

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 85
березень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- БОРОВИК П.В., ЛІТВИНЧУК М.Б., БЕНТЯ А.В., ОРИСИК С.І., ЗБОРОВСЬКИЙ Ю.Л., СЛИВКА Н.Ю., ОРИСИК В.В., ПЕХНЬО В.І., ВОВК М.В. Комплекси $Zn(II)$ і $Ag(I)$ із N-алілтїоамідами піримідиніл(циклогексеніл)карбонових кислот та продуктами їх протоно- і йодоциклізації 3
- САБОВ В.І., ПОТОРІЙ М.В., КІТИК І.В., ФІЛЕП М.Й., САБОВ М.Ю. Взаємодія у квазіподвійних системах на основі $TlSbP_2Se_6$ та сполук системи $Tl_2Se-Sb_2Se_3$. . . 20
- ГОЛІЧЕНКО О.А., ШТЕМЕНКО О.В. Гідроліз комплексних сполук ренію(III) 27

Фізична хімія

- РУДЕНКО О.С. Композиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію для видалення аніонів $Cr(VI)$ і $F(I)$ із водних розчинів 35
- ДІАМАНТ В.А., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., ПЕРШИНА К.Д., ОГЕНКО В.М., ЧЕН Д., Ху Х., ЧЕН М., ВАНГ К., ЧАНГ М. Особливості будови та електропровідності неводних електролітів на основі *bis*(салицило)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів . . . 49

Содержание

Неорганическая химия

- БОРОВИК П.В., ЛИТВИНЧУК М.Б., БЕНТЯ А.В., ОРЫСЫК С.И., ЗБОРОВСКИЙ Ю.Л., СЛИВКА Н.Ю., ОРЫСЫК В.В., ПЕХНЬО В.И., ВОВК М.В. Комплексы $Zn(II)$ и $Ag(I)$ с N-аллилтиоамидами пириимидинил(циклогексенил)карбоновых кислот и продуктами их протоно- и иодциклизации 3
- САБОВ В.И., ПОТОРИЙ М.В., КИТЫК И.В., ФИЛЕП М.Й., САБОВ М.Ю. Взаимодействие в квазибинарных системах на основе $TlSbP_2Se_6$ и соединений системы $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ 20
- ГОЛИЧЕНКО А.А., ШТЕМЕНКО А.В. Гидролиз комплексных соединений рения(III) . . . 27

Физическая химия

- РУДЕНКО А.С. Композиционные материалы на основе гидратированного диоксида циркония для извлечения анионов $Cr(VI)$ и $F(I)$ из водных растворов 35
- ДИАМАНТ В.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., ПЕРШИНА К.Д., ОГЕНКО В.М., ЧЕН Д., Ху Х., ЧЕН М.,

ВАНГ К., ЧАНГ М. Особенности строения и электропроводности неводных электролитов на основе <i>бис</i> (салицило)боратов и <i>бис</i> (оксалато)боратов щелочных металлов	49
--	----

Contents

Inorganic Chemistry

BOROVYK P.V., LITVINCHUK M.B., BENTYA A.V., ORYSYK S.I., ZBOROVSKIY Yu.L., SLYVKA N.Yu., ORYSYK V.V., PEKHYNO V.I., VOVK M.V. Zn(II) and Ag(I) complexes of N-allythioamides of pyrimidinyl (cyclohexenyl) carboxylic acids and products their proton- and iodocyclization	3
SABOV V.I., POTORIJ M.B., KITYK I.V., FILEP M.J., SABOV M.Yu. Interaction in quasi-binary systems based on $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and compounds of the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ system .	20
GOLICHENKO O.A., SHTEMENKO A.V. Hydrolysis of Rhenium(III) cluster compounds	27

Physical Chemistry

RUDENKO O. Composite materials based on hydrogen dioxide with circonia for the disposal of aniones Cr(VI) and F(I) from water solutions	35
DIAMANT V.A., TRACHEVSKII V.V., PERSHINA K.D., OGENKO V.M., CHEN DONGCHU, HU HUAWEN, CHEN MIN, WANG XIAOWEN, CHANG MENGLEI. Specialties of the structure and conductivity of the non-aqueous electrolytes based on alkali metal <i>bis</i> (salicyl) borates and <i>bis</i> (oxalato) borates	49

П.В.Боровик¹, М.Б.Літвінчук^{2,3}, А.В.Бентя³, С.І.Орисик^{1*}, Ю.Л.Зборовський³,
Н.Ю.Сливка², В.В.Орисик³, В.І.Пехньо¹, М.В.Вовк³

КОМПЛЕКСИ Zn(II) І Ag(I) ІЗ N-АЛІЛТІОАМІДАМИ ПІРИМІДИНІЛ(ЦИКЛОГЕКСЕНІЛ)КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ПРОДУКТАМИ ЇХ ПРОТОНО- І ЙОДОЦИКЛІЗАЦІЇ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна

³ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

* e-mail: s.oryslend@gmail.com

Досліджено процеси комплексоутворення N-алілтїоамідів піримідиніл(циклогексеніл)карбон-
ових кислот ($H_2L^1-H_2L^3$), а також продуктів їх протон- та йодоциклізації HL^4 , HL^5
з іонами Zn(II) і Ag(I). Показано, що виділені в твердому стані комплексні сполуки Zn(II)
та Ag(I) з карботїоамідами $H_2L^1-H_2L^3$ відповідають співвідношенню компонентів M:L =
= 1:1 і 1:2, натомість продукти протон- та йодоциклізації алїлзаміщених тїоамідів HL^4 ,
 HL^5 утворюють комплекси тільки у співвідношеннях M:L = 1:2. Методами ІЧ, ЕСП та
спектроскопії ЯМР ¹H встановлено спосіб координації лігандів і місце локалізації коор-
динаційного зв'язку.

К л ю ч о в і с л о в а: йодо(протон)циклізація, N-алїлкарботїоаміди, комплексоутворен-
ня, полідентатні органічні ліганди, хелатні металоцикли.

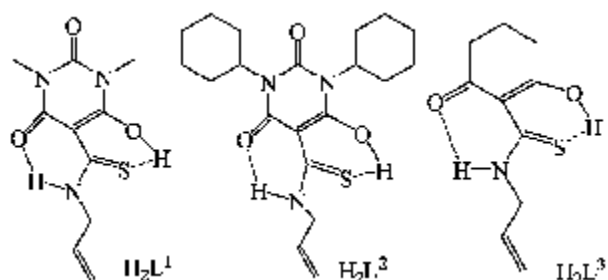
ВСТУП. Дослідження комплексоутворення полідентатних N,O,S-донорних карботїоамідів з іонами перехідних металів є важливим напрямком координаційної хімії, що знайшло висвітлення в оглядових статтях [1–4]. Вивчення реакцій N-алїлтїоамідів з біологічно важливими іонами металів сприяє більш глибокому розумінню тих процесів, що стосуються взаємодії металовмісних ензимів з їх інгібіторами природного або синтетичного походження [3, 5–7]. Завдяки здатності утворювати стійкі комплексні сполуки у водних розчинах карботїоаміди широко використовуються як аналітичні реагенти для якісного та кількісного визначення перехідних металів в об'єктах природного або синтетичного походження [8–10], а також як екстрагенти в гідрометалургійних про-

цесах [11, 12]. В останні десятиліття результати широкомасштабних досліджень показали перспективність використання комплексних сполук перехідних металів з біоактивними органічними лігандами, зокрема тіосечовинами, дітїокарбаматами, тїоамідами, похідними азот-сірковмісних гетероциклів та іншими, як ефективних фармацевтичних препаратів: протипухлинних, антибактеріальних, антивірусних і фунгіцидних [13–16]. У даній роботі показана властивість нових похідних N-алїлтїоамідів та продуктів їх циклізації як хелатуючих агентів у реакціях комплексоутворення з іонами Zn(II) і Ag(I).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. N-Алїл-6-гідрокси-1,3-диметил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карботїоамід (H_2L^1), N-алїл-

© П.В.Боровик, М.Б.Літвінчук, А.В.Бентя, С.І.Орисик, Ю.Л.Зборовський, Н.Ю.Сливка, В.В.Орисик, В.І.Пехньо, М.В.Вовк, 2019

1,3-дициклогексил-6-гідрокси-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карботіоамід (H_2L^2) та N-аліл-2-гідрокси-6-(оксоциклогекс-1-ен)карботіоамід (H_2L^3) є потенційними полідентатними лігандами, що містять 4 нуклеофільні реакційні центри (2 атоми кисню карбонільної і гідроксильної груп та N-,S-атоми тіоамідного фрагмента), які здатні координуватися до іонів металу з реалізацією стійких шестичленних хелатних металоциклів. Молекулярна будова N-алілзаміщених тіоамідів $H_2L^1-H_2L^3$ наведена нижче:



Отримані в роботі експериментальні дані показали, що, подібно до інших аналогічних реакцій комплексоутворення, значний вплив

на спосіб координації цих лігандів відіграють умови синтезу та природа метала-комплексоутворювача.

Результати елементного аналізу свідчать, що виділені в твердому стані комплексні сполуки Zn(II) і Ag(I) з тіоамідами $H_2L^1-H_2L^3$ відповідають співвідношенню M:L 1:1 та 1:2, причому у співвідношенні M:L 1:1 утворюються біядерні або поліядерні координаційні сполуки 1–3 (рис. 1). При комплексоутворенні для іонів як Zn(II), так і Ag(I) характерна схильність до полінуклеації.

Утворення поліядерних комплексів відбувається при взаємодії з лігандами, які містять “жорсткий” донорний центр. У даному випадку — це атоми кисню карбонільної та карбоксильної груп сполук $H_2L^1-H_2L^3$, а також ацетат-аніонів вихідної солі Zn(II). З літературних джерел відомо, що наявність у координаційній сфері іона Zn(II) або Ag(I) “жорстких” донорних атомів “робить” їх координаційно ненасиченими, що може приводити до утворення гетеролігандних та поліядерних комплексів [17, 18]. Так, при нагріванні вихідних компонентів

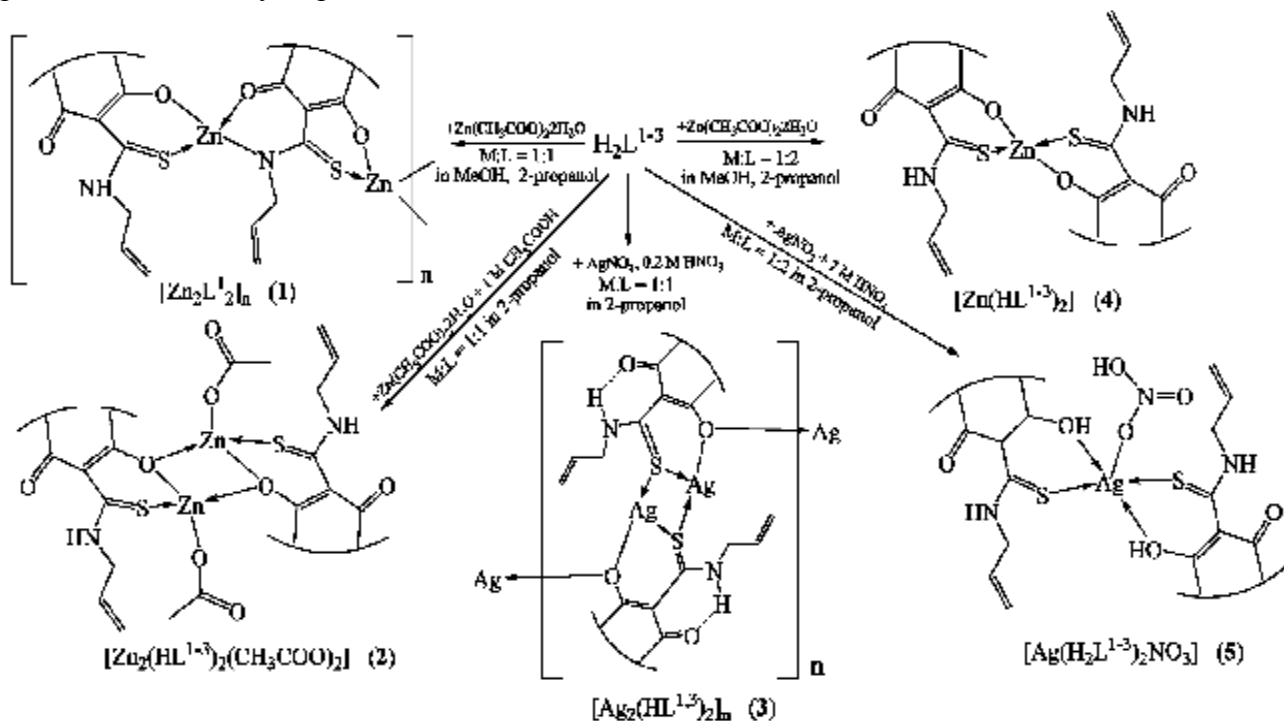


Рис. 1. Схема синтезу комплексних сполук Zn(II) та Ag(I) з тіоамідами $H_2L^1-H_2L^3$.

($t = 50\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) у співвідношенні M:L 1:1 у середовищі ізопропанолу проходить миттєва реакція ацетату цинку з тїоамідом H_2L^1 з утворенням полімерного комплексу **1**, який виділяється з реакційної суміші у вигляді об'ємного гелеподібного сніжно-білого осаду. Після фільтрування під вакуумом осад набуває стану пресованої вати, що розчиняється тільки в ДМСО. Як показали дані елементного хімічного аналізу та спектроскопії ЯМР ^1H , ацетат-аніони вихідної солі металу повністю заміщуються на молекули ліганда. При цьому тїоамід координований до іона металу всіма нуклеофільними центрами, що підтверджено спектрами ІЧ, ЯМР ^1H .

В аналогічних умовах синтезу реакція іонів Zn(II) з H_2L^3 протікає подібним чином. При взаємодії солі цинку з H_2L^2 полімеризації не спостерігається і, незалежно від співвідношення компонентів, утворюється комплекс **4**, що, ймовірно, обумовлено наявністю більш об'ємного замісника в гетероциклі.

Додавання до реакційного середовища 1 M розчину оцтової кислоти при співвідношенні M:L 1:1 приводить до утворення біядерного комплексу **2** з координацією до іонів цинку додатково ще і ацетат-аніонів, що підтверджується як даними елементного хімічного аналізу, так і методами ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії. В комплексах **1**, **2**, **4** іони цинку формують координаційний поліедр у формі тетраедру аналогічно до синтезованих нами раніше сполук Zn(II) на основі N-(2-піридиніл)морфолін-4-карботїоаміду, описаних в роботі [19].

Оскільки іони Ag(I) схильні до полінуклеації та швидкого відновлення з виділенням чорного осаду, для уникнення такого процесу до реакційного середовища додавали декілька крапель 0.2 н. або 2 н. азотної кислоти. В цих умовах при еквімолярному співвідношенні вихідних компонентів утворюється полімер **3** аналогічно комплексу, описаному в роботі [20] на основі алілтїосемикарбазону, який за будовою є близьким до досліджуваних заміщених тїоамідів H_2L^{1-3} . У даному полімерному комплексі ліганд координований як через атоми сульфору тїоамідного фрагмента, формуючи міст-

ковий зв'язок --Ag--S--Ag-- , так і через депротоновану гідроксогрупу гетероциклічного кільця, утворюючи полімерний зв'язок --Ag--O--Ag-- . Виділення такого полімера відбувається у формі аморфного світло-жовтого осаду, який після фільтрування та осушення під вакуумом є нерозчинним у більшості органічних розчинників, у тому числі в ДМСО та ДМФА, що значно ускладнює його хімічний аналіз. Однак протягом доби частина осаду розчиняється, що дає змогу записати та проаналізувати його спектр ЯМР ^1H . При надлишку H_2L^{1-3} та додаванні декількох краплин концентрованої HNO_3 проходить утворення комплексу **5**. Ймовірно, що збільшення концентрації іонів водню в розчині, які екранують електронодонорні групи C=S та OH, не дозволяє реалізуватися процесам полімеризації та депротонування групи OH, що приводить до виділення дрібнокристалічного жовтуватого осаду комплексу **5**, який, на відміну від КС **3**, добре розчиняється в ДМСО, ДМФА і є малорозчинним в ацетонітрилі та суміші $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{:MeOH}$ 2:1.

Моноядерні комплекси типу **4**, отримані на основі H_2L^{1-3} , також добре розчиняються в ДМСО, ДМФА, частково в CHCl_3 і сумішах $\text{CHCl}_3\text{:MeOH}$ 1:1, $\text{CHCl}_3\text{:ізопропанол}$ 1:1, проте практично нерозчинні в ацетонітрилі, ізопропанолі та CHCl_3 .

Отримані експериментальні дані показали, що продукти протон-ініційованої циклізації N-алілтїоамідів HL^4 , HL^5 при взаємодії з іонами Zn(II) та Ag(I) переходять у таутомерні форми $\text{HL}^{4'}$, $\text{HL}^{5'}$ з міграцією подвійного зв'язку в гетероцикл та утворенням дигідротїазольного гетероциклу, внаслідок чого відбувається N,O-бідентатна координація $\text{HL}^{4'}/\text{HL}^{5'}$ з депротонуванням гідроксильної групи та формуванням комплексів типу **6** і **7** (рис. 2).

У твердому стані було виділено лише комплекси у співвідношенні M:L 1:2. На відміну від координаційної сполуки цинку **6**, комплекс срібла **7** має іонний характер, що обумовлює його розчинність. Так, комплекс цинку молекулярного типу розчинний в метанолі та слабо — в етанолі, а сполука **7** розчиняється навіть у воді.

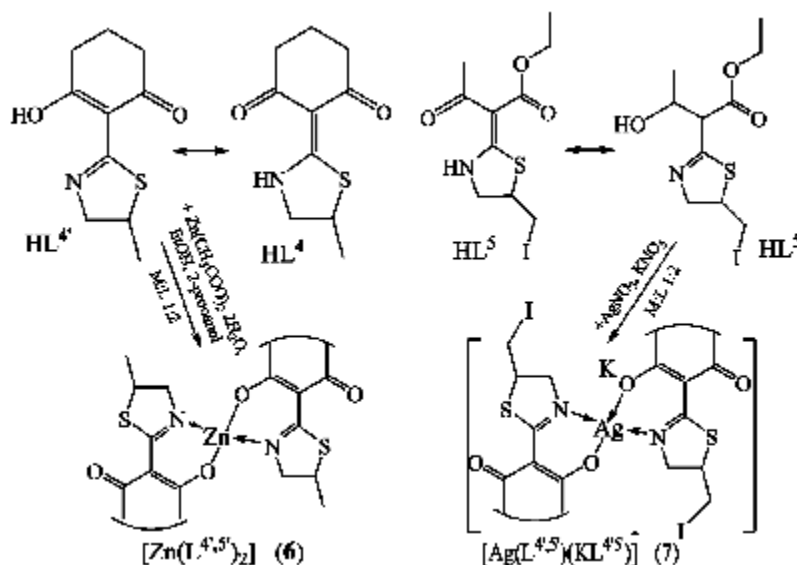


Рис. 2. Схема синтезу комплексних сполук Zn(II) та Ag(I) з лігандами HL⁴ та HL⁵.

Аналіз кривих титрування показав, що в розчинах утворюються комплекси при співвідношенні компонентів M:L 1:1, 1:2 та 1:3 (M = Zn²⁺, Ag⁺; L – HL^{4,5}). Однак на відміну від тіоамідів H₂L¹–H₂L³, взаємодія іонів Ag(I) з продуктами їх циклізації не проходить через стадію утворення комплексів у співвідношенні M:L 2:1, що пов'язано з нездатністю сфор-

мованого металоциклу утворювати ланцюги –Ag–O–Ag– чи –Ag–N–Ag–. Ймовірно, внаслідок цього не відбувається формування полімерних комплексів.

Спектроскопія ЯМР¹H сполук H₂L¹–H₂L³, HL⁴, HL⁵ та комплексів Zn(II) і Ag(I) на їх основі.

В полярних розчинниках типу ДМСО-*d*₆ та CDCl₃ для тіоамідів H₂L¹–H₂L³ характерний протонний обмін між функціональними групами C=S і OH та NH і C=O, що позначається на положенні сигналів NH та OH протонів у спектрах ЯМР¹H. Комплекси, зазвичай, розчинні в ДМСО, тому для дослідження впливу природи розчинника на положення сигналів протонів у спектрах тіоамідів та зруч-

ності їх порівняння зі спектрами комплексів, були записані спектри H₂L^{1–3} в ДМСО-*d*₆ і CDCl₃ (рис. 3).

Так, у спектрах розчинів сполук H₂L^{1–3} у CDCl₃ сигнали протонів OH та NH спостерігаються в слабкому полі з хімічним зсувом 18.09/18.14/17.14 та 12.35/12.53/12.46 м.ч. (рис. 4, а–в), а в розчині ДМСО-*d*₆ — відповідно при

Таблиця 1

Хімічні зсуви сигналів протонів алілтїоамідів H₂L¹–H₂L³ у спектрах ЯМР¹H

Сполука	Віднесення сигналів, δ, м.ч.							
	ОН	NH	алільний фрагмент			інші замісники		
			=CH	=CH ₂	–CH ₂	2CH ₃	2C ₆ H ₁₁	3CH ₂
H ₂ L ¹ у CDCl ₃	с 18.09	с 12.35	м 5.96	д.д 5.31 J=17.2; 10.8 Гц	м 4.26	с 3.46; с 3.36	—	—
H ₂ L ¹ у DMSO	с 17.85	с 12.38	м 5.97	м 5.25	м 4.25	ш.с. 3.26	—	—
H ₂ L ² у CDCl ₃	с 18.14	с 12.53	м 5.96	д.д 5.30 J=17.2; 10.4 Гц	м 4.78	—	м 4.26– 1.23	—
H ₂ L ² у DMSO	с 17.96	с 12.44	м 5.97	д.д 5.26 J=16.8; 10.8 Гц	м 4.69	—	м 4.25– 1.15	—
H ₂ L ³ у CDCl ₃	с 17.14	с 12.46	м 5.94	д.д 5.27 J=16.0; 10.4 Гц	м 4.24	—	—	м 2.72; 2.55; 1.95
H ₂ L ³ у DMSO	с 16.72	с 12.38	м 5.95	м 5.23	м 4.22	—	—	м 2.74; 2.50; 1.87

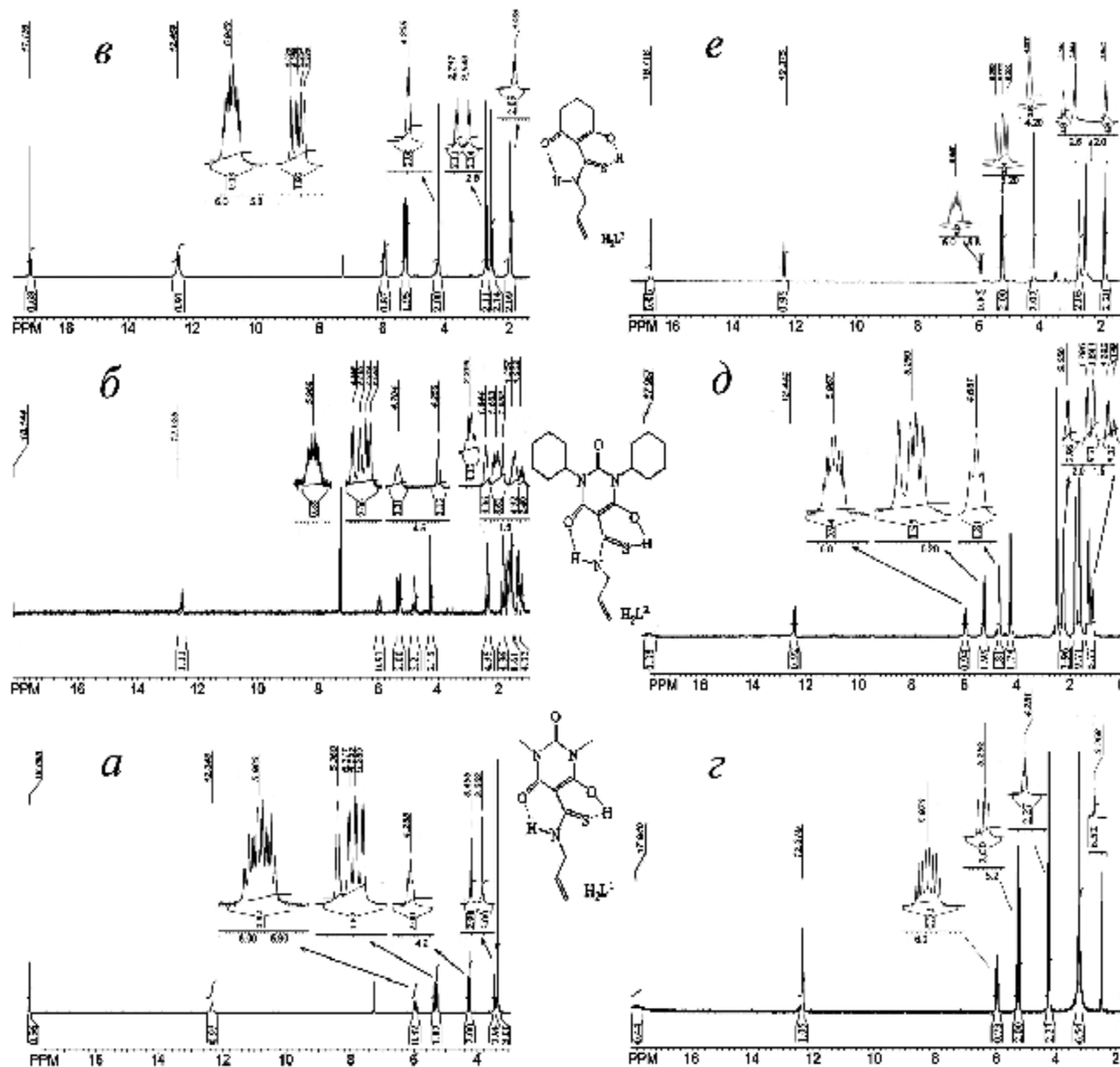


Рис. 3. Спектри ЯМР ^1H тіоамідів $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^3$ (а–в) у CDCl_3 та $\text{DMSO-}d_6$ (г–е).

17.85/17.96/16.72 та 12.38/12.44/12.38 м.ч. (рис. 4, г–е). Отже, в більш полярному розчиннику ДМСО сигнали протонів груп --OH та --NH суттєво зміщуються в сильне поле на величину $\Delta\delta = -(0.24/0.19/0.42)$ м.ч. для OH і $(+0.03/-0.09/-0.08)$ м.ч. для NH .

Хімічні зсуви сигналів протонів двох груп --CH_2 алільного фрагмента в ДМСО зазнають незначного, переважно сильнопольного зсуву

(за виключенням сигналів групи $=\text{CH}$, $\Delta\delta = +0.01/0.01/0.01$ м.ч.) на $\Delta\delta = -0.05/-0.04/-0.04$ (для $=\text{CH}_2$) та $-0.01/-0.10/-0.02$ м.ч. (для --CH_2) відносно CDCl_3 . Також сильнопольний зсув у більш полярному розчиннику спостерігається для сигналів протонів замісників (--CH_3 груп у H_2L^1 на $\Delta\delta = -(0.20-0.10)$ м.ч., циклогексанових кілець у H_2L^2 на $\Delta\delta = -(0.01-0.08)$ м.ч.) (табл. 1).

