

ISSN 2220-637X



**KARAZIN UNIVERSITY**  
**CLASSICS AHEAD OF TIME**



Kharkiv University  
Bulletin

**Chemical Series**



Вісник Харківського національного  
університету імені В. Н. Каразіна  
серія

**ХІМІЯ**

**35'2020**

ISSN 2220-637X

**Вісник**  
**Харківського**  
**Національного**  
**Університету**  
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»  
Вип. 35 (58)

Kharkiv University Bulletin  
Chemical series. Issue 35 (58)

Заснований 1935 року як  
“Труди інституту хемії при  
Харківському державному  
університеті”

Published since 1935; initially  
under the title "Proceedings of  
the Institute of Chemistry at  
Kharkiv State University"

Харків Kharkiv  
2020

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії, хімічного аналізу, органічної хімії, спектроскопії, фізико-хімії розчинів та поверхневих явищ, електрохімії, хімічного матеріалознавства.

Для науковців і фахівців. Видання є фаховим в галузі хімічних наук. (Наказ Міністерства освіти і науки України № 1643 від 28.12.2019 року)

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 19 від 28 грудня 2020 р.)*

### **Головний редактор**

О.І. Коробов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Редактори**

А.О. Дорошенко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

М.О. Мчедлов-Петросян

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна,  
член-кореспондент НАН України

### **Технічний редактор**

А.Б. Захаров

к.х.н., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Редакційна рада**

В.В. Іванов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.О. Черановський

д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

С.А. Шаповалов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.І. Юрченко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Міжнародна консультативна рада**

М.В. Базилевский

д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія

О.М. Калугін

к.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

А.Ю. Назаренко

PhD, Prof., Buffalo State College, USA

В.Д. Орлов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.В. Преждо

PhD, Prof., University of Southern California, USA

Ю.В. Холін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.А. Чебанов

д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна,  
член-кореспондент НАН України

### **Редактори консультанти**

І.М. В'юник

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Ларін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Лебідь

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Адреса редакційної колегії: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4,  
ХНУ імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет; тел.: +38 057 707 51 29.

E-mail: [chembull@karazin.ua](mailto:chembull@karazin.ua) [a.korobov@karazin.ua](mailto:a.korobov@karazin.ua)

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

*Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21563-11463Р від 27.07.2015.*

© Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2020

The Chemical Series publishes papers devoted to various aspects of theoretical chemistry, chemical analysis, organic chemistry, inorganic chemistry, physical chemistry of solutions and surface phenomena, electrochemistry, materials chemistry. The bulletin is officially authorized by the Highest Attestation Commission of Ukraine to publish results of research submitted for PhD and ScD degrees.

*Publication of this issue is approved by the Academic Council of V.N. Karazin Kharkiv National University (protocol № 19 from 28.12.2020).*

### **Editor-in-chief**

Alexander Korobov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

### **Editors**

Andrey Doroshenko ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Nikolay Mchedlov-Petrosyan ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, corresponding member of NAS of Ukraine

### **Managing editor**

Anton Zakharov PhD, V.N. Karazin Kharkiv National University

### **Editorial board**

Vladimir Ivanov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Vladislav Cheranovsky ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Sergey Shapovalov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Oleg Yurchenko ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

### **International advisory board**

Mikhail Basilevsky ScD, Prof., Photochemistry Centre RAS, Moscow, Russia  
Oleg Kalugin PhD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Alexander Nazarenko PhD, Prof., Buffalo State College, USA  
Valeriy Orlov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Oleg Prezhdo PhD, Prof., University of Southern California, USA  
Yuriy Kholin ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Valentyn Chebanov ScD, Prof., SSI "Institute for Single Crystals", Ukraine corresponding member of NAS of Ukraine

### **Consulting editors**

Ivan Vyunnik ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Vasyl Larin ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Valentyn Lebed ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

Address of editorial team: 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine, V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry; tel.: +38 057 707 51 29.

E-mail: chembull@karazin.ua a.korobov@karazin.ua

All articles have been reviewed.

*Certificate of state registration KB № 21563-11463P from 27.07.2015.*

© V.N. Karazin Kharkiv National University,  
Design, 2020

## ЗМІСТ

- 7 Сорбційні властивості полімерних гранул та плівок, що містять тетраоктилдиглікольамід, по відношенню до йонів європію (III). ***В.В. Варченко, З.Ю. Буніна, К.Ю. Брильова, К.М. Беліков, І.Б.-Х. Щербаков, А.Б. Драпайло, В.І. Кальченко***
- 17 Дізайн, реологія та мікроструктура систем на основі харчових емульсій для доставки вітаміну Д. ***С.М. Губський, О.Ф. Аксьонова, В.В. Євлаш, А.С. Батрак, А.М. Лагута, О.М. Калугін***
- 37 Кількісний аналіз міцелярного впливу на швидкість реакції катіонних трифенілметинових барвників з водою за моделлю Березіна. ***А.М. Лагута***
- 45 Синтез 1-(метилсульфоніл)-1-пропену та *N,N*-диметил-1-пропен-1 сульфонаміду. ***І.Д. Гужва, О.Г. Швець, М.О. Колосов***
- 51 Візуальне бінарне тестування домішок метанола в етиловому спирті. ***Н.О. Нікітіна, О.О. Решетняк, О.С. Чернишова, Г.С. Власенко, А.О. Беля, А.В. Пантелеймонов***
- 62 Поправка до «Новітні досягнення у теоретичному дослідженні наноматеріалів на основі діоксиду титану. Огляд». ***М.М. Блажинська, О.В. Кириченко, Д.С. Степанюк, О.М. Корсун, С.М. Коваленко, В.В. Іванов, Ф.-О. М'яне, А. Ідріссі, О.М. Калугін***
- 63 Пам'яті професора В.О. Стародуба (5.01.1949 – 12.11.2020)
- 65 Пам'яті доцента А.В. Кравченка (20.12.1955 – 9.03.2020)
- 66 Пам'яті доцента С.О. Комихова (9.09.1971 – 22.10.2020)

## CONTENTS

- 7 Sorption properties of polymeric beads and films containing tetraoctyl diglycolamide towards europium (III) ions. **V. Varchenko, Z. Bunina, K. Bryleva, K. Belikov, I. Shcherbakov, A. Drapailo, V. Kalchenko**
- 17 Design, rheology and microstructure of food-grade emulsion-based systems for delivery of vitamin D. **S.M. Gubsky, O.F. Aksonova, V.V. Evlash, A.S. Batrak, A.N. Laguta, O.N. Kalugin**
- 37 Quantitative analysis of micellar effect on the reaction rate of cationic triphenylmethine dyes with water according to Berezin's model. **A.N. Laguta**
- 45 Synthesis of 1-(methylsulfonyl)-1-propene and *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide. **I.D. Huzhva, E.H. Shvets, M.A. Kolosov**
- 51 Visual binary testing of methanol contained in ethyl alcohol. **N.A. Nikitina, E.A. Reshetnyak, O.S. Chernyshova, H.S. Vlasenko, A.A. Bielia, A.V. Panteleimonov**
- 62 Corrigendum to «Recent advances in theoretical investigation of titanium dioxide nanomaterials. A review». **M.M. Blazhynska, A.V. Kyrychenko, D.S. Stepaniuk, O.M. Korsun, S.M. Kovalenko, V.V. Ivanov, F.-A. Miannay, A. Idrissi, O.N. Kalugin**
- 63 In memoriam: Professor V.A. Starodub (5.01.1949 – 12.11.2020)
- 65 In memoriam: Associate Professor A.V. Kravchenko (20.12.1955 - 9.03.2020)
- 66 In memoriam: Associate Professor S.A. Komykhov (9.09.1971 – 22.10.2020)

## СОДЕРЖАНИЕ

- 7 Сорбционные свойства полимерных гранул и пленок, содержащих тетраактилдигликольамид, по отношению к ионам европия (III). ***В.В. Варченко, З.Ю. Бунина, Е.Ю. Брылева, К.Н. Беликов, I.Б.-Х. Щербаков, А.Б. Драпайло, В.И. Кальченко***
- 17 Дизайн, реология и микроструктура систем на основе пищевых эмульсий для доставки витамина Д. ***С.М. Губский, Е.Ф. Аксенова, В.В. Евлаш, А.С. Батрак, А.Н. Лагута, О.Н. Калугин***
- 37 Количественный анализ мицеллярного влияния на скорость реакции катионных трифенилметиновых красителей с водой по модели Березина. ***А.Н. Лагута***
- 45 Синтез 1-(метилсульфонил)-1-пропена и *N,N*-диметил-1-пропен-1 сульфонида. ***И.Д.Гужва, Е.Г.Швец, М.А.Колосов***
- 51 Визуальное бинарное тестирование примесей метанола в этиловом спирте. ***Н.А. Никитина, Е.А. Решетняк, О.С. Чернышева, А.С. Власенко, А.А. Беля, А.В. Пантелеймонов\****
- 62 Поправка к «Новые достижения в теоретическом исследовании наноматериалов на основе диоксида титана. Обзор». ***М.М. Блажинская, А.В. Кириченко, Д.С. Степанюк, А.Н. Корсун, С.Н. Коваленко, В.В. Иванов, Ф.-А. Мьяне, А. Идрисси, О.Н. Калугин***
- 63 Памяти профессора В.А. Стародуба (5.01.1949 – 12.11.2020)
- 65 Памяти доцента А.В. Кравченко (20.12.1955 – 9.03.2020)
- 66 Памяти доцента С.А. Комыхова (9.09.1971 – 22.10.2020)

УДК 544.72 + 544-971.62 + 543.054

**SORPTION PROPERTIES OF POLYMERIC BEADS AND FILMS CONTAINING TETRAOCTYL DIGLYCOLAMIDE TOWARDS EUROPIUM (III) IONS****V. Varchenko<sup>\*a</sup>, Z. Bunina<sup>\*b</sup>, K. Bryleva<sup>\*c</sup>, K. Belikov<sup>\*†,d</sup>,  
I. Shcherbakov<sup>\*e</sup>, A. Drapailo<sup>‡,f</sup>, V. Kalchenko<sup>‡,g</sup>**<sup>\*</sup> SSI "Institute for Single Crystals" of NAS of Ukraine, 60, Nauky ave., Kharkiv, 61070, Ukraine<sup>†</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine<sup>‡</sup> Institute of Organic Chemistry of NAS of Ukraine, 5, Murmanska Str., Kyiv, 02000, Ukraine

- |   |   |
|---|---|
| a) ✉ <a href="mailto:varchenko@isc.kh.ua">varchenko@isc.kh.ua</a>                 |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-7369-1637">https://orcid.org/0000-0002-7369-1637</a> |
| b) ✉ <a href="mailto:bunina@isc.kh.ua">bunina@isc.kh.ua</a>                       |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-8639-958X">https://orcid.org/0000-0002-8639-958X</a> |
| c) ✉ <a href="mailto:bryleva@isc.kh.ua">bryleva@isc.kh.ua</a>                     |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-8903-4922">https://orcid.org/0000-0002-8903-4922</a> |
| d) ✉ <a href="mailto:belikov@karazin.ua">belikov@karazin.ua</a>                   |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-1682-6064">https://orcid.org/0000-0002-1682-6064</a> |
| e) ✉ <a href="mailto:ilias.shcherbakov@isc.kh.ua">ilias.shcherbakov@isc.kh.ua</a> |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-9450-2153">https://orcid.org/0000-0002-9450-2153</a> |
| f) ✉ <a href="mailto:a.drapailo@gmail.com">a.drapailo@gmail.com</a>               |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-8701-1380">https://orcid.org/0000-0002-8701-1380</a> |
| g) ✉ <a href="mailto:vik@ioch.kiev.ua">vik@ioch.kiev.ua</a>                       |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-0325-7544">https://orcid.org/0000-0002-0325-7544</a> |

The article presents results obtained during investigation of Eu(III) ion removal from aqueous solutions using triacetate cellulose films and styrene-divinylbenzene copolymer beads containing tetraoctyl diglycolamide (TODGA). A simple method for manufacturing films containing up to 50 % w/w TODGA is provided. Solution acidity effect on the removal rate of Eu(III) ions was studied. Maximum removal of Eu(III) ions was obtained in nitric acid solutions with concentrations of 1-6 mol/l. Additionally, increase in the europium removal rate is also observed at pH > 2 for beads and in the pH range of 2 to 4 for films. In the former case increase in the removal rate is explained by increase in the nitrate ion concentration in the solution and Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(TODGA)<sub>3</sub> complex formation, and in the latter case – by decrease in TODGA protonation rate with pH growth. Observed trends indicate a high similarity in surface sorption mechanisms between the materials studied. Sorption equilibrium of Eu(III) ions onto the styrene-divinylbenzene copolymer beads impregnated with TODGA is adequately fitted to Langmuir sorption isotherm. The maximum sorption capacity of this material for Eu(III) removal from solutions with nitric acid concentration of 1 mol/l is 7.4 mg/g. It has been found that the maximum removal rate of Eu(III) ions by the triacetate cellulose films is achieved for TODGA content in the films ≥ 40 % w/w. The possibility of selective europium sorption from natural water using both beads and films is shown. Although cations present in natural water do not bind to sorbents studied, there is still slight deterioration in sorption properties when moving from model solutions to natural water. Complete desorption of Eu(III) ions from the film surface is achieved by washing three times with an EDTA solution, pH = 6.8. Prepared films can be reused for Eu(III) ion removal.

