменшення відносної каталітичної активності. Значення останньої пораховано для реакції в киплячому аніліні за даними роботи [5] та цього дослідження з виходу аніліду ОНК у порівняльних умовах.

Реакція (2) у киплячому аніліні [5]

каталізатор	SbF_3	$> \text{PCl}_3$	$> \text{PBT}^a$	$> \text{TiCl}_4$	$> \text{SbCl}_3$	$> \text{PCl}_5$	$> \text{AlCl}_3$
каталітична активність	1.00	0.66	0.57	0.36	0.30	0.26	0.03

Реакція (2) в орто-ксилолі

каталізатор	PCl_3	$> \text{SbF}_3$	$> \text{PCl}_5$	$> \text{TiCl}_4$	SbCl_3	$> \text{PBT}^a$	AlCl_3	$> \text{SnCl}_4$	TBT
каталітична активність	1.00	0.81	0.29	0.10		0.03		0.01	

^aкаталізатор, активований водою, як у роботах [6, 7].

Як переконливо свідчать представлені ряди, вони принципово різняться: каталітична активність PCl_3 і PBT відрізняється всього лише в 1.15 разів у киплячому аніліні і у понад 30 разів у киплячому орто-ксилолі. SbF_3 активний більш ніж PCl_3 в аніліні та дещо менш активний, ніж PCl_3 в орто-ксилолі.

ВИСНОВКИ. Таким чином, можливою причиною зниження каталітичної активності TBT/PBT у реакції ОНК з аніліном є зниження ефективного заряду іона титану за рахунок його взаємодії з оксигрупою ОНК та її окислення з переносом електрону на центральний іон каталізатора. З урахуванням цієї побічної реакції підібрано нову, менш схильну до окислення ОНК сполуку: PCl_3 , що дозволяє у відносно м'яких

умовах (орто-ксилол, 145 °C) каталізувати отримання аніліду ОНК із практично кількісним виходом. Це дає підстави для розроблення нового каталітичного методу синтезу ариламідів ОНК та інших оксифтойних кислот.

Здатність каталізаторів виступати у ролі окислювача необхідно, мабуть, враховувати завжди під час проведення каталітичного амідування ароматичних оксикарбонових кислот за підвищених температур.



Автор висловлює подяку спонсору – Приватній науково-виробничій комерційній фірмі (ПНВКФ) «Техносервіс», за допомогу в написанні роботи та проведенні аналізів (користування архівом, журнальним фондом, надання матеріалів, приладового парку).

CATALYTIC METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 3-HYDROXY-2-NAPHTHOIC ACID ANILIDE

L. Ya. Shteinberg

*The Scientific-technical institution «Institute of chemical technology and industrial ecology», 3 Sq. of Chemists, 93010 Rubizhne, Luhansk region, Ukraine;
e-mail: leon.shteynberg@gmail.com*

Arylamides of 3-hydroxy-2-naphthoic acid are widely used in the production of organic azo pigments, as medicines and pesticides.

Titanium tetrachloride, tetrabutoxytitanium and polybutoxytitanates, previously used for the synthesis of the most important of them, 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide by boiling of the latter in aniline (184 °C), proved to be ineffective as catalysts in carrying out this reaction in *ortho*-xylene.

The study of the reasons for this inhibition of catalysis showed that it can be associated with the interaction of Ti(4+) with the hydroxy group of 3-hydroxy-2-naphthoic acid, its oxidation, accompanied by a decrease in the effective charge of titanium.

Taking into account this inhibition, in the search for new catalysts for the synthesis of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide, the known literature data on the oxidizing ability (according to the values of the reaction rate constant k) with respect to phenoxyl radicals of a number of Lewis acids, including titanium tetrachloride, were used:

$\text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{AlCl}_3$
 $k, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad 10^5 \quad 157 \quad 156 \quad 42 \quad 18.$

This made it possible to choose phosphorus trichloride as an effective catalyst. It is

shown that this compound, in an amount of only 2% mole. from 3-hydroxy-2-naphthoic acid, allows in boiling *ortho*-xylene (145 °C), under relatively mild conditions, compared to boiling aniline (184 °C), to obtain anilide 3-hydroxy-2-naphthoic acid (by reaction of the latter with aniline) of good quality with a practically quantitative yield.

Antimony trifluoride also has similar properties as a catalyst, at the level of efficiency of phosphorus trichloride.

The ability of catalysts to act as an oxidizing agent should, apparently, always be taken into account during the catalytic amidation of aromatic oxycarboxylic acids at elevated temperatures.

Keywords: phosphorus trichloride, antimony trifluoride, 3-hydroxy-2-naphthoic acid, benzoic acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГОТИ ХЛ, 1963.
2. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives // Acta Chim. Slov, 2018. **65**. P. 23–33.
3. Kos J., Zadravilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonce T., Bobal P., Kaueroval T., Oravec M., Kollar P., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides // Molecules, 2013. **18**. P. 7977–7997.
4. CN 104447392A (2016).
5. Кондратов С. А., Штейнберг Л. Я., Шейн С. М., Удовиченко Л. В., Бойко В. Д. Каталитический аминолиз 2,3-оксинафтойной