Симетричне розміщення молекул ліганда

Т а б л и ц я 2

Хімічні зсуви сигналів протонів у спектрах ЯМР ^1H комплексів Zn(II) і Ag(I) на основі алітгіоамідів H_2L^{1-3}

Сполука	Віднесення сигналів, δ , м.ч.							
	ОН	NH	алільний фрагмент			інші замісники		
			=CH	=CH ₂	–CH ₂	2CH ₃	2C ₆ H ₁₁	3CH ₂
$[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]_n$	—	с 12.87	м 5.98	д.д. 5.25, $J^1 = 17.2$, $J^2 = 10.8$ Гц	м 4.29	ш.с. 3.00	—	—
$[\text{Zn}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	—	с 12.86	м 5.98	д.д. 5.25, $J^1 = 17.2$, $J^2 = 0.4$ Гц	м 4.28	ш.с. 3.16 + + с 1.83 (3H, CH ₃ CO)	—	—
$[\text{Ag}_2(\text{HL}^1)_2]_n$	—	с 12.85	м 5.99	д.д. 5.25, $J^1 = 17.0$, $J^2 = 10.4$ Гц	м 4.29	ш.с. 3.15	—	—
$[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2]$	—	с 12.85	м 5.98	д.д. 5.26, $J^1 = 17.2$, $J^2 = 10.8$ Гц	м 4.30	ш.с. 3.16	—	—
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{NO}_3]$	с 18.58	с 12.85	м 5.99	д.д. 5.25, $J^1 = 17.0$, $J^2 = 10.4$ Гц	м 4.29	ш.с. 3.12	—	—
$[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	—	с 12.86	м 5.96	д.д. 5.23, $J^1 = 18.0$, $J^2 = 9.6$ Гц	м 4.29	+ с 1.91 (3H, CH ₃ CO)	д 2.42 (4H), $J = 8.8$ Гц; м 1.77–1.53 (11H); м 1.26–1.13 (7H)	—
$[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]$	—	с 12.86	м 5.96	д.д. 5.23, $J = 18.0$, 9.6 Гц	м 4.29	—	м 2.47 (4H), м 1.76–1.52 (11H); м 1.26–1.12 (7H)	—
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^2)_2\text{NO}_3]$	с 18.36	12.85	м 5.97	д.д. 5.22, $J^1 = 17.2$, $J^2 = 10.4$ Гц	м 4.28	—	м 2.43 (4H), м 1.76–1.52 (11H); м 1.25–1.12 (7H)	—
$[\text{Zn}_2\text{L}^3_2]_n$	—	с 12.83	м 5.90	м 5.18	м 4.02	—	—	м 2.48, 2.43, 1.83
$\text{Zn}_2(\text{HL}^3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	с 12.74	м 5.92	м 5.20	м 4.08	+ с 1.88 (3H, CH ₃ CO)	—	м 2.50, 2.45, 1.84
$[\text{Ag}_2(\text{HL}^3)_2]_n$	—	с 12.80	м 5.88	м 5.19	м 4.03	—	—	2.43, 2.38, 1.81
$[\text{Zn}(\text{HL}^3)_2]$	—	с 12.73	м 5.91	м 5.21	4.05	—	—	2.45, 2.40, 1.80
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{NO}_3]$	с 17.27	с 12.74	м 5.92	м 5.20	4.02	—	—	2.44, 2.41, 1.80

H_2L^1 у координаційному поліедри комплексів цинку **2**, **4** і аргентуму **3**, **5** зумовлює появу в сильному полі спектрів ЯМР ^1H комплексів лише одного інтенсивного синглету двох CH_3 -

груп гетероциклу. При цьому їх сильнопольне зміщення становить $\Delta\delta = -0.1 - (-0.14)$ м.ч., що зумовлено спряженням даного гетероциклу із сусіднім новоствореним металоциклом і,

як наслідок, розміщенням даних груп в *орто*- і *пара*-положенні до металоциклу. Ще більш суттєвого сильнопольного зміщення ($\Delta\delta_{\text{CH}_3} = -0.26$ м.ч.) зазнають сигнали протонів метильних груп у комплексах **2**, що пов'язано з участю в комплексоутворенні обох функціональних груп C=O та C–O гетероциклу (табл. 2). Спільною особливістю для спектрів ЯМР ^1H усіх комплексів є суттєве зміщення, однак уже в слабке поле, синглету протона NH ($\Delta\delta = +0.49$ – -0.47 м.ч.), що розміщений в безпосередній близькості до групи C=S, яка приймає участь у формуванні донорно-акцепторного зв'язку з іоном металу. Незначне зміщення сигналів протонів груп =CH, –CH₂ та =CH₂ алільного фрагмента вказує на те, що останній не задіяний у комплексоутворенні. Відсутність у спектрах ЯМР комплексів **1**, **4** будь-яких інших сигналів, наприклад, ацетат-аніонів вихідної солі металу, вказує на те, що вакантні координаційні місця в оточенні металу займають лише донорні атоми досліджуваних лігандів H₂L¹–H₂L³ із характерним для іона цинку тетраедричним поліедром ZnO₂S₂ (комплекс **4**), ZnO₂NS (комплекс **1**) [18]. Спектр ЯМР ^1H полімерного комплексу **1** є ідентичним до описаного вище КС **2**, за виключенням меншого значення інтегральної інтенсивності сигналу протона NH. Спектр комплексу **2** є схожим, окрім присутності в сильному полі сигналів протонів ацетат-аніонів із значенням $\delta_{\text{CH}_3\text{CO}} = 1.91/1.83/1.88$ м.ч. (табл. 2).

Такі ж самі зміни спостерігаються і в спектрах ЯМР ^1H комплексів цинку з H₂L² та H₂L³, хоча, на відміну від попередніх комплексів, серед сигналів циклогексанових протонів найбільшого зміщення ($\Delta\delta_{\text{CH}_2} = +0.12$ – -0.17 м.ч.) зазнають сигнали CH₂-груп, розташованих у просторовій близькості до координаційного зв'язку Zn–O. Спектри комплексів **5** відрізняються від попередніх наявністю синглету групи OH, зміщеної по відношенню до вихідного ліганда на $+0.73/+0.4/+0.55$ м.ч. у слабке поле (табл. 2).

За даними спектрів ЯМР ^1H сполука HL⁵ як в CDCl₃, так і в DMSO перебуває в стані *Z-E*-ізомерів, про що свідчить наявність двох сигналів протонів NH з хімічним зсувом 12.02 і

10.12 м.ч. у CDCl₃ та 11.51 і 9.93 м.ч. у розчині DMSO (табл. 3). На відміну від HL⁵ спектр HL⁴ і в CDCl₃, і в DMSO містить тільки один синглет з $\delta = 11.73/11.39$ м.ч. Як і у випадку алілтїоамідів, природа розчинника також впливає на значення хімічних зсувів усіх сигналів протонів у спектрах сполук HL⁴ та HL⁵. У більш полярному DMSO сигнали протонів зазнають сильнопольного зсуву на $\Delta\delta = -0.34$ (NH), -0.05 (CH(CH₃)), -0.14 (CH₂(C=O)), -0.13 (CH₂), -0.14 (CH₃) м.ч. для HL⁴ та на $\Delta\delta = -0.51/-0.19$ (NH), -0.05 (CH₂(CH₂O)), -0.04 , -0.10 м.ч. (CH¹_{CH₂I}, CH²_{CH₂I}), $+0.11$ (CH_{CHCH₂I}), -0.03 , -0.06 (CH¹_(CH₂N), CH²_(CH₂N)), 0.01 , 0.04 ((C¹H₃)CH₃(C=O), (C²H₃)CH₃CH₂O) для HL⁵.

У спектрах комплексів Zn(II) і Ag(I) на основі HL⁴, HL⁵ для всіх сигналів протонів спостерігається сильнопольне зміщення (табл. 3) відносно некоординованих HL⁴, HL⁵. При цьому найбільшого сильнопольного зсуву зазнають сигнали протонів CH₂ дигідротіазольного ($\Delta\delta = -0.2$ – -0.28 м.ч.) та CH₂ циклогексанового кільця ($\Delta\delta = -0.1$ – -0.12 м.ч.) у ліганді HL⁴, а також дигідротіазольного ($\Delta\delta = -0.11$ – -0.13 м.ч.) та ацетогрупи (0.12 – -0.14 м.ч.) у ліганді HL⁵, які безпосередньо зв'язані з атомами азоту та кисню функціональних груп, що беруть участь в утворенні зв'язків з іонами металів. Відсутність у спектрах комплексів сигнала протона NH свідчить про перебування досліджуваних сполук у монодепротонованих таутомерних формах HL⁴, HL⁵ (рис. 2).

Електронні спектри поглинання лігандів H₂L¹–H₂L³, HL⁴, HL⁵ та комплексів на їх основі. Спектри ЕСП алілтїоамідів H₂L¹–H₂L³ складаються із декількох смуг поглинання (СП) в ультрафіолетовій області від 46000 до 33000 см^{–1}, що відповідають за електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ C=C_{allyl}, C=C_{het} та $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ C=O та C=S груп (рис. 4). Аналіз спектрів показує, що заміна метильного замісника в гетероциклі тіоаміду H₂L¹ на циклогексильний у H₂L² приводить до bathochromного зміщення наведених максимумів СП на 200–400 см^{–1}. Відповідні СП H₂L³ по відношенню до H₂L¹, H₂L² зазнають гіпсохромного зміщення, що пов'язано з відсутністю

Таблиця 3

Хімічні зсуви сигналів протонів у спектрах ЯМР ^1H сполук HL^4 , HL^5 та комплексів Zn(II) і Ag(I) на їх основі

Сполука	Віднесення сигналів, δ , м.ч.					
	NH	$\text{CH}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}^1(\text{CH}_2\text{N})$, $\text{CH}^2(\text{CH}_2\text{N})$	$2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$	CH_2	CH_3
H_2L^4 у CDCl_3	11.73 с	3.95 т, $J^1 = 8$, $J^3 = 3.2$ Гц	3.67 м; 3.58 д.д., $J^1 = 11.2$, $J^2 = 5.6$ Гц	2.51 т, $J^1 = 6.4$ Гц	1.94 м	1.42 д, $J_1 = 6.4$ Гц
HL^4 у DMSO	11.39 с	3.90 т, $J^1 = 8.6$, $J^3 = 3.2$ Гц	3.67 м; 3.58 д.д., $J^1 = 11.6$, $J^2 = 4.8$ Гц	2.37 м	1.81 м	1.28 д, $J^1 = 7.2$ Гц
$[\text{Zn}(\text{HL}^4)_2]$ у DMSO	—	3.88 т, $J^1 = 8.6$ Гц	3.47 м; 3.30 д.д., $J^1 = 11.6$, $J^2 = 4.8$ Гц	2.25 м	1.73 м	1.38 м
$\text{K}[\text{Ag}(\text{HL}^4)_2]$ у DMSO	—	3.85 т, $J^1 = 8.6$ Гц	3.46 м; 3.30 д.д., $J^1 = 11.6$, $J^2 = 4.8$ Гц	2.27 м	1.70 м	1.35 м
HL^5 у CDCl_3	NH 12.02 с (Z-ізомер), 10.12 с (E-ізомер)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O})$ 4.25 м (2H)	$\text{CH}^1\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CH}^2\text{CH}_2\text{I}$ 4.02 д, $J^1 = 12$ Гц; 3.91 м	CHCHCH_2I 3.79 м	$\text{CH}^1(\text{CH}_2\text{N})$, $\text{CH}^2(\text{CH}_2\text{N})$ 3.38 д.д., $J^1 = 10.4$, $J^2 = 4.2$ Гц, 3.25 м	$(\text{C}^1\text{H}_3)\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})$, $(\text{C}^2\text{H}_3)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 2.43 д, $J^1 = 9.6$ Гц, 1.34 м
HL^5 у DMSO	11.51 с, 9.93 с	4.20 м	3.98 м, 3.81 м	3.90 м	3.35 $J^1 = 10.4$, $J^2 = 4.4$ Гц, 3.19 м	2.42 м, 1.30 м
$[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ у DMSO	—	4.15 м	3.87 м	3.78 м	3.49 д.д., 3.36	2.30 м, 1.26 м
$\text{K}[\text{Ag}(\text{HL}^5)_2]$ у DMSO	—	4.14 м	3.85 м	3.75 м	3.5, д.д., $J^1 = 10.2$, $J^2 = 4.2$ Гц, 3.35 м	2.28 м, 1.22 м

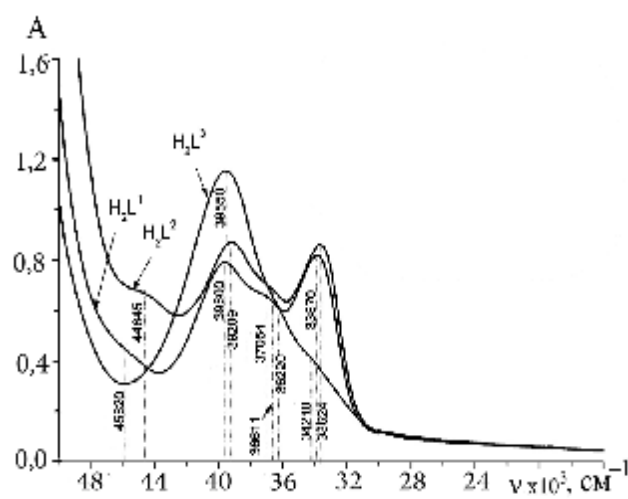


Рис. 4. Електронні спектри поглинання алілітіоамідів H_2L^{1-3} .

атомів азоту в циклогексеновому фрагменті, які суттєво впливають на перерозподіл електронної густини в молекулі.

У розчині форма цих смуг поглинання в комплексах з іонами Zn(II) не змінюється, однак відбувається їх батохромне зміщення на $\Delta\nu = 693, 175/759/24, 329/154/144, 507/389/795 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4, а–в), що пов'язане зі зміною розподілу електронної густини при комплексоутворенні. На жаль, комплекси, виділені в твердому стані, нерозчинні в ізопропанолі, тому їх ЕСП записані в суміші ізопропанол—ДМФА (рис. 5, а, крива 7, б, в, крива 6), у результаті чого половина інформативної області (від 50000 до 38000 см^{-1}) перекривається внаслідок поглинання самого розчинника (ДМФА). Однак у діапазоні від 30000 до 38000 см^{-1}

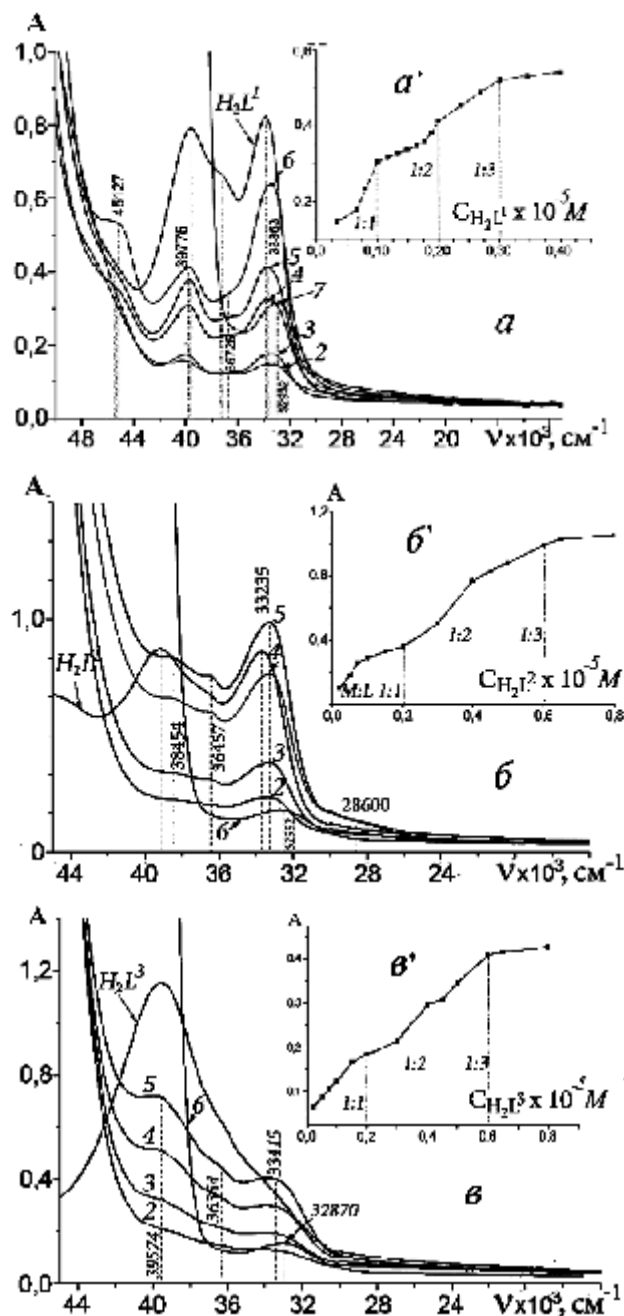


Рис. 5. Електронні спектри поглинання комплексів Zn(II) з $H_2L^1-H_2L^3$ (а-в) в ізопропанолі ($C_{Zn^{2+}} = 6.7 \cdot 10^{-5}$, $C_L = 3.3 \cdot 10^{-5}-4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та суміші ізопропанол—ДМФА (а, крива 7; б, в, криві 6) та криві титрування (а'-в').

для комплексів Zn(II) добре візуалізується СП електронних переходів $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ групи C=S при 32932, 32552 або 32870 cm^{-1} , яка на

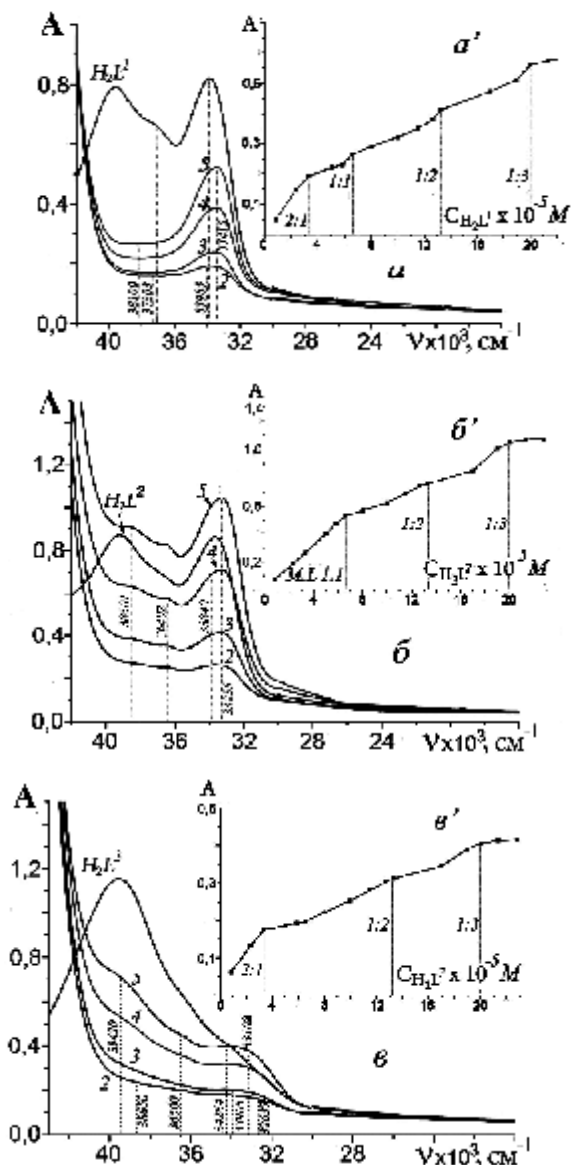


Рис. 6. Електронні спектри поглинання комплексів Ag(I) з $H_2L^1-H_2L^3$ (а-в) в ізопропанолі ($C_{Ag^+} = 6.7 \cdot 10^{-5}$, $C_L = 3.3 \cdot 10^{-5}-4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та криві титрування (а'-в').

938/1072/1340 cm^{-1} зміщена в довгохвильову область порівняно з некоординованими тіоамідами H_2L^{1-3} , що свідчить про участь групи C=S у координації до центрального атома металу. Титрування іонів Zn(II) розчином ліганду показало перегин кривої в трьох точках, що відповідають співвідношенням компонентів M:L = 1:1, 1:2, 1:3 (рис. 5, а'-в'). Отже, в розчині

комплексоутворення проходить саме в таких співвідношеннях, що дещо відрізняється від отриманих комплексів у твердому стані, адже комплекси у співвідношенні $M:L = 1:3$ не виділено в твердому стані.

Зміни, які відбуваються в спектрах ЕСП при взаємодії $H_2L^1-H_2L^3$ з іонами $Ag(I)$, подібні до попередніх (рис. 6, $a-e$). Комплексоутворення іонів $Ag(I)$ з досліджуваними тіоамідами, як і з іонами $Zn(II)$, приводить до bathochromного зміщення смуг поглинання, що відповідають за електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ груп $C=O$ та $C=S$ на $\Delta\nu = -(970/249/455)$, $-(708/209/369)$ та $-(130/280/720) \text{ см}^{-1}$ відносно положення їх у спектрі вихідних лігандів. Аналіз кривих титрування (рис. 6, $a'-e'$) виявив, що в розчинах взаємодія $Ag(I)$ з $H_2L^1-H_2L^3$ проходить з утворенням комплексів при співвідношенні компонентів $M:L = 2:1$ (у випадку взаємодії з H_2L^1 і H_2L^3) та $1:1$, $1:2$, $1:3$ (у випадку взаємодії з усіма лігандами). Однак у твердому стані виділено лише полімерний комплекс **3**, у якому співвідношення $M:L$ $1:1$, та моноядерний комплекс **5** із співвідношенням $M:L$ $1:2$, що, ймовірно, пов'язано з різними концентраціями взаємодіючих речовин. Комплексоутворення в розчині проходить при концентрації компонентів $10^{-5}-10^{-4}$ моль/л, натомість у твердому стані синтези комплексів проведено при концентрації компонентів 10^{-2} моль/л. Слід відзначити, що криві титрування іонів $Zn(II)$ мають

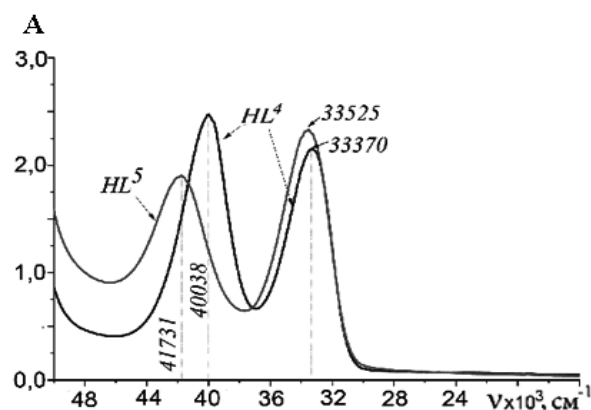


Рис. 7. Електронні спектри поглинання HL^4 , HL^5 в ізопропанолі.

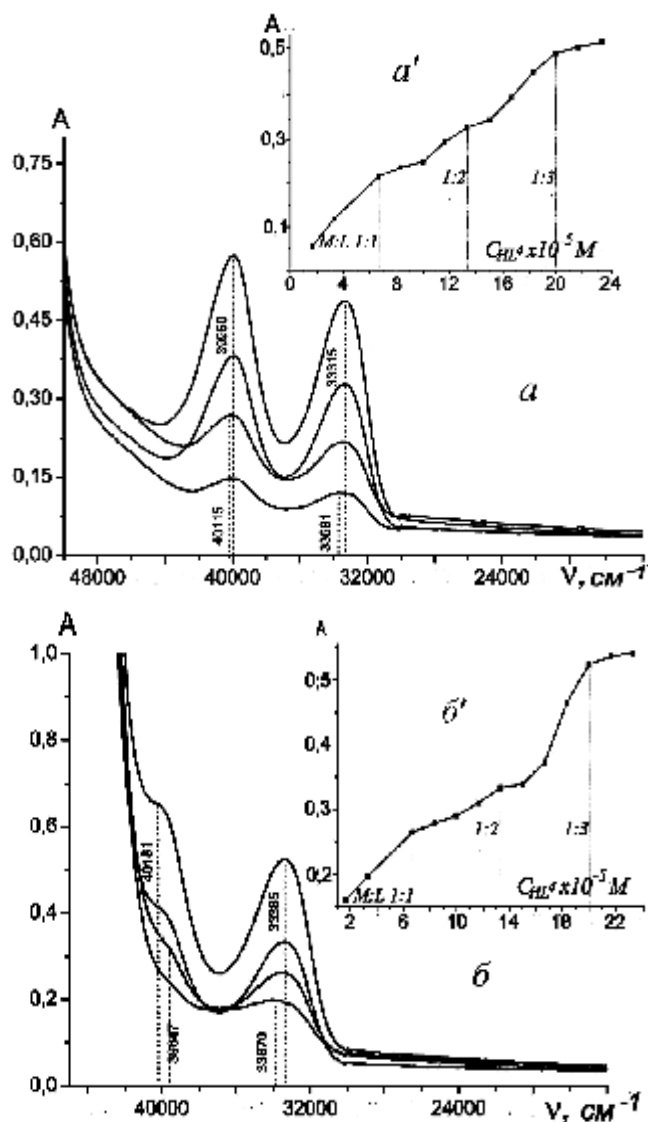


Рис. 8. Електронні спектри поглинання комплексів $Zn(II)$ і $Ag(I)$ з HL^4 (a, b) в ізопропанолі ($C_{Zn/Ag} = 6.7 \cdot 10^{-5}$, $C_L = (1.67-23.33) \cdot 10^{-5}$ моль/л) та криві титрування (a', b').

більш чітко виражений перегиб, в той час як криві титрування $Ag(I)$ характеризуються вираженим перегибом тільки при співвідношенні $M:L$ $2:1$ або $1:1$, що пов'язано з більшою схильністю іонів $Ag(I)$ до полінуклеації та полімеризації.

Подібність будови дигідротіазолів HL^4 , HL^5 позначається і на формі смуг поглинання в електронних спектрах (рис. 7), у яких при-

сутні СП при 41731/4038 та 33525/33370 cm^{-1} , що відповідають за внутрішньолігандні електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ $\text{C}=\text{C}_{\text{het}}$ та $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ груп $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{N}$, характерних для їх таутомерних форм HL^4 , HL^5 (рис. 2). Однак наявність додаткового циклогексенового фрагмента в HL^4 сприяє батохромному зміщенню однієї з СП на 1693 cm^{-1} відносно такої в спектрі HL^5 . При цьому наступна СП у спектрі HL^4 зазнає батохромного зміщення лише на 155 cm^{-1} (рис. 7).

На відміну від спектрів комплексів з алілтїоамідами H_2L^1 – H_2L^3 , в ЕСП комплексів Zn(II) і Ag(I) із HL^4 комплексоутворення відзначається гіпсохромним зміщенням усіх СП на 77/321 і 391/500 cm^{-1} при співвідношенні компонентів М:Л 1:1, 1:2 та батохромним зміщенням обох СП по відношенню до самих лігандів на 88/143, 55/18 cm^{-1} при співвідношенні компонентів М:Л 1:3 (рис. 8, а,б). Це означає, що при різних співвідношеннях утворюються комплекси з різною координацією лігандів, наприклад хелатним та нехелатним способом, що позначається на розподілі електронної густини.

Схожа тенденція спостерігається і при комплексоутворенні Zn(II) і Ag(I) з HL^5 . Співвідношення компонентів М:Л 1:1, 1:2 приводить до гіпсохромного зміщення СП, які відповідають за внутрішньолігандні електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{N}$ груп на 375/447 cm^{-1} , в той час як співвідношення М:Л 1:3 обумовлює гіпсохромний зсув цих СП тільки на 46/65 cm^{-1} (рис. 9, а,б).

Ймовірно, хелатний спосіб координації HL^4 та HL^5 обумовлює більше зміщення СП порівняно з нехелатним способом координації.

ІЧ-спектри сполук H_2L^1 – H_2L^3 , HL^4 , HL^5 та комплексів Zn(II) і Ag(I) на їх основі. В ІЧ-спектрах вихідних алілтїоамідів H_2L^1 – H_2L^3 у високочастотній області (4000–2000 cm^{-1}) присутні смуги поглинання валентних коливань $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ при 3423/3421/3420 та 3095/3080/3104 cm^{-1} , а також $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{H}_2\text{L}^1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{H}_2\text{L}^1}$ і $\nu(\text{C}=\text{H})_{\text{allyl}}$ при 2997, 2957 та ν_{as} і $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{H})_{\text{CH}_2}$ при 2895, 2842 cm^{-1} . Високочастотна область спектра H_2L^2 відрізняється від H_2L^1 наявністю інтенсивних СП при 2922,

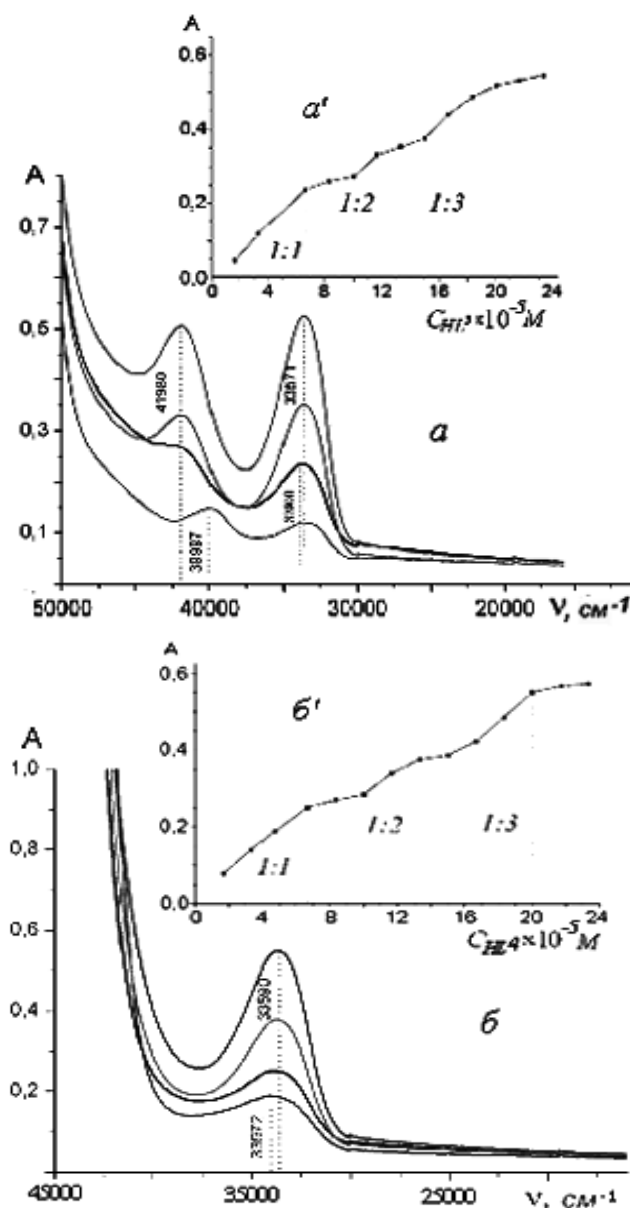


Рис. 9. Електронні спектри поглинання комплексів Zn(II) і Ag(I) з HL^5 (а, б) в ізопропанолі ($C_{\text{Zn/Ag}} = 6.7 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{L}} = (1.67\text{--}23.33) \cdot 10^{-5}$ моль/л) та криві титрування (а', б').