**Keywords:** europium, sorption, TODGA, triacetate cellulose, styrene-divinylbenzene copolymer, removal rate.

**Introduction**

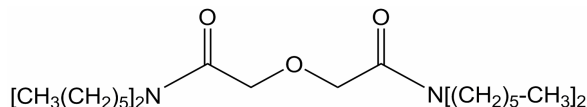
Processing and disposal of nuclear wastes as well as determination of trace amounts of radionuclides in the environment objects have become increasingly relevant due to nuclear industry development. A number of ligands was engineered for this purpose such as di(2-ethylhexyl) methane diphosphonic acid [1], quaternary ammonium salts (Aliquat<sup>®</sup>) [2-4], trioctyl phosphine oxide [5,6], octyl phenyl-N,N-diisobutyl carbamoyl phosphine oxide [7-10], dipentyl pentyl phosphonate [11,12]. Up to date, one of the most promising extractants for actinides removal is tetraoctyl diglycolamide (TODGA) (Fig. 1) [13-20]. This ligand has an especially great affinity for americium.

A number of extractive systems based on TODGA [21-23] are known at the moment. They contemplate using toxic and flammable solvents. Solid sorption materials, i.e. a carrier bearing an immobilized ligand on its surface, are more "ecological". The carrier should be inert, resistant to acidic media and radiation. Good examples of such materials are different polymers in the powder, bead, and film forms.

In order to determine ultratrace concentrations of α-emitters in natural waters and other environmental objects, preconcentration of the emitter is usually needed. Coprecipitation, extraction, ionic



exchange, sorption etc. [24,25] are generally used for this purpose. One of the approaches is to use polymeric thin films for radionuclide removal [26,27]. In addition to an analyte preconcentration, this method allows significantly decreasing matrix interferences. A great advantage of such films is the possibility of direct measurements using alpha spectrometry. Polymeric films suitable for these purposes usually consist of three main components: a carrier polymer, a ligand, and a plasticizer improving mechanical properties of the films [28]. Film composition is typically adjusted individually in each separate case.



**Figure 1.** Structure of TODGA

It should be noted that film application is not appropriate to remove radionuclides for their processing or disposal. In this case, material with high sorption capacity and developed surface such as polymer particles with immobilized ligands is needed.

It is well known that europium properties resemble those of americium, except europium is not radioactive. For these reasons, primary investigations of sorption properties are often conducted using europium as an analogue for americium.

In this study sorption properties of the styrene-divinylbenzene copolymer beads impregnated with TODGA towards europium ions are examined.

Additionally, the study describes manufacturing of the polymeric films containing the same ligand and their sorption properties towards europium (III). Spent photographic film without any additional plasticizer or other components was proposed to use as a carrier material, which makes the method for film preparation cheaper and simpler.

## Experimental part

**Reagents.** TODGA was provided by the Institute of Organic Chemistry (Kyiv). 5 g/l stock Eu(III) solution was prepared by dissolution of an accurately weighted amount of europium oxide in nitric acid (Merck). The sorbent based on styrene-divinylbenzene copolymer beads (available from SOE “Smoly”, Kamianske, Ukraine) was manufactured in the Institute of Organic Chemistry by the impregnation of the beads using TODGA solution in chloroform and subsequent solvent removal. Bead size was in the range of 63...100  $\mu\text{m}$ . The fraction of TODGA in the material was 40% by weight. For film manufacturing, photographic film from Kodak Color and chloroform were used. pH of the solutions were adjusted using  $\text{HNO}_3$  (Merck) or NaOH (Merck). Sodium ethylenediaminetetraacetate was used for desorption. All solutions were prepared using deionized water.

**Manufacturing of TODGA-containing polymeric films.** Photographic cellulose triacetate film after mechanical stripping of a photosensitive emulsion was cut into small pieces and dissolved in 10 ml of chloroform with stirring. A certain amount of TODGA was added to the solution obtained. Total mass of the bare photographic film and TODGA was 0.1 g. The solution obtained was poured in Petri dishes with diameter of 7 cm, which were previously treated with ethanol and hot concentrated nitric acid to degrease the surface. The dishes were lidded and maintained at room temperature for 48 h until complete chloroform evaporation. The dishes with films formed were filled with water and left for several hours. Then the films were carefully detached from surface of the dish and dried at 25  $^{\circ}\text{C}$  at reduced pressure for 2 h to remove residual solvent. Dried films were cut into 2  $\times$  3 cm square pieces. In order to obtain optimal film composition, ratio of the photographic film amount to the TODGA amount was varied while total mass of the mixture being kept constant. The inclusion of TODGA in the polymeric matrix was monitored by IR spectroscopy. IR spectra of the films were obtained using a FTIR-8400S spectrometer (Shimadzu, Japan).

**Study of sorption properties.** Sorption was investigated in a batch mode. 20 ml of the test solution with a certain Eu(III) concentration was added to 0.05 g of sorbent or 2  $\times$  3 cm film sample in a conical flask. pH was adjusted with NaOH and  $\text{HNO}_3$  solutions using a STARTER 3100 pH-meter (OHAUS, USA). Solutions with nitric acid concentrations in the range of 0.5 to 6 mol/l were prepared by dilution of the corresponding amount of the concentrated nitric acid. Flasks were shaken at 300 rpm for 3 h. Then the film was removed or the sorbent was filtered out. Eu(III) concentration in the solu-

tion before and after sorption was measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an iCAP 6300 Duo spectrometer (Thermo Scientific, USA).

Removal rate was calculated according to the formula:

$$R, \% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100, \quad (1)$$

where  $c_0$  is an initial concentration of Eu(III) ions in the solution;  $c_e$  is a concentration of Eu(III) ions after sorption.

In order to obtain sorption isotherms, 20 ml of Eu(III) solution with concentrations in the range of 2 to 140 mg/l was added to 0.05 g of the sorbent. Nitric acid concentration in all solutions was 1 mol/l.

When studying removal from natural waters, tap water spiked with an aliquot of europium stock solution was used. Concentrated nitric acid was added to the tap water before sorption to obtain concentration of 1 mol/l.

For desorption and film reuse studies, films were washed with ultrapure water and placed in 20 ml of sodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) solution with concentration of 0.3 g/l and pH 6.8. Desorption was carried out in conditions analogous to those in sorption studies except that the time was 1.5 h. Procedure was performed several times, each time a new portion of the EDTA solution being used. When Eu(III) was not detected in the solutions after sorption, the films were again washed with ultrapure water, dried and reused for Eu(III) removal as described above.

## Results and discussion

### Sorption properties of polymeric beads based on styrene-divinylbenzene impregnated with TODGA

**Acidity effect on the removal rate of Eu(III).** Lanthanides and actinides are usually extracted by TODGA or related ligands from concentrated solutions of nitric acid. It has been concluded that when extracted from nitric acid solutions, nitric acid forms complexes of different composition with TODGA [29], which in turn readily react with europium cations. However, in this work Eu(III) sorption was studied in a wider acidity range to choose the most optimal conditions for removal: in nitric acid solutions with concentrations of 6 mol/l to 0.5 mol/l and in solutions with pH of 1 to 7. pH > 7 was not studied because hydrolysis of europium may occur in this conditions. Sorption was carried out at an initial Eu(III) concentration of 20 mg/l. Obtained results are shown in Fig. 2.

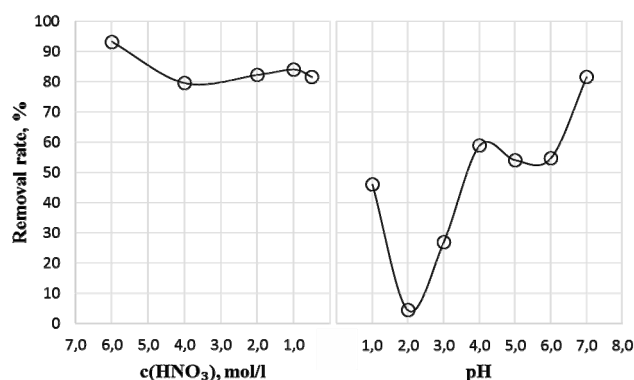


Figure 2. Acidity effect on removal rate of Eu(III)

Fig. 2 illustrates that the maximal removal of Eu(III) was observed in the solutions with high nitric acid content. Authors of the publication [30] demonstrate decrease in the removal rate with increase in  $\text{HNO}_3$  concentration and relate this phenomenon to competition between Eu(III) and  $\text{H}^+$  ions. In our work such effect was not observed. Oppositely, the removal rate began to increase again with further decrease in solution acidity (pH > 2). Previously, complex formation between Eu(III) and TODGA was studied. It has been concluded that it most probably occurs according to the following scheme [30]:



Therefore, formation of a different-ligand complex occurs, with nitrate anions directly participating in the complex formation. That explains increase in the europium removal rate from solutions containing nitric acid. It is also confirmed by the fact that changing of nitrate ions for sulphate ions dramatically decreases the europium removal rate (about 6 % at the initial Eu(III) concentration of 20 mg/l). Subsequent increase in the europium removal rate with increase in pH of solution  $> 2$  can be explained as following. Though basic properties of TODGA are rather weak, as far as it is amide with tertiary nitrogen atoms and long alkyl substituents, it still may bind to nitric acid. Amides are protonated by strong acids at an oxygen atom because the cation formed in such way is stabilized due to mesomeric effect. So the amide oxygen participating in the complex formation with europium is involved in this process. Therefore, in addition to europium binding, competitive protonation of TODGA should be taking into account. Consequently, increase in the removal rate after pH of 2 relates to decrease in the protonation rate of the TODGA amide moiety.

**Sorption isotherm of Eu(III).** Sorption isotherms were obtained by varying concentration of Eu(III) ions in the solutions for sorption.

Sorption capacity was calculated according to the equation:

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}, \quad (2)$$

where  $c_0$  is an initial concentration of  $\text{Eu}^{3+}$ , mg/l;  $c_e$  is a concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  in the solution after sorption;  $V$  is a volume of the solution, l;  $m$  is a mass of the sorbent, g.

The isotherm obtained is shown in Fig. 3.

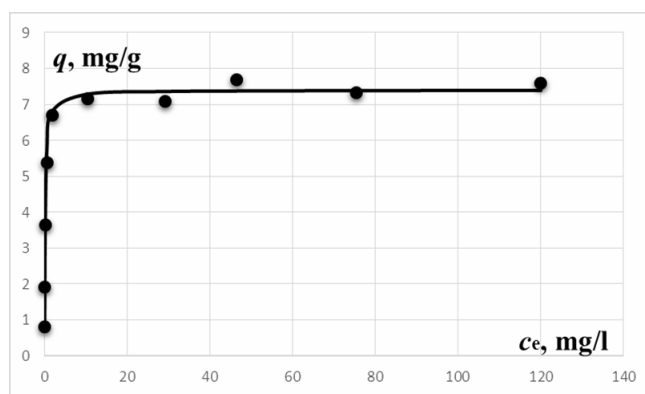


Figure 3. Sorption isotherm of Eu(III) ions

This isotherm is an isotherm of H-type according to the classification in [31]. According to calculations, data obtained is well fitted to Langmuir sorption isotherm:

$$q = q_\infty \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e}, \quad (3)$$

where  $q$  is a sorption capacity;  $q_\infty$  is a maximal sorption capacity;  $K_L$  is a Langmuir adsorption constant;  $c_e$  is an equilibrium concentration of Eu(III) ions.

Coefficients  $q_\infty$  and  $K_L$  in the equation (3) were determined by a nonlinear method of least squares. Values obtained as well as values of squared correlation coefficient are provided in Table 1. The obedience of the sorption process to Langmuir model suggests an equivalence of all centers on the sorbent surface without any interaction between particles as well as formation of a monolayer of adsorbed particles [32].

Table 1. Parameters of Langmuir sorption isotherm equation

$K_L$ , (l/mg)	$q_\infty$ , mg/g	$R^2$
6.2	7.4	0.988

**Removal of Eu(III) from natural waters.** It is well known that natural water contains cations that can interfere target ion sorption. Table 2 provides content of Eu(III) ions and ions usually present in natural water before and after sorption.