- кислоты // Журн. орган. химии, 1994. **30**. № 2. С. 284–285.
6. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Металлокомплексный катализ при ацилировании анилина замещенными бензойными кислотами // Журн. орган. химии, 1988. **24**. № 9. С. 1968–1972.
7. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Катализ тетрабутоксититаном в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой // Журн. орган. химии, 1989. **25**. № 9. С. 1945–1949.
8. Штейнберг Л. Я. Влияние заместителей на скорость реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами // Укр. хим. журнал, 2020. **86**. № 1. С. 3–23.
9. Штейнберг Л. Я. Вплив замісників на швидкість реакції мета- і паразаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксититанатами // Укр. хім. журнал. 2020. **86**. № 6. С. 3–25.
10. Штейнберг Л. Я. Вплив замісників на швидкість реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксититанатами // Укр. хім. журнал, 2021. **87**. № 3. С. 18–40.
11. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. Савёлова В. А., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев: Наукова думка, 1990.
12. Rossetti G.P., Susz B.P. Etude des composés d'addition des acides de Lewis XX.I.). Composés d'addition de dérivés para-substitués de l'acetophenone avec $ZnCl_2$ et $TiCl_4$ // Helv. Chim. Acta, 1964. **47**. № 1. P. 289–299.
13. Попова Т. Н. Координационные соединения металлов подгруппы титана с азот- и кислородсодержащими лигандами. Дисс. канд. хим. наук. Кишинев, 1980.
14. Savić T.D., Šaponjić Z.V., Ćomor M.I., Nedeljković J.M., Dramićanin M.D., Nikolić M.G., Veljković D.Ž., Zarić S.D., Janković I.A. Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring salicylate-type ligands (3-hydroxy-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study of optical properties // Nanoscale, 2013. № 5. P. 7601–7612.
15. Kapoor R.N., Mehrotra R.C. Organic Compounds of zirconium. VII. Studies in zirconium salicylates // J. Am. Chem. Soc., 1960. **82**. № 14. P. 3495–3498.
16. Литвиненко Л. М., Александрова Д. М. Среда и реакционная способность. 2. Влияние добавок некоторых нитрофенолов на кинетику реакции между анилином и бензоилхлоридом в бензольном растворе // Укр. хим. журнал, 1960. **26**. № 2. С. 66–68.
17. Штейнберг Л. Я., Маршалова В. В., Шейн С. М. Влияние концентрации бензойной кислоты на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Журн. общей химии, 2012. **82**. № 5. С. 798–806.
18. Бончев П. Р. Комплексообразование и каталитическая активность. М.: Мир, 1975.
19. Бончев П. Р., Яцимирский К. Б. Активирование в гомогенном катализе // Теорет. эксперим. химия, 1965. № 1. С. 179–189.
20. Xia Li, Xiaoming Ma, Xianjun Lang. Blue light-powered hydroxynaphthoic acid-titanium dioxide photocatalysis for the selective aerobic oxidation of amines // J. Colloid and Interface Science, 2021. **602**. P. 534–543. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34144307/> - affiliation-1
21. US 5026911 (1991).
22. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
23. Гуленова М. В. Окисление органических и элементарноорганических субстратов бинарными системами алкоколят переходного металла (M = Ti, Zr, V) – гидропероксид. Автореферат дисс. канд. хим. н. Нижний Новгород, 2006.

24. Походенко В.Д., Дегтярев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С. Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1984.
25. Кошечко В. Г., Хижный В. А., Походенко В. Д. Кинетика и механизм окисления стабильных радикалов кислотами Льюиса // Журн. орган. химии, 1976. **12**. № 1. С. 103–112.
26. Leverd F., Fradet A., Marechal E. Study of model esterifications and of polyesterifications catalyzed by various organometallic derivatives - I. Study of esterifications catalyzed by titanium derivatives // Eur. Polym. J., 1987. **23**. № 9. – P. 695–698.
21. Malhotra K.C., Mahajan K.C., Chaudhry S.C. Lewis acid character of naphthoxydes of titanium (IV) // Indian J. Chem., 1984. **23**. № 4. P. 348–349.
28. Jianwei Wang, Yingchun Ren, Sheng Xu, Puke Mi. Synthesis of ArOTiCl_3 complexes and their application for ethylene polymerization and copolymerization // Advances in Materials Research., 2017. **6**. № 3. P. 303–316.
29. Ромашикин С. В. Исследование свойств и превращений тетрабутоксититана с органическими дигидроксисоединениями. Дисс. канд. хим. н. Москва, 2013.
30. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // Укр. хім. журн., 2022. **88**. № 6. С. 119–137.
31. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М.: Изд-во: ИЛ, 1949.
- Oravec M., Kollar P., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides. *Molecules*. 2013. **18**: 7977.
4. CN 104447392A (2016).
5. Kondratov S.A., Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Udovichenko L.V., Boyko V.D. Catalytic aminolysis of 2,3-hydroxynaphthoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 1994. **30**(2): 284.
6. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Metallocomplex catalysis in the acylation of aniline with substituted benzoic acids. *Zhurn. organ. khimii*. 1988. **24**(9): 1968.
7. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Catalysis with tetrabutoxytitanium in the reaction of substituted anilines with benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 1989. **25**(9): 1945.
8. Shteinberg L.Ya. The effect of substituents on the reaction rate of substituted anilines with benzoic acid, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn*. 2020. **86**(1): 3.
9. Shteinberg L.Ya. Influence of substituents on the reaction rate of meta- and parasubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn*. 2020. **86**(6): 3.
10. Shteinberg L.Ya. Influence of substituents on the reaction rate of orthosubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn*. 2021. **87**(3): 18.
11. Litvinenko L.M., Oleinik N.M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1981 [in Russian].
Savelova V.A., Oleinik N.M. *Mechanisms of action of organic catalysts. Bifunctional and intramolecular catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1990 [in Russian].
12. Rossetti G.P., Susz B.P. Etude des composés d'addition des acides de Lewis XX.I.). Composés d'addition de dérivés para-substitués de l'acetophenone avec ZnCl_2 et TiCl_4 . *Helv. Chim. Acta*. 1964. **47**(1): 289.
13. Popova T.N. Coordination compounds of

REFERENCES

1. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series*. Moscow: GONTI HL, 1963 [in Russian].
2. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives. *Acta Chim. Slov*. 2018. **65**: 23.
3. Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kauerovala T.,

- metals of the subgroup of titanium with nitrogen- and oxygen-containing ligands. *Dis. cand. chemical sciences*. Kishinyov. 1980.
14. Savi'c T.D., Saponji'c Z.V., Comor M.I., Nedeljkovi'c J.M., Drami'canin M.D., Nikoli'c M.G., Veljkovi'c D. Z., Zari'cb S.D., Jankovi'c I.A. Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring salicylate-type ligands (3-hydroxyl-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study of optical properties. *Nanoscale*. 2013. (5): 7601.
 15. Kapoor R.N., Mehrotra R.C. Organic Compounds of zirconium. VII. Studies in zirconium salicylates. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. 82(14): 3495.
 16. Litvinenko L.M., Aleksandrova D.M. Medium and reactivity. 2. Influence of additives of some nitrophenols on the kinetics of the reaction between aniline and benzoyl chloride in a benzene solution. *Ukr. khim. zhurn.* 1960. 26(2): 66.
 17. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Shein S.M. The effect of the benzoic acid concentration on the rate of the tetrabutoxytitanium-catalyzed reaction of the benzanilide formation. *Zhurn. obsh. khimii*. 2012. 82(5): 798.
 18. Bonchev P.R. *Complex formation and catalytic activity*. Moscow: Mir, 1975 [in Russian].
 19. Bonchev P.R., Yatsimirsky K.B. Activation in homogeneous catalysis. *Theoret. Exper. Khimiya*. 1965. (1): 179.
 20. Xia Li, Xiaoming Ma, Xianjun Lang. Blue light-powered hydroxynaphthoic acid-titanium dioxide photocatalysis for the selective aerobic oxidation of amines. *J. Colloid and Interface Science*. 2021. 602: 534. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34144307/-affiliation-1>
 21. US 5026911 (1991).
 22. Tolstikov G.A. *Reactions of hydroperoxidation*. Moscow: Nauka, 1976 [in Russian].
 23. Gulenova M.V. Oxidation of organic and organoelement substrates by binary systems transition metal alcoholate (M = Ti, Zr, V)–hydroperoxide. *Dis. cand. chem. sciences*. Nizhny Novgorod, 2006.
 24. Pokhodenko V.D., Degtyarev L.S., Koshechko V.G., Kuts V.S. *Free radical chemistry problems*. Kyiv: Naukova dumka, 1984 [in Russian].
 25. Koshechko V.G., Khizhny V.A., Pokhodenko V.D. Kinetics and mechanism of oxidation of stable radicals by Lewis acids. *Zhurn. organ. khimii*. 1976. 12(1): 103.
 26. Leverd F., Fradet A., Marechal E. Study of model esterifications and of polyesterifications catalyzed by various organometallic derivatives - I. Study of esterifications catalyzed by titanium derivatives. *Eur. Polym. J.* 1987. 23(9): 695.
 27. Malhotra K.C., Mahajan K.C., Chaudhry S.C. Lewis acid character of naphthoxydes of titanium (IV). *Indian J. Chem.* 1984. 23(4): 348.
 28. Jianwei Wang, Yingchun Ren, Sheng Xu, Puke Mi. Synthesis of ArOTiCl_3 complexes and their application for ethylene polymerization and copolymerization. *Advances in Materials Research*. 2017. 6(3): 303.
 29. Romashkin S.V. Study of the properties and transformations of tetrabutoxy titanium with organic dihydroxy compounds. *Dis. cand. chemical sciences*. Moscow. 2013.
 30. Shteinberg L.Ya., Catalysis of the reaction of substituted benzoic acids with aniline by compounds of trivalent phosphorus. *Ukr. khim. zhurn.* 2022. 88(6). 119.
 31. Thomas C. *Anhydrous aluminum chloride in organic chemistry*. Moscow: Izd-vo IL, 1949 [in Russian].