2854 cm^{-1} , обумовлених валентними коливаннями ν_{as} та $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{H})_{\text{CH}_2}$ циклогексанових кілець. Характеристичні валентні коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляються інтенсивною СП при 1708/1706/1703 cm^{-1} , а $\nu(\text{C}=\text{S})$ — слабо інтенсивною, однак чітко вираженою СП при 1227/1222/1220 cm^{-1} .

В ІЧ-спектрах комплексів зазначені СП зазнають переважно низькочастотного зсуву. Так, у комплексах **2–4** бідентатно хелатна координація лігандів з депротонуванням гідроксильної групи супроводжується зникненням СП $\nu(\text{OH})$ та низькочастотним зсувом $\nu(\text{C}=\text{S})$ на $37\text{--}32\text{ см}^{-1}$. Крім того, низькочастотного зсуву на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ зазнають також СП $\nu(\text{NH})$, які знаходяться в безпосередній близькості до координаційного зв'язку $\text{C}=\text{S} \rightarrow \text{Zn/Ag}$. Спектр комплексу **2** відрізняється наявністю СП валентних коливань карбоксильної групи при $1655\text{--}1670\text{ см}^{-1}$. ІЧ-спектр комплексу **5** відрізняється наявністю СП $\nu(\text{OH})$, зміщеної по відношенню до вихідного ліганду на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ у низькочастотну область (рис. 10). Крім того, в спектрі присутня уширена СП коливань нітрат-аніона при 1382 см^{-1} . Слід відзначити, що у спектрах усіх комплексів валентні коливання зв'язків $\text{S} \rightarrow \text{M}$ або $\text{O} \rightarrow \text{M}$ не візуалізуються через їх перекривання з рядом деформаційних коливань $\delta(\text{CNC}) + \tau(\text{C}=\text{CH}_2)$.

В ІЧ-спектрах HL^4 , HL^5 валентні коливання $\nu(\text{NH})$ тіазолідинового ядра проявляються при 3200 та 3144 см^{-1} . Крім того, у високочастотній області спектрів HL^5 розміщені СП $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ при 2990 та 2935 см^{-1} та ν_{as}

і $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_2}$ при 2913 , 2890 см^{-1} . Для HL^4 вказані СП проявляються при 2938 , 2917 та 2894 , 2870 см^{-1} . Для обох сполук карбонільна група $\text{C}=\text{O}$ проявляється строго вираженою СП при $1668/1670\text{ см}^{-1}$ відповідно, що характеризує її участь у формуванні водневих зв'язків. Як і в попередньому випадку, в ІЧ-спектрах комплексів **6** та **7** відбувається ряд змін. Оскільки в комплексах сполуки HL^4 , HL^5 координовані у відповідній для них таутомерній формі HL^4 , HL^5 , то в ІЧ-спектрах комплексів СП $\nu(\text{NH})$ відсутні. Натомість, присутні нові СП валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{N})$ при $1630/1636\text{ см}^{-1}$.

Сpektри ЯМР ^1H записано на спектрометрі Bruker Avance DRX-400 МГц у $\text{DMSO-}d_6$ із стандартом ТМС. ІЧ-спектри — на приладі Specord M80 в діапазоні частот $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ у таблетках KBr, електронні спектри поглинання — на спектрофотометрі Specord M40 у діапазоні $50000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$.

Аналітичне визначення вмісту С, Н, N, S у досліджуваних комплексах проводили за допомогою методу Прегля (С, Н), Дюма (N), Шенієра (S) [21]. Вміст Zn, Ag та К визначали за допомогою рентген-флуоресцентного спектрометра ElvaX Light, обладнаного родієвим анодом та SDD детектором рентгенівського випромінювання з термоелектричним охолодженням.

Алілтіоаміди $\text{H}_2\text{L}^1\text{--}\text{H}_2\text{L}^3$ та продукти їх циклізації HL^4 , HL^5 отримували згідно з методиками [22–24].

Комплекси одержували за методиками, приведеними нижче.

Сполуки $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]_n$ та $[\text{Zn}_2\text{L}^3_2]_n$. Наважку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.132 г , $6 \cdot 10^{-4}$ моль) розчиняли в 10 мл метанолу при нагріванні до $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ та 10 мл ізопропанолу. До отриманого розчину додавали по кра-

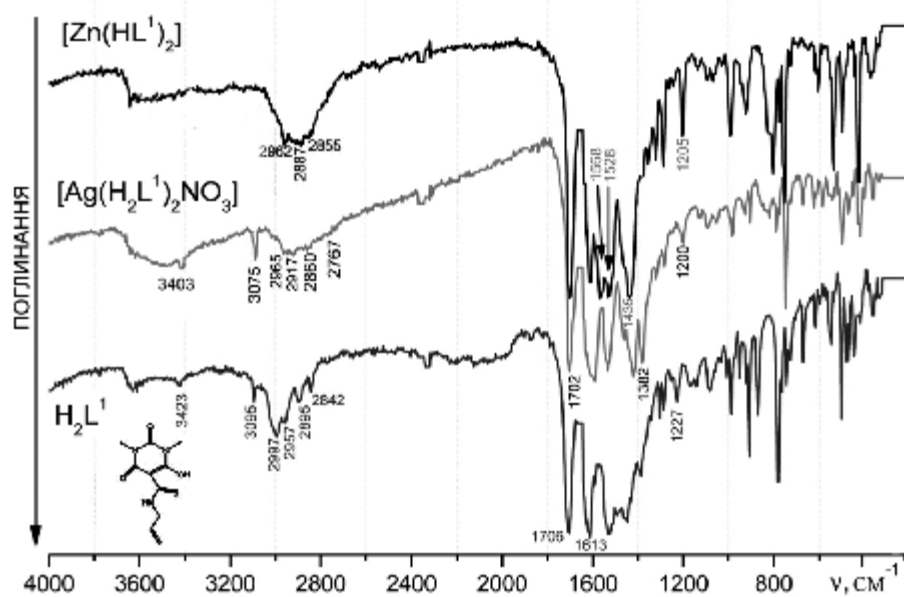


Рис. 10. ІЧ-спектри H_2L^1 та комплексів з Zn(II) і Ag(I) .

плях 20 мл розчину тіоаміду H_2L^1/H_2L^3 (0.154/0.127 г, 0.0006 моль в ізопропанолі) при постійному перемішуванні та нагріванні до 50 °С. Після повного додавання ліганду суміш нагрівали протягом 5 хв, після чого почав виділятися білий желеподібний осад. Отриману суспензію кип'ятили ще протягом 20 хв до утворення густого сніжно-білого желеподібного осаду, який займав весь об'єм розчину. Після охолодження осад відфільтровували та сушили у вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 95–98 %.

Розраховано для $[C_{30}H_{34}N_9O_9S_3Zn_3]_n$: С 37.65, Н 3.58, N 13.17, S 10.05, Zn 20.50 %. Знайдено: С 37.63, Н 3.62, N 13.11, S 10.00, Zn 20.57 %.

Розраховано для $[C_{30}H_{34}N_3O_6S_3Zn_3]_n$: С 43.67, Н 4.15, N 5.09, S 11.66, Zn 23.78 %. Знайдено: С 43.70, Н 4.17, N 5.12, S 11.62, Zn 23.88 %.

Комплекси складу $[Zn_2(HL^1)_2(CH_3COO)_2]$, $[Zn_2(HL^2)_2(CH_3COO)_2]$, $[Zn_2(HL^3)_2(CH_3COO)_2]$. Наважку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.044 г, 0.0002 моль) розчиняли в 5 мл 1 М CH_3COOH та 5 мл ізопропанолу при нагріванні до 60 °С. До отриманого розчину додавали по краплях 10 мл гарячого розчину тіоаміду $H_2L^1/H_2L^2/H_2L^3$ (0.052/0.078/0.042 г, 0.0002 моль в ізопропанолі) при постійному перемішуванні та нагріванні до 60 °С. Після повного додавання ліганду почав виділятися білий (у випадку H_2L^1 та H_2L^2) або світло-жовтий (H_2L^3) аморфний осад. Суміш нагрівали протягом 25 хв при 60 °С, після охолодження осад відфільтровували та сушили у вакуумному ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 80–75 %.

Розраховано для $C_{24}H_{30}N_6O_{10}S_2Zn_2$: С 38.05, Н 3.99, N 11.09, S 8.47, Zn 17.27 %. Знайдено: С 38.15, Н 4.05, N 11.12, S 8.44, Zn 17.33 %.

Розраховано для $C_{44}H_{62}N_6O_{10}S_2Zn_2$: С 51.31, Н 6.07, N 8.16, S 6.23, Zn 12.70 %. Знайдено: С 51.34, Н 6.12, N 8.18, S 6.21, Zn 12.77 %.

Розраховано для $C_{24}H_{30}N_2O_8S_2Zn_2$: С 43.06, Н 4.52, N 4.18, S, 9.58, Zn 19.54 %. Знайдено: С 43.11, Н 4.58, N 4.15, S 9.53, Zn 19.57 %.

Комплекси $[Ag_2(HL^1)_2]_n$ і $[Ag_2(HL^3)_2]_n$. Наважку $AgNO_3$ (0.034 г, 0.0002 моль) розчиняли в 1 мл 0.2 н. HNO_3 та 9 мл ізопропанолу. До одержаного прозорого розчину додавали по краплях розчин тіоаміду H_2L^1/H_2L^3 (0.051/0.042 г, 0.0002 моль) при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Отриману суміш перемішували протягом 35 хв, прозорий розчин залишали в темному місці. Через 3 доби почав виділятися дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над $CaCl_2$. Вихід 75–80 %.

Розраховано для $[C_{20}H_{24}Ag_2N_6O_6S_2]_n$: С 33.16, Н 3.34, Ag 29.79, N 11.60, S 8.85 %. Знайдено: С 33.22, Н 3.38, Ag 29.82, N 11.58, S 8.81 %.

Розраховано для $[C_{20}H_{24}Ag_2N_2O_4S_2]_n$: С 37.75, Н 3.80, Ag 33.91, N 4.40, S 10.08 %. Знайдено: С 37.80, Н 3.88, Ag 33.97, N 4.43, S 10.15 %.

Комплекси $[Zn(HL^1)_2]$, $[Zn(HL^2)_2]$, $[Zn(HL^3)_2]$. Наважку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.067 г, 0.0003 моль) розчиняли в 10 мл метанолу при нагріванні до 50 °С. До отриманого розчину додавали по краплях 10 мл гарячого розчину тіоаміду $H_2L^1/H_2L^2/H_2L^3$ (0.153/0.235/0.127 г, 0.0006 моль) в ізопропанолі при постійному перемішуванні та нагріванні до температури кипіння. Отриману суміш кип'ятили протягом 25 хв із зворотнім холодильником, дрібнокристалічний осад почав виділятися при охолодженні суміші. Через 2 год осад відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили у вакуумі над $CaCl_2$. Вихід 88–90 %.

Розраховано для $C_{20}H_{24}N_6O_6S_2Zn$: С 41.85, Н 4.21, N 14.64, S 11.17, Zn 11.40 %. Знайдено: С 41.92, Н 4.28, N 14.68, S 11.22, Zn 11.45 %.

Розраховано для $C_{40}H_{56}N_6O_6S_2Zn$: С 56.76, Н 6.67, N 9.93, S 7.58, Zn 7.73%;. Знайдено: С 56.82, Н 6.78, N 10.05, S 7.63, Zn 7.77%;.

Розраховано для $C_{20}H_{24}N_2O_4S_2Zn$: С 49.43, Н 4.98, N 5.76, S 13.20, Zn 13.46%;. Знайдено: С 49.50, Н 5.05, N 5.80, S 13.25, Zn 13.48%;.

Комплекси $[Ag(H_2L^1)_2NO_3]$, $[Ag(H_2L^2)_2NO_3]$, $[Ag(H_2L^3)_2NO_3]$. Наважку $AgNO_3$ (0.034 г, 0.0002 моль) розчиняли в 3 мл 2 н. HNO_3 та 7 мл ізопропанолу. До отриманого прозорого роз-

чину додавали по краплях розчин тіоаміду $\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^2/\text{H}_2\text{L}^3$ (0.102/0.157/0.085 г, 0.0004 моль) при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Отриману суміш перемішували протягом 55 хв, прозорий розчин залишали в темному місці. Через 2 доби почав виділятися дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над CaCl_2 . Вихід 70–75 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{AgN}_7\text{O}_8\text{S}_2$: С 36.10, Н 4.09, Ag 16.21, N 14.73, S 9.64 %. Знайдено: С 36.15, Н 4.18, Ag 16.28, N 14.77, S 9.69 %.

Розраховано для $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{AgN}_7\text{O}_8\text{S}_2$: С 51.22, Н 6.34, Ag 11.50, N 10.45, S 6.84 %. Знайдено: С 51.28, Н 6.38, Ag 11.43, N 10.40, S 6.80 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{AgN}_3\text{O}_6\text{S}_2$: С 41.60, Н 4.71, Ag 18.68, N 7.28, S 11.11 %. Знайдено: С 41.68, Н 4.77, Ag 18.61, N 7.25, S 11.10 %.

Комплекси $[\text{Zn}(\text{L}^4)_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]$ отримували згідно з описаною вище методикою синтезу $[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2]$. Дрібнокристалічні осадки білого (у випадку взаємодії з HL^4) та світложовтого (у випадку взаємодії з HL^5) виділялись на третю добу. Вихід 70, 62 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$: С 49.43, Н 4.98, N 5.76, S 13.20, Zn 13.46 %. Знайдено: С 49.48, Н 5.08, N 5.83, S 13.28, Zn 13.52 %.

Розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$: С 28.99, Н 2.97, I 34.04, N 3.76, S 8.60, Zn 8.77 %. Знайдено: С 29.10, Н 3.10, I 34.12, N 3.80, S 8.68, Zn 8.80 %.

Комплекси $[\text{Ag}(\text{L}^{4,5'})](\text{KL}^{4,5'})$. До розчину AgNO_3 (0.034 г, 0.0002 моль) в 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, підкисленого двома краплями 2 М HNO_3 , додавали 0.020 г (0.0002 моль) KNO_3 при постійному перемішуванні. До отриманого прозорого розчину додавали по краплях розчин HL^4/HL^5 (0.085/0.142 г, 0.0004 моль) в ізопропанолі при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Отриману суміш продовжували перемішувати протягом 55 хв, прозорий розчин залишали в темному місці. Через 5 діб виділявся дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над CaCl_2 . Вихід 65, 63 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{AgKN}_2\text{O}_4\text{S}_2$: С 42.33, Н 4.26, Ag 19.01, К 6.89, N 4.94, S 11.30

%. Знайдено: С 42.44, Н 4.31, Ag 19.25, К 6.73, N 5.0, S 11.28 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{AgI}_2\text{KN}_2\text{O}_6\text{S}_2$: С 28.08, Н 3.06, Ag 12.61, К 4.57, N 3.28, S 7.50 %. Знайдено: С 28.23, Н 3.18, Ag 12.77, К 4.43, N 3.33, S 7.55 %.

ВИСНОВКИ. Синтезовано та виділено в індивідуальному стані низку нових хелатних моно-, бі- та поліядерних комплексів $\text{Zn}(\text{II})$ і $\text{Ag}(\text{I})$ складу $[\text{Zn}_2\text{L}^{1,3}]_n$, $[\text{Zn}_2(\text{HL}^{1-3})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Ag}_2(\text{HL}^{1,3})_2]_n$, $[\text{Zn}(\text{HL}^{1-3})_2]$, $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{NO}_3]$, $[\text{Zn}(\text{L}^{4,5})_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{L}^{4,5})_2]$, будову яких визначено методами спектроскопії ЯМР ^1H , ІЧ, ЕСП. Встановлено, що у всіх комплексах полідентатні алілтїоаміди H_2L^{1-3} координовані бідентатно атомами сірки тіоамідного фрагмента та кисню гідроксильної групи, а продукти їх протонно-/йодоциклізації $\text{HL}^{4,5}$ при комплексоутворенні переходять у відповідну таутомерну форму з N-,O-координацією через атоми оксигену депротонованої гідроксильної групи та атоми нітрогену дигідротіазольного гетероциклу. На основі алілтїоамідів $\text{H}_2\text{L}^{1,3}$ отримано ряд полімерних комплексів $\text{Zn}(\text{II})$ і $\text{Ag}(\text{I})$, в яких полімеризація відбувається за рахунок утворення полімерних ланцюгів $\text{Zn}-(\text{O}_2\text{SN})-\text{Zn}$ та $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$. Дослідження розчинності отриманих комплексів показало, що полімерні комплекси слабкорозчинні або нерозчинні в ДМСО, ДМФА, в той час як моноядерні є розчинними в метанолі та навіть у воді.

КОМПЛЕКСЫ $\text{Zn}(\text{II})$ И $\text{Ag}(\text{I})$ С N-АЛЛИЛТИОАМИДАМИ ПИРИМИДИНИЛ(ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ)КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ПРОДУКТАМИ ИХ ПРОТОННО- И ИОДЦИКЛИЗАЦИИ

П.В.Боровик^{1*}, М.Б.Литвинчук^{2,3}, А.В.Бентя³, С.И.Орысык³, Ю.Л.Зборовский³, Н.Ю.Сливка², В.В.Орысык³, В.И.Пехньо¹, М.В.Вовк³

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, просп. Воли, 13, Луцк, 43025, Украина*

³ *Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина*

* e-mail: s.oryslend@gmail.com

Исследованы реакции комплексообразования N-аллилтиоамидов пиримидинил (циклогексенил) карбоновых кислот ($H_2L^1-H_2L^3$), а также продуктов их протоно- и иодциклизации HL^4 , HL^5 с ионами Zn(II) и Ag(I). Показано, что соотношение компонентов в комплексных соединениях тиоамидов $H_2L^1-H_2L^3$ с ионами Zn(II) и Ag(I), выделенных в твердом состоянии, соответствует M:L 1:1 и 1:2, а комплексы на основе продуктов протоно- и иодциклизации аллилзамещенных тиоамидов HL^4 , HL^5 образуются только в соотношениях M:L 1:2. Методами ИК, ЭСП и спектроскопии ЯМР 1H установлены способы координации лигандов и место локализации координационной связи.

К л ю ч е в ы е с л о в а: иод(протоно)циклизация, N-аллилкарботиоамиды, комплексообразование, полидентатные органические лиганды, хелатные металлоциклы.

Zn(II) AND Ag(I) COMPLEXES OF N-ALLYTHIOAMIDES OF PYRIMIDINYL (CYCLOHEXENYL) CARBOXYLIC ACIDS AND PRODUCTS THEIR PROTON- AND IODOCYCLIZATION

P.V.Borovyk¹, M.B.Litvinchuk^{2,3}, A.V.Bentya³, S.I.Orysyk^{1*}, Yu.L.Zborqvskiy³, N.Yu.Slyvka², V.V.Orysyk³, V.I.Pekhnyo¹, M.V.Vovk³

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Avenue, Lutsk, 43025, Ukraine

³ Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine

* e-mail: s.oryslend@gmail.com

The possibility of using N-allylcarbothioamide derivatives as well as products of their iodine- and proton-initiated electrophilic heterocyclizations as chelating agents in complexation reactions with Zn (II) and Ag(I) ions is shown. Processing of the obtained experimental data showed that N-allylthioamides of pyrimidinyl (cyclohexenyl) carboxylic acids $H_2L^1-H_2L^3$ and their proton- and iodo-cyclization products HL^4 , HL^5 containing four nucleophilic reaction centers (two oxygen atoms of the carbonyl and hydroxyl groups and N-, S-carbothioamide groups or N-atoms of the dihydrothiazole moiety) are polydentate ligands capable of coordinating with metal ions to form stable six-membered chelate metalocycles.

A series of new chelating mono-, bi- and poly-

nuclear complexes Zn(II) and Ag (I) of the composition $[Zn_2L^{1,3}]_n$, $[Zn_2(HL^{1-3})_2(CH_3COO)_2]$, $[Ag_2(H-L^{1,3})_2]_n$, $[Zn(HL^{1-3})_2]$, $[Ag(H_2L^3)_2NO_3]$, $[Zn(L^{4,5})_2]$, $K[Ag(L^{4,5})_2]$ were synthesized and isolated in solid state. Their molecular structure was established by methods of elemental chemical analysis, NMR 1H , IR and UV-Vis spectroscopy.

At a ratio of M:L 1:2, complexes were isolated in which two ligand molecules $H_2L^1-H_2L^3$ are coordinated to the metal ion by the sulfur atoms of the carbothioamide group and the oxygen of the mono-deprotonated hydroxyl group. It was established that the products of the proton-/iodocyclization HL^4 , HL^5 in the complex formation pass into the thione tautomeric form with coordination through the oxygen atoms of the deprotonated hydroxyl group and nitrogen atoms of the dihydrothiazole heterocycle. At M:L 1:1, binuclear or polynuclear coordination compounds are formed. It was shown that polymerisation in complexes $[Zn_2L^{1,3}]_n$ and $[Ag_2(HL^{1,3})_2]_n$ is due to the formation of Zn-(O₂SN)-Zn and Ag-O-Ag polymer chains.

Investigation of the solubility of the resulting complexes showed that the polymer complexes are weakly soluble or insoluble in DMSO, DMF, while the mononuclear are soluble in methanol, as well as in water.

K e y w o r d s: iodine/proton cyclization, N-allylcarbothioamides, complex formation, polydentate organic ligands, chelate metalocycles.

ЛІТЕРАТУРА

1. Saeed A., Florke U., Erben M.F. A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aroyl)-3-(substituted) thioureas // J. Sulfur Chem. -2014. -35, № 3. -P. 318-355.
2. Frija L.M.T., Pombeiro A.J.L., Kopylovich M.N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles // Coord. Chem. Rev. -2016. -308, Pt. 1. -P. 32-55.
3. Haas K.L., Franz. K.J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology // Chem. Rev. -2009. -109, № 10. -P. 4921-4960.
4. Bhasin H., Bhatt V. The state of art in coordination compounds with antifungal activity // J. Chem. and Chem. Sci. -2018. -8, № 3. -P. 595-605.
5. Chen J., Fukuzumi K., Ip B., Florence, Cid A.P. Metal Coordination chemistry in the study of biological pathway and processes: A review. // Inter. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. -2014. -3, № 3. -P. 36-45.

6. Dilworth J.R., Huetting R. Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy // *Inorg. Chim. Acta.* -2012. -**389**. -P. 3–15.
7. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity // *The Open Crystallography Journal.* -2010. -**3**, № 2. -P. 16–28.
8. Koch K.R. New chemistry with old ligands: *N*-alkyl- and *N,N*-dialkyl-*N*-acyl(aryl)thioureas in coordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals // *Coord. Chem. Rev.* -2001. -**216–217**. -P. 473–488.
9. Singh R.B., Ishii H. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones // *Critical Rev. Analyt. Chem.* -1991. -**22**, № 5. -P. 381–409.
10. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O. et al. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-*N*-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or pro-ligand: Synthesis, crystal structures and analytical application // *Polyhedron.* -2013. -**51**. -P. 211–221.
11. Dey P., Basu S. Liquid–liquid extraction of silver(I) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone into cyclohexene from nitrate medium in presence of neutral oxygen donor compounds // *Internat. J. ChemTech Res.* -2011. -**3**, № 3. -P. 1349–1358.
12. Banerjee S., Basu S. Synergistic extraction of Th(IV) by 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone and neutral donors // *Radiochim. Acta.* -2003. -**91**, № 2. -P. 97–103.
13. Hossain Md.S., Roy P.K., Ali R. et al. Selected pharmacological applications of 1st row transition metal complexes: A review // *Clinical Med. Res.* -2017. -**6**, № 6. -P. 177–191.
14. Zhao Y., Wang L., Guo C. et al. Metal complexes of thiosemicarbazones as potent anticancer agents: a minireview // *Med. Res.* -2018. -**2**, № 2. -20180009; doi: 10.21127/yaoyimr20180009.
15. Hossain Md.S., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Metal complexes as potential antimicrobial agent: A review // *Amer. J. Heterocycl. Chem.* -2018. -**4**, № 1. -P. 1–21.
16. Patra M., Gasser G. Organometallic compounds: An opportunity for chemical biology? // *ChemBioChem.* -2012. -**13**, № 9. -P. 1232–1252.
17. Zelenin K.N., Khorseeva L.A., Toshev M.T. et al. // *Zh. Obshch. Khim.* 1990 (Russ.). *Russ. J. Gen. Chem.* -1990. -**60**. -P. 2549.
18. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V. et al. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide // *Inorg. Chim. Acta.* -2012. -**382**. -P. 127–138.
19. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn(II) complexes with *N*-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide // *Polyhedron.* -2012. -**38**. -P. 15–25.
20. Реніч Г.Г. Синтез, будова та спектральні характеристики комплексів Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) з похідними тіосечовин, гідразонів та тіосемікарбазонів: дис. канд. хім. наук. -Київ, 2015. -С. 108–120. http://www.ionc.kiev.ua/ssc/2016/GRepich_thesis.pdf
21. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1967. -С. 19–55, 101–107.
22. Wesolowska A., Jagodzinski T.S., Sosnicki J.G., Hansen P.E. Synthesis of the *N*-Allylthioamide Derivatives of Cyclic Oxo- and Dioxo-Acids and Their Cyclization to the Derivatives of 4,5-Dihydrothiazole // *Polish J. Chem.* -2001. -**75**. -P. 387–400.
23. Hansen P.E., Duus F., Bolvig S., Jagodzinski T.S. Intramolecular hydrogen bonding of the enol forms of β -ketoamides and β -ketothioamides. Deuterium isotope effects on ¹³C chemical shifts // *J. Molecular Structure.* -1996. -**378**. -P. 45–59.
24. Літвінчук М.Б., Бентя А.В., Сливка Н.Ю., Вовк М.В. 5-Функціоналізовані (1,3-тіазолідин-2-іліден)піримідин-2,4,6-триони // *Укр. хім. журн.* -2017. -**83**, № 10. -С. 90–99.

REFERENCES

1. Saeed A., Florke U., Erben M.F. A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aryl)-3-(substituted) thioureas. *J. Sulfur Chem.* 2014. **35** (3): 318.
2. Frija L.M.T., Pombeiro A.J.L., Kopylovich M.N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles. *Coord. Chem. Rev.* 2016. **308**, Pt. 1: 32.
3. Haas K.L., Franz. K.J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. *Chem. Rev.* 2009. **109** (10): 4921.
4. Bhasin H., Bhatt V. The state of art in coordination compounds with antifungal activity. *J. Chem. and Chem. Sci.* 2018. **8** (3): 595.
5. Chen J., Fukuzumi K., Ip B., Florence, Cid A.P. Metal Coordination chemistry in the study of biological pathway and processes: A review. *Inter. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 2014. **3** (3): 36.
6. Dilworth J.R., Huetting R. Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy. *Inorg. Chim. Acta.* 2012. **389**: 3.
7. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity. *The Open Crystallography Journal.* 2010. **3** (2): 16.