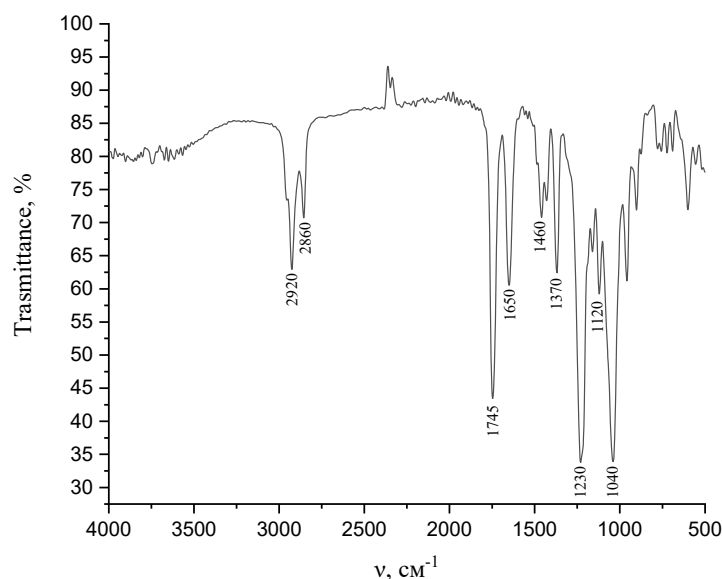
**Table 2.** Cationic composition of water spiked with Eu(III) before and after sorption

Ion	Before sorption, mg/l	After sorption, mg/l
Ca <sup>2+</sup>	90	90
Mg <sup>2+</sup>	49	49
Sr <sup>2+</sup>	0.91	0.90
Al <sup>3+</sup>	0.12	0.12
Fe <sup>3+</sup>	0.50	0.48
K <sup>+</sup>	9.9	10.0
Na <sup>+</sup>	107	111
<b>Eu(III)</b>	<b>19</b>	<b>5.3</b>

As can be concluded from Table 2, ions present in the natural water do not bind to the investigated material; however, decrease in the removal rate compared to model solutions is observed: 70 % for natural water and 90 % for model solutions (at the initial Eu(III) concentration of 19 mg/l). Such deterioration can be explained considering blocking of the sorbent active centers by other components from water, e.g. organic compounds contained therein. However, this issue needs further study.

### Sorption properties of polymeric films containing TODGA

**Optimal film composition determination.** Fig. 4 provides an exemplary IR-spectrum of triacetyl cellulose film with incorporated TODGA molecules. The spectrum includes the absorption band of stretch vibrations of the TODGA amide group as a nonassociated form  $\nu(\text{C}=\text{O})$  at  $1650\text{ cm}^{-1}$  and the absorption band of stretch vibrations of the C-O-C bond at  $1120\text{ cm}^{-1}$ , two bands at  $2860$  and  $2920\text{ cm}^{-1}$ , which correspond to symmetric and asymmetric stretch vibrations of the alkyl groups in the hydrocarbon substituents of TODGA, and the band of the deformation vibrations of C-H from  $-\text{CH}_2-$  and  $\text{CH}_3$  groups at  $1460$  and  $1370\text{ cm}^{-1}$ . Bands at  $1740$  and  $1230\text{ cm}^{-1}$  or  $1040\text{ cm}^{-1}$  correspond to the vibrations of C-O-C in ester or ether groups, respectively, which pertain to the matrix material.

**Figure 4.** IR-spectrum of triacetyl cellulose film modified with TODGA.

Sorption of Eu(III) ions on the films obtained was carried out in 1 M HNO<sub>3</sub>. Removal rate of europium vs. weight fraction of TODGA in polymeric film is shown in Fig. 5.

Increase in the removal rate with increase in TODGA content in the film is observed up to 40 % by weight and then the removal rate becomes essentially constant. Accordingly, optimal film composition was chosen to be 40 % by weight of TODGA and 60 % by weight of the photographic film.

**Acidity effect on the removal rate of Eu(III).** Removal of Eu(III) by the films was investigated in the wide pH range: in nitric acid solutions with concentrations of 6 mol/l to 1 mol/l and in the solu-

tions with pH of 1 to 7 (the initial Eu(III) concentration was 0.3 mg/l). The relationship obtained is shown in Fig. 6.

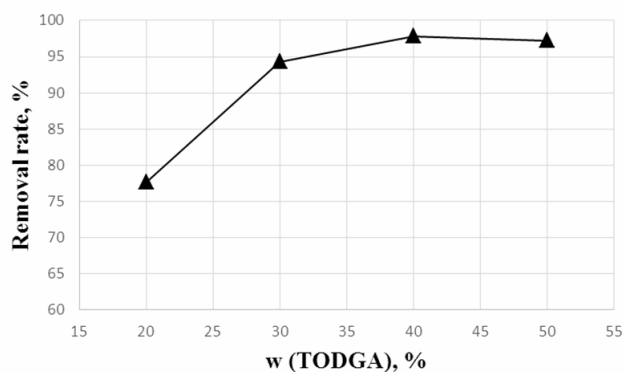


Figure 5. Eu(III) removal rate vs. weight fraction of TODGA in the film

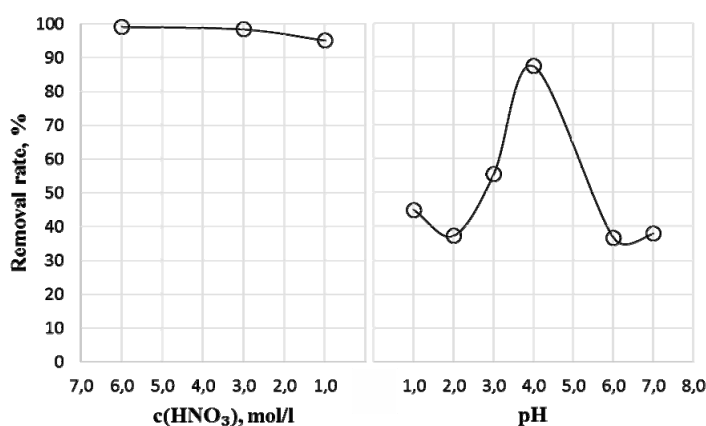


Figure 6. Eu(III) removal rate vs. acidity of the solution

In general, the relationship is even more complicated than that observed for styrene-divinylbenzene copolymer beads impregnated by TODGA. As for polymeric beads investigated, the maximal removal rate was observed in solutions with high nitric acid concentrations. Notably, europium removal rate increases in the pH range of 2 to 4 in both systems studied. Further increase in pH leads to the growth of the europium removal efficiency in the case of the beads and on the contrary to the decrease in the efficiency in the case of the films, which can be associated with changes in sorption mechanism.

**Removal of Eu(III) from natural waters.** The removal of Eu(III) from natural water spiked with europium was studied using the polymeric films. As for polymeric beads, slight deterioration of sorption properties was observed: about 80% of europium ions was removed from the natural water, while > 95% was removed from model solutions at the initial concentration of the analyte of 0.3 mg/l.

**Regeneration and reuse of the films.** The aim of the following experiment was to elucidate the possibility of the film reuse. Eu(III) removal occurred the most efficiently in a highly acidic medium, so an EDTA solution with pH of 6.8 was decided to be used for desorption. Table 3 illustrates results obtained during desorption process investigation.

No. of cycle	Eu(III) content in the solution, mg/l
1	0.13
2	0.12
3	< 0.005

It has been found that complete desorption (> 99%) of Eu (III) from the film was achieved after three cycles of washing with the EDTA solution, while integrity and mechanical properties of the films were remained intact. Repeated sorption of Eu(III) was performed on the films regenerated. Such

regeneration was found to not influence on the sorption properties of the films: Eu(III) removal rate was 95 % and 96 % for new and regenerated films, respectively. Accordingly, the films can be used twice. However, subsequent purification cycles led to an abrupt deterioration of physical properties: the film lost her elasticity and became soft and sticky. This is likely to be explained by gradual saponification of cellulose triacetate with the nitric acid solution.

### Conclusions

Sorption properties of the styrene-divinylbenzene copolymer beads impregnated with TODGA and of the polymeric films based on cellulose triacetate containing TODGA towards Eu(III) were studied. It is found that the maximal removal of Eu(III) ions is observed both in the concentrated nitric acid solutions (1-6 mol/l) and in the solutions with higher pH values: in the range of 4-7 for the beads and 3-4 for the films, with the minimal removal being observed at pH = 1-2 for both materials. Sorption equilibrium of Eu(III) ions on the styrene-divinylbenzene copolymer beads is adequately ( $R^2 = 0.988$ ) fitted by Langmuir adsorption isotherm. According to calculations, the maximal sorption capacity is 7.4 mg/g in the nitric acid solutions with concentration of 1 mol/l. Removal of Eu(III) ions from natural water is slightly less effective than that from model solutions for both films and beads. However, it is found that metal cations present in natural water do not sorb in such systems. The possibility to use the polymeric films twice without any deterioration of their sorption properties was shown.

The study is financially supported by the National Academy of Sciences of Ukraine within the project “Novel polymeric sorption materials for radioecological monitoring”, state registration no. 0119U101248.

### References

1. Chiarizia, R.; McAlister, D. R.; Herlinger, A. W. Trivalent Actinide and Lanthanide Separations by Dialkyl-Substituted Diphosphonic Acids. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40* (1-3), 69–90. <https://doi.org/10.1081/SS-200041762>.
2. Chiarizia, R.; Gatrone, R. C.; Horwitz, E. P. Am(III) and Eu(III) Extraction by Aliquat-336 and Benzyl Substituted Quaternary Ammonium Salts from Nitrate and Thiocyanate Solutions. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1995**, *13* (4), 615–645. <https://doi.org/10.1080/07366299508918295>.
3. Landgren, A.; Liljenzin, J.-O. Extraction Behaviour of Technetium and Actinides in the Aliquat-336/Nitric acid system. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17* (6), 1387–1401. <https://doi.org/10.1080/07366299908934654>.
4. Khopkar, P. K.; Mathur, J. N. Synergistic Extraction of Some Trivalent Actinides and Lanthanides by Thenoyltrifluoroacetone and Aliquat Chloride. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39* (11), 2063–2067. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80548-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80548-4).
5. Yuan, L.; Sun, M.; Liao, X.; Zhao, Y.; Chai, Z.; Shi, W. Solvent Extraction of U(VI) by Trioctylphosphine Oxide Using a Room-Temperature Ionic Liquid. *Sci. China Chem.* **2014**, *57* (11), 1432–1438. <https://doi.org/10.1007/s11426-014-5194-8>.
6. Kosyakov, V. N.; Yerin, E. A.; Vitutnev, V. M. The Use of Trioctylphosphine Oxide for Solvent Extraction Recovery and Purification of Transplutonium Elements. *J. Radioanal. Chem.* **1980**, *56* (1-2), 83–92. <https://doi.org/10.1007/BF02516940>.
7. Antony, M. P.; Kumaresan, R.; Suneesh, A. S.; Rajeswari, S.; Robertselvan, B.; Sukumaran, V.; Manivannan, R.; Syamala, K. V.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R. Development of a CMPO Based Extraction Process for Partitioning of Minor Actinides and Demonstration with Genuine Fast Reactor Fuel Solution (155 GWd/Te). *Radiochim. Acta* **2011**, *99* (4), 207–215. <https://doi.org/10.1524/ract.2011.1815>.
8. Mathur, J. N.; Murali, M. S.; Iyer, R. H.; Ramanujam, A.; Dhama, P. S.; Gopalakrishnan, V.; Rao, M. K.; Badheka, L. P.; Banerji, A. Extraction Chromatographic Separation of Minor Actinides from PUREX High-Level Wastes Using CMPO. *Nucl. Technol.* **1995**, *109* (2), 216–225. <https://doi.org/10.13182/NT95-A35054>.
9. Mathur, J. N.; Murali, M. S.; Natarajan, P. R.; Badheka, L. P.; Banerji, A.; Ramanujam, A.; Dhama, P. S.; Gopalakrishnan, V.; Dhumwad, R. K.; Rao, M. K. Partitioning of Actinides from High-Level Waste Streams of Purex Process Using Mixtures of CMPO and TBP in Dodecane. *Waste Manag.* **1993**, *13* (4), 317–325. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90060-A](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90060-A).