Стаття надійшла 21.11.2022.

ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ У НАМУЛАХ БІОЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ

К. Д. Першина¹, А. В. Рак¹, О. Г. Гайдай¹, О. В. Бойчук¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

Проведено дослідження накопичення іонів металів у намулах біоенергетичного комплексу після спалювання рослинної сировини. Експериментально встановлено, що вміст токсичних металів (кадмію, свинцю та ртуті) менший на порядок за значення ГДК. Досліджено розподіл важких металів у намулі з ланів за фільтрації стічних вод із різної глибини: 1 – із поверхні (1–5 см), 2 – з середини (~500 см) та 3 – з глибини > 1500 см. Аналіз розподілу накопичення показав, що максимальне накопичення кадмію та нікелю спостерігається у поверхневому шарі намулу, свинцю – у середньому шарі намулу, а мангану – у глибинному (понад 1500 м) шарі. Наявність кадмію та свинцю у всіх шарах намулу є фактором ризику використання намулу як добрив для культур харчового призначення. Також у складі намулу виявлено присутність іонів алюмінію та титану, токсична дія яких залишається достатньо дискусійною.

Ключові слова: іони металів, біоенергетичний комплекс, намул, добрива, свинець, кадмій, манган.

ВСТУП. На сьогодні поширеним явищем є використання різних відходів, у тому числі й відходів біоенергетичних комплексів як сировини для виробництва органо-мінеральних добрив. Органо-мінеральні добрива можна визначити як "добриво, отримане шляхом змішування, хімічної реакції, гранулювання або розчинення у воді неорганічних добрив, що мають декларований вміст одного або кількох первинних поживних речовин з органічними

добривами або поліпшувачами ґрунту" [1]. Тому добрива можна отримати з різних органічних і неорганічних джерел. У роботі [2] зазначено, що органо-мінеральне добриво, що складається з міських відходів, птиці та коров'ячого гною, у поєднанні з сечовиною та суперфосфатом підвищує вміст органічних речовин у ґрунті, N, P, K, Ca і Mg у ґрунті під кукурудзою, перцем та цирицею. Культури, оброблені органо-мінеральними добривами, дали найвищі зна-

чення площі листя, маси качанів і врожаю зерна. Аналогічні результати було отримано у роботі [3], в якій досліджено органіно-мінеральні добрива зі співвідношенням N: P: K = 9: 3: 3 з використанням сечовини, фосфату породи, деревної золи, насіння, крові, насіння бавовни, торфу, гною і посліду птиці. Застосування такого добрива для вирощування рису значно вплинуло на всі параметри росту. Але на шляху використання відходів є перешкоди у вигляді накопичення в них важких металів, які є в живих організмах. Також накопичення важких металів у матрицях навколишнього середовища (грунтах та намулах) є потенційним ризиком для живої системи внаслідок їхнього засвоєння рослинами та подальшого введення в харчовий ланцюг. Рослини накопичують важкі метали в тканинах і на листовій поверхні. Численними дослідженнями було встановлено, що, як правило, рослини вибірково накопичують важкі метали, але такі метали, як Cd, Pb та Cr є металами з високим фактором екологічного ризику, тому що вони здатні до накопичування майже у всіх рослинах, навіть за концентрацій в ґрунтах нижче ГДК. У випадках, коли концентрація цих металів перевищує ГДК, таку сільгосппродукцію заборонено використовувати як їжу чи корм для тварин. З іншого боку, важкі метали належать до мікроелементів, які грають важливу роль у фізіологічних, біохімічних і геохімічних процесах, що відбуваються в такій складній біокосній системі як ґрунт. Вони визначають оптимальні умови існування живих організмів у ній та їхню біологічну продуктивність. Залежно від вмісту, закономірностей розподілу і міграції в

ґрунтах, мікроелементи можуть бути або необхідними, або токсичними. Найбільш інформативними в цьому плані є показники рухомості хімічних елементів у ґрунтах чи намулах. Особливо важливим є визначення форм знаходження металів у ґрунтах та особливостей їхньої фізико-хімічної міграції, які характеризують здатність елементів переходити в суміжні середовища, перш за все в рослини, а також у ґрунтові і підземні води [4]. Тому для оцінки токсичної дії речовини слід звертати увагу на рухливі форми іонів металів, тобто тих іонів, що можуть екстрагуватися шляхом розчинення ґрунтів чи намулів у воді та кислотах. Цей підхід використовують для експертизи токсичної дії важких металів майже у всіх нормативних документах світу, і Україна не є винятком. З точки зору наявності рухливих форм важкі метали можуть бути організованими в наступному порядку: $Zn > Sr > Cu > Mo > Ni > Pb > Cr > As$. Таким чином, цинк є найбільш рухливим елементом завдяки здатності до розчинення як у кислих, так і в лужних середовищах. Такі елементи, як свинець (Pb), кадмій (Cd), миш'як (As) тощо спричиняють токсичну дію на здоров'я людини. Токсичні метали можуть постійно накопичуватися в організмі протягом життя. Pb може негативно впливати на розвиток інтелекту у дітей, викликати надмірне утворення свинцю в крові і викликати гіпертензію, нефропатію та серцево-судинні захворювання [5–7]. Хронічний вплив Cd може викликати гостру токсичність печінки та легенів, викликати нефротоксичність і остеотоксичність, а також погіршувати функцію імунної системи [8–10]. Елемент As є металоїдом і пов'язаний