8. Koch K.R. New chemistry with old ligands: N-alkyl- and N,N-dialkyl-N-acyl(aryl)thioureas in coordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals. *Coord. Chem. Rev.* 2001. **216–217**: 473.
9. Singh R.B., Ishii H. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 1991. **22** (5): 381.
10. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or pro-ligand: Synthesis, crystal structures and analytical application. *Polyhedron*. 2013. **51**: 211.
11. Dey P., Basu S. Liquid–liquid extraction of silver(I) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone into cyclohexene from nitrate medium in presence of neutral oxygen donor compounds. *Internat. J. ChemTech Res.* 2011. **3** (3): 1349.
12. Banerjee S., Basu S. Synergistic extraction of Th(IV) by 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone and neutral donors. *Radiochim. Acta*. 2003. **91** (2): 97.
13. Hossain Md.S., Roy P.K., Ali R., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Selected pharmacological applications of 1st row transition metal complexes: A review. *Clinical Med. Res.* 2017. **6** (6): 177.
14. Zhao Y., Wang L., Guo C., Jiang B., Li X., Liu K., Shi D. Metal complexes of thiosemicarbazones as potent anticancer agents: a minireview. *Med. Res.* 2018. **2** (2). 20180009; doi: 10.21127/yaoyimr20180009.
15. Hossain Md.S., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Metal complexes as potential antimicrobial agent: A review. *Amer. J. Heterocycl. Chem.* 2018. **4** (1): 1.
16. Patra M., Gasser G. Organometallic compounds: An opportunity for chemical biology? *Chem-BioChem*. 2012. **13** (9): 1232.
17. Zelenin K.N., Khorseeva L.A., Toshev M.T., Alekseev V.V., Dustov Kh.B. *Zh. Obshch. Khim.* 1990 (Russ.). *Russ. J. Gen. Chem.* 1990. **60**: 2549.
18. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Staninets V.I., Vovk M.V. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide. *Inorg. Chim. Acta*. 2012. **382**: 127.
19. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Vovk M.V. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn (II) complexes with N-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide. *Polyhedron*. 2012. **38**: 15.
20. Repich H.H. Synthesis, structure and spectral characteristics of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) with thiourea, hydrazone and thiosemicarbazone derivatives. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2015). http://www.ionc.kiev.ua/ssc/2016/GRepich_thesis.pdf
21. Klimova V.A. *The main micro methods of analysis of organic compounds*. (Moscow: Chemistry, 1967).
22. Wesolowska A., Jagodzinski T.S., Sosnicki J.G., Hansen P.E. Synthesis of the N-Allylthioamide Derivatives of Cyclic Oxo- and Dioxo-Acids and Their Cyclization to the Derivatives of 4,5-Dihydrothiazole. *Polish J. Chem.* 2001. **75**: 387.
23. Hansen P.E., Duus F., Bolvig S., Jagodzinski T.S. Intramolecular hydrogen bonding of the enol forms of β -ketoamides and β -ketothioamides. Deuterium isotope effects on ^{13}C chemical shifts. *Journal of Molecular Structure*. 1996. **378**: 45.
24. Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Slyvka N.Yu., Vovk M.V. 5-Functionalized (1,3-thiazolidine-2-ylidene)pyrimidin-2,4,6-triones. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2017. **83** (10): 90.

Надійшла 15.04.2019

В.І.Сабов^{1,2*}, М.В.Поторій¹, І.В.Кітик³, М.Й.Філеп², М.Ю.Сабов¹**ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗІПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ ТА СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$** ¹ Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна² Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла, вул. Волощина, 54, Ужгород, 88000, Україна³ Ченстоховський технологічний університет, вул. Армії Крайової, 17, Ченстохова, PL-42201, Польща* e-mail: vitasabov@gmail.com

Досліджено характер взаємодії у квазіподвійних системах за участю $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ і стабільних сполук перерізу $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ четверної системи $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$. Встановлено, що перерізи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ не є квазіподвійними, ними виявились перетинаючі їх перерізи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Методами ДТА, РФА та МСА вивчено фазові рівноваги у квазіподвійних системах $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$. Визначено, що обидві відносяться до евтектичного типу з обмеженою розчинністю. Межа розчинності при температурі відпау (573 K) зі сторони тетрарної сполуки у системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ становить до 10 % мол., у системі $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ близько 18 % мол., а з боку Sb_2Se_3 та TlSbSe_2 не перевищує декількох мольних відсотків.

К л ю ч о в і с л о в а: фазова діаграма, квазіподвійна система, фазові рівноваги, евтектична взаємодія, граничні тверді розчини.

ВСТУП. Халькогеніди важких металів проявляють себе як термоелектричні матеріали. Зокрема, в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ реалізується кілька потрібних сполук, структурно споріднених до перспективних термоелектричних матеріалів, а саме TlSbSe_2 , що належить до сполук типу $\text{TlB}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi; C}^{\text{VI}} - \text{Se, Te}$) та Tl_9SbSe_6 — структурний тип Cr_5B_3 , в якому кристалізуються відомі термоелектричні матеріали складу $\text{Tl}_9\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$ і $\text{Tl}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Sn, Pb; B}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi; C}^{\text{VI}} - \text{Se, Te}$) [1–4]. Сполука $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ відноситься до родини гексаселеногіподифосфатів, представники яких володіють комплексом напівпровідникових властивостей в ближньому ІЧ-діапазоні [5–7]. Поєднання цих властивостей в одному матеріалі викликає певний науковий та практичний інтерес, тому метою нашого дослідження було вивчення під цим кутом характеру взаємодії між $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ і термічно стабільними фазами системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Попередні дослідження

щодо характеру взаємодії у системі $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$ вказували, що, незважаючи на те, що переріз $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ характеризується наявністю чотирьох термічно стабільних сполук (вихідні та тернарні TlSbSe_2 і TlSbSe_2), квазіподвійними є тільки дві — $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ [8].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідними компонентами при синтезі сплавів були відповідні бінарні, тернарні сполуки та тетрарна фаза $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, які синтезували з елементарних компонентів високої чистоти (талій 000, стибій СУ-000, селен ос.ч. 17–3, фосфор ос.ч. 9–3). Як для одержання вихідних сполук, так і сплавів використовували прямий однотемпературний метод синтезу. Вихідні речовини компонували з точністю до $2 \cdot 10^{-3}$ г на електронних вагах АД 200. Наважки вихідних компонентів завантажували в кварцові ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаявали. Режим синтезу підбирали на основі T –

х-діаграми стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Шихту нагрівали до 950 K і витримували при цій температурі протягом 72 годин для завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолоджували до температури відпалу зі швидкістю 20–30 K/год. Для сплавів систем відпал проводили при температурі 573 K упродовж 240 годин, потім ампули загартувували у льодяній воді.

Диференціально-термічний аналіз (ДТА) виконували за стандартною методикою. Термограми записували за допомогою ПК з використанням АЦП ADS 1115 (модуль Arduino). Датчиком температури була комбінована хромель-алюмелева термопара, еталон — прокалений алюміній оксид. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) здійснювали на порошковому дифрактометрі ДРОН-4.07, випромінювання $\text{CuK}\alpha$, з реєстрацією на комп'ютері, мікροструктурний аналіз (МСА) — на металографічному мікроскопі Ломо Метам Р-1.

Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та сполука $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ належать четвертій системі $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$. У системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ утворюються чотири сполуки [9–11]. Дві з них плавляться конгруентно: TlSbSe_2 (730 K) та Tl_9SbSe_6 (725 K), а Tl_3SbSe_3 і TlSb_3Se_5 перитектично розкладаються при 625 і 725 K відповідно. Через інконгруентний характер плавлення Tl_3SbSe_3 та TlSb_3Se_5 характер фізико-хімічної взаємодії у системах $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6-\text{Tl}_3\text{SbSe}_3$ (TlSb_3Se_5) не досліджувався. Слід зауважити, що концентраційній площині системи $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$, до якої належить система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та сполука $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, також належать фази $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, що, згідно з літературними даними, є термічно стабільними [12, 13] (рис. 1).

За даними роботи [8] системи на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ і сполук системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ перетинаються з перерізами на основі інших стабільних фаз концентраційної площини ($\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$), а фазовий аналіз зразків у точках їх перетину вказував на те, що системи $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6-\text{Tl}_2\text{Se}$ (Tl_9SbSe_6) є неквазіподвійними. Щоб переконатися в тому, що названі системи не є навіть частково квазіподвійними (зокрема у підслідусній частині) на-

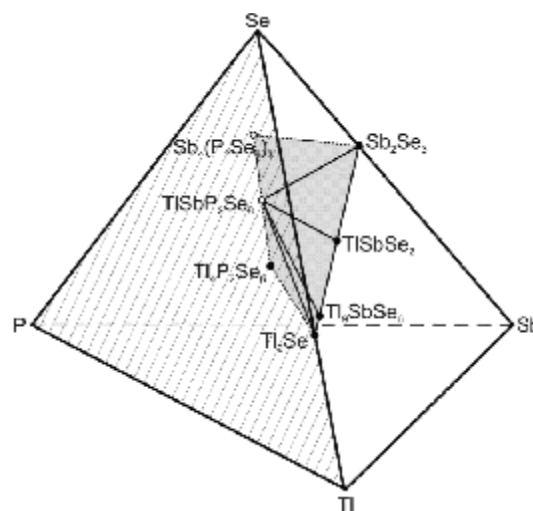


Рис. 1. Концентраційна площина $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ системи $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$.

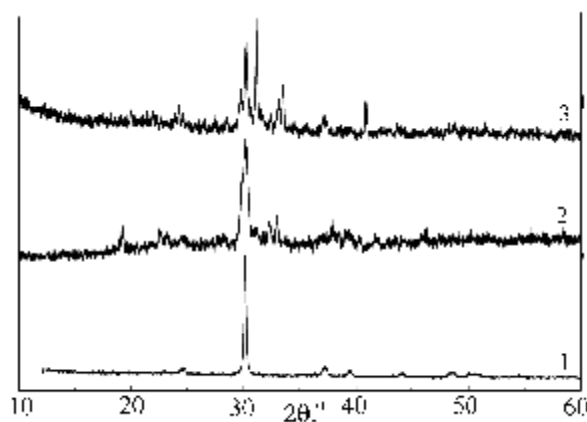


Рис. 2. Дифрактограми моноклінної модифікації TlSbSe_2 (1) та зразків систем $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6-\text{Tl}_2\text{Se}$ (2), $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6-\text{Tl}_9\text{SbSe}_6$ (3).

ми були синтезовані зразки на перерізах $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6-\text{Tl}_2\text{Se}$ (Tl_9SbSe_6 , TlSbSe_2 , Sb_2Se_3) у молярному співвідношенні 1:1, що відрізняється від співвідношень, наведених у роботі [8]. Одержані зразки досліджували методами ДТА (для встановлення температури відпалу при дослідженні фазових рівноваг у відповідних системах) та РФА (для встановлення квазіподвійності за фазовим складом).

Згідно з РФА, дифрактограми зразків систем $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ характеризуються двома системами рефлексів, що відповідають вихідним сполукам. Сто-

совно зразків систем $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{—TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_2\text{Se—TlSbP}_2\text{Se}_6$, встановлено, що на дифрактограмах наявні рефлекси TlSbSe_2 , отже, вони не є квазіподвійними (рис. 2).

Узагальнюючи сказане, можна зауважити, що розглядувана концентраційна площина, утворена неперетинаючими перерізами на основі стабільних фаз (Tl_2Se , Sb_2Se_3 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$), поділяється квазіподвійним перерізом $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{—TlSbSe}_2$ на потрібні взаємні системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{TlSbP}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlSbSe}_2 + \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (I) та $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6 + \text{Tl}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 + \text{TlSbSe}_2$ (II). У системі I наявна одна квазіподвійна система $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{—Sb}_2\text{Se}_3$, а у II — дві: $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{—TlSbSe}_2$ та $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{—Tl}_9\text{SbSe}_6$ (рис. 3). Тим самим підтверджено дані [8] про те, що системи $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{—TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_2\text{Se—TlSbP}_2\text{Se}_6$ не є квазіподвійними. Більше того, однозначно доведено, що дані системи не є навіть частково квазіподвійними.

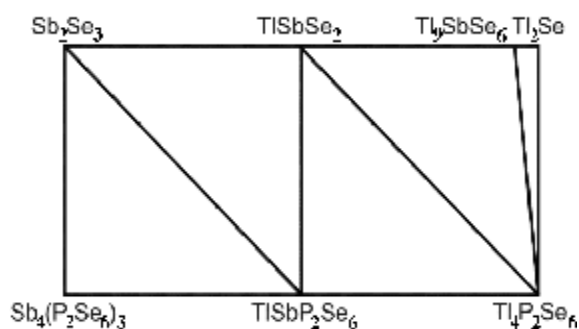


Рис. 3. Квазіподвійні системи концентраційної площини $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{—Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3\text{—Sb}_2\text{Se}_3\text{—Tl}_2\text{Se}$.

Отже, за участю сполуки $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та сполук системи $\text{Tl}_2\text{Se—Sb}_2\text{Se}_3$ існують лише дві квазіподвійні системи: $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{TlSbSe}_2\text{—TlSbP}_2\text{Se}_6$.

Для вивчення фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—TlSbP}_2\text{Se}_6$ було синтезовано 9 сплавів через 10 % мол. Для уточнення координат точки нонваріантної рівноваги та меж розчинності зі сторони $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ додатково було синтезовано ще 3 сплави. Отримані зразки досліджували методами ДТА, РФА та МСА. Дані РФА доводять, що зразки всередині системи є двофазними, крім складу 5 % мол. $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—95 \% мол. TlSbP}_2\text{Se}_6$ (рис. 4).

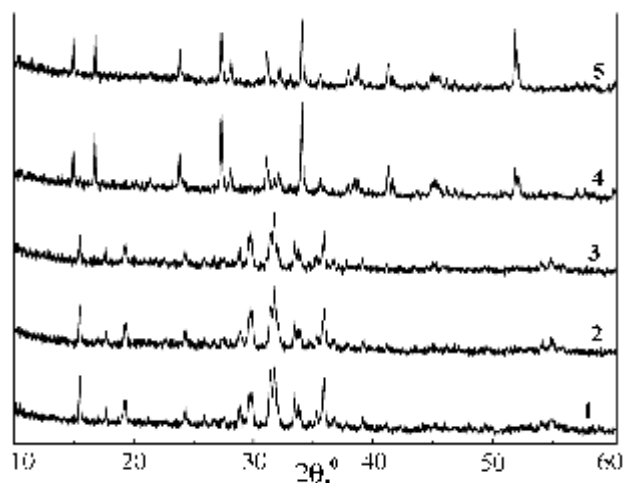


Рис. 4. Дифрактограми вихідних сполук і сплавів системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—TlSbP}_2\text{Se}_6$: 1 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$; 2 — 95; 3 — 90; 4 — 10 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$; 5 — Sb_2Se_3 .

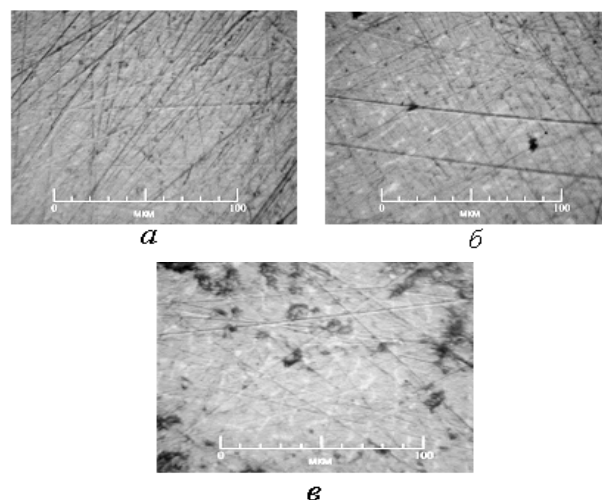


Рис. 5. Мікроструктура зразків системи $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{—Sb}_2\text{Se}_3$.

Результати РФА добре узгоджуються з даними мікроструктурного аналізу. На рис. 5 представлено мікроструктуру зразків складів 5 % мол. $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—95 \% мол. TlSbP}_2\text{Se}_6$ (а), 10 % мол. $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—90 \% мол. TlSbP}_2\text{Se}_6$ (б) та 20 % мол. $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—80 \% мол. TlSbP}_2\text{Se}_6$ (в), на яких чітко видно однофазність та двофазність відповідних зразків.

На основі проведених досліджень побудовано діаграму стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—TlSbP}_2\text{Se}_6$ (рис. 6). Діаграма відноситься до евтектичного

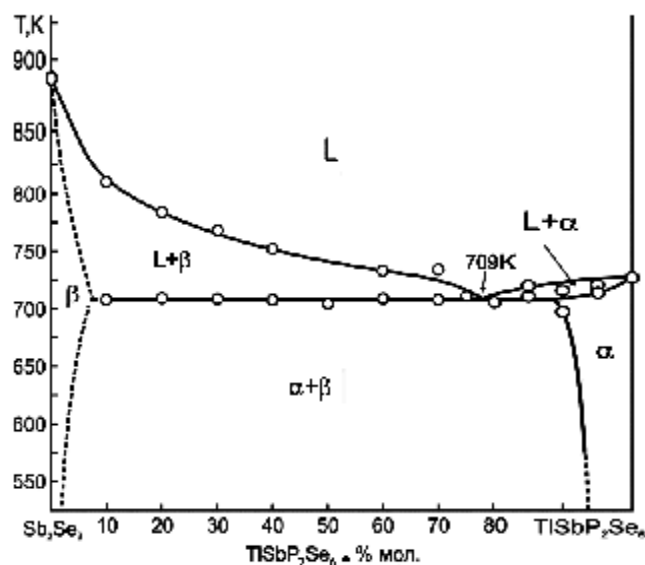


Рис. 6. Фазова діаграма системи Sb_2Se_3 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$: α — фаза на основі Sb_2Se_3 , β — на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, L — розплав.

типу. Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці із координатами 77 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, 709 K. Область гомогенності зі сторони $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ складає до 10 % мол. при температурі відпалу.

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ синтезовано 9 зразків через 10 % мол. Одержані зразки досліджували методами ДТА та РФА. У системі TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, в концентраційному інтервалі 10–80 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, наявні дві системи рефлексів, що відповідають вихідним сполукам (рис. 7), а зразок із вмістом 90 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ виявився однофазним.

За узагальненими даними ДТА та РФА побудовано відповідну діаграму стану (рис. 8). Фазова діаграма системи TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ — евтектичного типу з областями граничних твердих розчинів на основі вихідних сполук. Ліквідус системи складається з двох частин: кривої первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ у концентраційному інтервалі 0–45 % мол. TlSbSe_2 та γ -твердих розчинів на основі низькотемпературної модифікації TlSbSe_2 (55–100 % мол. TlSbSe_2). Гілки первинних кристалізацій перетинаються в

невариантній евтектичній точці з координатами 45 % мол. TlSbSe_2 , 680 K ($L \leftrightarrow \alpha + \gamma$). Взаємодія компонентів у системі ускладнюється наявністю поліморфного перетворення TlSbSe_2 , що зумовлює появу ще однієї неваріантної точки з координатами ≈ 85 % мол. TlSbSe_2 , 651 $\pm$ 5 K (евтектоїдний процес $\gamma' \leftrightarrow$

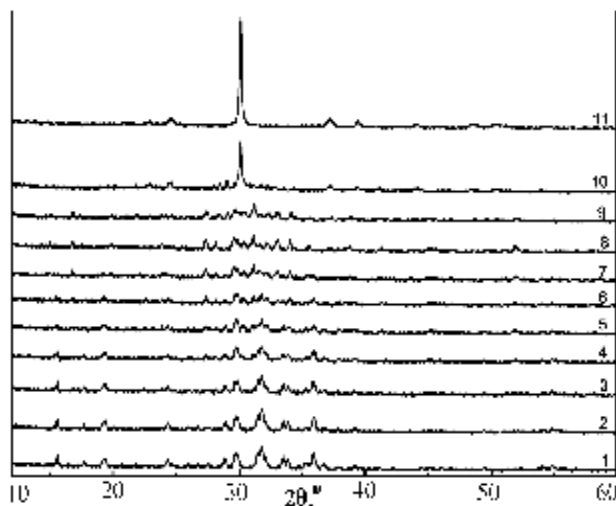


Рис. 7. Дифрактограми вихідних сполук та сплавів системи TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$: 1 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$; 11 — TlSbSe_2 ; 2–10 — зразки із вмістом від 90 до 10 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ через 10 % мол.

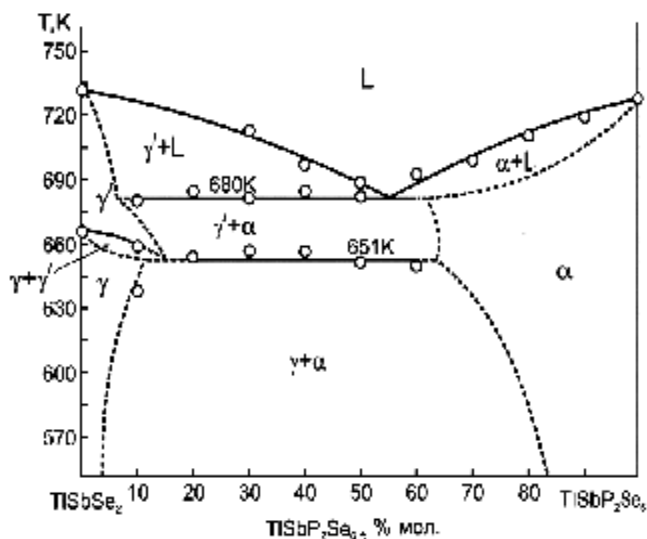


Рис. 8. Фазова діаграма стану системи TlSbSe_2 — $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$: α — фаза на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, γ , γ' — на основі низькотемпературної та високотемпературної модифікації TlSbSe_2 відповідно, L — розплав.

$\alpha + \gamma$). Збільшення концентрації $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ у сплавах зменшує температуру поліморфного перетворення TlSbSe_2 до 651 ± 5 К.

При ізотермі поліморфного перетворення межі граничних твердих розчинів зі сторони $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ (α -фаза) становлять до 40 % мол. і звужуються приблизно до 18 % мол. при температурі відпалу (583 ± 5 К), а зі сторони TlSbSe_2 (α -фаза) — близько 12 % мол. та кілька молярних відсотків відповідно.

ВИСНОВКИ. Підтверджено, що в системі Tl-Sb-P-Se на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та термічно стабільних сполук системи $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ квазіподвійними є лише дві: $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ і $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$. Досліджено характер фізико-хімічної взаємодії в них. Для обох характерним є евтектична взаємодія. Координати нонваріантних точок наступні: 77 % мол. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, 709 К (система $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$) та 45 % мол. TlSbSe_2 , 680 К (система $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$). Значимі граничні тверді розчини формуються на основі тетрарної сполуки. Протяжність їх при температурі відпалу (573 К) становить до 10 % мол. у системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ та близько 18 % мол. — у системі $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$. Зі сторони Sb_2Se_3 та TlSbSe_2 межі розчинності не перевищують декількох молярних відсотків. Встановлена квазіподвійність перерізів $\text{Tl}_2\text{Se-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ системи Tl-Sb-P-Se .

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$

В.И.Сабов^{1,2*}, М.В.Поторий¹, И.В.Китык³, М.И.Филеп², М.Ю.Сабов¹

¹ Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, Ужгород, 88000, Украина

² Ужгородский национальный университет, НИИ физики и химии твердого тела, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина

³ Ченстоховский технологический университет, ул. Армии Крайовой, 17, Ченстохова, PL-42201, Польша

* e-mail: vitasabov@gmail.com

Исследован характер взаимодействия в квазибинарных системах с участием $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ и ста-

бильных соединений разреза $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ четверной системы Tl-Sb-P-Se . Выявлено, что разрезы $\text{Tl}_2\text{Se-TlSbP}_2\text{Se}_6$ и $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ не являются квазибинарными, ими оказались пересекающие их разрезы $\text{Tl}_2\text{Se-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Методами ДТА, РФА и МСА исследованы фазовые равновесия в квазибинарных системах $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$. Установлено, что обе относятся к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью. Предел растворимости при температуре отжига (573 К) со стороны четверного соединения в системе $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ составляет до 10 % мол., в системе $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ — около 18 % мол., а со стороны Sb_2Se_3 и TlSbSe_2 не превышает нескольких молярных процентов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фазовая диаграмма, квазибинарная система, эвтектическое взаимодействие, граничные твердые растворы.

INTERACTION IN QUASIBINARY SYSTEMS BASED ON $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ AND COMPOUNDS OF THE $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ SYSTEM

V.I.Sabov^{1,2*}, M.B.Potorij¹, I.V.Kityk³, M.J.Filep², M.Yu.Sabov¹

¹ Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine

² Research Institute of Solid State Chemistry and Physics, Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine

³ Czestochowa University Technology, 17 Armii Krajowej Str., Czestochowa, PL-42201, Poland
* e-mail: vitasabov@gmail.com

Complex chalcogenides display semiconductor properties. In particular, heavy metal compounds that are formed in the $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ system are good thermoelectric materials. At the same time $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ compound belongs to the family of hexaseleeno-hypodiphosphates, which representatives have a number of interesting properties (optoelectric, nonlinear, etc.) in the near infrared range. The combination of these properties in one material causes some scientific and practical interest, therefore our research was aimed to study the nature of the interaction between $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and the thermally stable phases of the $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ system in order to find new promising candidate for applications in electronic devices.

The alloys were prepared from corresponding binary, ternary compounds and quaternary $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

by a direct one-temperature method in evacuated quartz ampoules at temperatures above the melting point of the initial and final products. The initial compounds were synthesized by the reaction of their high purity component elements in stoichiometric proportion.

According to the results of the research, it was found that cross-sections based on $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and the thermally stable compounds of the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ section are quasibinary: $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$. $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ systems are not quasibinary, instead quasibinary sections $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ which crossing their.

The phase equilibrium in $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ systems were studied by common differential thermal analysis (DTA), X-ray powder diffraction (XRD) and microstructure analysis. The eutectic interactions are observed in both systems. The invariant points coordinates are: 77 % mol. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, 709 K (system $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$) and 45 % mol. TlSbSe_2 , 680 K (system $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$). Significant boundary solid solutions are formed on the basis of the quaternary compound. Their region extends up to 10 % mol. in the system $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ and to about 18 % mol. in the system $\text{TlSbSe}_2-\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ at annealing temperature (573 K). Near the Sb_2Se_3 and TlSbSe_2 , the solubility limits do not exceed several % mol.

Keywords: phase diagram, quasibinary system, eutectic interaction, boundary solid solution.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лазарев В.Г., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$. -М.: Наука, 1982.
2. Bastow T.J., Whitfield H.J. NQR study of ternary chalcogenides A_3BX_3 , ABX_2 and ABX where $\text{A} = \text{Cu, Ag or Tl}$, $\text{B} = \text{As or Sb}$, $\text{X} = \text{S or Se}$ // *J. Solid. State. Chem.* -1981. -**40**, № 2. -P. 203–209.
3. Гишу Д.В., Канцер В.Г., Попович Н.С. Тройные узкозонные полупроводники $\text{A}^{\text{III}}\text{B}-\text{VC}^{\text{VI}}$ и их твердые растворы. -Кишинев: Штиинца, 1986.
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии.* -2008. -**77**, № 1. -С. 3–21.
5. Kanatzidis Mercouri G. Discovery-Synthesis, Design, and Prediction of Chalcogenide Phases // *Inorg. Chem.* -2017. -**56**, № 6. -P. 3158–3173.
6. Chung I., Malliakas C.D., Jang J.I. et al. Helical Polymer $1/\infty[\text{P}_2\text{Se}_6]^{2-}$: Strong Second Harmonic Generation Response and Phase-Change Pro-

- erties of its K and Rb Salts // *J. Am. Chem. Soc.* -2007. -**129**. -P. 14996–15006.
7. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers // *Inorg. Chem.* -2006. -**45**. -P. 2785–2787.
8. Сабов В.І., Потопій М.В., Кімік І.В. та ін. Квазібінарні перерізи в системі $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{P}-\text{Se}$ // *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* -2018. -№ 1(39). -С. 30–33.
9. Gaumann A., Bohac P. Das thermische Zustandsdiagramm $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Tl}_2\text{Se}$ // *J. Less-Common Metals.* -1973. -**31**, № 2. -P. 314–316.
10. Готько Н.П., Кириленко В.В., Чурбаков В.Ф., Щелоков Р.Н. Система $\text{Tl}-\text{Sb}-\text{Se}$ // *Неорган. материалы.* -1986. -**22**, № 9. -С. 1438–1447.
11. Mucha I. Reinvestigation of phase equilibria in the thallium (I) selenide-antimony (III) selenide system // *Thermochim. Acta.* -2013. -**563**. -P. 6–11.
12. Brockner W., Ohse L., Patzmann U. et al. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Zeitschrift fuer Naturforschung* -1985. -**40a**. -P. 1248–1252.
13. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate (IV) von Antimon und Bismut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -1995. -**621**. -P. 1344–1350.