10. Dhami, P. S.; Chitnis, R. R.; Gopalakrishnan, V.; Wattal, P. K.; Ramanujam, A.; Bauri, A. K. Studies on the Partitioning of Actinides from High Level Waste Using a Mixture of HDEHP and CMPO as Extractant. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36* (2), 325–335. <https://doi.org/10.1081/SS-100001082>.
11. Prabhu, S. P.; Prasad, T. L.; Rao, D. D. Use of Solid Extraction Chromatography for Determination of Uranium in Sea Water and Brine. *Desalination Water Treat.* **2016**, *57* (55), 26845–26849. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1139104>.
12. Skinner, M.; Knight, D. The Behaviour of Selected Fission Products and Actinides on UTEVA® Resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *307* (3), 2549–2555. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4706-8>.
13. Panja, S.; Mohapatra, P. K.; Tripathi, S. C.; Gandhi, P. M.; Janardan, P. A Highly Efficient Solvent System Containing TODGA in Room Temperature Ionic Liquids for Actinide Extraction. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *96*, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.015>.
14. Gujar, R. B.; Ansari, S. A.; Prabhu, D. R.; Pathak, P. N.; Sengupta, A.; Thulasidas, S. K.; Mohapatra, P. K.; Manchanda, V. K. Actinide Partitioning with a Modified TODGA Solvent: Counter-Current Extraction Studies with Simulated High Level Waste. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, *30* (2), 156–170. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.609392>.
15. Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Development of a TODGA Based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25* (6), 703–721. <https://doi.org/10.1080/07366290701634578>.
16. Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S.; Manchanda, V. K. Extraction of Actinides Using N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Thermodynamic Study. *Radiochim. Acta.* **2006**, *94* (6-7). <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.6.307>.
17. Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Manchanda, V. K.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S. N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23* (4), 463–479. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066296>.
18. Reilly, S. D.; Gaunt, A. J.; Scott, B. L.; Modolo, G.; Iqbal, M.; Verboom, W.; Sarsfield, M. J. Plutonium(IV) Complexation by Diglycolamide Ligands—coordination Chemistry Insight into TODGA-Based Actinide Separations. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (78), 9732. <https://doi.org/10.1039/c2cc34967a>.
19. Ansari, S. A.; Mohapatra, P. K.; Manchanda, V. K. Recovery of Actinides and Lanthanides from High-Level Waste Using Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane with TODGA as the Carrier. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (18), 8605–8612. <https://doi.org/10.1021/ie900265y>.
20. Iqbal, M.; Huskens, J.; Verboom, W.; Sypula, M.; Modolo, G. Synthesis and Am/Eu Extraction of Novel TODGA Derivatives. *Supramol. Chem.* **2010**, *22* (11-12), 827–837. <https://doi.org/10.1080/10610278.2010.506553>.
21. Suzuki, H.; Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Apichaibukol, A.; Kimura, T. Extraction and Separation of Am(III) and Sr(II) by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide (TODGA). *Radiochim. Acta* **2004**, *92* (8). <https://doi.org/10.1524/ract.92.8.463.39276>.
22. Zhang, Y.; Liu, Z.; Fan, F.; Zhu, L.; Shen, Y. Extraction of Uranium and Thorium from Nitric Acid Solution by TODGA in Ionic Liquids. *Sep. Sci. Technol.* **2014**, *49* (12), 1895–1902. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.903279>.
23. Apichaibukol, A.; Sasaki, Y.; Morita, Y. Effect of DTPA on the Extractions of Actinides(III) and Lanthanides(III) from Nitrate Solution into Todga/n-Dodecane. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2004**, *22* (6), 997–1011. <https://doi.org/10.1081/SEI-200037727>.
24. Goldstein, S. J.; Rodriguez, J. M.; Lujan, N. Measurement and Application of Uranium Isotopes for Human and Environmental Monitoring. *Health Phys.* **1997**, *72* (1), 10–18. <https://doi.org/10.1097/00004032-199701000-00002>.
25. Popov, L. Method for Determination of Uranium Isotopes in Environmental Samples by Liquid–liquid Extraction with Triisooctylamine/xylene in Hydrochloric Media and Alpha Spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* **2012**, *70* (10), 2370–2376. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.05.019>.

26. Chavan, V.; Paul, S.; Pandey, A. K.; Kalsi, P. C.; Goswami, A. Thin Extractive Membrane for Monitoring Actinides in Aqueous Streams. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.007>.
27. Gonzáles, E. R.; Peterson, D. S. Rapid Radiochemical Sample Preparation for Alpha Spectrometry Using Polymer Ligand Films. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *282* (2), 543–547. <https://doi.org/10.1007/s10967-009-0218-0>.
28. Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Recent Trends in Extraction and Transport of Metal Ions Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* **2012**, *415-416*, 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.006>.
29. Bell, K.; Geist, A.; McLachlan, F.; Modolo, G.; Taylor, R.; Wilden, A. Nitric Acid Extraction into TODGA. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.026>.
30. Sengupta, A.; Ali, S. M.; Shenoy, K. T. Understanding the Complexation of the  $\text{Eu}^{3+}$  Ion with TODGA, CMPO, TOPO and DMDBDTMA: Extraction, Luminescence and Theoretical Investigation. *Polyhedron.* **2016**, *117*, 612–622. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.037>.
31. *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*; Parfitt, G. D., Rochester, C. H., Eds.; Academic Press: London ; New York, 1983.
32. Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

Надіслано до редакції 17 вересня 2020 р.

В.В. Варченко\*, З.Ю. Буніна\*, К.Ю. Брильова\*, К.М. Бєліков\*,†, І.Б.-Х. Щєрбаков\*, А.Б. Драпайло‡, В.І. Кальченко‡. Сорбційні властивості полімерних гранул та плівок, що містять тетраоктилдиглікольамід, по відношенню до іонів європію (III).

\* НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки, 60, 61070, Харків, Україна

† Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, 61022, Харків, Україна

‡ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02000, Київ, Україна

У цій статті наведено результати дослідження вилучення іонів  $\text{Eu(III)}$  з водних розчинів плівками на основі триацетату целюлози і гранулами кополімеру стирену та дивінілбензену, що містять тетраоктилдиглікольамід (TODGA). Запропоновано простий спосіб отримання плівок триацетилцелюлози, що містять до 50 мас. % TODGA. Для вказаних матеріалів досліджено залежності ступеня вилучення іонів  $\text{Eu(III)}$  від кислотності розчинів. Максимальне вилучення іонів  $\text{Eu(III)}$  спостерігається у розчинах нітратної кислоти з концентраціями 1-6 моль/л. Крім того, збільшення ступеня вилучення європію відбувається також при  $\text{pH} > 2$  для гранул, і в інтервалі  $\text{pH}$  від 2 до 4 для плівок. В першому випадку збільшення ступеня вилучення пояснюється збільшенням концентрації нітрат-іонів у розчині та утворенням комплексу  $\text{Eu(NO}_3)_3(\text{TODGA})_3$ , а у другому зменшенням ступеня протонування TODGA зі збільшенням  $\text{pH}$ . Характер залежностей вказує на ідентичність механізмів сорбції на поверхні досліджуваних матеріалів. Сорбційна рівновага іонів  $\text{Eu(III)}$  на гранулах кополімеру стирену та дивінілбензену, імпрегнованих TODGA, задовільно описується ізотермою адсорбції Ленгмюра. Максимальна сорбційна ємність такого матеріалу при вилученні іонів  $\text{Eu(III)}$  з розчинів з концентрацією нітратної кислоти 1 моль/л становить 7.4 мг/г. Встановлено, що максимальний ступінь вилучення іонів  $\text{Eu(III)}$  плівками на основі триацетилцелюлози досягається при вмісті в них TODGA  $\geq 40$  мас. %. Показано можливість селективної сорбції європію з природної води як з використанням гранул, так і плівок. Хоча катіони, що містяться у природній воді, не зв'язуються досліджуваними сорбентами, при переході від модельних розчинів до природної води тим не менше спостерігається незначне погіршення сорбційних властивостей. Повна десорбція іонів  $\text{Eu(III)}$  з поверхні плівок досягається при трикратному промиванні розчином ЕДТА з  $\text{pH} = 6.8$ . Отримані плівки можна удруге використовувати для вилучення іонів  $\text{Eu(III)}$ .

**Ключові слова:** європій, сорбція, TODGA, триацетат целюлози, сополімер стирену з дивінілбенzenом, ступінь вилучення.

В.В. Варченко\*, З.Ю. Буніна\*, Е.Ю. Брылева\*, К.Н. Бєліков\*,†, І.Б.-Х. Щєрбаков\*, А.Б. Драпайло‡, В.И. Кальченко‡. Сорбционные свойства полимерных гранул и пленок, содержащих тетраоктилдигликольамид, по отношению к ионам европия (III).

\* НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки, 60, 61070, Харьков, Украина

† Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022, Харьков, Украина

‡ Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, 02000, Киев, Украина



В настоящей статье приведены результаты исследования извлечения ионов  $\text{Eu(III)}$  из водных растворов гранулами сополимера стирола и дивинилбензола и пленками на основе триацетата целлюлозы, содержащими тетраоктилдигликольамид (TODGA). Предложен простой способ получения пленок триацетилцеллюлозы, содержащих до 50 мас. % TODGA. Для данных материалов изучены зависимости степени извлечения ионов  $\text{Eu(III)}$  от кислотности растворов. Максимальное извлечение ионов  $\text{Eu(III)}$  наблюдается в растворах азотной кислоты с концентрацией 1-6 моль/л. Кроме того, увеличение степени извлечения европия происходит также при  $\text{pH} > 2$  для гранул, и в интервале  $\text{pH}$  от 2 до 4 для пленок. В первом случае увеличение степени извлечения объясняется увеличением концентрации нитрат-ионов в растворе и образованием комплекса  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TODGA})_3$ , а во втором уменьшением степени протонирования TODGA с увеличением  $\text{pH}$ . Характер зависимостей указывает на идентичность механизмов сорбции на поверхности исследованных материалов. Сорбционное равновесие ионов  $\text{Eu(III)}$  на гранулах сополимера стирола и дивинилбензола, импрегнированных TODGA, удовлетворительно описывается изотермой адсорбции Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость такого материала при извлечении ионов  $\text{Eu(III)}$  из растворов с концентрацией азотной кислоты 1 моль/л составляет 7.4 мг/г. Установлено, что максимальная степень извлечения ионов  $\text{Eu(III)}$  пленками на основе триацетилцеллюлозы достигается при содержании в них TODGA  $\geq 40$  мас. %. Показана возможность селективной сорбции европия из природной воды как с использованием гранул, так и пленок. Хотя катионы, содержащиеся в природной воде, не связываются изучаемыми сорбентами, при переходе от модельных растворов к природной воде тем не менее наблюдается незначительное ухудшение сорбционных свойств. Полная десорбция ионов  $\text{Eu(III)}$  с поверхности пленок достигается при трехкратном промывании раствором ЭДТА с  $\text{pH} = 6.8$ . Полученные пленки можно повторно использовать для извлечения ионов  $\text{Eu(III)}$ .

**Ключевые слова:** европий, сорбция, TODGA, триацетат целлюлозы, сополимер стирола с дивинилбензолом, степень извлечения.







Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 35 (58), 2020

УДК 543.552

**DESIGN, RHEOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF FOOD-GRADE EMULSION-BASED SYSTEMS FOR DELIVERY OF VITAMIN D****S.M. Gubsky<sup>\*,a</sup>, O.F. Aksonova<sup>\*,b</sup>, V.V. Evlash<sup>\*,c</sup>,  
A.S. Batrak<sup>†,d</sup>, A.N. Laguta<sup>†,e</sup>, O.N. Kalugin<sup>†,f</sup>**

<sup>\*</sup> Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Department of Chemistry, Microbiology and Hygiene of Nutrition, 333 Klochkivska str., 61051 Kharkiv, Ukraine

<sup>†</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Svobody sq., 4, 61022 Kharkiv, Ukraine

- |  |   |
|--|---|
| a) <a href="mailto:sergey.m.gubsky@gmail.com">✉ <u>sergey.m.gubsky@gmail.com</u></a> |  <a href="https://orcid.org/0000-0003-0358-8682">https://orcid.org/0000-0003-0358-8682</a> |
| b) <a href="mailto:eaksonova@gmail.com">✉ <u>eaksonova@gmail.com</u></a>             |  <a href="https://orcid.org/0000-0003-4666-9271">https://orcid.org/0000-0003-4666-9271</a> |
| c) <a href="mailto:evlashvv@gmail.com">✉ <u>evlashvv@gmail.com</u></a>               |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-8525-8937">https://orcid.org/0000-0002-8525-8937</a> |
| d) <a href="mailto:a.s.batrak.khnu@gmail.com">✉ <u>a.s.batrak.khnu@gmail.com</u></a> |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-8331-7163">https://orcid.org/0000-0002-8331-7163</a> |
| e) <a href="mailto:lagutaanna22@gmail.com">✉ <u>lagutaanna22@gmail.com</u></a>       |  <a href="https://orcid.org/0000-0002-0736-2923">https://orcid.org/0000-0002-0736-2923</a> |
| f) <a href="mailto:onkalugin@gmail.com">✉ <u>onkalugin@gmail.com</u></a>             |  <a href="https://orcid.org/0000-0003-3273-9259">https://orcid.org/0000-0003-3273-9259</a> |

The fortification of food with vitamin D has several limitations because this group of fat-soluble compounds may degrade or undergo undesirable changes during technologic processing and storage of food. The purpose of this study was to investigate emulsions for vitamin D<sub>3</sub> delivery in commercial foods. Oil-in-water (o/w) emulsions stabilized by mixture of various proteins (whey protein isolate (WPI), skimmed milk powder (SMP) and vegan protein isolate (VPI)) as emulsifiers and carboxymethylcellulose as thickening agent were used. The shear stress and effective dynamic viscosity of the emulsions in the wide range of shear rates were experimentally determined. By approximating experimental flow curves using the power-law model, the values of the consistency coefficient and flow behavior index were obtained, which made it possible to classify the emulsions as systems with pseudoplastic flow.