з ангіосаркомою і раком шкіри [11,12]. Інші іони металів, такі як мідь і цинк, є важливими поживними речовинами для людини, але їхнє надмірне вживання може також мати несприятливий вплив на здоров'я людини [13]. Наприклад, надлишок Си може викликати гострі болі в шлунку та кишечнику, пошкодження печінки [14–16], а Zn – зменшити імунну функцію та рівні ліпопротеїдів високої щільності [17, 18]. Порівняно з інгаляцією частинок ґрунту, питної води та шкірного контакту, споживання їжі було визначено як основний шлях до впливу токсичних металів на людину [19–21]. Таким чином, токсичну дію мають тільки рухливі форми іонів, що здатні переходити у рослини чи у воду для поливу рослин, чи у воду питного призначення. Однак, наявність рухомих форм кобальту (Co), нікелю (Ni) та мангану (Mn) є необхідною умовою для нормального росту деяких цінних сільськогосподарських рослин, тому збіднення ґрунтів цими елементами призводить до втрати родючості ґрунту та зниження показників врожаю. Так, до культур, які чутливі до нестачі молібдену, відносять: зернові колосові, боби, цукровий буряк, томати, капусту, люцерну. Культури, чутливі до нестачі кобальту – це горох, квасоля, люцерна, конюшина [22–25]. Тому метою цього дослідження було встановлення здібності до накопичення металів намулами біоенергетичного комплексу з подальшою можливістю використання їх як добрив для сільськогосподарських рослин.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Відбір зразків намулів біоенергетичного комплексу здійснювали з

ланів фільтрації стічних вод із різної глибини: 1 – із поверхні (1м 5 см), 2 – з середини (~500 см) та 3 – з глибини (> 1500 см). Зразки попередньо висушували до постійної маси, а потім прожарювали за температури 150 °C для повного видалення адсорбованої та оклюдованої води. Розкладання прожарених проб намулу здійснювали у концентрований нітратній кислоті густиною 1,53 г/см³ марки «х.ч». Рухливі форми металів було встановлено з використанням кислотної екстракції у 10 % HNO₃ з вологих зразків. Для аналітичного контролю вмісту металів застосовано наступні методи аналізу: вміст важких металів оцінювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії згідно міжнародного стандарту ISO 8288 «Визначення кобальту, нікелю, міді, цинку, кадмію і свинцю» та методики «Визначення елементів атомно-абсорбційним спектрометричним (ААС) методом», рН-потенціометрією; натрій та калій – з використанням полуменевої спектрометрії. Результати вимірювань надано за даними аналізу середньої проби (кількість зразків у середній пробі – 12). Порівняння отриманих результатів проводили за національними стандартами [4,5] ГДК у ґрунтах (табл.1)

Встановлені концентрації рухомих форм кобальту, цинку, міді, нікелю, мангану та свинцю були у 10 разів меншими за значення ГДК. А таких металів, як хром та ртуть, а також миш'як, не було виявлено (табл. 2). Таким чином, згідно значень ГДК хімічних речовин у ґрунті (табл. 1) всі досліджені зразки мають концентрацію значно нижчу значень ГДК для всіх важких металів, тому їх можна вважати екологічно безпечними.

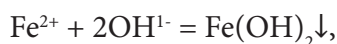
Таблиця 1
Table 1.**Значення ГДК хімічних речовин у ґрунтах [4–6]**
The value of MPC of chemical substances in soils [4–6].

Назва речовини	ГДК, мг/м ³
Ванадій	150
Кобальт (рухлива форма)	5,0
Заліза сульфат (у перерахунку на залізо)*	175
Манган, вилучений з:	
– чорнозему	700
– дерно-підзолистого ґрунту:	
рН= 4	300
рН= 5,1-5,9	400
рН= 6	500
Мідь (рухлива форма)	3,0
Нікель	4,0
Ртуть	2,1
Свинець	32
Свинець (рухлива форма)	6,0
Хром	6,0
Цинк	23
Миш'як	20
Рідкі комплексні добрива з додаванням мангану	80
Азотно-калійні добрива	120

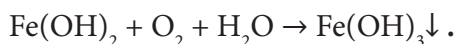
Таблиця 2
Table 2.**Концентрація рухливих форм важких металів у зразках намулів**
Concentration of mobile forms of heavy metals in sludge samples.

№	Результати визначення, мг/м ³									Вологість %
	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	
1	0.41±	0.44±	0.19±	390±	7.9±	0.71±	0.49±	0.49±	2.02±	74,29±
	0.03	0.02	0.05	3	0.1	0.02	0.06	0.07	0.03	0.01
2	0.20±	0.50±	0.81±	430± 3	7.2±	0.81±	0.56±	0.56±	2.07±	75,15±
	0.03	0.02	0.05		0.1	0.02	0.06	0.07	0.03	0.01
3	0.12±	0.11±	0.16±	630±	13.2±	0.12±	0.10±	0.10±	2.42±	37,05±
	0.03	0.02	0.05	3	0.1	0.02	0.06	0.07	0.03	0.01

Привертають увагу достатньо високі концентрації іонів заліза (табл. 2), яке бере участь у процесах фотосинтезу і дихання. Також залізо – це один із найбільш поширених елементів у природі. Входить до складу ферментів, які беруть безпосередню участь у синтезі хлорофілу в рослинах. За рахунок його швидкого окислення та відновлення залізо є невід'ємним компонентом багатьох ферментів класу оксидоредуктаз у рослинах. Залізо бере участь у метаболізмі сірки та азоту в рослинах. Це один із найважливіших мікроелементів, які необхідні рослинам. Культури, що чутливі до нестачі заліза: кукурудза, боби, картопля, капуста, томати, виноград, плодові і цитрусові, декоративні культури. Але за концентрацій іонів заліза понад 175 мг/м^3 можуть виникати токсичні реакції рослин, але з урахуванням наявності лужного середовища намулу ($\text{pH} - 8,6$) слід очікувати значного зниження концентрації рухливих іонів Fe^{2+} за рахунок утворення гідроксиду:



а з часом, внаслідок окиснення киснем повітря у водному середовищі, спостерігається перехід іонів Fe^{2+} до іонів Fe^{3+} та утворення нерозчинного у воді осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Наявність іонів міді у рослинах є привабливим фактором, тому що мідь входить до складу білків зелених клітин і відповідає за зв'язок енергії сонця. Як і цинк, активує ферменти класу оксидоредуктаз [26] і запобігає передчасному старінню клітин рослини, бере участь у метаболізмі білків і вуглеводів, істотно підвищує імунітет

рослини до грибкових і бактеріальних захворювань. Крім цього, $\text{Cu}(\text{II})$ активує утворення білка у зернових, цукру – у коренеплодів і вітаміну С у плодових та овочевих культурах. Культури, що чутливі до нестачі міді: зернові колосові, рис, картопля, яблуна, груша і цитрусові, люцерна, зелені овочі.