REFERENCES

1. Lazarev V.G., Berul S.I., Salov A.V. *Ternary semiconducting compounds in the systems $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$* . (Moscow: Nauka, 1982). [in Russian].
2. Bastow T.J., Whitfield H.J. NQR study of ternary chalcogenides A_3BX_3 , ABX_2 and ABX where $\text{A} = \text{Cu, Ag or Tl}$, $\text{B} = \text{As or Sb}$, $\text{X} = \text{S or Se}$. *J. Solid. State. Chem.* 1981. **40** (2): 203.
3. Gicu D.V., Kancer V.G., Popovych N.S. *Ternary narrow-gap semiconductors $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$ and solid solutions*. (Kishinev: Shtiinca, 1986). [in Russian].
4. Shevelkov A.V. Chemical aspects of the creation of thermoelectric materials. *Russ.Chem. Rev.* 2008. **77**(1): 3.
5. Kanatzidis Mercouri G. Discovery-Synthesis, Design, and Prediction of Chalcogenide Phases. *Inorg. Chem.* 2017. **56** (6): 3158.
6. Chung I., Malliakas C.D., Jang J.I., Canlas C.G., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. Helical Polymer $1/\infty[\text{P}_2\text{Se}_6]^{2-}$: Strong Second Harmonic Generation Response and Phase-Change Properties of its K and Rb Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129**: 14996.

7. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006. **45**: 2785.
8. Sabov V.I., Potorij M.V., Kityk I.V., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. Quasibinary Sections in the Tl—Sb—P—Se System. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2018. **1**(39): 30.
9. Gaumann A., Bohac P. Das thermische Zustandsdiagramm $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Tl}_2\text{Se}$. *J. Less-Common Metals*. 1973. **31**(2): 314.
10. Gotyko N.P., Kirilenko V.V., Churbakov V.F., Schelokov R.N. Tl—Sb—Se system. *Inorg. materials*. 1986. **22**(9): 1438.
11. Mucha I. Reinvestigation of phase equilibria in the thallium(I) selenide-antimony(III) selenide system. *Thermochim. Acta*. 2013. **563**. 6.
12. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B., Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1985. **40a**: 1248.
13. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate(IV) von Antimon und Bismut. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. **621**: 1344.

Надійшла 22.04.2019

О.А.Голіченко*, О.В.Штеменко

ГІДРОЛІЗ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК РЕНІЮ(III)

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

* e-mail: golichenko.aleksandr@gmail.com

За допомогою електронної адсорбційної, ІЧ-спектроскопії та рН-метрії проведено дослідження гідролізу цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатів диренію(III), в результаті чого показано, що гідроліз є багатостадійним процесом. Запропоновано маршрут проходження гідролізу: спочатку відбувається поступова заміна хлоридних лігандів комплексної сполуки на ОН-групи, а у подальшому — перетворення сполук Re(III) в похідні Re(IV). Визначено залежність стійкості до гідролізу від будови комплексної сполуки, температури та рН, що дозволяє прогнозувати стабільність досліджених сполук при їх застосуванні в якості біологічно активних речовин та реагентів у синтезі нових сполук.

К л ю ч о в і с л о в а: комплексні сполуки диренію(III), почверний зв'язок метал—метал, реній, гідроліз, біологічно активні речовини.

ВСТУП. Однією з найважливіших характеристик, яку враховують фармацевти при створенні нових медичних препаратів, є їх розчинність та стійкість у водних розчинах [1, 2]. Дослідження поведінки в розчинах біядерних кластерів Re_2^{6+} допомагає розширити наші уявлення про можливі механізми специфічної біологічної активності як безпосередньо комплексів, так і продуктів їх гідролізу. Серед усіх можливих структурних типів галогенокарбоксилатів диренію (III) [3, 4] біядерні галогенідні ди-μ-карбоксилати диренію (III) з цис-розташуванням місточкових карбоксилатних груп викликають особливий інтерес. Цис-тетрахлороди-μ-карбоксилати диренію (III) досить стабільні у твердому вигляді на повітрі протягом тривалого часу, добре розчиняються у багатьох органічних розчинниках та мінеральних кислотах, що дозволяє широко застосовувати їх у різних перетвореннях у розчинах з використанням досить простого лабораторного обладнання. Крім того, для цих сполук доведена низька токсичність, протипухлинна, антиоксидантна, нефропротекторна та інші види біологічної активності, а також здатність взаємодії з біологічними макромолекулами (білками та ДНК) [5, 6].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Метою представленої роботи є дослідження гідролізу цис-тетрахлороди-μ-алкілкарбоксилатів диренію (III) у фізіологічних розчинах, встановлення маршруту проходження гідролізу, впливу температури та рН на швидкість гідролізу цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатів диренію (III).

Гідроліз цис-тетрахлороди-μ-алкілкарбоксилатів диренію (III) у фізіологічних розчинах. Для дослідження гідролізу використовували цис-тетрахлороди-μ-алкілкарбоксилати диренію (III), які мають найкращу серед усіх подібних речовин розчинність у воді, що дорівнює близько $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Будова таких сполук показана на рис. 1 на прикладі $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ та була доведена за допомогою рентгеноструктурного аналізу на монокристалі [6].

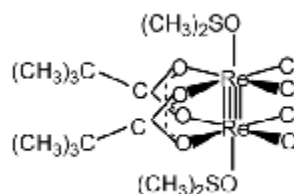


Рис. 1. Будова $\text{cis-Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$.

© О.А.Голіченко, О.В.Штеменко, 2019

Оскільки метою роботи є вивчення поведінки комплексних сполук ренію (III) у фізіологічних умовах, то дослідження гідролізу проводили у фізіологічному розчині 0.9 % NaCl, ізотонічному плазмі крові людини [7]. Розчини готували з концентрацією комплексної сполуки $8.12 \cdot 10^{-4}$ моль/л, яка є наближеною до максимальної концентрації, що можна одержати при розчиненні дослідженої речовини. Наважку цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ масою 3.9 мг розчиняли у 5.5 мл фізіологічного розчину. У ході експерименту фіксували зміну спектральної картини досліджених сполук в області найбільш характеристичної смуги поглинання, що відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронному переходу зв'язку Re-Re [3, 8]. Електронні спектри поглинання (ЕСП) у діапазоні $45000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$ реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40.

Аналіз ЕСП сполуки цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ у фізіологічному розчині (рис. 2) показав, що протягом 22 діб спостерігається змі-

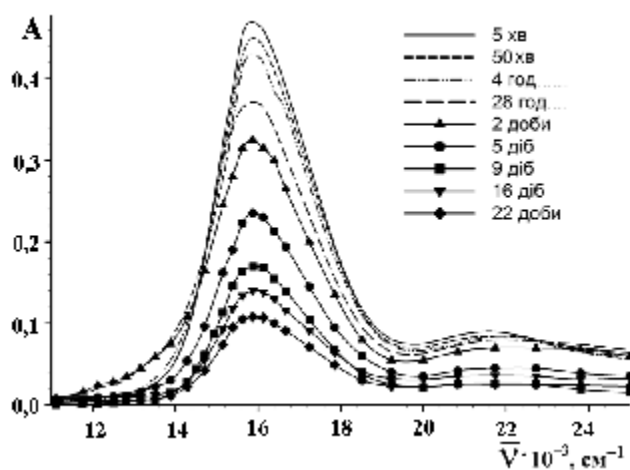


Рис. 2. ЕСП цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ ($C_M^0 = 8.12 \cdot 10^{-4}$ моль/л) у фізіологічному розчині.

на характеристичного максимуму поглинання при 15870 см^{-1} [3, 8], а саме, відбувалося зменшення інтенсивності цієї смуги поглинання без зміни її розташування, що дозволило розрахувати зміну концентрації цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ з часом (рис. 3). Одержані експериментальні дані графічної залежності концентрації дослідженої речовини з часом свід-

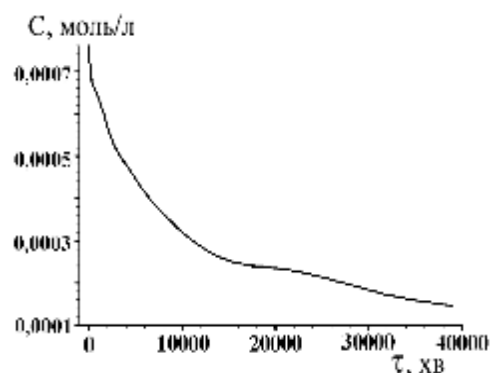


Рис. 3. Зміна концентрації сполуки цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ з часом у фізіологічному розчині при гідролізі.

Т а б л и ц я 1

Залежність часу напівперетворення від структури комплексної сполуки, яка піддається гідролізу

Речовина	$\tau_{1/2}$
цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$	2 доби 4 год
цис- $\text{Re}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$	2 доби 12 год
цис- $\text{Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$	3 доби 4 год
цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$	4 доби 1 год

чать про доволі значну стійкість комплексу у фізіологічному розчині. Для цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ період напівперетворення складає 4 доби 14 хв. Складний характер залежності концентрації проаналізованої при гідролізі речовини з часом (рис. 3) підтверджує багатостадійність цього процесу. Аналогічна зміна спектральної картини відбувається для інших алкілпохідних кластера $\text{Re}_2^{6+}(\text{CH}_3-, \text{C}_3\text{H}_7-, i\text{-C}_3\text{H}_7-)$. Таким чином, можна зробити висновок, що при гідролізі всіх цис-тетрахлориди- μ -карбоксилатів диренію (III) у видимій області спектра спостерігається поступове зменшення інтенсивності максимуму поглинання в області 15870 см^{-1} без зміни його розташування.

Період напівперетворення (табл. 1) визначався як проміжок часу, протягом якого концентрація дослідженої речовини складала половину від вихідної. Одержані дані вказують на те, що при збільшенні довжини алкільної групи та її розгалуженості відбувається зменшен-

ня швидкості гідролізу, що пов'язано із зростанням позитивного індукційного ефекту $[J(\text{CH}_3-) < J(\text{C}_3\text{H}_7-) < J(i-\text{C}_3\text{H}_7-) < J((\text{CH}_3)_3\text{C}-)]$ залишку карбонової кислоти і, як наслідок, зі зміцненням почверного зв'язку Re–Re. Встановлення такої закономірності дозволяє прогнозувати стійкість комплексних сполук ренію(III) у залежності від лігандного оточення кластера Re_2^{6+} .

Дослідження маршруту проходження гідролізу цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію (III). Визначення маршруту гідролізу цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію (III) встановлювали, аналізуючи можливість заміщення хлоридних лігандів, оскільки, як відомо з літературних даних, вони є найбільш лабільними у досліджених сполуках [4, 8].

Для вивчення процесу гідролізу в УФ-області ЕСП 3.7 мг цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ розчиняли у 40 мл фізіологічного розчину, що дозволяло за такої концентрації реєструвати зміну перегину в області $\approx 32000 \text{ см}^{-1}$, який, згідно з літературними даними, може бути віднесений до переходу з перенесенням заряду (ППЗ) $L^{\pi}_{\text{Cl}} \rightarrow \text{Re}$ [4, 8]. Дослідження гідролізу кластерних сполук ренію (III) в УФ-області спектра (рис. 4) показало, що відбувається поступове зменшення перегину в області ППЗ, це свідчить про руйнування зв'язків Re–Cl у результаті заміни хлоридних лігандів на інші групи. Можливість заміщення хлоридних лігандів підтверджували, аналізуючи вплив концентрації Cl^- на швидкість гідролізу цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію (III). Для цього наважку цис- $\text{Re}_2(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ масою 5 мг розчиняли у 15 мл води (не застосовуючи фізіологічний розчин, щоб не вносити додаткові іони Cl^-) і порівнювали період напівперетворення такого розчину з іншими, в які додатково вносили натрій хлорид у 100, 200 та 500 разів більше за молями по відношенню до дослідженої сполуки.

Аналіз одержаної спектральної картини дозволив встановити, що зі зростанням концентрації іонів Cl^- (NaCl) у 2–5 разів збільшується період напівперетворення для цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію (III) (табл. 2), що підтверджує зроблений раніше висновок про

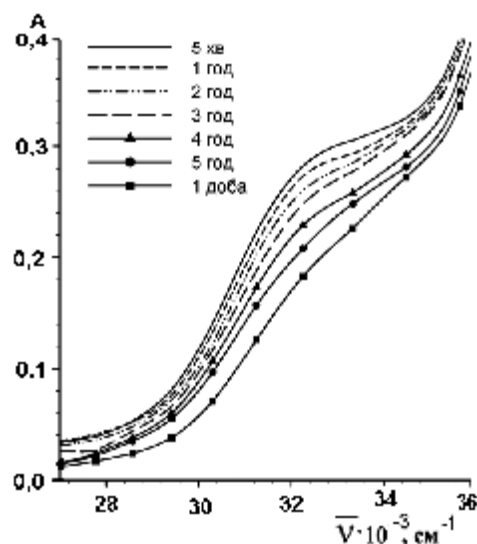


Рис. 4. ЕСП цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ ($C_M^0 = 1.06 \cdot 10^{-4}$ моль/л) у фізіологічному розчині.

Т а б л и ц я 2

Вплив концентрації іонів Cl^- на швидкість гідролізу цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію (III)

$\tau_{1/2}$	Комплексна сполука : NaCl
1 доба 22 год	Без NaCl
2 доби 13 год	1:100
4 доби 4 год	1:200
5 діб 7 год	1:500

заміщення хлоридних лігандів на перших етапах гідролізу.

Зміну рН реакційного розчину вивчали на рН-метрі-мілівольтметрі рН-150 МА при фіксованій температурі 18°C . Для цього досліджували розчин, що містить 4.17 мг цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ у 6 мл фізіологічного розчину. Дослідження зміни рН розчину при проходженні гідролізу показало, що з часом відбувається поступове збільшення його кислотності (зменшення рН). Як видно з рис. 5, залежність зміни рН від часу при гідролізі цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ можна розділити на 5 ділянок: 0–7 хвилин; 7–167 хвилин (2.78 годин); 167–1212 хвилин (20.2 годин); 1212–3060 хвилин (51 година); 3060 хвилин — закінчення гідролізу.

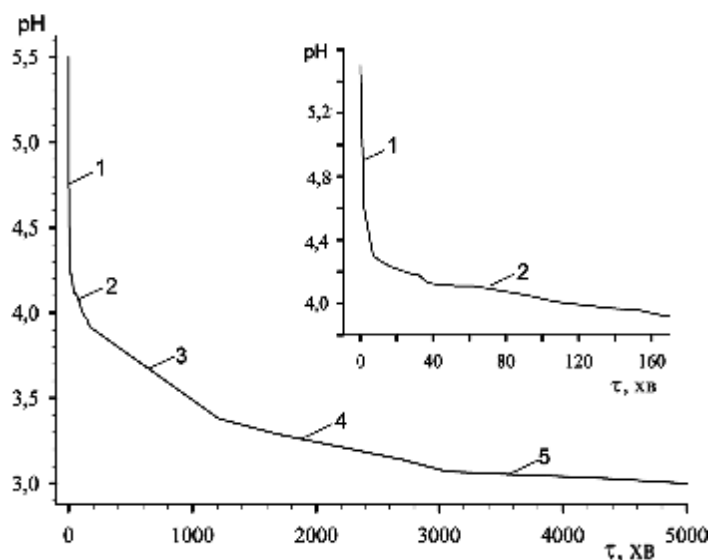


Рис. 5. Зміна рН розчину цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ за 5000 хв (3.47 діб) ($C_M^0 = 7.96 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Т а б л и ц я 3

Співвідношення зміни концентрації комплексної сполуки до зміни концентрації іонів H^+ у різні періоди часу при гідролізі

Період часу, хв	$\Delta C_{\text{м(компл)}}$	$\Delta[\text{H}^+]$	$\Delta C_{\text{м(компл)}} : \Delta[\text{H}^+]$
	моль/л		
0–7	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$4.69 \cdot 10^{-5}$	1:1
7–167	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$6.99 \cdot 10^{-5}$	1:2
167–1212	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$2.97 \cdot 10^{-4}$	1:3
1212–3060	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$4.74 \cdot 10^{-4}$	1:4

Для аналізу зміни рН з часом при гідролізі були розраховані зміни концентрації іонів H^+ на кожній ділянці отриманої залежності і співставлені з даними зміни концентрації комплексної сполуки (табл. 3). Наведені розрахунки показали, що при гідролізі цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ зміна концентрації іонів H^+ збільшується у порівнянні зі зміною концентрації комплексної сполуки на чотирьох з п'яти ділянок на кривій залежності рН від часу (рис. 5). На кожній з ділянок 1–4, залежно від зміни рН від часу при гідролізі цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$, таке співвідношення відповідає кількості атомів Cl комплексної сполуки, які у роз-

чині заміщуються на ОН-групи води, з одночасним утворенням іонів H^+ , причому на ділянці 4 відбувається заміна всіх чотирьох атомів Cl. На ділянці 5 заміщення хлоридних лігандів вже не відбувається, тому рН розчину практично не змінюється.

Таким чином, при гідролізі цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ атоми Cl послідовно замінюються на ОН-групи в результаті приєднання води та подальшого її депротонування, що підтверджується літературними даними, наприклад, для комплексних сполук платини [1, 2]. На користь такого припущення свідчить також зменшення швидкості гідролізу при додаванні в розчин надлишку NaCl, що описано вище, та дані роботи [9] про будову та взаємодію з водою похідних Re(IV).

На наступних етапах гідролізу відбувається утворення оксо-речовин за рахунок відщеплення води від ОН-груп комплексної сполуки, а кінцевим продуктом гідролізу є гідратований діоксид ренію $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для підтвердження складу кінцевого продукту отриманий буро-коричневий осад проаналізовано за допомогою ІЧ-спектроскопії у таблетках KBr. В ІЧ-спектрі зафіксовано інтенсивний пік при $\approx 950\text{см}^{-1}$, який відноситься до коливання Re–O, що підтверджує утворення молекули ReO_2 , у якій реній пов'язаний з атомами кисню подвійними зв'язками. Крім того, ІЧ-спектр містить смугу при 3450см^{-1} , яка відноситься до антисиметричних та симетричних валентних коливань груп ОН у молекулах води, а при $\approx 1500\text{—}1600\text{см}^{-1}$ — смуга, яка відноситься до деформаційних коливань кристалізаційних молекул води [10]. Зазначені коливання підтверджують те, що молекула ReO_2 містить кристалізаційну воду і може бути представлена формулою $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Відомі з літературних джерел дані про гідроліз комплексних сполук перехідних металів дозволяють стверджувати, що заміщення хлоридних лігандів на ОН-групи або молекули води не супроводжується руйнуванням почверного зв'язку реній–реній [3]. Надалі при відщепленні від двох ОН-груп однієї молекули води атоми кисню утворюють містки між ато-

мами ренію — зв'язки Re—O—Re, при цьому паралельно відбувається руйнування почверного зв'язку реній—реній і під дією кисню повітря утворюються сполуки Re(IV). На користь такого механізму гідролізу говорять дослідження впливу кисню на гідроліз комплексних сполук ренію (III) у порівнянні з результатами дослідження цього процесу на повітрі та в інертній атмосфері (аргон) (рис. 6), оскільки на перших етапах гідролізу, на яких відбувається лише заміщення хлоридних лігандів, відсутній вплив кисню на швидкість гідролізу. У подальшому в атмосфері аргону гідроліз проходив значно повільніше, ніж на повітрі, що підтверджує той факт, що кисень повітря бере участь на кінцевих стадіях гідролізу, перетворюючи сполуки Re(III) у похідні Re(IV).

Таким чином, проведені дослідження дозволяють на прикладі *цис*-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄·2ДМСО запропонувати загальну схему маршруту проходження гідролізу комплексних сполук ренію (III) (див. нижче).

Вплив температури і рН на швидкість проходження гідролізу цис-тетрахлориди-μ-карбоксилатів диренію (III). Для застосування комплексних сполук ренію (III) в якості медичних препаратів і різних композиційних матеріалів потрібно не лише встановити стійкість цих речовин та механізм гідролізу водних розчинів похідних Re₂⁶⁺, а й проаналізувати вплив температури та рН на швидкість гідролізу для прогнозування поведінки таких сполук у живих організмах. Встановлено, що при гідролізі *цис*-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄·2ДМСО у видимій області спектра при температурі від 20 до 60 °C спостерігається поступове зменшення інтенсивно-

сті максимуму поглинання в області $\approx 15870 \text{ см}^{-1}$ без зміни його розташування. Аналіз періодів напівперетворення досліджених речовин (рис. 7)

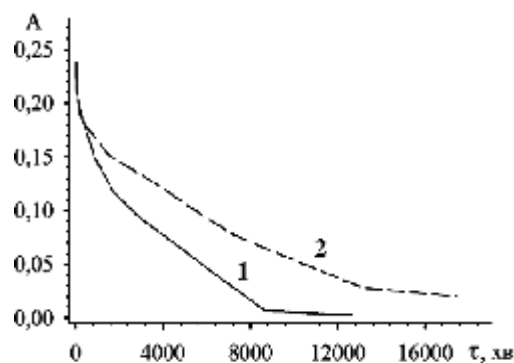


Рис. 6. ЕСП фізіологічного розчину, який містить *цис*-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄·2ДМСО ($C_M^0 = 3.38 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при рН 8.93 з часом для максимуму поглинання при 15870 см^{-1} : 1 — гідроліз на повітрі; 2 — в інертній атмосфері.

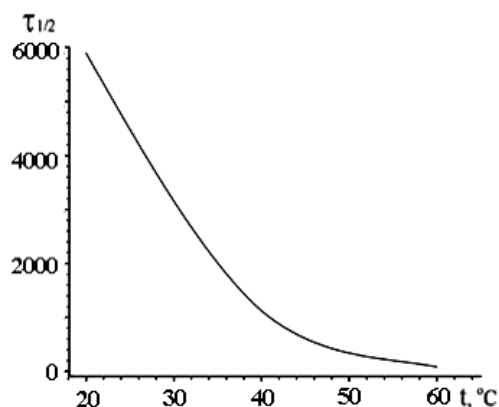
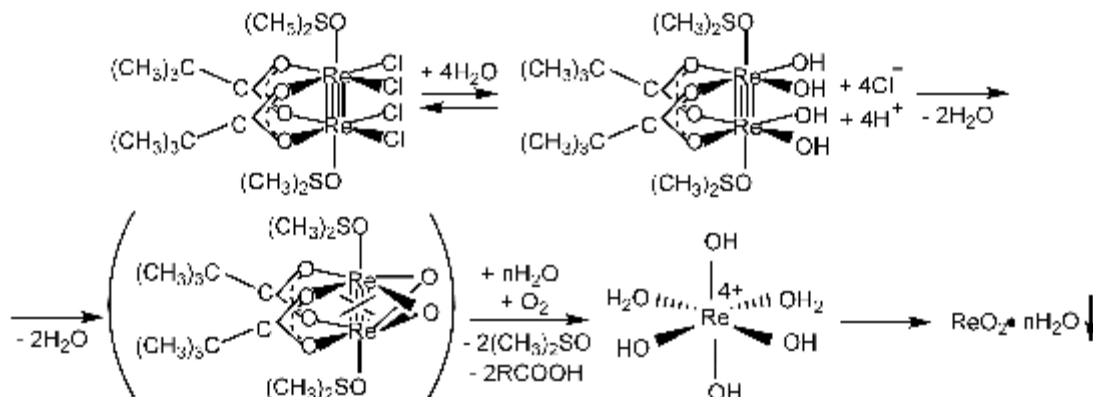


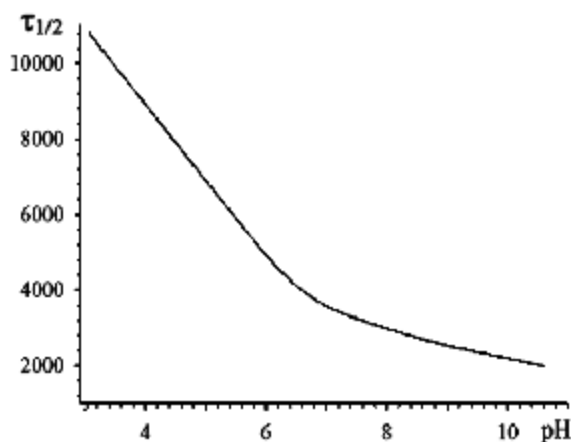
Рис. 7. Залежність періоду напівперетворення від температури для комплексної сполуки *цис*-Re₂((CH₃)₃CCOO)₂Cl₄·2ДМСО, розчиненої у фізіологічному розчині.



Таблиця 4

Вплив рН на швидкість гідролізу цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$

рН розчину	$\tau_{1/2}$
1.01	Біля 6 місяців
3.06	7 діб 12 год 15 хв
5.50	4 доби 2 год 20 хв
6.97	2 доби 12 год 20 хв
9.06	1 доба 17 год 45 хв
10.61	9 год 8 хв

Рис. 8. Залежність періоду напівперетворення від рН для фізіологічного розчину, що містить комплексну сполуку цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$.

показує, яким чином зростання температури впливає на збільшення швидкості гідролізу.

Виявлено, що при рН більше 10.83 цис-тетрахлороди- μ -карбоксилати диренію (III) миттєво руйнуються, при цьому одержаний розчин набуває коричнево-чорного кольору з поступовим утворенням осаду $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Через 10 хв розчин стає досить прозорим, що свідчить про майже кількісний перехід комплексних сполук ренію(III) за такого значення рН у похідні Re(IV) .

Дослідження гідролізу кластерних сполук диренію (III) за різних значень рН розчину (від 1 до 11) показало, що спостерігається зменшення інтенсивності максимуму поглинання в області 15870 см^{-1} без зміни його розташування.

Аналіз періоду напівперетворення досліджених речовин (табл. 4, рис. 8) показує, що при зменшенні рН швидкість гідролізу уповільнюється, що дозволяє прогнозувати стабільність і форми існування комплексних сполук ренію(III) у фізіологічних умовах живих організмів і робити припущення щодо механізму гідролізу.

ВИСНОВКИ. Таким чином, за допомогою електронної та ІЧ-спектроскопії, рН-метрії проведено дослідження гідролізу цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатів диренію (III) у фізіологічному розчині і показано, що гідроліз є багато-стадійним процесом. Запропонований маршрут протікання гідролізу, в результаті якого спочатку відбувається поступова заміна хлоридних лігандів комплексної сполуки на ОН-групи, а у подальшому — перетворення сполук Re(III) в похідні Re(IV) . Визначена залежність швидкості гідролізу від будови комплексної сполуки, температури і рН, що дозволяє прогнозувати стабільність досліджених сполук при застосуванні їх як біологічно активних речовин. Показано, що при збільшенні довжини алкільної групи та зі збільшенням її розгалуженості швидкість гідролізу зменшується, що пов'язано зі зростанням позитивного індукційного ефекту залишку карбонової кислоти і, як наслідок, із зміцненням почверного зв'язку Re-Re . Крім того, швидкість гідролізу суттєво збільшується при зростанні температури та рН реакційного розчину.

ГИДРОЛИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ (III)

А.А.Голіченко, А.В.Штеменко

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
просп. Гагарина, 8, Днепр, 49005

* e-mail: golichenko.aleksandr@gmail.com

С помощью электронной адсорбционной, ИК-спектроскопии и рН-метрии проведено исследование гидролиза цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатов дирения (III), в результате чего показано, что гидролиз является многостадийным процессом. Предложен маршрут прохождения гидролиза: сначала происходит постепенная замена хлоридных лигандов комплексного соединения на ОН-группы, а в

дальнейшем — преобразование соединений Re(III) в производные Re(IV). Определена зависимость устойчивости к гидролизу от строения комплексного соединения, температуры и pH, что позволяет прогнозировать стабильность исследованных соединений при их применении в качестве биологически активных веществ и реагентов для синтеза новых соединений.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексные соединения дирения(III), четверная связь металл–металл, рений, гидролиз, биологически активные вещества.

HYDROLYSIS OF RHENIUM(III) CLUSTER COMPOUNDS

O.A.Golichenko*, A.V.Shtemenko

*Ukrainian State University of Chemical Technology,
8 Gagarin Avenue, Dnipro, 49005, Ukraine
* e-mail: golichenko.aleksandr@gmail.com*

Study of hydrolysis of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylates of dirhenium (III) was carried out due to the electronic adsorption and IR spectroscopy and pH-meter. As a result, it was shown that the hydrolysis is a multistage process which can be attributed to the reactions of the pseudo-first order.

It is also shown that the electronic absorption spectroscopy (EAS) is a reliable method of investigation to study the hydrolysis of rhenium (III) complex compounds. This conclusion is based on the fact that in the systems with halide and carboxylic ligands, each of the five structural types can be clearly identified by the EAS in the region of both δ – δ^* electron transition and charge transfer transition of $L^*_{Hal} \rightarrow Re$ type. It is shown that with the increase in the length of the alkyl group and in its branching, the hydrolysis rate decreases, as a result of a change in the positive inductive effect of these groups and, consequently, an increase in the strengthening of quadruple Re–Re bond.