Within the framework of the structural approach, the rheological data were analyzed on the basis of the generalized rheological model of Casson. The contributions to the process of viscous flow calculated from the experimental data from the integral characteristics of associates of droplets and individual particles during their hydrodynamic interaction made it possible to explain the effect of changing the viscosity of emulsions from the nature of the emulsifier used.

The zeta potential values determined by the dynamic light scattering method indicate the existence of a strong repulsive force as a factor for the stability of emulsions. The sign of the potential and its magnitude indicate the process of adsorption on the surface of fat droplets molecule of protein. The presence of a peak of flocculated particles in the histograms of the particle size distribution is explained by the presence of non-adsorbing polysaccharides, which are capable of the generation of aggregated emulsion structures through depletion flocculation.

Regardless of the choice of the type and nature of the protein emulsifier - animal or plant origin, all studied systems were stable and can be considered for use as emulsion-based delivery systems of vitamin D. From an economic point of view, it is advisable to use dry milk as an emulsifier. The resulting emulsions can be used as a basis for the production of vitamin D<sub>3</sub>-fortified foods, in particular for dairy products.

**Keywords:** rheology, protein, emulsion, delivery system, vitamin D, structural approach.

## Introduction

Vitamin D (VD) is a fat-soluble vitamin. Its supplements are available in two forms: vitamin D<sub>2</sub> (ergocalciferol) and vitamin D<sub>3</sub> (cholecalciferol). Both are also naturally occurring forms that are produced in the presence of the sun's ultraviolet rays, but only D<sub>3</sub> in animals, including humans [1]. VD production in the skin is the primary natural source of vitamin D<sub>3</sub>, but many people have insufficient levels. Today, according to medical reports, the majority of the world's population is deficient in the vitamin D<sub>3</sub> [2,3]. This problem is inherent in the population of Ukraine [4].

Vitamin D<sub>3</sub> is known to play an important role in bone health (calcium and phosphorus metabolism) [5], play a role in muscle development and epidemiologic data suggest its benefits cardiovascular mortality, hypertension, colorectal cancer, multiple sclerosis, type 1 diabetes, immune function, and inflammation [6–8]. More detailed information on biochemical and physiological aspects can be found in the monograph [9]. In 2020, close attention to VD was due to both the problems of the global food market and publications related to the spread of the COVID-19 virus [10]. Analysis of statistical

medical data has shown the important role of this vitamin in the regulation of the immune system in viral infections [11]. According to the authors [12], VD consumption can lead to a decrease in severe complications of COVID-19, suppress hypercytokinemia, while increasing innate immunity and avoiding a significant increase in adaptive immunity. In report [13] present preliminary evidence of a link between VD deficiency in humans and the severity of COVID-19 disease. The authors concluded in favor of the intake of this vitamin in the human body as a potential additional strategy to prevent the incidence of COVID-19 or reduce the severity of the disease.

Since VD deficiency is a widespread health problem, functional foods fortified with this vitamin have been attracting more and more consumer attention around the world in recent years [10]. A detailed overview of such products, including country of origin information, is given in [3]. Fortification is considered the most effective among the available medical interventions, but requires close attention to studying the interaction of the introduced component with components of the food matrix of products. Ignoring this factor can lead to the loss of the added enrichment component during processing and/or storage of the food product. From a chemical point of view, VD is sensitive to oxidation processes due to the presence of double bonds in the structure. In addition, factors such as light, oxygen and high temperature can cause isomerization and degradation of the vitamin, leading to the formation of its inactive forms. All these problems must be solved for the development of an effective and budgetary technology for introducing vitamin VD into food products.

Many foods are manufactured as emulsions. That is why, a promising solution is the introduction of vitamin VD in emulsions by encapsulation [14,15]. In this way the VD can be protected from conditions that lead to its degradation [3]. In this case, various emulsions should be considered as emulsion-based delivery systems of bioactive compound into the human body and they are of undoubted interest for the food industry [16]. In recent years, particular interest has been attracted by the use of nanotechnology in this area [17,18]. However, an emulsion in the macro- and nanoscale range is a thermodynamically unstable system that is capable of destabilizing over time by sedimentation, flocculation, coalescence, Ostwald ripening and phase separation [19]. In addition, droplet size directly depends on the stability of the emulsion, as well as on the optical, rheological and sensory properties [20]. It has been shown that, smaller droplets can usually be formed when the viscosity ratio (the viscosity of the oil phase to the viscosity of the aqueous phase) is close to unity. This indicates that knowledge of the rheological properties of the material is becoming one of the important factors for the development of technological processes for creating food emulsions [21] and would help to improve the economic production of high-quality products [22].

Thus, the effective process of creating a food product as emulsion-based delivery systems of VD is determined by two main factors: the stability of emulsions as the ability of an emulsion to resist changes to its properties over time and the absence of vitamin degradation in the food matrix. This should take into account the fact that the delivery systems should meet food-grade standards, both in the formulation and in production methods [23].

In the last decade, the research has addressed with growing intensity the development of food-grade delivery systems for VD. As an example, some summarized data from these studies, important for the design of the developed emulsion, are presented in Table 1.

As can be seen from Table 1, even on such a small number of the above studies, in experimental development, a fairly wide variety of types of emulsions, methods of their preparation and emulsion components are used. But when choosing one or another methodology for obtaining emulsion-based delivery systems as a commercial product, an economic criterion related to the cost of production becomes important. Taking into account all the above factors, in the section *Emulsion structure design and sampling*, the choice of the objects of this study is justified.

The aim of this work was to study (i) the formation process and the stability of vegetable oil-in-water emulsions as potential as emulsion-based delivery systems of VD (in form of D<sub>3</sub>) in commercial foods and (ii) rheological and microscopic parameters variation of such emulsions prepared in the laboratory from the type of protein emulsifier.

### **Emulsion structure design and sampling**

The above analysis of the literature data made it possible to optimize the design of the studied emulsions using the authors' sample as a prototype [24]. But instead of rapeseed oil, sunflower oil was

used as the fat phase with VD introduced into it. Such a replacement for a future commercial product, firstly, is quite logical for economic reasons, given the price of both oils and the region of production (Kharkiv Oblast, Ukraine). Secondly, it should be taken into account that in [25] the fact of an increase in the preservation of VD with a decrease in the size of droplets was noted. Replacing rapeseed oil (dynamic viscosity at 26 °C is 59.2 mPa·s [28]) by sunflower oil (dynamic viscosity at 26 °C is 48.8 mPa·s [28]) should lead to a decrease in the droplet size of the fat phase. The generation of small droplets during homogenization depends on the ratio of the viscosity of the dispersed phase to that of the continuous phase [29]. And thirdly, sunflower oil is more stable to oxidation due to the lower content of polyunsaturated and monounsaturated fatty acids in fatty acids composition [28].

**Table 1.** Some emulsion-based systems for delivery of vitamin D

Type*	MH**	Oil phase (% w/w)	Emulsifier (% w/w)	Stabilizer, (% w/w)	Main results (emulsion stability and vitamin D degradation)	Ref.
C O/W	HSH	rapeseed oil (40)	whey protein (2)	carboxymethyl cellulose (0.75)	creaming stability 100% and retention of vitamin D 93% after 7 days of storage at 4°C in the dark	[24]
C O/W	MF	medium-chain triglycerides (4)	gum arabic (7), maltodextrin (2), whey protein (0.5), soy protein (4)		the highest protection of vitamin D (70–85 %) at 25°C after 30 days; the minimum size of particles obtained were as 132–468 nm; the minimum amount of vitamin D would be oxidized in smaller droplets	[25]
ML O/W	S	canola oil (7)	soy lecithin and tween 80 with ratio 2:3 (4)		droplet growth ratio was 0.141 after 14 days of storage; vitamin D retention 76%; values for droplet size was 112.36 nm	[26]
P O/W	HP	soybean oil (10)	nanofibrillated cellulose (0.3-0.7)		The emulsions were stable to temperature, most pH values (3 to 7); good stability to long-term storage, with little evidence of creaming; retention of vitamin D >94%	[27]

\* Type of emulsion: C – conventional; ML – multilayer emulsion; P – Pickering.

\*\* MH (Method of homogenization): HSH – high-speed (rotor-stator); MF – microfluidization; S– sonication; HP – high pressure

Emulsions (o/w) with different emulsifiers were used for research. In food technologies, surfactants are widely used as emulsifiers, in particular, protein emulsifiers (Table 1), which are adsorbed on the surface of the droplet, reducing the interfacial tension. In the process of stabilization of emulsions, the molecular properties of proteins are manifested: structure, surface hydrophobicity and molecular weight, which makes possible the formation of small droplets. In addition, milk and vegetable proteins are natural emulsifiers [20]. Most edible emulsions usually contain a combination of protein and polysaccharides. The latter compounds are used as a thickening component and stabilizer. When certain environmental conditions are created (pH, temperature, ionic strength), the interaction of these components can be used as a factor for obtaining an emulsion and optimizing its stability [30,31].

There are two alternative ways in which emulsion droplets can be stabilized by a mixture of protein and polysaccharide [32]. In this study, we used simultaneous adsorption principle by analogy with

research [33]. According this method, first procedure is to prepare a mixed solution of the protein and CMC, and then use the resulting protein–polysaccharide complex as the emulsifying agent during homogenization. But it was taken into account that the WP–CMC interaction will not occur at a pH close to neutral. Therefore, in emulsions stabilized with a mixture of WP and CMC, the polysaccharide molecules remain unabsorbed on the oil drop. But research has shown [20] CMC can increase the stability of emulsions by increasing the viscosity or gelation of the aqueous phase. As a result, the oil droplets of the emulsion are blocked by the structure of the resulting gel, which prevents delamination [31]. It should also be noted the effect of carboxymethylcellulose on the stability of emulsions under conditions that simulate real conditions of digestion in the gastrointestinal tract [33].

Taking into account the information given in the literature sources discussed above, in this study, samples of emulsions were used as objects, the composition of which is given in Table 2. The emulsions were made in triplicate at room temperature and the batch size was 200 g.

**Table 2.** Formulations of o/w emulsions weighing 100 g

Emulsion	Aqueous phase		Oil phase, (% w/w)
	Emulsifier, (% w/w)	Stabilizer, (% w/w)	
EWP	WPI (2.0)		sunflower oil (40.0) with 100.0 µg of vitamin D <sub>3</sub>
EMP	SMP (2.0)	CMC (0.75)	
EVP	VPI (2.0)		

### Experimental Section

*Reagent.* Vitamin D<sub>3</sub> powder (800 I.U./g) was purchased from Susin Biotech Co., LTD (Hefei, China). Sodium carboxymethylcellulose (CMC) (reagent purity  $\geq 99.5 \pm 3\%$ , viscosity of 2% (w/w) solution at 25 °C equals 1000–3000 mPa s) was received from Carl ROTH GmbH Co (Karisruhe, Germany). Emulsion was prepared using double distilled water.

*Materials.* Raw materials were purchased from the following suppliers: skimmed milk powder (content w/w: 1.5% fat, 32.0% protein) (PJSC Milk Canning Factory, Kupyansk, Ukraine); sunflower oil TM Oleina refined, deodorized, frozen (w/w: 0.05–0.06% moisture, no more 12% saturated fat; 14–35% monounsaturated fat; 50–75% polyunsaturated fat) (Suntrade Subsidiary Enterprise, Ukraine). Commercially available food additives Whey Protein QNT (78.3% w/w whey protein isolate) and Vegan Protein QNT (pea protein isolate and rice protein with total protein amount 77.12% w/w) (QNT, Belgium) was procured from the local supermarket in the city of Kharkiv, Ukraine.

*Preparation of solution.* A solution of a mixture of sodium carboxymethylcellulose and skimmed milk (CMC+WPI) with concentration CMC (0.75% w/w) and protein (2% w/w) was prepared by dispersing the required amount of component in distilled water (per 100 g final solution) under continuous stirring (1000 rpm) using a magnetic stirrer.

*Preparation of emulsion.* The oil-in-water (o/w) emulsions stabilized by proteins and CMC were prepared as described [24]. Method is to prepare a mixed solution of the biopolymers, and then use the resulting protein–polysaccharide complex as the emulsifying agent during homogenization.

Initially, for the manufacture of the studied emulsions, aqueous solutions of CMC (2% w/w) and solutions of necessary protein components with a mass protein concentration of 10% w/w for samples were prepared from weighed portions of the corresponding components according to formulation. The nonsheared mixture were stirred and mixed at an appropriate ratio for at least 1 h. The pH of the mixture was adjusted to 7 using 0.1 M NaOH. The emulsion was made by dispersing the oil phase (sunflower oil) in the necessary protein and CMC mixture for 5 min at 24000 rpm using an the IKA Disperser T 25 digital Ultra-Turrax (IKA, Staufen, Germany) homogenizer combined with disperser S25 N. The vitamin D<sub>3</sub> solution in ethanol was added to the mixture after 5 minutes after homogenization to prevent vitamin oxidation by air.