Нікель є також незамінним компонентом ферменту уреазы, який відповідає за гідроліз сечовини. Оброблення рослин сполуками нікелю підвищує активність уреазы і запобігає накопиченню сечовини. Особливо чітко стимулюючий ефект іонів нікелю позначається на ефективності процесів фіксації азоту, тому боби особливо потребують цього елемента. Є дані стосовно захисних функцій нікелю – він може надавати фунгіцидний ефект, безпосередньо впливаючи на патогени при внесенні у ґрунти або стимулюючи захисні механізми рослин. Відомо про істотне підвищення врожайності картоплі, бобів і пшениці при використанні нікелю на кислих піщаних ґрунтах, бідних на магній, нікель і цинк. Як нікелеве добриво найчастіше використовують сульфат нікелю. Потреби в цьому елементі більшості однорічних рослин складають близько $0,5 \text{ кг/га}$ [16–19].

Подальший пошаровий аналіз встановив особливості накопичування деяких металів у намулі. Було встановлено, що саме поверхневий шар намулу має здатність до максимального накопичування кадмію (рис. 1). Також поверхневий та середній шар більш всього накопичують кобальт, мідь, нікель та свинець (рис. 2). Таким чином, верхній шар є найбільш небезпечним для використання.

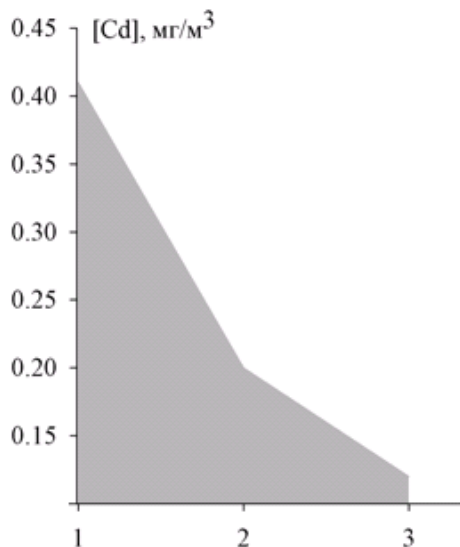


Рис.1. Накопичування кадмію шарами намулу: 1 – поверхневий шар; 2 – середній шар; 3 – глибокий шар

Fig. 1. Accumulation of cadmium in sludge layers: 1 – surface layer; 2 – middle layer; 3 – deep layer.

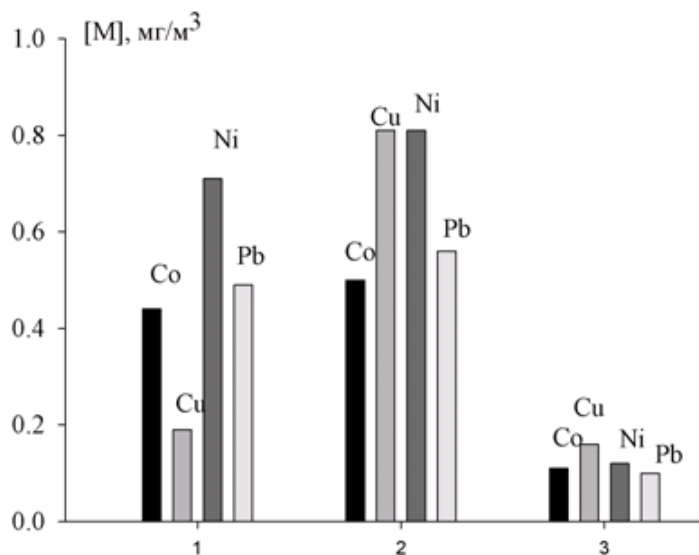


Рис. 2. Накопичування кобальту, міді, нікелю та свинцю шарами намулу: 1 – поверхневий шар; 2 – середній шар; 3 – глибокий шар

Fig. 2. Accumulation of cobalt, copper, nickel and lead in sludge layers: 1 – surface layer; 2 – middle layer; 3 – deep layer.

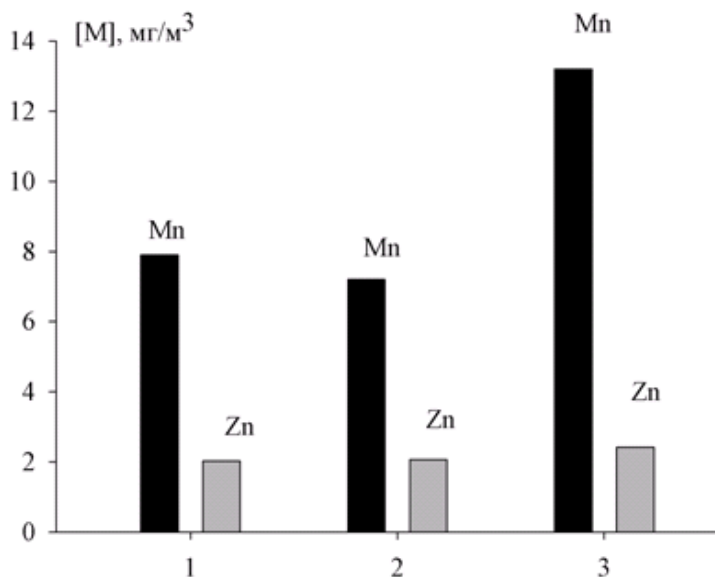


Рис. 3. Накопичування мангану та цинку шарами намулу: 1 – поверхневий шар; 2 – середній шар; 3 – глибокий шар

Fig. 3. Accumulation of manganese and zinc in sludge layers: 1 – surface layer; 2 – middle layer; 3 – deep layer.

Манган та цинк накопичується в найбільш глибокому шарі (рис. 3). Манган відповідає за транспорт енергії для процесу фотосинтезу, за окислення заліза в організмі рослин до нетоксичних сполук. Він є необхідним компонентом для синтезу вітаміну С, а також інтенсифікує накопичення цукру у коренеплодах цукрового буряка і білка у зернових культур. Крім цього, Mn відповідає за процес засвоєння азоту у рослинах і є активатором фотосинтезу після підмерзання рослин. Культури, чутливі до нестачі мангану: зернові колосові (пшениця, ячмінь, овес), кукурудза, горох, соя, картопля, цукровий буряк, вишня, цитрусові [27, 28].