In addition, with the help of the EAS, a transition of the chloride ligands to OH groups can be observed. As a result of the study, a hydrolysis route, which initially leads to the gradual replacement of the chloride ligands of a complex compound with OH groups, and subsequently to the conversion of Re(III) compounds into the derivative of Re(IV) was proposed. The dependence of resistance to hydrolysis on the structure of the complex compound, the temperature and pH was determined. It allowed to predict the stability of the investigated compounds while their usage as biologically active substances and reagents in the synthesis of new compounds. The obtained results allow us to conclude that one of the important reasons for the

presence of anticancer, cyto-stabilizing and other biological activities is the coordination of Re(III) complex compounds with the components of biomolecules (proteins, DNA).

K e y w o r d s: complex compounds of dirhenium(III), quadruple metal–metal bond, rhenium, hydrolysis, bioactive substances.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ahmad S. Kinetic aspects of platinum anticancer agents // *Polyhedron*. -2017. -**138**. -P. 109–124.
2. Zhao J., Xu Z., Lin J. Exploring the hydrolytic behavior of the platinum(IV) complexes with axial acetato ligands // *Inorg. Chem.* -2017. -**56**. -P. 9851–9859.
3. Cotton F.A. Multiple Bonds between Metal Atoms, 3 ed. -Springer Science and Business Media, 2005.
4. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties // *Rus. J. Coord. Chem.* -2006. -**32**. -P. 242–249.
5. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. Rhenium–platinum antitumor systems (review) // *Ukr. Biochem. J.* -2017. -**89**. -P. 5–30.
6. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III) // *J. Inorg. Biochem.* -2013. -**129**. -P. 127–134.
7. Машковский М.Д. Лекарственные средства (в 2-х томах). -М.: Новая волна, 2005.
8. Котельникова А.С. Карбоксилатные комплексы дирения с кратной связью металл–металл // *Координац. химия*. -1991. -**17**. -С. 867–880.
9. Rulfs C.L., Meyer R.J. Rhenium(IV) Compounds: Synthesis and Properties // *J. Am. Chem. Soc.* -1955. -**77**. -P. 4505–4507.
10. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Pt B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6 ed. -John Wiley & Sons, 2009.

REFERENCES

1. Ahmad S. Kinetic aspects of platinum anticancer agents. *Polyhedron*. 2017. **138**: 109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.016>
2. Zhao J., Xu Z., Lin J. Exploring the hydrolytic behavior of the platinum(IV) complexes with axial acetato ligands. *Inorg. Chem.* 2017. **56**: 9851. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01355>

3. Cotton F.A. *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 3 ed. (Springer Science and Business Media, 2005). DOI: <https://doi.org/10.1007/b136230>
4. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties. *Rus. J. Coord. Chem.* 2006. **32**: 242. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>
5. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. Rhenium–platinum antitumor systems (review). *Ukr. Biochem. J.* 2017. **89**: 5. DOI: <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>
6. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III). *J. Inorg. Biochem.* 2013. **129**: 127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
7. Mashkovsky M.D. *Medications*. (Moscow: Novaya volna, 2005). [in Russian].
8. Kotel'nikova A.S. Carboxylate complexes of dirhenium with multiple metal-to-metal bonds. *Coord. chem.* 1991. **17**: 867. [in Russian].
9. Rulfs C.L., Meyer R.J. Rhenium (IV) Compounds: Synthesis and Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 1955. **77**: 4505. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01622a018>
10. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6 ed. (John Wiley & Sons, 2009). DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470405888>

Надійшла 03.06.2019

О.С.Руденко***КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІУ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ АНІОНІВ Cr(VI) І F(I) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*** e-mail: rudenkochemas@gmail.com*

Огляд присвячено проблемі техногенного забруднення водного басейну токсичними речовинами, зокрема аніонними сполуками Cr(VI) і F(I), а також технічним і науковим шляхам її вирішення. Розглянуто джерела потрапляння сполук хрому та фтору в навколишнє середовище, їх значення для життєдіяльності живих організмів, вплив на здоров'я людини. Проаналізовано вміст сполук хрому та фтору в різних об'єктах довкілля, особливу увагу приділено їх концентрації у різних об'єктах водного басейну. Викладено перспективи методів електромембранної технології: електродіалізу, мембранного електролізу та електродеіонізації, яка поєднує іонний обмін і електродіаліз. Широке використання вказаних процесів стримується, передусім, низькою хімічною і термічною стабільністю органічних полімерних мембран та їх схильністю до акумулювання органічних домішок. Окрім того, сильноокислотні іони та мембрани, які є заряд-селективними, не виявляють селективності щодо певних іонів. У той же час для відомих більш стабільних неорганічних мембран не притаманна навіть зарядова селективність, що ускладнює їх використання в електромембранних процесах розділення. Як перспективні для селективного електромембранного вилучення аніонних сполук Cr(VI) та F(I) розглянуто неорганічні мембрани і гранульовані іони на основі селективних оксидних сполук, які характеризуються достатньо високою хімічною стабільністю у порівнянні з полімерними матеріалами, а також вибірковістю поглинання певних іонів. Показано, що перспективним напрямком у розвитку сучасних методів розділення і селективного вилучення аніонів Cr(VI), F(I) є розробка композиційних селективних мембран і іонообмінних сорбентів, які об'єднують переваги як хімічно стабільної неорганічної матриці, так і селективного іоніту на основі відповідних сполук.

К л ю ч о в і с л о в а: композиційні мембрани, іонообмінні сорбенти, селективність, електромембранні методи розділення, електродіаліз.

ВСТУП. Стрімкий розвиток промислового виробництва, енергетики, сільського господарства та ріст народонаселення створюють в усьому світі дефіцит прісної води та харчових продуктів. Це приводить до збільшення обсягів стічних вод, які, у свою чергу, негативно впливають на навколишнє середовище. Тому актуальними є проблеми видалення токсичних домішок із води техногенного походження, одержання пом'якшеної, питної та високочистої води.

Найбільш поширеними на сьогодні є мем-

бранні методи розділення, а саме, електродіаліз та мембранний електролиз. Проте широко-масштабне впровадження у промисловість технологій, які включають електромембранні процеси, обмежено низькою хімічною стабільністю відомих полімерних іонообмінних мембран, особливо аніонообмінних, в агресивних середовищах та при підвищених температурах. Окрім того, відомі полімерні мембрани схильні акумулювати органічні речовини, які зазвичай присутні в розчинах. Тому постає питання заміни по-

лімерних мембран на неорганічні, які є стійкими до агресивних середовищ та високих температур, але не виявляють зарядової селективності. Тому електромембранні процеси розділення з використанням цих матеріалів є низькопродуктивними та енерговитратними. Рішенням цієї проблеми є отримання іонообмінних матеріалів, які позбавлені вказаних недоліків, але будуть об'єднувати їх переваги. Для створення таких матеріалів застосовують нанотехнології, що дозволяють отримувати наночастинки активної складової та матеріали на їх основі, у тому числі й композиційні. В Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України розроблено методику отримання неорганічних композиційних мембран, модифікованих наночастинками неорганічного іоніту на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) та оксинітрату вісмуту (ОНВ). Було знайдено, що модифікування макропористої керамічної матриці наночастинками неорганічного іоніту приводить до появи у неї заряд-селективних властивостей, що дає можливість використання отриманих матеріалів в електромембранних процесах розділення [1].

Сполуки хрому і фтору в біосфері, воді та їх вплив на організм людини

Сполуки хрому. Збагачення біосфери важкими металами відбувається постійно в результаті вулканічної, магнітної та гідротермальної активності. Але значно більшу роль відіграє техногенне забруднення, рівень якого з розвитком промисловості зростає. Одним з найбільш токсичних для біосфери елементів є хром, і потрапляння його в навколишнє середовище є серйозним недоліком з точки зору екологічної безпеки [1, 2].

Є різні джерела надходження хрому в довкілля. У вільному стані в природі хром не зустрічається. Відомо 25 мінералів хрому, найважливіші з них — хромшпінеліди-хроміти ($[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4]$). Хром відрізняється широкою різноманітністю ступенів окислення і здатністю утворювати комплексні іони. В природних сполуках найчастіше він має ступені окислення +3 і +6 [2].

Чужий біосфері токсичний елемент хром поряд з іншими токсичними елементами виробляється в кількості тисяч та десятків тисяч тон щорічно. В природних умовах у довкілля хром потрапляє за рахунок вітрової ерозії та вулканів (34 т на рік). Каустобіоліти є продуктами біосфери минулих епох, а також акумуляторами енергії, вуглецю. Поряд з цим вони акумулювали і багато важких металів. Так, концентрація хрому в нафті складає 3000 мг/кг, вугілля — 200. Для порівняння у вулканічних породах його вміст становить 200 мг/кг.

Велика кількість хрому викидається теплоелектростанціями, які працюють на бурому і кам'яному вугіллі. Так, при виробництві енергії на земну кору в радіусі 5 км потрапляє 24 кг/км цього елемента. При спалюванні вугілля за рік в навколишнє середовище надходить 2.11 т хрому. Головні антропогенні джерела викидів цього металу — заводи по виробництву сталі та феросплавів (80 % від загального викиду), а також підприємства, які спалюють нафту і вугілля. Хром широко використовується в металургійній промисловості та може бути індикатором залізної і сталіної індустрії. Хром потрапляє в ґрунт із шлаків феросфоризації сталі. При цьому відбувається забруднення ґрунту хромом, оскільки його кількість складає до 5000 мг/кг, частково у вигляді шлаків хром через труби потрапляє в атмосферу.

Хром також використовують в якості домішок до сталі при виробництві електродів для зварювання, металокераміки, трансформаторів. У хімічній промисловості хроміт — головна сировина при виробництві хроматів та дихроматів для анілофарбових та лакофарбових підприємств. Значну кількість хрому застосовують як складову дубильних розчинів в шкіряній промисловості і консервантів деревини, виготовлення сірників, вибухових речовин, електрохімічної обробки металів, піротехніці, фотографуванні і т.д. Стічні води текстильної та шкіряної промисловості містять дуже високі концентрації хрому. Отже, на сьогоднішній день сполуки хрому мають широку область використання у багатьох галузях промисловості. Серед них найбільш отруйними є сполуки шестива-

лентного хрому. Їх застосовують у виробничих і технологічних процесах і, як наслідок, вони опиняються у відходах виробництва. Тому можна зробити висновок, що хром як метал-забруднювач знаходиться у повітрі, воді та ґрунті [2, 3].

Хром у найбільшій кількості знаходиться у гідросфері. Концентрація сполук хрому в морській воді — 0,00005 мг/л, а в поверхневих водах — 10^{-2} – 10^{-3} мг/л. Але в ряді випадків його максимальний вміст може складати до 0.112 мг/л, у водопровідній воді його середня концентрація — 0.0023, максимальна — 0.079 мг/л. У питній воді ГДК Cr(VI) 0.05, а Cr(III) — 0.5, мг/л. Для наземних диких тварин питна вода з вмістом хрому 1.0 мг/л є токсичною, для домашньої худоби — 0.5 мг/л. Вміст хрому у водних джерелах може значно збільшуватися в результаті потрапляння стічних вод. Сполуки хрому в концентрації 0.1 мг/л згубно впливають на флору та фауну водойм, гальмують процеси самоочистки, а з концентрацією Cr(VI) 2–5 мг/л токсично діють на мікрофлору та на установки біологічної очистки. Із окремих сполук хрому найбільш згубну дію проявляють хромати, дихромати та хромовий ангідрид. У водоймах і анаеробних умовах Cr(VI) переходить у Cr(III), малотоксичні сполуки якого випадають в осад. В лужному середовищі осадження відбувається швидше, ця особливість використовується при очистці стічних вод від хрому [3].

Хром є необхідним елементом метаболізму ссавців. В організмі людини знаходиться в середньому 6 мг хрому. Добова потреба організму людини в сполуках хрому — 50–200 мкг на добу. Доросла людина споживає близько 52–78 мкг хрому щоденно [4, 5]. Але, не дивлячись на біологічну потребу в сполуках хрому, високі концентрації останнього є токсичними. Причому токсичність сполук хрому залежить від його валентності: найбільш токсичні сполуки Cr(VI), менш токсичні — Cr(III), сполуки Cr(II) та металічний хром мало токсичні. Отже, сполуки Cr(VI) виявляють на організм людини загально отруйну, подразливу, алергічну, канцерогенну та мутагенну

дію. Незалежно від шляху потрапляння хрому в організм в першу чергу уражаються нирки, порушується робота печінки, підшлункової залози, ЦНС, дихальної, імунної та статеві систем. ГДК хрому в продуктах харчування в мг/кг: хліб — 0.2, овочі — 0.2, фрукти — 0.1, соки — 0.1 [4–6].

Сполуки фтору. Широке поширення розчинних сполук фтору в породах і ґрунтах в Україні зумовлює вміст фтору в підземних водах, які використовуються для питного водопостачання. Більш високий вміст фтору в деяких водоймах може бути результатом географічного розташування чи техногенного забруднення. Так, джерелом сполук фтору є результати діяльності промислових підприємств по виробництву алюмінію, де в якості флюса застосовують кріоліт (Na_3AlF_6), та підприємства по виробництву фосфорних добрив, де сировиною є руди, що містять сполуки фтору з відсотковим вмістом 3.5 % [7, 8].

Також його поширення зумовлене використанням фтору в атомній промисловості при синтезі гексафторурану, для фторування органічних речовин, отримання високотемпературного полум'я (3700 °C), фторування питної води, профілактики і лікування карієсу зубів.

Одним із показників якості питної води є також вміст в ній сполук фтору. Результати багатьох досліджень свідчать як про негативний, так і позитивний вплив фтору на організм людини. Фтор є життєво необхідним елементом для нормальної життєдіяльності організму. В організмі людини фтор, в основному, знаходиться у вигляді фторапатиту $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ в емалі зубів. При недостатньому (менше 0.5 мг/л в питній воді) потрапленні фтору в організм розвивається карієс, а при надмірному (більше 1 мг/л) — фтор може викликати флюороз, остеосаркому, здійснювати токсичний вплив на центральну нервову, серцево-судинну системи, порушувати роботу нирок, печінки, щитовидної залози. Згідно з вимогами ВОЗ, вміст фтору в питній воді повинен знаходитися в межах 0.5–1 мг/л. В Україні ГДК фтору у воді — 0.7–15 мг/л, а кількість його в підземних водах в середньому складає 2.5–5.0

мг/л, в деяких областях, наприклад, Полтавській, досягає 12 мг/л, тому актуальною постає проблема дефторування підземних і стічних вод [7–10].

Методи очищення водних розчинів від іонів Cr(VI) і F⁻

Методи вилучення іонів Cr(VI). У природних водоймах, як правило, відбувається процес природного самоочищення води. Однак він проходить повільно. Поки промислові викиди були низькі — водойми самі справлялися з очищенням. Але з розвитком промисловості кількість викидів почала збільшуватися, тому виникла необхідність знезаражувати, очищати стічні води та утилізувати шкідливі домішки. Як відомо, є декілька груп методів очистки води: механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Застосування того чи іншого методу в кожному конкретному випадку визначається характером забруднення і ступенем шкідливості домішок. У комплекс очисних споруд, як правило, входять споруди механічної очистки. Залежно від вимог ступеня очистки вони можуть доповнюватися спорудами біологічної або фізико-хімічної очистки, а при більш високих вимогах у склад споруд включаються обладнання глибокої очистки.

З метою виконання вимог до ГДК хромовмісні стічні води необхідно піддавати очистці на локальних спорудах. На сьогоднішній день для видалення трьох- та шестивалентного хрому в основному використовують хімічні та фізико-хімічні методи очистки, такі як реагентна обробка, взаємна нейтралізація, коагуляція, іонообмінний та біологічний методи, а також мембранні методи із застосуванням рідких і полімерних мембран. Відомий спосіб видалення хрому (VI) шляхом його адсорбції органічними аніонами. Його недоліком є те, що окисно-відновні процеси, які супроводжують вилучення, знижують сорбційну ємність аніоніту. Частина хромат-аніонів відновлюється до тривалентного стану. В такому вигляді він сорбується аніонітом шляхом утворення хімічних зв'язків у матриці полімеру. При вибірковій десорбції сильними кислотами Cr(III) спостері-

гається швидке руйнування аніоніту. Заміна хромату на дихромат супроводжується більш сильною деструкцією аніоніту і посиленням окисних процесів обмінних груп. Поряд з цим висока вартість сорбентів обмежує використання цього метода видалення хрому із водних розчинів [11–14].

Найбільш близьким технічним рішенням є видалення із води сполук хрому активованим вугіллям. Але недоліком цього матеріалу є те, що високий ступінь вилучення він проявляє в розчинах з приблизною концентрацією Cr(VI) 0.05–0.5 мг/л, коли концентрація Cr(VI) у стічних водах може бути на декілька порядків вищою. Цей фактор значно знижує ефективність процесу адсорбції з використанням активованого вугілля [15–22].

Методи вилучення йонів F⁻ можна поділити на декілька груп: осадження і співосадження; сорбційні; іонообмінні; електрохімічні, до яких відносять електрокоагуляцію та мембранні методи першого покоління (електродіаліз, нанофільтрація, обернений осмос) [23].

Для методів осадження і співосадження у якості реагентів використовуються солі кальцію, магнію, алюмінію, феруму, фосфатні сполуки. При цьому фтор вилучають із води або осадженням його у вигляді малорозчинних сполук або сорбцією цих йонів на активних осадах відповідних гідроксидів. На ефективність вказаних методів впливають наступні фактори: хімічна природа коагулянта, наявність додаткових реагентів (вапно, гідросульфат натрію тощо); рН середовища; концентрація F⁻ у вихідному розчині; необхідність включення додаткових стадій обробки води (наприклад, попередня обробка вапном); тривалість процесу. Методи осадження дають змогу досягти ступеня очистки до 80–98 %.

До переваг цієї групи методів можна віднести дешевизну та доступність виконання, використання недефіцитних реагентів, до недоліків — неможливість застосування при високих концентраціях фторидів (більше 10 мг/л), що вимагає більшої кількості коагулянтів, а це, в свою чергу, приводить до збільшення хлоридів і сульфатів у воді, небезпечні підвищен-

ня алюмінію у воді з урахуванням його нейрогенної дії на організм людини, необхідність регулярного аналізу води, точне дозування реагентів, строгий контроль рН, необхідність фільтрації через різні сорбенти [22].

Адсорбційні та іонообмінні методи є досить перспективними, базуються на використанні фтор-селективних матеріалів як природного, так і штучного походження. Так, широке використання в процесах дефторування отримали активований оксид алюмінію, фосфатвмісні, глинисті, магнезійні сорбенти. Дослідження, які проводяться останнім часом, присвячуються пошукам нових, недорогих сорбційних матеріалів для дефторування води. Пропонуються сорбенти на основі титанілсульфату моногідрату, хітозану, целюлози, бавовни, гранульованого корозійно нестійкого сплаву Al–Mg, латеритних руд, сполук цирконію, оксидів алюмінію та заліза тощо [24].

Щодо іонообмінних методів, було проведено порівняння ступеня вилучення фтору із води при використанні наступних аніонообмінних смол: TulsionA-27, LewatitMIH-59, DeaceoditeFF-1P, AmberliteIRA-400. Встановлено, що обмінна ємність у вказаному ряду збільшується зліва направо і складає відповідно 32, 96, 130, 232 мг F⁻/дм³. Вказані значення при наявності в розчині сульфатів, карбонатів та інших аніонів зменшуються. Процес іонного обміну ефективний при вихідній концентрації фториду < 10 мг/дм³. Катионообмінні смоли, які попередньо оброблені розчинами сульфату або оксихлориду алюмінію, також можуть бути використані в якості дефторуючих матеріалів. Перевагою даної групи методів є високий ступінь вилучення — 90–95 %. Недоліком є велика собівартість процесу із-за високої вартості самого матеріалу, його обробки, регенерації, необхідності утилізації фтор-збагачених відходів, зниження ефективності процесу при наявності конкуруючих аніонів, низьким значенням рН очищеної води і забруднення її хлорид-аніонами [23].

У таблиці представлені результати дослідження адсорбційного вилучення фтору з водних розчинів. На ступінь вилучення фтору (α) впливають наступні фактори: обмінна ємність сорбенту, рН розчину, вихідна концентрація

Адсорбенти для очищення води від іонів F⁻

Сорбент	Оптимальний рН	C _{F⁻} , мг/дм ³	α , %
Активованій оксид алюмінію	5–6	1.0–1.2	95
Термоактивованій боксит	5.5–6.5	1–10	89
Трикальційфосфат	5–6	16	92–94
Гідроксилапатит	2–9	10–30	97–98
Монтморилоніт	2	5–10	94
Активоване вугілля	3–3.5	2.1	91

фтору в розчині (C_{F⁻}), попередня обробка сорбенту хімічними реагентами, наявність у розчині сторонніх домішок, швидкість потоку при динамічному режимі очистки або час взаємодії сорбенту і розчину при статичному режимі [24].

До переваг сорбційних методів відноситься високий ступінь очистки і дешевизна матеріалів, до недоліків — вузький діапазон оптимального рН, при якому відбувається максимальне вилучення іонів F⁻; вплив на ступінь вилучення сторонніх домішок; зміна фізико-хімічних показників води (концентрації іонів Cl⁻, Al³⁺, рН, лужності).

Мембранні методи широко використовуються для систем водоочищення. Основні характеристики мембранних процесів представлені в роботах [25]. Електромембранні процеси (ЕМП) належать до процесів рідкофазного розділення. За рахунок власних міжйонних взаємодій може виникати рушійна сила іонного розділення, яка набагато перевищує рушійну силу, обумовлену тільки градієнтом концентрації. Але таке розділення завжди обмежується ефектом Доннана, а, з іншого боку, потік іонів, що виникає, занадто малий для його використання в промисловості. Але ці обмеження можна подолати під дією зовнішнього електричного потенціалу. Застосовуючи достатній набір мембран та відповідний високий електричний потенціал, можна видалити із розчину навіть залишки іонів, концентрація яких лежить поза доннанівською рівновагою. Іонний потік у цьому випадку обумовлений головним чином електричним переносом.

Існує декілька основних ЕМП, які можуть охопити широкий спектр задач, пов'язаних з очищенням, виділенням, отриманням, розділенням різних речовин. До них належать: мембранний електроліз, електродіаліз (в тому числі з біполярними мембранами), електродеіонізація, електросорбція, електрогравітація (електроосадження), безперервний іонний обмін, електрофорез тощо [25].

Мембранний електроліз для отримання луку був вивчений у 1975 році японською фірмою "Асахікемікл". На сьогодні виробництво за цією технологією досягає 1300 тон на рік по гідроксиду натрію. Але є роботи [25, 26], в яких розглянута можливість застосування методу мембранного електролізу для очистки мінералізованих вод.

Електродіаліз використовувався для очистки води з вихідними концентраціями фтору 5, 10, 15 і 20 мг/дм³. Проведені дослідження і встановленні оптимальні технологічні параметри процесу свідчать про перспективність даного методу при очищенні солоної води (до 5000 мг/дм³), що містить 15 мг/дм³ фторид-аніонів. Цей метод дає можливість отримати воду з концентрацією розчинених речовин і фторидів відповідно ≤ 600 та ≤ 1.5 мг/дм³. Схему електродіалізої експериментальної установки представлено на рис. 1 [22].

Перевагами методу електродіалізу є високий ступінь вилучення; він не вимагає застосування хімічних реагентів; дозволяє використовувати термічно та хімічно більш стійкі мембрани, що робить можливим здійснювати процес розділення при високих температурах і в широкому діапазоні рН. Недоліки: концентраційна поляризація, що призводить до осадження солей на поверхню мембран і зменшує період їх використання; не дозволяє вилучати з розчину незаряджені частинки. Застосування нанофільтрації для очистки підземних вод з вихідною концентрацією солей 2035 мг/дм³ і фторидів 13.5 мг/л забезпечило зниження цих параметрів відповідно до 230 та 0.7 мг/л і отримання питної води необхідної якості.

Електродеіонізація (ЕДІ) — це процес неперервної демінералізації води з використанням іонообмінних смол, іонселективних мембран і

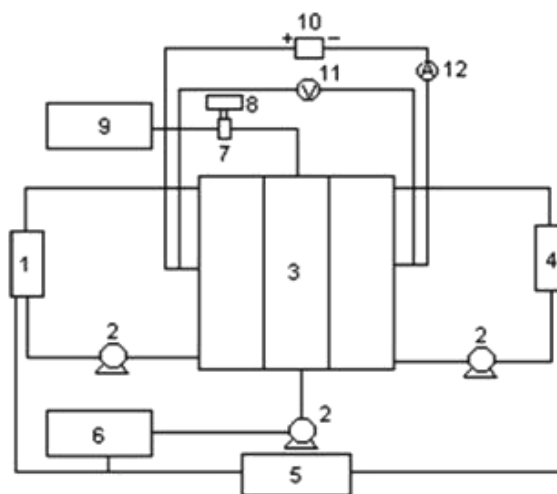


Рис. 1. Експериментальна установка: анодне відділення (1); насос (2); електродіалізна комірка (3); катодне відділення (4); термостат (5); живильний резервуар (6); резервуар для вимірювання рН (7); рН-метр (8); контейнер для відходів (9); джерело струму (10); вольтметр (11); амперметр (12).

постійного електричного поля. Основною рушійною силою процесу ЕДІ є різниця потенціалів постійного електричного поля по обидві сторони мембранного каналу, заповненого іонообмінною смолою. Саме різниця потенціалів забезпечує перенос розчинених іонів із потоку води через іонселективні мембрани і безперервну регенерацію іоніту.

Електросорбція — процес, схожий до електродіалізу, але не є безперервним. Набір мембран для нього складається із ряду сплюснених мембранних мішків, причому одна сторона мішка є катіонообмінною, а інша — аніонообмінною. При подачі електричного струму катіони, що містяться у вихідному розчині, який омиває мішок, переходять в нього через катіонообмінну сторону, а аніони, навпаки, — через аніонообмінну. Розчини, що знаходяться по обидві сторони мішка, збіднюються на іони, а розчин у середині мішка концентрується, після чого може бути видалений із мембранних мішків шляхом зміни напрямлення постійного струму на протилежний.

Безперервний іонний обмін. Для проведення процесу застосовують набір мембран, які є тільки катіонообмінними або аніонообмінними.

Наприклад, нейтралізація цитрусового соку, як правило, супроводжується безперервним заміщенням іона цитрату в необробленому соку на гідроксильну групу із очищуючого розчину за допомогою набору аніонообмінних мембран.

Використання нанофільтрації для очистки підземних вод з вихідною концентрацією солей 2035 мг/дм³ і фторидів 13.5 мг/л забезпечило зниження цих параметрів відповідно до 230 та 0.7 мг/л і отримання питної води необхідної якості. Перевагами нанофільтрації є: селективне розділення йонів однакової валентності, що не приводить до повного знесолювання води; низькі експлуатаційні витрати та відносно дешеві мембранні матеріали з високим періодом служби останніх. Недоліки цього методу: не забезпечує видалення невеликих органічних молекул та йонів металів (нижня межа — декілька сотень дальтон).

Для очистки води з високим вмістом солей (заліза, стронцію, нітратів, фторидів) та високою твердістю найбільш вигідною є технологія оберненого осмосу, оскільки вона забезпечує високий ступінь очистки. Основними факторами, які впливають на ефективність дефторування оберненого осмосу, є хімічний склад (зокрема, вихідна концентрація фтору), рН, витрати води, тиск, температура тощо. Так, було досліджено вплив цих факторів на ступінь вилучення фторид-аніонів з водного розчину з вихідною концентрацією 2.5–10 мг F⁻/л. В експерименті використовувалась тришарова поліамідна мембрана спіральної форми. При збільшенні тиску від 50 до 500 кПа ступінь очистки зростав від 82 до 92.6,%. Збільшення витрат очищеної води від 6 до 24 л/год збільшує ступінь очистки від 87 до 92.4,%, внаслідок зменшення концентраційної поляризації на поверхні мембран. Залежність ступеня вилучення F⁻ від рН у діапазоні 3.5–8 має яскраво виражений екстремальний характер з максимумом при рН 7. При більш високих значеннях температури очищення погіршується через підвищення розчинності та інтенсивності дифузії. Також було відмічено залежність ефективності оберненого осмосу від вихідної концентрації фтору в розчині. Так, зі збільшенням почат-

кової концентрації F⁻ в очищуваній воді від 2.5 до 10, мг/л, як і при використанні інших методів дефторування, ефективність процесу знижується. Тому видно, що максимальний ступінь очистки, 90.5,%, досягається тільки при підборі оптимальних параметрів процесу (тиск 0.2, МПа, рН 7, температура ≈ 30 °С, витрати — 15 л/год, вихідна концентрація фтору — 2.1–4.9 мг/л). Переваги методу оберненого осмосу: високий ступінь очистки не тільки фторид-аніонів, але і різних неорганічних та органічних речовин, пестицидів, мікроорганізмів; одночасна дезинфекція води, відсутність хімічних реагентів; робота в широкому діапазоні рН; великий строк використання мембран; простота проведення процесу при мінімальних трудових ресурсах. Недоліки: повне знесолювання води, що вимагає стабілізації очищеної води по рН та по вмісту ряду солей, висока вартість процесу [25–27].