*Speed mixer for homogenization.* In addition to the EMP emulsion, which was made by dispersing the oil phase at 24000 rpm, an emulsion EMP1 of the same composition was used in the experiment. But it was made by homogenizing the fat phase in an aqueous mixture of SMP and CMC at 11000 rpm using high-speed mixer (Hungary).

*pH stability.* All emulsions were freshly prepared and then adjusted to pH values 7 using 0.1 M NaOH. This pH value makes it possible to obtain the smallest particle size of the dispersed phase, the zeta-potential value is less -30 mV and retention (%) of vitamin D<sub>3</sub> at or above 90% using fatty phases of different nature [34].

*Measurements.* The apparent viscosity of emulsions was determined by using a rotation viscometer OFITE Model 900 Viscometer (OFI Testing Equipment, Inc., USA). The device operated with a true Couette coaxial cylinder with combination standard F1.0 spring (constant 386), rotor R1 (radius 1.8414 cm) and bob B1 (radius 1.7245 cm, height 3.8 cm) in variable speed range 1-1000 rpm with speed accuracy 0.001 rpm. All measurements were carried out at shear rate constant 1.7023 s/rpm, overall instrument constant 300 and maximum shear stress 0.0168 mN/cm<sup>2</sup>. Calibration Fluid Batch: 100 cP NIST N 132-80 (OFI Testing Equipment, Inc., USA) was used to calibrate of viscometer at a temperature of 298 K. The procedure for calibrating the viscometer, measurements, and calculation of the effective dynamic viscosity were performed as in [35]. The combination of spring-rotor-bob used in the study allowed measurements on the rotary viscometer described above to the shear stress value 157 Pa. This meant the possibility of measurements in the range shear rate 1–1200 s<sup>-1</sup> for dispersed medium MED and emulsions EWP и EMP1. For the EMP and EVP emulsions, for this reason, data were obtained only in the range shear rate 1–136 s<sup>-1</sup> and 1–42 s<sup>-1</sup>, respectively.

The particle size distributions and zeta potential of the emulsions were measured by dynamic light scattering (DLS) distribution using a particle and molecular size analyzer (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., Melvin, UK). This instrument determines the particle size from intensity–time fluctuations of a laser beam (a 4.0 mW He-Ne laser with a wavelength of 633 nm) scattered from a sample at an angle of 173°. Each individual measurement was an average of 10 runs. The particle size and  $\xi$ -potential was measured for the fresh emulsions immediately after 1 h of production. The samples were diluted with double distilled water until a diluted solution viscosity of 1.9 mPa·s was reached (approximately 1: 100–150 dilution ratio). For calculation of particle size and  $\xi$ -potential were used values of optical parameters as follow: refractive index of 1.469 for the dispersed phase; refractive index of 1.333 for the continuous phase and droplet absorbance of 0.01. The particle size measurements are reported as the average and standard deviation of measurements made on two freshly prepared samples, with two readings made per sample. The Smoluchowski's equation used for zeta-potential calculations.

Stability of emulsion were measured according [36]. A graduated tube with a volume of 10 ml was filled up to the upper mark with an emulsion. Then placed in centrifuges and centrifuged for 5 minutes at 1500 rpm. Then this tube was placed in boiled water for 3 minutes and then centrifuged again for 5 minutes.

Creaming index (CI) of emulsion were measured as in [25]. An amount of 25 ml of samples was placed in a tube and stored at 25 °C for 7 days after the preparation. With the passage of time, the interface between the two phases was analyzed: the first phase was rich in oil, and the second phase, which was turbid and more abundant in the lower part of the tube.

The pH of the emulsions were measured by 692 pH/Ion meter (Metrohm, Switzerland) with the accuracy of 0.002 pH units using the combined LL pH glass electrode with temperature sensor Pt1000 (Metrohm, Switzerland), pre-calibrated with standard buffers (1.68, 4.01, 6.86, 9.18 and 12.45) at 25 °C.

All weighing operations were carried out on a balance IKEA (IKEA GmbH, Germany) with accuracy 0.01 g.

### Data Treatment

Stability of emulsions in percent of emulsion intact were calculated from experimental data according expression [36]:

$$\text{Stability}(\%) = \frac{V}{V_0} 100\%, \quad (1)$$

where V is a volume of intact emulsion, V<sub>0</sub> is a volume of emulsion's sample.

Creaming index of emulsion as the percent ratio of the height of serum phase (bottom layer) HSP and to the height of total emulsion HTE were calculated by expression:

$$CI(\%) = \frac{HSP}{HTE} 100\% . \quad (2)$$

The obtained experimental data on the shear stress  $\tau$  versus the shear rate  $\gamma$  were used to calculate the effective dynamic viscosity  $\eta$  of the emulsions at ambient temperature according to the expression (3):

$$\eta = \tau / \gamma . \quad (3)$$

All calculations were performed automatically in the software ORCADATM Model 900 software (OFI Testing Equipment, Inc., USA).

### Statistic analysis

For the statistical analysis were used a one-factor analysis (ANOVA) for a series of parallel measurements ( $n=3$ ) with the statistical software package Minitab ver. 18.1 (Minitab Inc., USA). Value of  $p < 0.05$  was considered statistically significant. The Tukey-Kramer honestly significant test was used to determine significant difference between means. All data were expressed as the  $X \pm \Delta X$  with  $X$  as average value and  $\Delta X$  as standard deviation.

The approximation of the experimental data was evaluated by two parameters: the correlation coefficient  $R^2$  and standard error  $\sigma_{est}$ .

### Results and Discussion

**Emulsion curves of flow and model fitting.** As you know, most food emulsions are non-Newtonian liquids that exhibit thixotropic behavior. Indeed, the obtained rheograms for emulsions demonstrate the typical behavior of fluids with a non-Newtonian flow in the range of the studied shear rates. In addition, there is a characteristic hysteresis for the flow curves depending on the direction of change in the shear stress. Thixotropy is an integral property of a structured dispersed system, in which particles of a dispersed phase form aggregates, most commonly flocculates. Equations of flow, according to literature data, characterize the equilibrium state of flow in the presence of some equilibrium structure. Rheology studies of highly flocculated gels are difficult due to poor reproducibility of sample preparation, sensitivity to shear history, and preparation conditions [37]. However, weak or reversible flocculation allows the destruction and re-formation of aggregates with the achievement of a metastable thermodynamic state. Taking this fact into account, in further experiments to obtain a flow curve close to the equilibrium state, sequential measurements were carried out ( $\uparrow \downarrow \uparrow$ ), where  $\uparrow$  – means viscosity measuring with increasing shear rate, and  $\downarrow$  – conversely. The curves presented in the following discussion refer to ( $\uparrow$ ) measurements. Taking into account the comments made, the flow curves of CMC solution (0.75% w/w) and CMC+WPI with concentration CMC (0.75% w/w) and protein (2% w/w) and the studied emulsions are shown in Fig. 2. In addition, this figure has shown a curve for a dilute emulsion EMP with a viscosity 1.9 mPa·s. This diluted emulsion was used in the experiment to determine the size distribution and zeta-potential by the DSL method. The curve is linear ( $R^2=0.9955$ ) with practically zero intercept, which confirms the Newtonian type of flow with a constant viscosity (1.9 mPa·s). The rest of the curves, including the CMC and mixed CMC + WPI solutions, have a non-linear dependence shear stress versus shear rate (Fig. 1).

To approximate the obtained experimental data, we considered the most commonly used (for food materials) to study the relationship between the shear stress and shear rate of the model [21]: power-law (4), Herschel-Bulkley (5) and Casson (6):

$$\tau = K \gamma^n \quad (4)$$

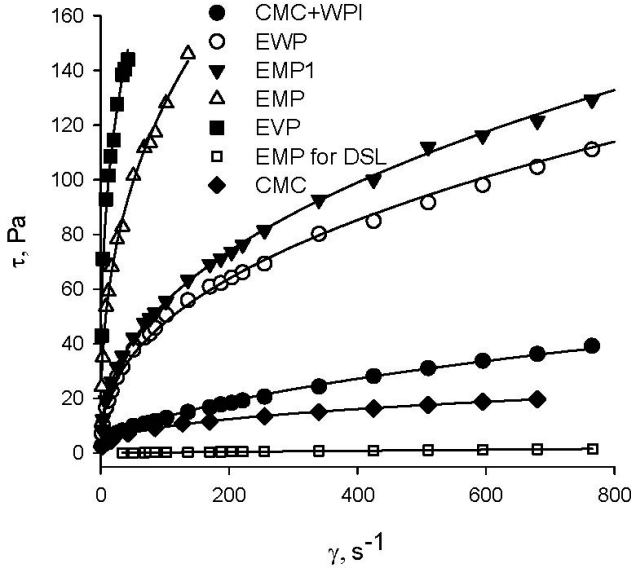
$$\tau = \tau_0 + K \gamma^n \quad (5)$$

where  $\tau$  is shear stress (Pa),  $\tau_0$  is yield shear stress (Pa),  $\gamma$  is shear rate ( $s^{-1}$ ),  $K$  is consistency coefficient ( $Pa s^n$ ),  $n$  is flow behavior index (dimensionless),

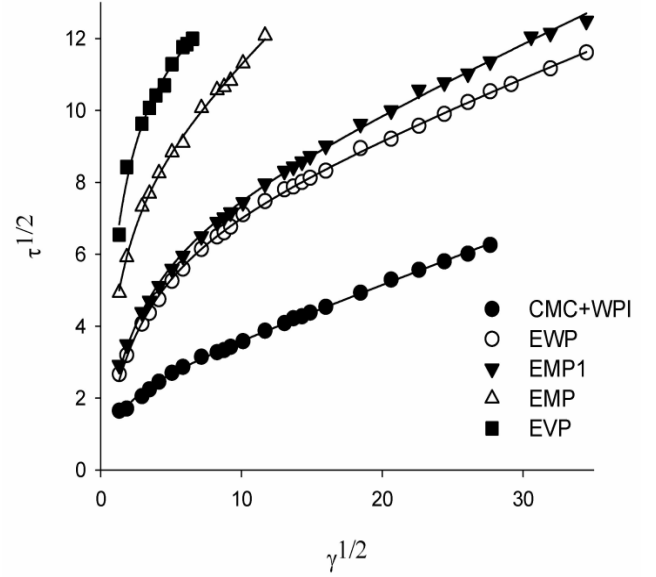
$$\tau^{1/2} = \tau_k^{1/2} + \eta_{\infty}^{1/2} \gamma^{1/2} \quad (6)$$

where  $\tau_k$  is the yield stress,  $\eta_{\infty}$  is the Casson viscosity, which relates to the high shear rate viscosity. The above models are widely used to describe various food systems. Their disadvantage is the physical unreasonableness of the exponent index  $n$ . However, in some rheological studies, the constant  $n$  is

considered as the shear thinning index. This describes the degree to which a material is shear thinning ( $n < 1$ , pseudoplastic) or shear thickening ( $n > 1$ , dilatant). For  $n = 1$  we have Newtonian behavior. The above also applies to the uncertainty of the consistency coefficient. Table 3 summarizes the results of the evaluation of parameters of power-law model.



**Figure 1.** Curves of flow for solution CMC and CMC+WPI, and emulsions (dots are experimental data; the lines are the results of approximation by the eq. 4)



**Figure 2.** Curves of flow as  $\tau^{1/2}$  versus  $\gamma^{1/2}$  plot (dots are experimental data; the lines are the results of approximation by the eq. 7)

**Table 3.** Coefficients the flow equation of the power-law and Herschel-Bulkley models

Sample	$\tau_0$ , Pa	K, Pa s <sup>n</sup>	n	R <sup>2</sup>	$\sigma_{est}$
Herschel-Bulkley model					
EWP	0.2±1.4	6.9±0.5	0.42±0.01	0.9987	1.6
EMP1	-0.6	8.8±0.5	0.42±0.01	0.9994	1.2
EMP	-8	29±6	0.34±0.03	0.9969	2.4
EVP	-295	44±2	0.291±0.011	0.9912	3.4
Power-law model					
EWP		7.0±0.2	0.418±0.004	0.9987	1.6
EMP1		7.8±0.1	0.424±0.003	0.9994	1.2
EMP		24±1	0.360±0.008	0.9969	2.2
EVP		44±2	0.291±0.011	0.9912	3.3

The analysis of the results (Table 3), carried out on the basis of a comparison of the correlation coefficient and the standard deviation of the experimental data from the data that were calculated using the nonlinear regression equation showed:

- 1) the best approximating ability, according to the adopted criteria, is possessed by the power-law model (4), which in the further analysis of the curves of the dependence of the shear stress on the shear rate was taken as the basis (Fig. 1);
- 2) when calculating by the Herschel-Bulkley model, statistically insignificant or negative values of yield shear stress  $\tau_0$ , were obtained for all emulsions, which has no physical meaning;
- 3) curves in the coordinates  $\tau^{1/2} - \gamma^{1/2}$  of Casson model had a pronounced nonlinear character (Fig. 2), which indicated that there was no need for calculations using a straight-line dependence (eq. 6);
- 4) the calculated values of  $n$  less than 1 for all systems indicate their typical pseudoplastic flow (taking into account  $\tau_0 = 0$  according to (eq. 4);



- 5) an increase in  $K$  and a decrease in  $n$  in the series of emulsions  $EWP < EMP < EVP$  testifies in favor of an increase in the structuredness of the resulting emulsions.