Цинк – це каталізатор багатьох ферментних систем, що беруть участь у метаболізмі азоту, вуглеводів, фосфатів, а також синтезі ДНК. Є активатором ферментів, таких як карбоангідази, тріозофосфатдегідрогенази, пероксидази, оксидази, поліфенолоксидази та ін., запобігає передчасному старінню клітин. Він відповідає за синтез триптофа-

ну – основи ауксину, сприяє підвищенню жаро-, засухо- і морозостійкості рослин. Культури, особливо чутливі до нестачі цинку: кукурудза, соя, квасоля, хміль, картопля, льон, зелені овочі, виноград, яблуна і груша, цитрусові. Але присутність свинцю в досліджуваних зразках значно зменшує привабливість такого намулу як сировини для добрив [18]. Ці особливості треба враховувати для подальшого застосування цих намулів.

Також у зразках намулів зафіксовано наявність алюмінію у всіх випадках, та кремнію і титану у зразку № 3 (табл. 3).

Український та європейський нормативи поки що не регламентують наявність алюмінію та титану, але у США існують норми вмісту цих елементів (розчинні форми), і особливо це стосується алюмінію [29].

Аналіз вмісту калію та натрію у досліджуваних зразках намулу показав, що всі зразки мають перевищення по калію: зразок 1 – у понад 3 рази, зразок 2 – у понад 2 рази, зразок 3 – у понад 4 рази (Табл. 4).

Таблиця 3
Table 3.

Вміст алюмінію, кремнію і титану у зразку намулу
The content of aluminum, silicon and titanium in the sludge sample.

№ зразка	Результати визначення, % мас.		
	Al	Si	Ti
1	>0.3	–	–
2	>0.3	–	–
3	>0.3	>1.0	>0.03

Таблиця 4
Table 4.

Вміст калію та натрію в зразках намулу
Potassium and sodium content in sludge samples.

№ зразка	Результати визначення, мг/л	
	K	Na
1	39	12
2	31.2	15
3	22	5

Калій поряд із азотом і фосфором належить до головних елементів живлення рослин. Він, безумовно, є необхідним для всіх рослин, тварин і мікроорганізмів. Спроби замінити калій близькими до нього елементами (натрієм, літієм, рубідієм) виявилися безрезультатними. Критичний період у засвоєнні калію рослинами припадає на перші 15 днів після появи сходів. Період максимального засвоєння, як правило, збігається з періодом інтенсивного приросту біологічної маси. В одних рослин надходження калію закінчується вже до фази повного цвітіння (льон), або до цвітіння – початку молочної стиглості (зернові і зернобобові). В інших рослин поглинання калію більш розтягнуте і відбувається упродовж всього вегетаційного періоду (картопля, цукровий буряк, капуста). На відміну від азоту і фосфору, вміст калію більший у вегетативних органах рослин, ніж у репродуктивних. Наприклад, у соломі більшості злаків калію більше майже в 2 рази, а в стеблах кукурудзи – в 5 разів більше, ніж у зерні. Тому винесення K_2O з нетоварною частиною урожаю, як правило, вище, ніж з товарною (за винятком зернобобових). Калієлюбні культури – цукровий і кормовий буряк, картопля, овочі – споживають цей елемент значно більше, ніж зернові і зернобобові культури, льон і багаторічні трави. Також багато калію споживає соняшник. У співвідношенні N : P : K у калієфілів переважає калій (2,5–4,5 : 1 : 3,5–6), а в зернових культурах – азот (2,5–3 : 1 : 1,5–2,2) [19–22, 27, 28].

Аналіз хімічного складу рослин показав, що кількість натрію в культурах приблизно дорівнює кількості калію, тому слід визнати натрій таким самим повноправним

макроелементом, як калій, кальцій, сірка, фосфор, азот і магній. Кількість натрію в рослинах знаходиться в межах 0,001–4% (від сухої маси). Серед польових культур, що містять найбільшу кількість цього макроелемента, можна виділити всі види буряка (цукровий, кормовий, столовий), кормову моркву, турнепс, люцерну, капусту і цикорій. З урожаєм кормового буряка з ґрунту виноситься натрію до 300 кг/га. Для цукрового буряка цей показник дещо менший – до 170 кг/га.

Валовий вміст натрію в ґрунтах складає ~1,3%. Основні його запаси представлено різними силікатними, важкорозчинними мінералами – він зосереджений переважно в кристалічних решітках первинних мінералів (різновиди натрій-вмісних польових шпатів, слюди тощо). В обмінному положенні в ґрунтового розчині натрій входить до складу водорозчинних солей (карбонат натрію, гідрокарбонат натрію, сульфат натрію, хлорид натрію, нітрат натрію). Завдяки високій розчинності і рухливості натрій легко виноситься з ґрунтів за умови достатньої вологості. У разі посушливих кліматичних умов цей елемент накопичується в ґрунті, викликаючи його засолення. Існує поширена думка, що при обробленні ґрунтів немає необхідності додавати натрій, оскільки його в природі є вдосталь. Але деякі культури (буряк) добре сприймають підгодівлю натрій-вмісними добривами. Нестачу Na можуть також відчувати рослини, які вирощують за гідропонною технологією на штучних субстратах, або горшкові культури, які вирощують у регіонах із маломінералізованими водами. У цих випадках єдине джерело поповнення дефіциту цього макроелемента – натрієві

добрива. При цьому слід враховувати деякі особливості взаємодії їхніх компонентів. Так, вміст натрію в рослинах значно підвищується при підгодівлі їх азотними добривами за відсутності калійних. Фосфор майже не здійснює впливу на кількість натрію в культурах, але в комплексі з азотом здатний підвищити його, а в разі дефіциту азоту – знизити. Калійні добрива можуть призвести до значного зниження вмісту натрію. Для підвищення вмісту натрію в рослинах рекомендують вносити до ґрунтів натрієву селітру. Практикують також підгодівлю культур низькопроцентними калійними солями [1, 2].

ВИСНОВКИ. Визначене значення вмісту токсичних металів (кадмію, свинцю та ртуті) в намулі біоенергетичного комплексу менше на порядок за значення ГДК, а наявність комплексу мікроелементів, заліза, кальцію, магнію та натрію в намулах робить їх привабливими для використання як сировини для виробництва органо-мінеральних добрив для вирощування достатньо широкого спектра сільськогосподарських та декоративних культур. Розподіл накопичення важких металів, особливо кадмію та свинцю, встановив, що максимальне накопичення кадмію та нікелю спостерігають у поверхневому шарі намулу, свинцю – у середньому шарі намулу, а мангану – у глибинному (понад 1500 м) шарі. Таким чином, глибинний шар є найбільш безпечним для використання його як сировини для виробництва добрив. Але наявність кадмію та свинцю, що мають кумулятивні властивості, у всіх шарах намулу є фактором ризику використання намулу як добрив для культур, які будуть використовувати у харчовому призначенні, але можуть застосовувати

і для вирощування технічних культур та декоративних рослин. Також присутність алюмінію та титану у складі намулу потребує більш детальнішого дослідження. Остаточне рішення є можливим тільки після проведення польових випробувань із наступним аналітичним контролем продукції та ґрунту після збору врожаю.