У результаті аналізу відомих на сьогодні методів дефторування води було встановлено, що жоден з них не може бути універсальним. Що підтверджується тим, що ні один з них не має широкомасштабного користування в жодній країні світу. Але, з іншого боку, будь-який з них може забезпечити видалення фторид-аніонів із води до потрібного рівня, причому ефективність кожного метода визначається соціально-географічними та екологічними умовами країни та її економічними і технологічними можливостями [23, 24, 27].

Підвищення вибіркової іонообмінних матеріалів шляхом створення нанокмпозитів з селективними неорганічними сполуками

Неорганічні іонообмінні матеріали на основі індивідуальних гідратованих оксидів. Стосовно електромембранних процесів актуальною є задача вибіркового вилучення з розчину того чи іншого компонента. На жаль, іонообмінні мембрани, призначені для цих процесів, не є селективними до певних іонів. Відомі іонселективні мембрани, придатні лише для застосування в іонселективних електродах — індикаторних або вимірювальних з відносно високою специ-

фічністю до окремого іона або типу іонів [24].

Інтерес до неорганічних сорбентів і мембран зумовлений потребою в таких матеріалах, які характеризуються високою термостабільністю, стійкістю до впливу іонізуючого випромінювання, легкістю регенерації, а також високою селективністю до тих чи інших іонів. Серед таких матеріалів важливе місце займають неорганічні полімери на основі гідратованих діоксидів металів IV групи, наприклад, цирконію (надалі ГДЦ). Це зумовлено не тільки високою сорбційною ємністю (для сорбентів) вказаних матеріалів, але і їх технологічністю (наприклад, можливість отримання у вигляді гранул, а не порошків) [23, 25–27]. Крім того, гідратовані діоксиди представляють клас неорганічних матеріалів, які поряд з катіонообмінними властивостями характеризуються також і аніонообмінними залежно від кислотності розчину.

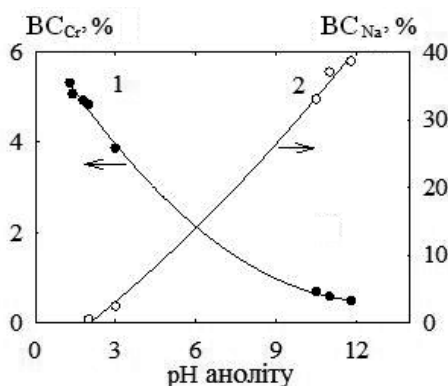


Рис. 2. Вихід за струмом Cr(VI) (1) та Na^+ (2) як функція pH розчину з приймаючої сторони мембрани $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--ГДЦ-4}$. Католіт — нейтральний розчин, $C_{\text{Cr}} = 2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, аноліт — розчин H_2SO_4 або NaOH , або суміш $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $i = 2 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, $Q = 0.93 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\omega = 0.01 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

За даними рис. 2 [25], дифузія кислоти або лугу через мембрану зумовлює аніоно- або катіонообмінну здатність останньої. У випадку, коли мембрана розділяє нейтральний і кислий (лужний) розчини, функція мембрани визначається останнім. Так, у кислому середовищі здебільшого переносяться аніони, а в лужному — Na^+ в католіт.

В останні роки особлива увага приділяється створенню нового типу іонообмінників —

нанокомпозиційних матеріалів, що містять наночастки іонообмінника з набором певних функціональних властивостей, введені в матрицю, для якої ці властивості менш характерні. Так, слід очікувати, що азотовмісні матеріали, зокрема комплекси цирконію з фосфорнітрилхлоридом (далі ЦФНХ), будуть демонструвати значну селективність до іонів важких металів, фтору, хрому в результаті утворення поверхневих комплексних сполук. Також припускається, що композиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту (ОНВ) характеризуватимуться селективністю до хромат та фторид-аніонів, причому в широкому інтервалі pH [22, 26–28].

Композиційні мембрани (сорбенти) складаються із двох або більше шарів різного функціонального призначення, причому ці шари можуть бути виготовлені окремо із різних матеріалів, а потім з'єднані. В спрощеному варіанті композиційні матеріали утворені з двох шарів: тонкого (активного) і відносно товстого підтримуючого (підложки) з високою пористістю. Багато сучасних типів мембран є композиційними в широкому розумінні, оскільки більшість з них армують волокнами, тканинами або нетканинними матеріалами. Композиційні мембрани широко використовуються в баромембранних процесах (зворотній осмос, нано-, ультра- і мікрофільтрація), дифузійно-мембранних (первапорація, мембранна дистиляція, газорозділення), а також в електромембранних процесах (електродіаліз, мембранний електроліз). Важливою перевагою композиційних мембран порівняно з асиметричними (в яких макромолекули орієнтовані здебільшого в одному напрямку) є можливість досягнення максимальної ефективності процесу з їх участю при мінімальній товщині як активного шару, так і мембрани в цілому [29–32].

Поширеним способом нанесення активного шару на підложку є золь-гель метод [33–36], що включає приготування золю, нанесення його на поверхню підкладки, гелеутворення і термообробку. Золь є стійкою суспензією колоїдних частинок, а гель — агломерат цих частинок. Гелеутворення відбувається безпосередньо в процесі термообробки. Шляхом регулювання розмі-

рів колоїдних частинок золю, умов гелеутворення і термообробки можна цілеспрямовано формувати шар із заданим розміром пор.

Неорганічні іонообмінні матеріали на основі складних гідратованих оксидів. Сорбцію і рухливість іонів Cr(VI) у подвійних оксигідратах на основі оксиду Al досліджували автори робіт [31, 37]. Синтез індивідуального $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ та бінарних оксигідратів складу $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}^{**}$, $\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ було проведено методом золь-гель синтезу через стадію гелеутворення з обробкою модифікуючим реагентом. Вибір складу бінарних оксигідратів був зроблений на підставі припущення про те, що поєднання в одному матеріалі оксигідратів з різними кислото-основними властивостями викличе зміну сорбційних властивостей отриманих матеріалів (перш за все, зміщенню $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ в основну область). Досліджено кінетику сорбції іонів Cr(VI) оксигідратними сорбентами з лужних і кислих розчинів. Час досягання величини сорбції, що становить половину граничної, системою сорбент-розчин хромату становить від 2 до 7 хвилин. Виявлено, що спостерігається значне покращення кінетичних характеристик оксигідратних сорбентів по відношенню до Cr(VI) (CrO_4^- при pH 2.5 та Cr_2O_7^- при pH 10.5), яке пов'язано, ймовірно, з розмірами іонів, що існують у розчині, це і приводить до підвищення коефіцієнтів дифузії для іонів Cr(VI). Знайдено, що для всіх вивчених бінарних оксигідратів величина коефіцієнта дифузії Cr(VI) знаходиться в інтервалі $0.1\text{--}0.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; а рухливості адсорбованих іонів Cr(VI) для бінарних оксигідратів, розрахованих з кінетичних даних $\bar{u}_1$ та значень питомої електропровідності $\bar{u}_{11}$, досить добре корелюють [31, 37].

Статтю [37] присвячено аналізу головних чинників впливу на вибірковість і кінетику поглинання кисеньвмісних аніонів (хромат-, арсенат-аніони) і гідратостворюючих катіонів важких металів (мідь, кадмій, свинець, стронцій) гідратованими оксидами складу $\text{M}(1)_x\text{M}(2)_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де M(1) — Zr, Ti, Sn; M(2) — Mn, Al. Наведено підсумкові дані з величин коефіцієнта розподілу і коефіцієнта дифузії іонів, розрахо-

ваних з ізотерм сорбції і кінетичних залежностей, для індивідуальних і модифікованих оксидів цирконію, титану, стануму. При співставленні отриманих величин з властивостями поверхні (заряд, пориста структура, вміст води) складних гідратованих оксидів знайдено, що у випадку створення просторової сітки гідрогелю за рахунок зв'язків місткового типу M(1)–O–M(1), M(1)–O–M(2) можливе досягнення величин коефіцієнта дифузії і рухливості вибірково сорбованих іонів, на два порядки вищих за такі ж у кристалічних структурах.

Неорганічні іонообмінні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Отримання нових неорганічних композиційних матеріалів (мембран і сорбентів) на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) та основного оксинітрату вісмуту (ОНВ) досліджено у роботах [38, 39]. Синтез нанокompatитів ГДЦ–ОНВ здійснювали шляхом приготування суспензії ОНВ у золі ГДЦ з подальшим її ультразвуковим активуванням (для подрібнення частинок ОНВ та їх рівномірному розподіленні в об'ємі золю) впродовж різного періоду часу (1, 3, 5, 10, 15 хв). Після цього проводили термообробку зразків. Таким чином були отримані зразки композитів з різним співвідношенням Zr : Bi у вигляді склоподібних гранул нанокompatита розміром 0.1–1 мм. Авторами були досліджені характеристики пористої структури отриманих мембран (рис. 3) та їх фізико-хімічні властивості методами термічної десорбції азоту, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. Визначено, що отримані матеріали не є простими механічними сумішами, а мікропористі нанокompatиційні мате-

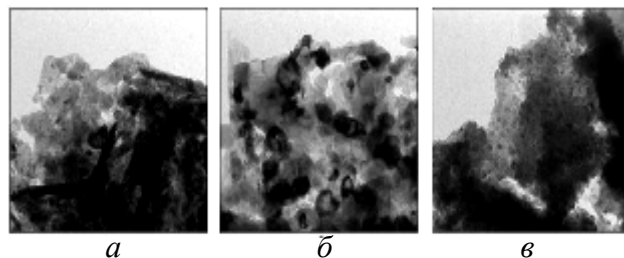


Рис. 3. ТЕМ-мікрофотографії зразків ОНВ (а), ГДЦ (б) та нанокompatиту ГДЦ–ОНВ при ультразвуковій активації впродовж 10 хв (в).

ріали з розвинутою поверхнею і значною селективністю відносно іонів Cr(VI) .

У роботах [28, 39] наведені результати дослідження електропереносу аніонів Cr(VI) через композиційні мембрани, модифіковані нанокмполитом гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Було встановлено, що введення іонітів у пори керамічної матриці приводить до появи у них зарядової селективності, яка виявляється навіть у висококонцентрованих розчинах. Визначено оптимальний вміст модифікатора у порах мембрани, при якому числа переносу цих іонів при електродіалізі висококонцентрованого багатокомпонентного розчину досягають 0.97.

Результати дослідження селективності модифікованих мембран на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату до F^- наведено в роботі [26].

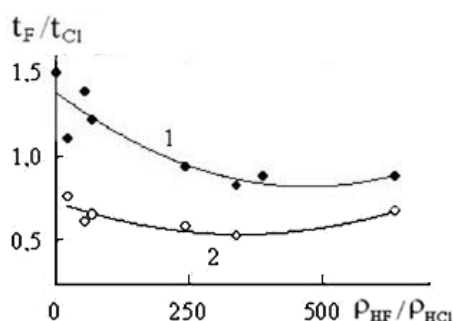


Рис. 4. Залежність співвідношення чисел переносу F^- і Cl^- від співвідношення питомих опорів розчинів HF і HCl . Мембрани містили ГДЦ—ОНВ (1) та ГДЦ (2).

Представлені результати дослідження зарядової селективності мембран по відношенню до Cl^- і F^- потенціометричним методом. Знайдені умови синтезу мембран з оптимальними поєднанням кінетичних та селективних характеристик. Залежність потенціометричних чисел переносу для F^- і Cl^- від співвідношення опорів розчинів вказує на селективність композиційних мембран по відношенню до фторид-аніонів [27].

ВИСНОВКИ. Запропоновано метод надання керамічним мембранам зарядової селективності і вибірковості щодо іонів Cr(VI) та F^- шляхом модифікування неорганічної мембра-

ни наночастинками селективного іоніту на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Вивчено шляхи регулювання їх пористої структури на нано- та мікрорівнях. На відміну від відомих, метод полягає у формуванні в порах мембран активного шару нанокмполиту гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту при збереженні його іонообмінної спроможності. Показано, що виникнення зарядселективних властивостей мембран зумовлено блокуванням макропор матриці агрегатами наночастинок композиту ГДЦ—ОНВ та великими частинками, розмір яких є співставленим із розміром агрегатів (46 нм). Наявність нанопор обумовлює зарядову селективність мембран, а макропор — значну електропровідність композиційних мембран.

При зіставленні концентрації протиіонів у мембрані, розрахованих з використанням величин їх чисел переносу, електропровідності твердої фази і коефіцієнту дифузії електроліту, а також із застосуванням рівняння Доннана, знайдено, що розмір пор, що визначають зарядову селективність, знаходиться в нанорозмірному діапазоні. Це підтверджує теоретично розраховані, а також дані порометричних вимірювань. Досліджено можливість практичного використання неорганічних композиційних мембран для регенерації хромового електроліту в режимі дограничного струму. У випадку одноразово модифікованої мембрани вихід за струмом аніонів Cr(VI) становить 15 %, це у 10 разів вище, ніж у випадку немодифікованої мембрани. Хоча ідеальна селективність в цьому випадку не досягається, отримані результати свідчать про те, що при більшому вмісті ннокмполиту у матриці може бути досягнена значно вища продуктивність процесу електродіалізу.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНИОНОВ Cr(VI) И F(I) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.С.Руденко *

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Акаде-

мика Палладин, 32/34, Киев, 03142, Украина.
* e-mail: rudenkochemas@gmail.com

Обзор посвящен проблеме техногенного загрязнения водного бассейна токсичными соединениями, в частности анионными соединениями Cr(VI) и F(I), а также техническим и научным путем ее решения. Рассмотрены источники попадания соединений хрома и фтора в окружающую среду, их значение для жизнедеятельности живых организмов. Проанализированы содержание соединений хрома и фтора в различных объектах окружающей среды, особое внимание уделено их концентрации в различных объектах. Рассмотрены перспективы методов электромембранной технологии: электродиализа, мембранного электролиза и электродеионизации, которая сочетает ионный обмен и электродиализ. Широкое использование указанных процессов сдерживается, прежде всего, низкой химической и термической стабильностью органических полимерных мембран и их склонностью к аккумуляции органических примесей. Кроме того, сильнокислотные иониты и мембраны, являющиеся заряд-селективными, не проявляют селективности в отношении определенных ионов. В то же время для известных более стабильных неорганических мембран не присуща даже зарядовая селективность, что затрудняет их использование в электромембранных процессах разделения. Как перспективные для селективного электромембранного извлечения анионных соединений Cr(VI) и F(I) рассмотрены неорганические мембраны и гранулированные иониты на основе селективных оксидных соединений, характеризующихся достаточно высокой химической стабильностью по сравнению с полимерными материалами, а также избирательностью поглощения определенных ионов. Показано, что перспективным направлением в развитии современных методов разделения и селективного извлечения анионов Cr(VI), F(I) является разработка композиционных селективных мембран и ионообменных сорбентов, которые объединяют преимущества как химически стабильной неорганической матрицы, так и селективного ионита на основе соответствующих соединений.

К л ю ч е в ы е с л о в а: композиционные мембраны, ионообменные сорбенты, селективность, электромембранные методы разделения, электродиализ.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON HYDROGEN DIOXIDE WITH ZIRCONIA FOR THE DISPOSAL OF

ANIONES Cr(VI) AND F(I) FROM WATER SOLUTIONS

O.S.Rudenko*

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

The review is devoted to the problem of technogenic pollution of a water environment by toxic compounds, in particular, anionic compounds Cr(VI) and F(I), as well as technical and scientific ways to solve the problem. The sources of chromium and fluoride compounds entering the environment, their significance for the vital activity of living organisms, including the effect on human health, are considered. The content of chromium and fluorine compounds in various environmental objects was analyzed; special attention was paid to the concentration of these compounds in various water objects (rivers, seas, lakes, groundwater, drinking water, etc.). From existing methods for removing compounds of fluorine and chromium from aqueous solutions a reagent treatment, mutual neutralization, biological, ion exchange and membrane methods are reviewed. The prospects of methods of electro-membrane technology are considered: electrodialysis, membrane electrolysis, as well as electrodeionization, which combines ion exchange and electrodialysis. The widespread use of these processes is restrained, first of all, by the low chemical and thermal stability of organic polymer membranes and their propensity to accumulate organic impurities. In addition, strongly acidic ion exchangers and membranes that are charge-selective do not exhibit selectivity with respect to certain ions. At the same time, for even better known inorganic membranes, even the charge selectivity is not inherent, which makes it difficult to use them in electromembrane separation processes. Inorganic membranes and granulated ion exchangers on the basis of selective oxide compounds characterized by sufficiently high chemical stability compared with polymeric materials, as well as the selectivity of the absorption of certain ions, are considered as promising for selective electromembrane extraction of anionic compounds Cr(VI) and F(I). It is shown that the perspective direction in the development of modern methods of separation and selective extraction of anions Cr(VI), F(I) is the development of composite selective membranes and ion exchange sorbents that combine the advantages of both a chemically stable inorganic matrix and selective ion exchangers based on the corresponding compounds.

Keywords: composite membranes, ion-exchange sorbents, selectivity, electromembrane methods of separation, electro dialysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. et al. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation // *Nanoscale Res. Lett.* -2014. -**9**, № 1. -P. 271–282.
2. Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений, монография. -Актобе, 2012.
3. Бессонова В.П., Иванченко О.Е. Хром в окружающей среде // *Питання біоіндикації та екології*. -Вип. 16, № 1. -С. 13–29.
4. Salnikow K., Zhitkovich A. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Co-carcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium // *Chem. Res. Toxicol.* -2008. -**21**. -P. 28–44.
5. Миралиева С.А., Кубалова Л.М. Биологическая роль хрома // *Совр. наукоемкие технологии*. -2014. -№ 7 (2). -С. 91–91.
6. Vincent J.B. Chromium: Physiology. *Encyclopedia of Food and Health*. -2016. -P. 108–113.
7. Донских И.В. Влияние фтора и его соединений на здоровье населения (обзор данных литературы) // *Acta Biomedica Scientifica*. -2013. -№ 3–2. -С. 179–185.
8. Barbier O., Arreola-Mendoza L., Del Razo L.M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-biological interactions*. -2010. -**188**. -P. 319–333.
9. Clifton M. Carey Focus on Fluorides: Update on the Use of Fluoride for the Prevention of Dental Caries. // *J. Evidence Based Dental Practice*. -2014. -**14**. -P. 95–102.
10. Тригуб В.І. Закономірності поширення фтору у навколишньому середовищі. Геополітика і екогеодинаміка регіонів. -2014. -**10**, № 1. -С. 231–238.
11. Карманов А., Полина И. Технология очистки сточных вод. -ЛитРес, 2018.
12. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Ерофеева В.Б. Разработка процесса очистки от хрома (VI) сточных вод гальванического производства активным углём на торфополимерной основе // *Успехи в химии и хим. технол.* -2012. -№ 10 (139). -С. 94–98.
13. Селиванова Н.В., Трифонова Т.А., Ширкин Л.А. Утилизация отходов гальванического производства // *Изв. Самар. науч. центра РАН*. -2011. -№ 1–8. -С. 2085–2088.
14. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами // *Вестн. Башкирск. ун-та*. -2009. -№ 2. -С. 385–388.
15. Тураев Д.Ю. Извлечение катионов тяжелых металлов из кислых растворов, содержащих сильные окислители // *Успехи в химии и хим. технол.* -2010. -№ 9 (114). -С. 11–16.
16. Kumbasar R.A. Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant // *Separ. Purif. Technol.* -2008. -**64**, № 1. -P. 56–62.
17. Kozłowski C.A., Walkowiak W. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes // *Water Research*. -2002. -**36**, № 19. -P. 4870–4876.
18. Sadyrbaeva T.Zh. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process // *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification*. -2016. -**99**. -P. 183–191.
19. Kozłowska Cezary A., Walkowiak W. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes // *Water Research*. -2002. -**36**, № 19. -P. 4870–4876.
20. Senol A. Amine extraction of chromium (VI) from aqueous acidic solutions // *Separ. Purif. Technol.* -2004. -**36**, № 1. -P. 63–75.
21. Saha B., Gill R.J., Bailey D.G et al. Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336 // *React. Funct. Polym.* -2004. -**60**. -P. 223–244.
22. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209–217.
23. Коландо Л.И., Сердюк Ю.А. Способ глубокой очистки питьевых и сточных вод от фтора // *Экол. системы и приборы*. -2006. -№ 1. -С. 50.
24. Шарипов Т.В., Мустафин А.Г. Утилизация фторсодержащих сточных вод производства кремнефтористого натрия // *Вестн. Башкир. ун-та*. -2010. -**15**, № 1. -С. 38–41.
25. Dzyazko Yu.S., Vasilyuk S.L., Rozhdestvenskaya L.M. et al. Electro-deionization of Cr(VI)-Containing Solution. Part II: Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane // *Chem. Eng. Commun.* -2008. -**196**, № 1(2). -P. 22–38.
26. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L. et al. Electro-deionization of Cr(VI)-containing solution. Part I: chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger // *Ibid.* -2008. -**196**, № 1(2). -P. 3–21.
27. Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н. и др. Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута для селективного извлечения ионов F⁻ из водных

- растворов // Ученые записки Таврического национ. ун-та им. В.И.Вернадского. -2011. -**24** (63), № 3. -С. 172–175.
28. Condor S., Larbot A., Younssi S.A., Persin M. Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination // *Desalination*. -2004. -**168**. -Р. 207–213.
 29. Куделко Е.О., Мальцева Т.В., Беляков В.Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M — Zr, Ti, Sn // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 1. -С. 6–11.
 30. Мальцева Т.В. Вплив введення оксидів марганцю і алюмінію до складу оксигідратів цирконію, титану, стануму на вибірковість і кінетику сорбції кисень-вмісних іонів // Укр. хим. журн. -2018. -**84**, № 8. -С. 84–90.
 31. Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С., Руденко О.С. та ін. Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрату вісмуту // Доп. НАН України. -2013. -№ 8. -С. 135–140.
 32. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M. et al. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation // *Nanoscale Res. Lett.* -2014. -**9**, № 1. -Р. 271–282.
 33. Кравченко Т.А., Калинин А.И., Полянский Л.Н., Конев Д.В. Наноконпозиции металл-ионообменник. -М.: Наука, 2009.
 34. Gestel T.V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A. et al. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability // *J. Membr. Sci.* -2002. -**207**, № 1. -Р. 73–89.
 35. Аверин И.А. Особенности синтеза и исследования наноконпозиционных пленок, полученных методом золь-гель технологии // Изв. высш. учеб. заведений. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. -2012. -**2**. -С. 155–162.
 36. Tanaka Yo. Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications. -Amsterdam: Elsevier, 2007.
 37. Maltseva T. V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides // *Russian J. Phys. Chem. A*. -2009. -**83**, № 13. -Р. 2336–2339.
 38. Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Юхин Ю.М. и др. Неорганические мембраны, модифицированные наноконпозицией гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 6. -С. 67–72.
 39. Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M. et al. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electrodialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution // *Desalination*. -2014. -**342**. -Р. 43–51.

REFERENCES

1. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Gomza Yu.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation. *Nanoscale Research Letters*. 2014. **9** (1): 271.
2. Mamyrbaev A.A. Toxicology of chromium and its compounds. (Aktober, 2012).
3. Bessonova V.P., Ivanchenko O.E. Chromium in the environment. *Nutrition bioindikatsii and ecology*. 2011. **16** (1): 13.
4. Salnikow K., Zhitkovich A. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. *Chem. Res. Toxicol.* 2008. **21**: 28.
5. Miralieva S.A., Kubalova L.M. The biological role of chromium. *Sovrem. high technology*. 2014. **2** (7): 91.
6. Vincent J.B. Chromium: Physiology. *Encyclopedia of Food and Health*. 2016. 108.
7. Donskikh I.V. The influence of fluorine and its compounds on people's health (literature review). *Acta Biomedica Scientifica*. 2013. 3–2: 179.
8. Barbier O., Arreola-Mendoza L., Del Razo L.M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-biological interactions*. 2010. **188**: 319.
9. Clifton M. Carey Focus on Fluorides: Update on the Use of Fluoride for the Prevention of Dental Caries. *Journal of Evidence Based Dental Practice*. 2014. **14**: 95.
10. Trigub V.I. Patterns of distribution of fluorine in the environment. *Geopolitics and eco-geodynamics of the regions*. 2014. **10** (1): 231.
11. Karmanov A., Polina I. *Wastewater treatment technology*. (LitRes, 2018).
12. Nistratov A.V., Klushin V.N., Erofeeva V.B. Development of the Chromium (VI) Wastewater Treatment Process of Electroplating Production of Active Carbon on a Peat-Polymer Base. *Advances in Chemistry and Chem. tehnol.* 2012. **139** (10): 94.
13. Selivanova N. V., Trifonova T. A., Shirkin L.A. Utilization of electroplating waste. *Izv. Samar. Scientific Center of RAS*. 2011. (1–8): 2085.
14. Valinurova E.R., Gimaeva A.R., Kudasheva F.Kh. Investigation of the Sorption Process of Chromium (III) and Chromium (VI) Ions from Water by Activated Carbon Adsorbents, *Vestn. Bashkir. un-that*. 2009. (2): 385.
15. Turaev D.Yu. Extraction of heavy metal cations from acidic solutions containing strong oxidizing agents. *Advances in chemistry and chemical. tehnol.* 2010. **114** (9): 11.
16. Kumbasar R.A. Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane

- using trioctylamine as extractant. *Separ. Purif. Technol.* 2008. **64** (1): 56.
17. Kozłowski C.A., Walkowiak W. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*. 2002. **36** (19): 4870.
18. Sadyrbaeva T.Zh. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2016. **99**: 183.
19. Kozłowska Cezary A., Walkowiak W. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*. 2002. **36** (19): 4870.
20. Senol A. Amine extraction of chromium (VI) from aqueous acidic solutions. *Separ. Purif. Technol.* 2004. **36** (1): 63.
21. Saha B., Gill R.J., Bailey D.G., Kabay N., Arda M. Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336. *React. Funct. Polym.* 2004. **60**: 223.
22. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters. *J. Appl. Electrochem.* 2007. **37** (2): 209.
23. Kolando L.I., Serdyuk Yu.A. Method of deep purification of drinking and waste waters from fluorine. *Ecol. systems and devices*. 2006. (1): 50.
24. Sharipov T.V., Mustafin A.G. Disposal of fluorine-containing wastewater of sodium silicofluoride production. *Vestn. Bashkir. un-that*. 2010. **15** (1): 38.
25. Dzyazko Yu.S., Vasilyuk S.L., Rozhdestvenskaya L.M., Belyakov V.N., Stefanyak N.V., Kabay N., Yuksel M., Arar O., Yuksel U. Electro-deionization of Cr (VI)-Containing Solution. Part II: Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane. *Chemical Engineering Communications*. 2008. **196** (1(2)): 22.
26. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N., Kabay N., Yuksel M., Yuksel U. Electro-deionization of Cr(VI)-containing solution. Part I: chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chemical Engineering Communications*. 2008. **196** (1(2)): 3.
27. Rudenko A.S., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N., Tsyba N.N., Yukhin Yu.M. Inorganic membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate for selective extraction of ions F⁻ from aqueous solutions. *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I.Vernadsky*. 2011. **24** (63) (3): 172.
28. Condor S., Larbot A., Younssi S.A., Persin M. Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination. *Desalination*. 2004. **168**: 207.
29. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Anion-exchange properties of oxyhydrates of the composition $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M – Zr, Ti, Sn. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2012. **78** (1): 6.
30. Maltseva T.V. Influencing the introduction of oxides of manganese and aluminum to the warehouse of oxigides in zirconium, titanium, and the standard on vibration and potassium sorption of vigilant ions. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84** (8): 84.
31. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Rudenko O.S., Zheleznova L.I., Belyakov V.M. New selective nanocomposite materials on the basis of zirconium and zirconium and basic oxonite carbon oxide. *Add. NAS of Ukraine*. 2013. (8): 135.
32. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Gomza Yu.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of separation. *Nanoscale Research Letters*. 2014. **9** (1): 271.
33. Kravchenko T.A., Kalinichev A.I., Polyansky L.N., Konev D.V. Metal-ion exchanger nanocomposites. (Moscow: Science, 2009).
34. Gestel T.V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A., Dotremont C., Luyten J., Leysen R., Bruggen B.V., Maes C. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability. *J. Membr. Sci.* 2002. **207** (1): 73.
35. Averin I.A. Features of the synthesis and study of nanocomposite films obtained by the sol-gel technology. *Izv. higher studies. institutions. Volga region. Phys.-mat. Science*. 2012. **2**: 155.
36. Tanaka Yo. *Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications*. (Amsterdam: Elsevier, 2007).
37. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009. **83** (13): 2336.
38. Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M., Tsyba N.N., Belyakov V.N. Inorganic membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconia and bismuth oxynitrate. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2012. **78** (6): 67.
39. Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M., Palchik A.V., Belyakov V.N. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electrodialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution. *Desalination*. 2014. **342**: 43.