The obtained  $K$  value for the EWP is in good agreement with the similar value obtained for the emulsion with whey protein, taking into account the higher viscosity of rapeseed oil [24].

Earlier, in [35] to describe the behavior of aqueous solutions of food gelling agents for the analysis of the obtained curves of flow, we used the generalized flow equation of the Casson rheological model [38]. Initially, this model was developed for polymer melts [39], but it is suitable for describing dispersed systems, including emulsions and suspensions [40,41].

The rheological behavior of the system within the framework of the discussed model is explained by a change in the structure, which is understood as a certain arrangement in space of individual or interconnected particles, in our case, emulsion drops. The structure is characterized by the size distribution of particle aggregates, the shape of the particles or aggregates, the internal structure of the aggregates and their orientation in space. This model is a generalization and extension to real systems of the classical microrheological model Casson [42] with an additional interpretation of the coefficients of this model based on the kinetic equations of destruction – recovery of structural aggregates of the Kross model [43]. The proposed mechanism of viscous flow is associated with the dissipation of the energy of this flow when flowing around a set of aggregates and individual particles under the condition of their hydrodynamic interaction, the possible destruction of aggregates due to breaking hydrodynamic forces and unification during collisions of particles and aggregates [38]. The generalized flow equation for this approach is represented by the expression (7):

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \gamma^{1/2}}{\chi + \gamma^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \gamma^{1/2} \quad (7)$$

where values  $\tau_c^{1/2}, \chi, \eta_c^{1/2}$  – are integral characteristics of a structured system, in our case, emulsions. Their values are obtained by approximating the experimental data of flow curves in a wide range of shear rates in the region where an increase in shear stress is observed. Unlike expressions (4)–(6), these parameters have a physical meaning based on the kinetic model of destruction-recovery of structural aggregates of the system [44]. This meaning becomes clear if we take into account that the first term of eq. (7) corresponds to energy dissipation in the flow around particle aggregates, and the second – to energy losses during the movement of individual particles. The coefficient  $\tau_c^{1/2}$  characterizes the degree of aggregation of the system and takes on the meaning of the limiting dynamic shear stress only under the condition  $\chi \rightarrow 0$ . The coefficient  $\chi$  indicates a tendency towards the formation of an infinitely large aggregate of particles and is associated with the looseness or compactness of an individual aggregate of particles. It determines the plastic or pseudoplastic behavior of a structured system. These coefficients are related to the parameters of the kinetic equation, which considers the motion of particles in a viscous medium, which aggregate upon mutual collision, and are separated under the influence of thermal motion and hydrodynamic tensile forces. Casson viscosity coefficient  $\eta_c^{1/2}$  is equal to the viscosity of the system with complete destruction of the original aggregates, i.e., it is associated with the flow of a viscous dispersion medium around individual particles. From this it follows that the parameter  $\eta_c$  can be considered as the total viscosity of the system with the complete destruction of the associates of the dispersed system [41].

In [41] the authors emphasized that the calculation of the coefficients of the approximating expression for curves of flow largely depends on the choice of the shear rate range. This is especially true when considering the range of high shear rates. The authors of the aforementioned work proposed a choice of different values of the coefficients of the rheological equation in the field of high and low speeds. To analyze the influence of the choice of the shear rate range on the values of the coefficients eq. (7), a calculation was carried out for emulsions EWP and EMP1, for which experimental data were obtained in the maximum range  $1-1191 \text{ s}^{-1}$  (Table 4, Fig. 2). The same data was processed in a narrower shear rate range  $1-51 \text{ s}^{-1}$ . Comparison of the results obtained indicates their significant difference. This is noted for all considered coefficients eq. 7. It should be noted that the values of the coefficient  $\chi$  in the region of low velocities are always significantly less than in the region of high shear rates. This indicates a tendency for the formation of a continuous framework (network) in the case of low flow rates and a transition to the plastic type of flow. The results obtained confirm the conclusions of the calculations [41].

**Table 4.** Coefficients the generalized flow equation of the Casson rheological model

Sample	Calculation parameters		$\tau_c^{1/2}$	$\chi$	$\eta_c^{1/2}$	$R^2$	$\sigma_{est}$
	Shear rate range, $s^{-1}$	Points number					
Solution (aqueous phase of emulsion EWP)							
CMC	1–51	6	1.89±0.18	0.53±0.20	0.13±0.02	0.9953	0.059
	1–680	13	2.59±0.12	1.24±0.19	0.079±0.005	0.9956	0.069
CMC+WPI	1–51	8	1.43±0.18	0.17±0.19	0.25±0.02	0.9928	0.054
	1–680	23	2.31±0.07	1.00±0.11	0.147±0.003	0.9984	0.054
Emulsion							
EWP	1–51	8	4.55±0.20	1.37±0.10	0.33±0.02	0.9997	0.023
	1–1191	27	6.94±0.10	2.63±0.10	0.151±0.005	0.9994	0.063
EMP1	1–51	8	5.04±0.11	1.33±0.05	0.32±0.01	0.9999	0.014
	1–1191	27	7.06±0.14	2.40±0.13	0.182±0.005	0.9989	0.094
EMP	1–51	8	9.13±0.91	1.31±0.23	0.31±0.09	0.9970	0.111
EVP	1–42	10	13.0±1.8	1.26±0.31	0.17±0.18	0.9886	0.209

Taking into account the remarks made, in further analysis for a correct comparison of rheological data, calculations for eq. (7) were carried out for all systems in the same range of shear rate, limited by values 1-51  $s^{-1}$ . The exception was the EVP emulsion, for which the entire experimental data range was used (less than that used in calculations for other samples).

Data analysis of Table 4, can be summarized:

- 1) the generalized flow equation of the Casson rheological model has the best approximating ability in relation to the power model according to the criterion under consideration  $\sigma_{est}$ ;
- 2) coefficient  $\tau_c^{1/2}$ , characterizes the degree of aggregation of the system, increases in the series of emulsions EWP-EMP-EVP and indicates an increase in structuredness in this series;
- 3) it is obvious that the formed EWP emulsions are more structured in comparison with the dispersion medium (aqueous phase of emulsion EWP), the coefficient of the degree of aggregation of which is 3 times higher;
- 4) obtaining values  $\chi > 0$ , confirms the conclusion about pseudoplastic behavior of emulsions obtained on the basis of the power model;
- 5) in the series of emulsions EWP-EMP-EVP pseudoplastic behavior, based on a statistical assessment, practically does not change;
- 6) CMC solution has a higher degree of particle aggregation than CMC solution with added WPI protein;
- 7) sample CMC + WPI is a non-linear plastic fluid ( $\chi \rightarrow 0$ ), at least to a greater extent than the CMC solution, which can be classified as pseudoplastic fluids;
- 8) the total viscosity of the system with the complete destruction of any associates is practically the same for all emulsions, as evidenced by the parameter  $\eta_c$ , the exception is the EVP emulsion, but in this case it is observed as a result of the choice of points for approximation and a greater statistical estimate of the obtained value.

When commenting on the results, it should be noted that the introduction of protein into the CMC solution leads to a system with a more plastic flow, which is confirmed by a decrease in the coefficient  $\chi$ . At the same time, the degree of aggregation of particles in the system decreases. These facts indicate the presence of a more compact and durable structure.

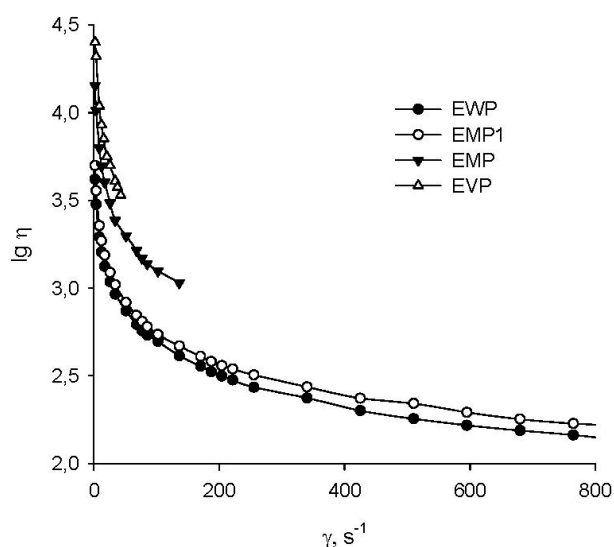
**Apparent viscosity.** As seen from Fig. 3 and 4, the viscosity of all studied systems depends on the shear rate or stress, which is typical for non-Newtonian fluids. As the shear rate increases, the viscosity decreases. The viscosity increases with the range of emulsions  $EWP \cong EMP1 < EMP < EVP$ .

The value of the viscosity of the EWP emulsion significantly, almost by an order of magnitude, prevails the same indicator for the dispersed medium CMC + WPI (these data are not shown in the figures). This indicates that the main contribution to the viscosity of the emulsion is made by the effect

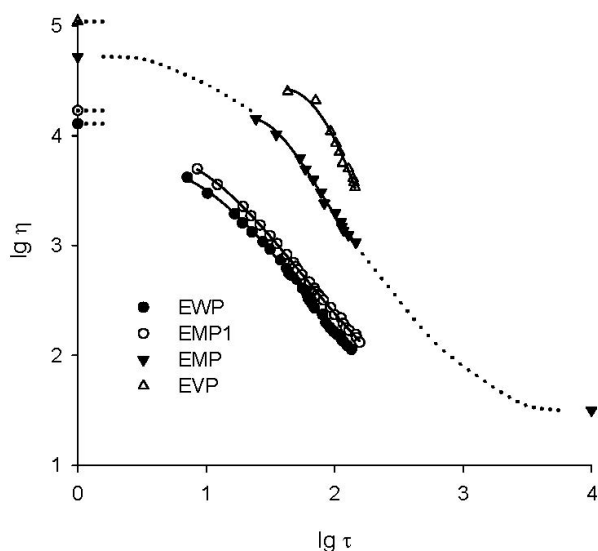
associated with the colloidal interaction of the components of the emulsion. And the viscosity of the solution of 0.75% CMC as a thickener increases the viscosity of the emulsion, according to approximate calculations, up to 30%.

There are two things to note (Fig. 3). The first of them shows that the EMP emulsion, created by homogenization at a rotation speed of 24000 rpm, has a higher viscosity at a certain shear rate value than the same EMP1 emulsion, but obtained at a speed 14000 rpm. Another fact is related to the fact that, as can be seen, the viscosities of the EWP and EMP1 emulsions are equal and have the same rheological behavior during shear. Based on this, we can assume a hypothesis about their identity regarding stability over time. It is based on a study [24], in which an emulsion based on WPI prepared by the same method and differing only in the nature of the rapeseed oil had a high VD stability (Table 1). This suggests similar results for the EWP emulsion. Taking into account the ratio of the viscosities of the studied emulsions, this assumption can be extended to the rest of the emulsions. So far, this is a hypothesis requiring experimental confirmation in future research.

Homogenization at 24000 rpm was also used to obtain an emulsion on rapeseed oil with WPI. In our case, simpler and cheaper equipment was sufficient to obtain an emulsion with similar rheological properties. This is an important economic factor in the practical implementation in production. Using the same homogenization conditions (24000 rpm) in this study, an emulsion with better rheological properties is obtained, and, presumably, more stable.



**Figure 3.** Logarithmic of viscosity (Pa·s) versus shear rate for emulsions



**Figure 4.** Viscosity (Pa·s) curves on shear stress (Pa) in double logarithmic coordinates (dotted lines shows schematic full viscosity curve from eq. (10); dots at  $\lg \tau = 4$  and on ordinate axis shows ( $\lg \eta_{\infty}$ ) and zero-shear viscosity plateau ( $\lg \eta_0$ ) for EMP emulsions, respectively)

The most common type of non-Newtonian behavior is shear thinning or pseudoplastic flow, where the fluid viscosity decreases with increasing shear stress (Fig. 4). Shear thinning is the result of microstructure restructuring occurring in the plane of applied shear. Typical such flow curves for shear thinning fluids with a zero shear viscosity  $\eta_0$  (viscosity shows a plateau as the shear rate approaches zero) and an viscosity of system viscosity with complete destruction of associates  $\eta_{\infty}$  (identical in meaning to the value  $\eta_c$  in eq. (7)). Both values characterize a structured and completely destroyed (aggregated structures can be broken down) emulsion with Newtonian behavior at very low and very high shear rates. In this study, only the "shear thinning" area was achieved. In double logarithmic coordinates  $\lg \eta - \lg \gamma$  the specified area for all emulsions looks like a linear one (the graph is not presented in the article).