Автори висловлюють подяку агропромислового комплексу «Астарта» за фінансову підтримку досліджень.

FEATURES OF THE ACCUMULATION OF METAL IONS IN SLUDGES OF THE BIO-ENERGY COMPLEX

**K.D. Pershina¹, A.V. Rak¹, O.Gayday¹,
O.V.Boychuk¹**

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academician Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail:Pershina@ionc.kiev.ua

A study of the accumulation of metal ions in the sludge of the bioenergy complex after burning the plant's raw materials was carried out. The value of the content of toxic metals (cadmium, lead, and mercury) is less than an order of magnitude than the MPC for soils. The presence of a complex of trace elements, iron, calcium, magnesium, and sodium in sludge makes them attractive for use as raw materials for production of organic-mineral fertilizers for the cultivation of a sufficiently

wide range of agricultural and ornamental crops. It was studied that distribution of heavy metals in sludge of the filtration fields in different depths : 1 – from the surface (1–5 cm), 2 – from the middle (~500 cm) and 3 – from a depth > 1500 cm. The distribution of metal's ions accumulation established that the maximum content of cadmium and nickel observed in the surface layer of silt, lead in the middle layer, and manganese in the deep (more than 1500 m) layer. Such distribution of heavy metals shows, that the maximum concentration of cadmium and lead takes place in the surface layer of silt, lead in the middle layer, and manganese in the deep (more than 1500 m) layer. Thus, the deep layer is the safest to use as a raw material in production of fertilizers. But the presence of cadmium and lead, which have cumulative properties, in all layers of sludge is a risk factor for using sludge as fertilizers for crops that will be used for food purposes but can be use for growing technical crops and ornamental plants. Also, the presence of aluminum and titanium in the composition of the sludge requires a more detailed study. The final decision is possible only after conducting field tests, with subsequent analytical control of products and soil after harvesting.

Key words: metal ions, bioenergy complex, sludge, fertilizers, lead, cadmium.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / За ред. А. І. Фатєєва, Я. В. Пашенка. Харків, 2003. С. 11.
2. Hang RT (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis, Boca Raton, Florida (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis, Boca Raton, Florida.
3. Shanks JB, Gouin FR (1989). Compost value to ornamental plants. P.120–121. The Biocycle guide to composting Municipal Wastes. *The J.G press Emmanus, P.A.*
4. Список № 4 ОБРД забруднюючих речовин, затвердженого наказом МОЗ України від 23.02.2000 р. № 30.
5. Почвы. Термины и определения: ГОСТ 27593-88: 1988. [Чинний від 1988-06-30]. М.: Стандартинформ, 2006. 11 с.
6. Охорона природи. Ґрунти. Класифікація хімічних речовин для контролю забруднень: ГОСТ 17.4.1.02-83:1983. [Чинний від 1985-01-01]. Издательство стандартов № 1984, ИПК, 1984. 4 с.
7. Ekong E.B., Jaar B.G., Weaver V.M. Lead-related nephrotoxicity: A review of the epidemiologic evidence. *Kidney Int.* 2006. 70. P. 2074–2084.
8. Goyer R.A. Lead Toxicity: Current Concerns. *Environ. Health Persp.* 1993; 100: P. 177–187.
9. Navas-Acien A., Guallar E., Silbergeld E.K., Rothenberg S.J. Lead exposure and cardiovascular disease: A systematic review. *Environ. Health Perspect.* 2007. 115. P. 472–482. doi: 10.1289/ehp.9785.
10. Klaassen C.D., Liu J., Choudhuri S. Metallothionein: An intracellular protein to protect against cadmium toxicity. *Annu. Rev. Pharmacol.* 1999. 39. P. 267–294. doi: 10.1146/annurev.pharmtox.39.1.267.
11. Klaassen C.D., Liu J., Diwan B.A. Metallothionein protection of cadmium toxicity. *Toxicol. Appl. Pharm.* 2009. 238. P. 215–220. doi: 10.1016/j.taap.2009.03.026.
12. Patrick L. Toxic metals and antioxidants: Part II. The role of antioxidants in arsenic and cadmium toxicity. *Altern. Med. Rev.* 2003. 8. P. 106–128.
13. Chiou H.Y., Hsueh Y.M., Liaw K.F., Horng S.F., Chiang M.H., Pu Y.S., Lin J.S., Huang C.H.,

- Chen C.J. Incidence of internal cancers and ingested inorganic arsenic: A seven-year follow-up study in Taiwan. *Cancer Res.* 1995. 55. P. 1296–1300.
14. Hartley W., Lepp N.W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci. Total Environ.* 2008. 390: P. 35–44. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.021.
 15. Rahman M.A., Rahman M.M., Reichman S.M., Lim R.P., Naidu R. Heavy metals in Australian grown and imported rice and vegetables on sale in Australia: Health hazard. *Eco-toxicol. Environ. Saf.* 2014. 100. P. 53–60. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.11.024.
 16. Gaetke L.M., Chow C.K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology.* 2003. 189. P. 147–163. doi: 10.1016/S0300-483X(03)00159-8.
 17. Harmanescu M., Alda L.M., Bordean D.M., Gogoasa L., Gergen L. Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area, a case study: Banat County, Romania. *Chem. Cent. J.* 2011. 5. P. 64–73. doi: 10.1186/1752-153X-5-64.
 18. Alexander P.D., Alloway B.J., Dourado A.M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. *Environ. Pollut.* 2006. 144. P. 736–745. doi: 10.1016/j.envpol.2006.03.001.
 19. Zhu F., Fan W., Wang X., Qu L., Yao S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food Chem. Toxicol.* 2011. 49. P. 3081–3085. doi: 10.1016/j.fct.2011.09.019.
 20. Hu J., Wu F., Wu S., Cao Z., Lin X., Wong M.H. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an *in vitro* gastrointestinal model. *Chemosphere.* 2013. 91. P. 455–461. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.066.
 21. Yang Y., Zhang F.S., Li H.F., Jiang R.F. Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils. *J. Environ. Manag.* 2009. 90. P. 1117–1122. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.05.004.
 22. Фурдичко О.І. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє природне середовище / О. І. Фурдичко, В. П. Славоу, А. П. Войцицький. К.: Основа, 2008. 360 с.
 23. Atanassov I. New Bulgarian soil pollution standards/ I. Atanassov// *Bulg. J. Agric. Sci.* – 2008. 14. P. 68–75.
 24. Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України/ за ред. Е. Я. Жовинського, І. В. Кураєвої. К: Альфа-реклама, 2012. 156 с.
 25. Food and Agriculture Organization of United Nations: Worlds Fertilizer Trends and Outlook to 2018. Food and Agriculture Organization of United Nations, Rome (2015).
 26. Akbar H., Sedzro D. M., Khan M., Bellah S. F., & Billah S. S. (2018). Structure, function and applications of a classic enzyme: Horseradish peroxidase. *J. Chem. Environ. Biol. Eng.* 2. P. 52–59.
 27. Guidi C. Relation between organic matter of sewage sludge and physicochemical properties of soil. In: L'Hermite P. et al. (eds.), *Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge*, Springer Netherlands (1981). P. 530–544.
 28. Малиш Н. Важкі метали у ґрунтах: стаття / Н. Малиш. Вісник НАУ. 2009.
 29. Cieřlik M.B., Namieřnik J., Konieczka P.: Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *J. Clean. Prod.* 2015. 90. P. 1–15.