Надійшла 10.04.2019

V.A.Diamant¹, V.V.Trachevskii², K.D.Pershina^{1*}, V.M.Ogenko¹, Chen Dongchu³,
Hu Huawen³, Chen Min³, Wang Xiaowen³, Chang Menglei³

**SPECIALTIES OF THE STRUCTURE AND CONDUCTIVITY
OF THE NON-AQUEOUS ELECTROLYTES BASED ON ALKALI METAL
BIS (SALICYL) BORATES AND BIS (OXALATO) BORATES**

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy
of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

² G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences
of Ukraine, 36 Academic Vernadsky Boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine

³ School of Materials Science and Energy Engineering, Foshan University,
Jiangwan First Road, Chancheng, Foshan, 528000, Guangdong, China

* e-mail: Perschina@ionc.kiev.ua

The structure and coordination environment of non-aqueous electrolytes based on bis (salicyl) borates of lithium, sodium and potassium, and bis (oxalato) borates from lithium to cesium using NMR spectroscopy have been investigated. The NMR spectra analysis of ¹³C and ¹¹B found the presence of R-, S-enantiomers in bis (salicyl) borate anion with a labile coordination sphere of boron in the presence of a solvent. This difference affects the final structure of the electrolytes and leads to a change in the thermal dependence of the electrical conductivity of bis (salicyl) borates and the ways of ions transport relatively bis (oxalato) borates in non-aqueous solvents.

K e y w o r d s: non-aqueous electrolyte, alkali metal bis (salicyl) borates, conductivity, structure, labile complex, ion transport.

INTRODUCTION. Electrolytes are the key components of all the modern chemical power sources (CPS). Their main function is to ensure the conductivity between the electrodes, to form the capacity and the ability to cycle. Bis (salicyl) borates and bis (oxalato) borates of alkali metals and organic cations are promising electroconductive components of electrolytes of modern CPS (lithium-, sodium-ion batteries and super-capacitors) [1–4]. In this case it is very necessary to have the representation about solvents influence on the electrolytes structure and conducting properties of salt-solvent system. Some approaches adjust these properties through combinations of solvents with different dynamic viscosities and dielectric permeability values. In particular, high conductivity values are achieved by obtaining a stable electrolyte layer on the anodes surface [5].

Another option of increasing the electrolyte ion conductivity is the using of lithium salts solutions with organic anions in dimethyl sulfoxide (DMSO), propylene carbonate or other aprotic dipolar solvents. However, the modern study have clarified that the main role of the conductivity formation had a specific cluster-based supra-molecular architecture of the electrolyte in case of full salt dissociation [6–10]. Such clusters stabilize due to the equilibrium between the processes of interconversion, and their production rate (including salvato splited or contact pairs) depends on the salt-solvent ratio [6–10].

Thus, the aim of current work is the determination of the relationship between the structures and conductivity of electrolytes based on alkali metals bis (salicyl) borates and bis (oxalato) borates with the solvent nature.

© V.A.Diamant, V.V.Trachevskii, K.D.Pershina, V.M.Ogenko, Chen Dongchu, Hu Huawen, Chen Min, Wang Xiaowen, Chang Menglei, 2019

EXPERIMENTAL PART. The synthesis was done by microwave method by keeping the mixture of stoichiometric components during 10–15 min [11]. The final product was recrystallized from dry isopropanol. The obtained mixture was analyzed using ANANCE 400 spectrometer (Bruker, Germany).

Samples for NMR studies ^{13}C and ^{11}B were prepared by obtaining a saturated solution of *bis*-(saltillo)borate sodium (NaBSB), *bis*(salicyl)borate potassium (KBSS) in dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamid (DMFA) and dimethylacetamide (DMAA) in proportion of 0.3–0.4 g per 1 g of the solvent. Boric acid solution in water and tetramethylsilane in DMSO were used as standards for NMR spectra recording. The formation of R-, S-enantiomers was recorded using the ^{13}C NMR spectral chemical shift of the carbon signals in carboxyl group.

Temperature dependences of electrical conductivity were measured on the Metrohm Autolab-30 30 PGSTAT.301N electrochemical module using a 2-electrode isolated 2 cm^3 cell with the platinum electrodes (constant cell value was 24.135 Ohms). The temperature regime was maintained using a thermostat with a measurement error $\pm 1^\circ\text{C}$. Before measurements, the samples have been incubated at respective temperature for 30 min for achieved equilibrium in the solution.

RESULTS AND DISCUSSION. The analysis of ^{11}B NMR spectra have shown that similar to the *bis*(oxalato)borate (BOB^-) spectrum of *bis*(salicyl)borate (BSB^-) anion in dimethyl sulfoxide (DMSO) is characterized by one boron atom signal and has a stronger shift by $\delta = -11.5\text{ m.d.}$ BSB^- in comparison with BOB^- signal $\delta = -7.1\text{ m.d.}$ The BSB^- spectra of salts with all three cations have the same δ signal positions and are identical to the spectrum of *bis*(oxalato) and LiBSB. In contrast to the BOB^- there were 6 carbon signals of the benzene ring and one signal of the carboxyl group identified for BSB^- anion in the NMR spectrum. The BSB^- spectra for salts with all three cations have the same δ signal positions and are identical to the *bis*(oxalato) spectrum of lithium borate (LiBSB). In contrast to the BOB^- there were 6 carbon signals of the benzene ring

and one signal of the carboxyl group identified for BSB^- anion in the NMR spectrum. In the ^{13}C NMR spectra of *bis*(oxalato)borate there is only an intense signal at $\delta = 157.36\text{ ppm}$, which is responsible for all four carboxyl groups. The two carboxyl groups *bis*(salicyl)borate in the spectrum of the NaBSB solution in DMAA (1 mol/kg) have two separate signals 167 and 162 ppm respectively (Fig. 1, a,b).

The carbon atoms of carboxylic groups ex-

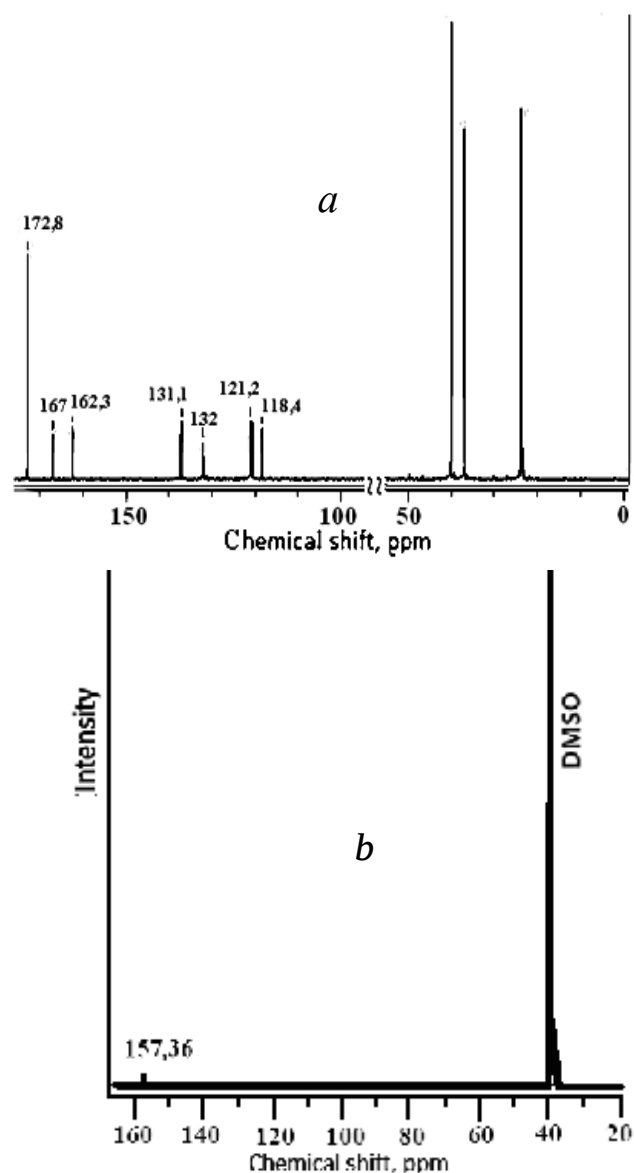


Fig. 1. Spectrum ^{13}C -NMR: a — NaBSB in DMAA 1 m 20°C ; b — LiBOB in DMSO 1 m 20°C .

press by two signals in the spectra of solutions of LiBSB and NaBSB in dimethylacetamide, which points to the presence of R-S-isomers of complex ions (Fig. 2). Conformational lability of the coordination sphere of the sodium bis(salicyl) borate upon dissolution in DMAA leads to the doubling of the integrated intensity of singlet carboxyl groups compared with the signals of the carbon atoms in fragments of another functional group at delays of the time between RF pulses in range 2–15 seconds.

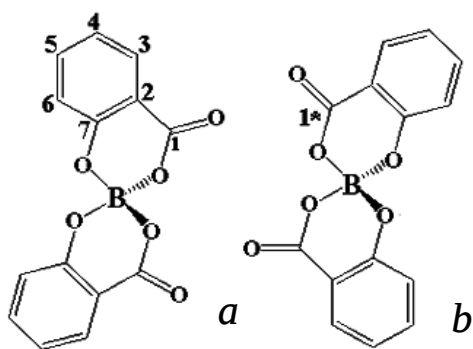


Fig. 2. Optical isomerism of *bis*(salicyl)borate ion *a* (R), *b* (S).

It is well known that the R-enantiomer of such salts take part in the formation of the contact ion pairs in DMSO, that means it could have tendency to form supramolecular structures [6–10]. In the dimethylformamide solution of tetramethylammonium salt, as well as for alkali metal salts, two signals of carbon atoms of the carboxyl group are observed, while the value of chemical shifts of the carbon atoms 4, 5 and 3, 6 signals are significantly separated, which can be explained by the ability to form the salt-solvent hydrogen bonds due to steric effect [6–10] (table 1).

The existence of an intermolecular hydrogen bonds system is a condition for the implementation of the relay mechanism. Therefore, the probability of realization of the relay charge transfer in electrolytes with the corresponding architecture increases. Thus, the electrical conductivity measured at different temperatures has been dependent on the salt concentration. These conductivities of the sodium and potassium bis(salicyl)borates solutions in DMFA were identified in a wide

Table 1

The ^{13}C NMR signals spectrum classification (δ_{BSB}^- ppm)

LiBSB	NaBSB	Me ₄ NBSB		Carbon atoms
DMAA		DMFA	DMAA	
166.92	167	172.917	171.5	C ¹ =O
162.35	162	171.73	—	C ^{1*} =O
137.12	137	137	137	C ⁷ —O
132	132	133.44	133.2	C ³ —C ⁶
131.98	131.9			
121.17	120.67	133.35	133.2	C ⁴ —C ⁵
120.68	121.17	133.32		
118.53	119	—	—	C ² —C

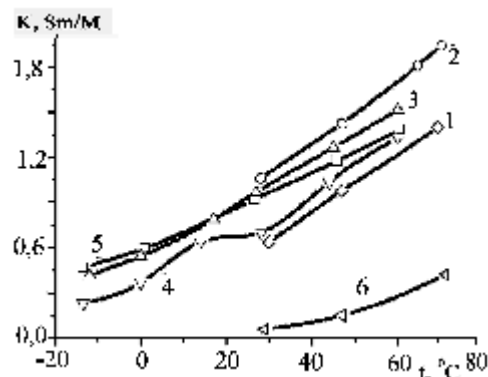


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity of KBSB solutions in DMFA: 1—0.5; 2—0.77; 3—0.985; 4—1.7; 5—3; 6—4 mol/kg

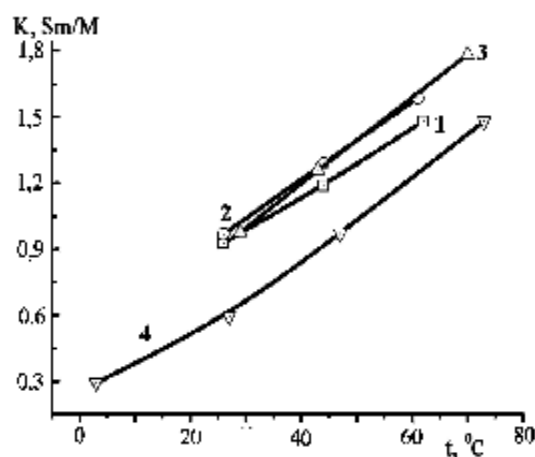


Fig. 4. The temperature dependence of electrical conductivity of NaBSB solutions in DMFA: 1—0.5; 2—0.75; 3—1.0; 4—2.0 mol/kg.

concentration and temperature range (Fig. 3, 4). The maximum electrical conductivity of solutions in DMFA is reached at concentrations close to 0.75 mol/kg (for KBSB) and 0.77–1 mol/kg (for NaBSB). This means, that in this case a new system is able to ion transfer through relay mechanism (Fig. 2, b). This concentration range is wider for sodium ions than for potassium ions with similar values of their solubility (table 2). Such dependence was not found for salts with BOB-anions, since they (except for lithium salts) have weak solubility, low electrical conductivity and no isomers (table 3). Sodium BOB dissolves well in DMFA and DMSO but its solubility is much weaker in acetonitrile and

Table 2

The solubility of bis(salicyl)borates of sodium and potassium (NaBSB and KBSB) in amide solvents and DMSO

Solvent	NaBSB	KBSB
Carbamide	1 mol : 10 mol	1 mol : 10 mol
Acetamide	1 mol : 10 mol	1 mol : 10 mol
DMSO	~ 1.1 M	~ 1.1 M
DMFA	~ 4 M (1:2.92)	~ 3.94 M (1:3.3)
N-methyl acetamide	~ 2.3 M (1:5.62)	0.69 M
N-methyl acetamide	~ 4 M (1:2.92)	Not identified
Propylene carbonate	—	0.73 M

Table 3

The electrical conductivity value of LiBOB and LiBSB 0.6 mol/kg

LiBSB ¹		LiBSB ²		LiBOB ³	
t, °C	σ , mS/cm	t, °C	σ , mS/cm	t, °C	σ , mS/cm
20	0.62	26	1.25	17	3.58
25	0.74	43	1.83	24	4.16
39	1.14	61	2.62	25	4.20
57	1.52			31	4.74

¹ LiBSB of propylene carbonate; ² LiBSB of ethylene carbonate-dimethyl carbonate; ³ LiBOB of ethylene carbonate-dimethyl carbonate.

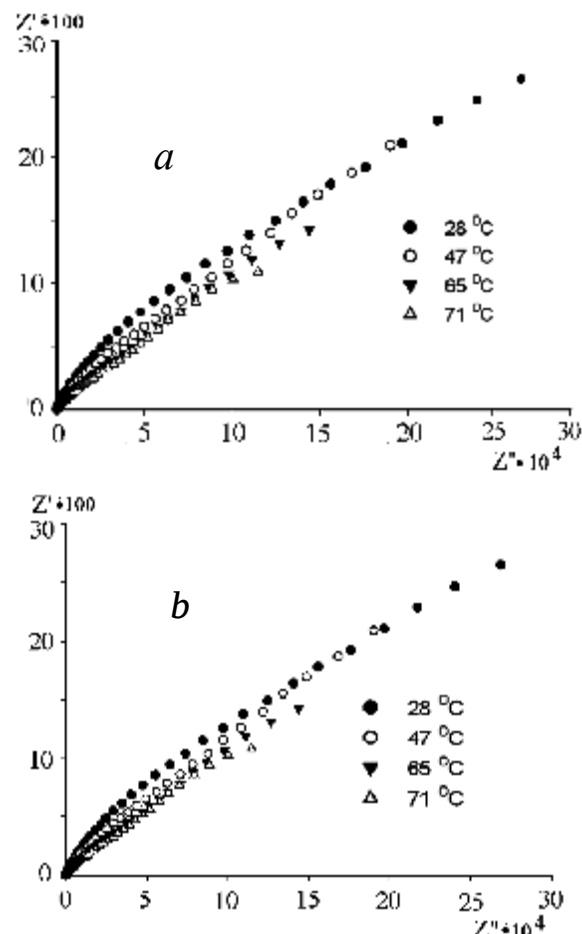


Fig. 5. Impedance spectra of 0.75 mol/kg DMFA solutions in Nyquist coordinates in the temperature range 25–70 °C: a — KBSB, b — NaBSB.

carbonate esters, which effects the solutions conductivity of the following salts [12, 13].

Further analysis of impedance spectra of these salts approved the existence of an area that has maximum electrical conductivity and is characterized by a 45° slope angle of spectral curves in Nyquist coordinates in the low-frequency range. According to literature data, such spectrum proves the existence of diffusion phenomena in the electrochemical system [14]. The angle slopes of the curves decrease with the temperature rising (Fig. 5, a,b), which could be explained by a decreasing of the part of ions diffusion transport. However, the following increase of electrical conductivity reveals the existence of a second ion transport path-

Table 4

The values of frequency dependencies of EIS solutions KBSB in DMFA and NaBSB in DMFA at the room temperature

C_{salts} , mol/kg	Electrolyte	φ , °	f , Hz	$a(f)$, °
0.5	KBSB + DMFA	80	10^3	30
		65	10^{-1}	
0.6	KBSB + DMFA	80	$10^{1.5}$	55
0.77	KBSB + DMFA	80	10^2	45
0.98	KBSB + DMFA	83	$10^{1.5}$	35
1.7	KBSB + DMFA	83	$10^{0.3}$	30
3.0	KBSB + DMFA	80	10^3	55
		71	10^{-2}	
4.33	KBSB + DMFA	74	$10^{1.5}$	55
		63	10^{-2}	
0.5	NaBSB + DMFA	80	10^3	45
0.75	NaBSB + DMFA	80	10^2	45
1.0	NaBSB + DMFA	80	10^2	45
2.0	NaBSB + DMFA	80	$10^{1.5}$	45
		71	10^{-2}	

Note: φ_{max} — maximum shift in the phase angle;
 f — maximum frequency of the phase angle shift;
 $a(f)$ — the angle of the spectrum inclination.

way, based on the relay mechanism. On the other hand, a significant phase angle shift is typical for all the studied systems. According to the AC theory, this indicates the presence of two wave forms of electric current in the system and the corresponding difference between the cycles of these waves [15] (table 4). In accordance with what was stated above, there are two streams of charge carriers in the system.

Only one maximum shift in phase angle at a frequency of 10^2 Hz is possible for the systems with a maximum conductivity value and it would be equal to two salts with a similar concentration. The presence of two BSB conformations and two wave forms according to the ^{13}C NMR spectra suggests the formation of a labile borate complex with a solvent that has the maximum electrical conductivity and depends on the salt concentration. Knowing the recorded activity in the coordination sphere of *bis*(salicyl)borate and that the relay mechanism is implemented to transfer the

boron between neighboring coordination nodes during migration through the sulfocation membrane, let us assume the existence of a pseudo-dimensional structure of electrolyte solutions based on *bis*(salicyl)borate anion [16]. Then, it allows the implementation of the relay charge transfer mechanism [17, 18]. Also, the results prove the assumption [19] about the existence of a certain ratio between the fragments of supramolecular formations, that is, the effect of R- and S-enantiomers of *bis*(salicyl)borate-anion with a labile coordination environment of boron on the formation of conductive properties of the electrolyte and the formation of an additional ion transport channel due to the implementation of the relay mechanism.

CONCLUSIONS. The ^{13}C and ^{11}B NMR spectra studies by varying the time delay between the radiofrequency pulses of non-aqueous electrolytes based on *bis*(salicyl)borates and *bis*(oxalato)borate lithium have established that the carboxyl groups atoms are not equal in the *bis*(salicyl)borate-anion due to the emergence of two enantiomers in *bis*(salicyl)borate-anion with labile coordination environment of boron. Based on the electrical conductivity measurements and the spectroscopy data of electrochemical impedance, we suggest two charge transfer pathways in the electrolytes based on *bis*(salicyl)borates: diffusion and the relay, which is in concordance with the results of NMR spectra studies. Based on the data comparison of NMR, CEI and concentration dependences of electrical conductivity in the obtained electrolyte system, the possibility of forming a pseudopolymer labile complex due to the formation of hydrogen bonds between the investigated borates and the solvent was established.

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ НЕВОДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ БІС(САЛІЦИЛО)БОРАТІВ ТА БІС(ОКСАЛАТО)БОРАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

В.А.Діамант¹, В.В.Трачевський², К.Д.Першина^{1*}, В.М.Огенко¹, Д.Чен³, Х.Ху³, М.Чен³, К.Ванг³, М.Чангі

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна

³ Школа матеріалознавства та енергетичної інженерії, Університет Фошань, Цзянвань Перший Шлях, Чанчен, Фошань, 528000, Гуандун, Китай
* e-mail: Perschina@ionc.kiev.ua

Досліджено структуру та координаційне середовище неводних електролітів на основі бис(салицило)боратів літію, натрію, калію, тетраметиламонію (MeBSB) і бис(оксалато)боратів від літію до цезію (MeBOB) за допомогою ЯМР-спектроскопії. Бис(салицило)борати (BSB) і бис(оксалато)борати (BOB) лужних металів і органічних катіонів розглядаються як перспективні електропровідні компоненти електролітів сучасних хімічних джерел струму (літій та натрій іонних первинних та вторинних батарей і суперконденсаторів). Солі синтезували методом НВЧ-випромінювання. Дослідженням спектрів ЯМР ^{13}C та ^{11}B визначили наявність симетричної структури в аніоні BOB та двох оптичних конформацій аніона BSB з лабільним координаційним середовищем бору. Оптична активність BSB є результатом формування іонних контактних пар. У разі катіона тетраметиламонію наявність оптичної активності залежить від реактивної складової середовища. Конформаційна лабільність координаційної сфери NaBSB, розчиненого в DMAA, пов'язана з підвищенням інтегральної інтенсивності сигналів карбоксильних груп щодо сигналів атомів вуглецю в фрагментах іншої функціональної приналежності, коли затримка між радіочастотними імпульсами змінюється протягом 2–15 секунд. Різниця в структурі цих аніонів призводить до зміни температурної залежності електропровідності BSB і транспорту іонів у неводних розчинниках. Максимальна електропровідність розчинів солей у ДМФА досягається при близьких концентраціях 0.75 моль/кг для KBSB і 0.77–1 моль/кг для NaBSB. Розчинність для солей BSB в амідах та інших АДР краща, ніж для солей BOB. Причому розчинність для BSB практично незмінна від Li^+ до K^+ , а для BOB різко спадає від Li^+ до K^+ і далі незмінна до Cs^+ . На основі вимірювань електропровідності та даних спектроскопії електрохімічного імпедансу (кут нахилу спектрів у координатах Найквіста в низькочастотному діапазоні, кут нахилу фази при частоті) запропоновано існування двох способів транспорту іонів і зарядів в електролітах: дифузійний і естафетний транспорт. Встановлена можливість утворення лабільного сольового комплексу з розчинником за рахунок водневих зв'язків.

Ключові слова: неводний електроліт, бис(салицил)борати лужних металів, провідність, структура, лабільний комплекс, транспорт іонів.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ БИС(САЛИЦИЛО)БОРАТОВ И БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А.Диамант¹, В.В.Трачевский², К.Д.Першина^{1*}, В.М.Огенко¹, Д.Чен³, Х.Ху³, М.Чен³, К.Ванг³, М.Чанг³

¹ Інститут общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

² Інститут металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, Киев, 03142, Украина

³ Школа материаловедения и энергетической инженерии, Университет Фошань, Цзянвань Первая Дорога, Чанчен, Фошань, 528000, Гуандун, Китай

* e-mail: Perschina@ionc.kiev.ua

Исследована структура и координационное окружение неводных электролитов, состоящих из бис(салицило)боратов лития, натрия, калия и бис(оксалато)боратов от лития до цезия с использованием ЯМР-спектроскопии. Анализ спектров ЯМР ^{13}C и ^{11}B установил присутствие двух конформаций в бис(салицило)борат-анионе с лабільным координационным окружением бора в присутствии растворителя. Это различие в структуре анионов влияет на конечное строение электролитов и приводит к изменению термической зависимости электропроводности бис(салицило)боратов и путей переноса ионов относительно бис(оксалато)боратов в неводных растворителях.

Ключевые слова: неводный электролит, бис(салицил)бораты щелочных металлов, проводимость, структура, лабильный комплекс, транспорт ионов.

REFERENCES

1. Zhao-Ming X., Ke-Neng W., Bing L., Chun-Hua C. New lithium salts with croconato-complexes of boron for lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2007. **171** (2): 944.
2. Zhao-Ming X., Chun-Qin J., Wei Z., Chun-Hua C., A new lithium salt with 3-fluoro-1, 2-benzenediolate and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2010. **195** (11): 3689.

3. Chunhua G., Lixia W., Lili X., Zhong-Shuai W., Hehe L., Zailin G., Xiang-Dong Z. Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis (oxalate)-borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries. *J. Power Sources*. 2014. **248**: 77.
4. Nanbu N., Ebina T., Uno H., Ishizawa S. Physical and electrochemical properties of quaternary ammonium bis(oxalato)borates and their application to electric double-layer capacitors. *Electrochimica Acta*. 2006. **52** (4): 1763.
5. Shiyou L., Bucheng L., Xiaoli X., Xinming S., Yangyu Z., Liping M., Xiaoling C. Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis (oxalate) borate and sulfonate for advanced lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2012. **209**: 295.
6. Gorobets M.I., Kirillov S.A., Gafurov M.M., Ataev M.B., Tret'yakov D.O. Solvation and Association of ions in the LiClO_4 -dimethyl sulfoxide system // *Reports of NAS of Ukraine*. 2014. (1): 125.
7. Kirillov S.A., Gorobets M.I., Gafurov M.M., Rabadanov K.S., Ataev M.B. Temperature dependence of DMSO associative equilibria in the Raman spectra. *Journal of physical chemistry*. 2014. **88** (1): 140.
8. Gafurov M.M., Kirillov S.A., Rabadanov K.S., Ataev M.B., Tret'yakov D.O. Spectroscopic study of solvation processes and ionic association in lithium salt solutions with ionic and aprotic solvents. *Journal of Structural Chemistry*. 2014. **55** (1): 67.
9. Kirillov S.A., Gorobets M.I., Tret'yakov D.O., Ataev M.B., Gafurov M.M. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. **205**: 78.
10. Gafurov M.M., Kirillov S.A., Gorobets M.A., Rabadanov K.S., Ataev M.I., Tret'yakov D.O., Aydemirov K.M. Phase equilibria and ionic solvation in the lithium tetrafluoroborate-dimethylsulfoxide system. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015. **81** (6): 912.
11. Patent Ukraine № 90234. Globa N.I., Prysyazhnyi B.D., Diamant V.A., Potapenko O.V. Synthesis of bis(oxalato)lithium borate. 2010.
12. Chunhua G., Lixia W., Lili X., Zhong-Shuai W., Hehe L., Zailin G., Xiang-Dong Z. Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis (oxalate)-borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries. *J. Power Sources*. 2014. **248**: 77.
13. Zavalij P. Y., Shoufeng Y., Whittingham S. M. Structures of potassium, sodium and lithium bis (oxalato) borate salts from powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2003. **59** (6): 753.
14. Garcia-Belmonte A., Munar E., Barea M., Bisquert J., Ugarte I., Pacios R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*. 2008. **9**: 847.
15. Riabokin O.L., Boichuk A.V., Pershina K.D. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. **54** (6): 614.
16. Vlaikov G.G., Trachevsky V.V. Transport phenomena and local fields in condensed media. -Kyiv: Technical center, 2013.
17. Pershina E.D., Kokhanenko V.V., Maslyuk L.N., Kazdobin K.A. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011. **47** (5): 441.
18. Pershina E.D., Kazdobin K.A. The conductivity of aqueous media as an alternative to electronic and ion transport. *Chemistry and technology of water*. 2008. **30** (6): 627.
19. Diamant A.V., Malovanny M.S., Pershina K.D., Kazdobin K.A. Materials Today: Proceedings. 2019. **6**: 86.

Received 14.05.2019