REFERENCES

1. Pashchenka Ya.V., Fatieieva A. I. Fonoviі vmist mikroelementiv u gruntakh Ukrainy. Za red. Kharkiv. 2003. 11.
2. Hang RT (1993). *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis, Boca Raton,-

- Florida (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis, Boca Raton, Florida.
3. Shanks J.B., Gouin F.R. Compost value to ornamental plants. The Biocycle guide to composting Municipal Wastes. *The J.G press Emmanuel, P.A.* 1989. 120–121.
 4. Spisok № 4 OBRD zabrudniuiuchykh rechozyn, zatverdzenoho nakazom MOZ Ukrainy vid 23.02.2000 p. № 30.
 5. Pochvi. Termyni y opredeleniya: GOST 27593-88: 1988. [Chynnyi vid 1988-06-30]. M.: Standartynform, 2006. 11.
 6. Okhorona pryrody. Grunty. Klasyfikatsiia khimichnykh rechozyn dlia kontroliu zabrudnen: GOST 17.4.1.02-83:1983. [Chynnyi vid 1985-01-01]. Yzdatelstvo standartov № 1984, YPK, 1984. 4.
 7. Ekong E.B., Jaar B.G., Weaver V.M. Lead-related nephrotoxicity: A review of the epidemiologic evidence. *Kidney Int.* 2006. **70**: 2074–2084.
 8. Goyer R.A. Lead Toxicity: Current Concerns. *Environ. Health Persp.* 1993. **100**: 177–187.
 9. Navas-Acien A., Guallar E., Silbergeld E.K., Rothenberg S.J. Lead exposure and cardiovascular disease: A systematic review. *Environ. Health Perspect.* 2007. **115**: 472–482. doi: 10.1289/ehp.9785.
 10. Klaassen C.D., Liu J., Choudhuri S. Metallothionein: An intracellular protein to protect against cadmium toxicity. *Annu. Rev. Pharmacol.* 1999. **39**: 267–294. doi: 10.1146/annurev.pharmtox.39.1.267.
 11. Klaassen C.D., Liu J., Diwan B.A. Metallothionein protection of cadmium toxicity. *Toxicol. Appl. Pharm.* 2009. **238**: 215–220. doi: 10.1016/j.taap.2009.03.026.
 12. Patrick L. Toxic metals and antioxidants: Part II. The role of antioxidants in arsenic and cadmium toxicity. *Altern. Med. Rev.* 2003. **8**: 106–128.
 13. Chiou H.Y., Hsueh Y.M., Liaw K.F., Horng S.F., Chiang M.H., Pu Y.S., Lin J.S., Huang C.H., Chen C.J. Incidence of internal cancers and ingested inorganic arsenic: A seven-year follow-up study in Taiwan. *Cancer Res.* 1995. **55**: 1296–1300.
 14. Hartley W., Lepp N.W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci. Total Environ.* 2008. **390**: 35–44. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.021.
 15. Rahman M.A., Rahman M.M., Reichman S.M., Lim R.P., Naidu R. Heavy metals in Australian grown and imported rice and vegetables on sale in Australia: Health hazard. *Eco-toxicol. Environ. Saf.* 2014. **100**: 53–60. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.11.024.
 16. Gaetke L.M., Chow C.K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology.* 2003. **189**: 147–163. doi: 10.1016/S0300-483X(03)00159-8.
 17. Harmanescu M., Alda L.M., Bordean D.M., Gogoasa L., Gergen L. Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area, a case study: Banat County, Romania. *Chem. Cent. J.* 2011. **5**: 64–73. doi: 10.1186/1752-153X-5-64.
 18. Alexander P.D., Alloway B.J., Dourado A.M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. *Environ. Pollut.* 2006. **144**: 736–745. doi: 10.1016/j.envpol.2006.03.001.
 19. Zhu F., Fan W., Wang X., Qu L., Yao S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food Chem. Toxicol.* 2011. **49**: 3081–3085. doi: 10.1016/j.fct.2011.09.019.
 20. Hu J., Wu F., Wu S., Cao Z., Lin X., Wong M.H. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an *in vitro* gastrointestinal model. *Chemosphere.* 2013. **91**: 455–461.

- doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.066.
21. Yang Y., Zhang F.S., Li H.F., Jiang R.F. Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils. *J. Environ. Manag.* 2009. **90**: 1117–1122. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.05.004.
 22. Furdychko O.I., Slavov V.P., & Voitsytskyi A.P. Normuvannia antropohennoho navantazhenia na navkolyshnie pryrodne seredovyshche. K.: *Osnova*. 2008. 360.
 23. Atanasov I. New Bulgarian soil pollution standards. *Bulg. J. Agric. Sci.* 2008. **14**: 68–75.
 24. Zhovynskyi E.Ia., Kuraieva I.V. Ekoloho-heokhimichni doslidzhennia ob'ektiv dovkillia Ukrainy. K: Alfa-reklama. 2012. 156.
 25. FAO F. World fertilizer trends and outlook to 2018. *Food and Agriculture Organization of the United Nations. Reporte*. 2015.
 26. Akbar H., Sedzro D.M., Khan M., Bellah S.F., & Billah S.S. Structure, function and applications of a classic enzyme: Horseradish peroxidase. *J. Chem. Environ. Biol. Eng.* 2018. **2**: 52–59.
 27. Guidi, G. Relationships between organic matter of sewage sludge and physico-chemical properties of soil. In *Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge Springer, Dordrecht*. 1981. 530–544.
 28. Malysh N. Vazhki metaly u hruntakh: stattia. *Visnyk NAU*. 2009. 67–71.
 29. Cieřlik M.B., Namieřnik J., Konieczka P. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *J. Clean. Prod.* 2015. **90**: 1–15.

Стаття надійшла 16.11.2022.