At low shear rates, dispersed systems with pseudoplastic behavior tend to preserve an indestructible structure as a result of the action of two factors: the interaction of particles and the effects of Brownian motion. This structure is characterized by a constant viscosity value,  $\eta_0$ , termed the zero-shear viscos-

ity or zero-shear viscosity plateau. The generalized flow equation (7) of the Casson rheological model with considering eq. (3), can be converted to form:

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \gamma^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \quad (8)$$

Value  $\eta_0$   $\eta_0$  is viscosity of emulsion at the shear rate approaches zero:

$$\eta_0^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2} \text{ at } \gamma \rightarrow 0, \quad (9)$$

on the other hand:

$$\eta_\infty^{1/2} \cong \eta_c^{1/2} \text{ at } \gamma \rightarrow \infty. \quad (10)$$

Calculated by eq. (9) the values  $\eta_0$  are schematically shown in Fig. 4 as dots on the ordinate with dashed lines perpendicular to the axis, denoting a plateau on the rheological curve with a constant viscosity. For the studied emulsions, the values are 13.3, 16.9, 53.0 и 110 Pa·s, increasing in the series EWP<EMP1<EMP<EVP.

If the coefficient  $\chi$  is equal to zero, which can be roughly attributed to the WPI + CMC system, then the dimensions of the unit increase indefinitely at  $\gamma \rightarrow 0$ . In this case, a nonlinear plastic flow is observed with value  $\tau_c$  as yield shear stress. This means a tendency to form a continuous framework (network) at zero shear rate [45]. For the studied emulsions  $\chi$  is greater than zero (Table 4) and pseudoplastic flow is observed. This behavior is characterized by the size of the aggregates of the system with finite dimensions at an infinitely low shear rate. The flow of these units corresponds to the viscosity of the system  $\eta_0$ . This characteristic for dispersed systems is in a good correlation with the rate of creaming or sedimentation and  $\eta_0$  may be used to assess the flocculation of the dispersion on storage [46]. As a rule, its increase is observed with increased flocculation of the system.

With an increase in the value of  $\gamma$  the difference in the values of the viscosities of the emulsions almost disappears (comparison of the values  $\eta_c$  in Table 4), which is due to the fact that at a significant bias voltage, the structure of the emulsion is completely destroyed and ratio (10) is satisfied. From Table 4 it can be seen that the calculation of this value depends on the data range. But from an example of calculation for emulsions EWP and EMP1, it can be assumed that for all studied emulsions, when choosing the same and wide range of values  $\gamma$  the calculated value  $\eta_c^{1/2}$  will be in the range of 0.15-0.17 for all emulsions, which gives a value of  $\eta_\infty$  in the range 0.02-0.03 mPa·s. Fig. 4 schematically shows, as an example, the full viscosity curve for EMP taking into account the calculated values  $\eta_0$  and  $\eta_\infty$ .

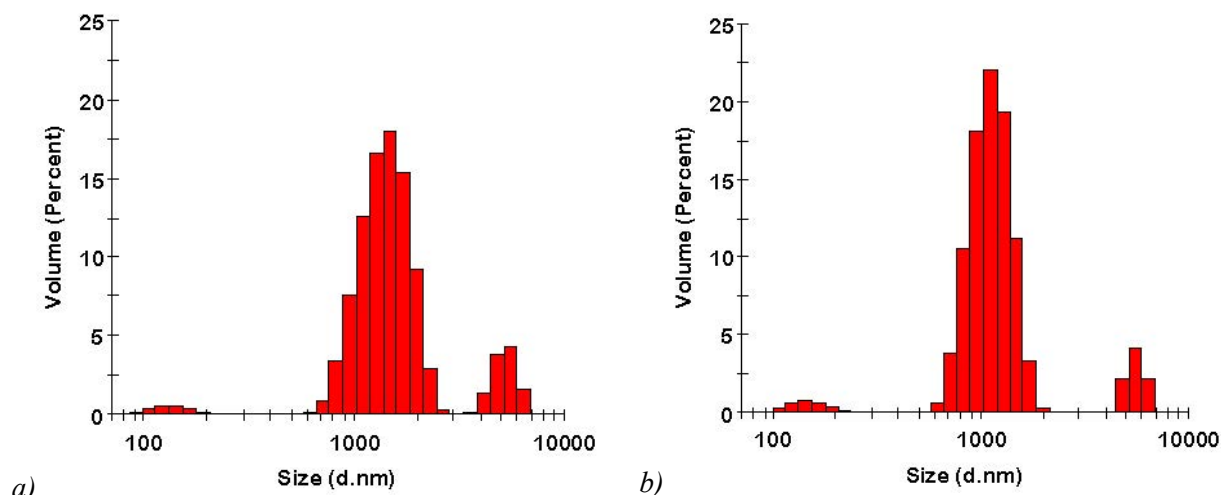
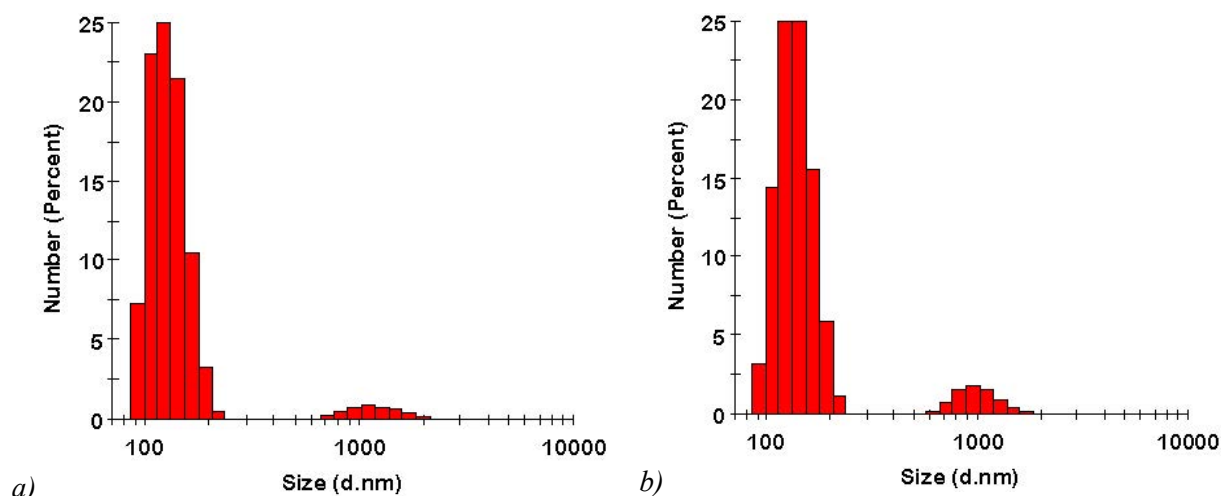
**Size distribution of particles.** The parameters that characterize the change in the structure of the emulsion due to a certain arrangement in space of individual or interconnected particles were obtained when discussing the data of rheological studies within the framework of the structural approach. This arrangement is characterized by the size distribution of particle aggregates, the shape of particles or aggregates and the internal structure of the aggregates. To explain the data of the rheological experiment, an DSL experiment was carried out to study the microstructure of the obtained emulsions.

The DLS method is used to study the stability of suspensions or emulsions and to evaluate the properties of the dispersed phase, such as particle size and volume fraction [47]. Moreover, the zeta potential of emulsion particles determined by this method can be used as a formulation optimization tool to achieve the desired colloid stability and size distribution. The researched emulsions had a multimodal distribution with three peaks by volume (Fig. 5), with the majority of droplets having diameters which are given in Table 5.

The first peak on all three histograms, having particle size classes in the range of 100-200 nm, is represented by aggregated molecules of the emulsifier and thickening agent in a dispersion medium that are not adsorbed on the surface of droplets of the fat phase. The presence of such particles in systems is clearly shown on the histograms size distributions by number (Fig. 6). As seen from Fig. 6, the number of non-adsorbed molecules significantly exceeds the number of fat droplets, but due to their small size, their contribution to the volumetric distribution does not exceed 12-13%. When they are introduced into an aqueous dispersion medium, a sufficiently dilute suspension is formed, which coexists in the aqueous phase of the emulsion with the rest of the system.

**Table 5.** Zeta potential and average size of particles according data of DLS distribution for emulsions

Sample	$\xi$ -potential, mV	Z-average diameter, $\mu\text{m}$	Polydispersity index	Peaks (mean), $\mu\text{m}$		
				Molecules peak	Drops peak	Flocs peak
EWP	$-61 \pm 1$	$1.7 \pm 0.1$	0.547	$0.14 \pm 0.02$ (12%)	$1.3 \pm 0.1$ (67%)	5.2 (21%)
EMP	$-73 \pm 2$	$3.2 \pm 0.3$	0.508	$0.15 \pm 0.02$ (13%)	$1.1 \pm 0.3$ (72%)	5.3 (15%)
EVP	$-101 \pm 2$	$4.1 \pm 0.3$	0.620	$0.09 \pm 0.02$ (n.a.)	$1.0 \pm 0.3$ (n.a.)	>10

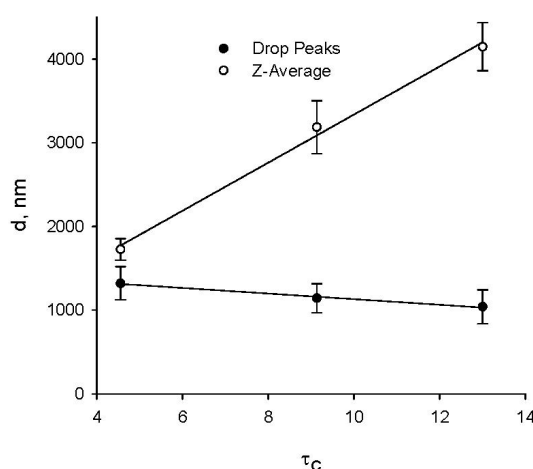

**Figure 5.** Measured particle size distributions by volume of EWP (a) and EMP (b) emulsions

**Figure 6.** Measured particle size distributions by number of EWP (a) and EMP (b) emulsions

The remaining two peaks on the histograms should be attributed to a relatively broad bimodal distribution of emulsion droplets. This bimodal distribution is an integral part of numerous edible emulsions. Its presence is explained by the processes of droplet flocculation or coalescence in emulsions [19]. Specified structural elements of the emulsion may have non-spherical shapes, e.g. flocculated droplets with open packing. At the same time, it should be noted that this method considers the diffraction of light by spherical particles. The mathematical model of the theory used in the calculations assumes the presence of particles with isolated homogeneous spheres and well-defined optical properties. Flocculated droplets, on the other hand, form rather loose, non-spherical, and heterogeneous structures that have poorly defined optical properties. The floc-like emulsion droplet size distributions determined by laser diffraction should be considered as approximate. And in some cases, as with EVP emulsion, the sizes of such particles exceed the limit of the method and cause the problem of the impossibility of obtaining quantitative indicators.

The formation of floc-like emulsion in our study, as noted above, is evidenced by the presence of hysteresis in the shear stress versus shear rate curves. This behavior is typical for dispersed systems with weak flocculation [46]. Thus, the second and third peaks in the histograms (Fig. 5) should be attributed to the distribution of emulsion drops and flocculated droplets, accordingly.

As can be seen from Table 5, non-flocculated emulsion droplets make up about 70% of the sample volume. The size of such droplets decreases in the series of emulsions EVP < EMP < EMP1 < EWP. While due to flocculated droplets in the same series, the opposite trend is observed and an increase in Z-average diameter and PI.

Comparison of rheological data and DSL data allows us to conclude that the viscosity of emulsions at a certain value of the shear stress is higher for emulsions with a larger average size of fat droplets. This tendency is typical for flocculated emulsions. [19]. The coefficient  $\tau_c^{1/2}$  calculated using the generalized flow equation (7) of the Casson rheological model, characterizes the degree of aggregation of the system and correlates well with the value Z-average diameter (Fig. 7).



**Figure 7.** Correlation between different diameters of emulsion droplets and the aggregation coefficient  $\tau_c$

In [41] based on calculations by the generalized flow equation of the Casson for model emulsions (o/w), a result was obtained, according to which, at the same volumetric oil concentration, an increase in the droplet diameter leads to a decrease in  $\tau_c^{1/2}$  и  $\eta_c^{1/2}$ . A similar result was noted for suspensions [38]. However, these studies used systems with a rather narrow monomodal particle size distribution. In our case, such dependence is observed if we consider the dependence of the value  $\tau_c^{1/2}$  on the size of non-flocculated drops (Fig. 7). But this value can hardly be regarded as a characteristic of the emulsion as a whole. This option is possible if the rheological behavior of the emulsion without and with floccules is identical, which is far from obvious and requires experimental confirmation. In our study, we should state the fact that the presence of 20% in the volume distribution of droplets aggregated into floccules leads to a different dependence, if we consider the value of the Z-average diameter as a characteristic of the particle size distribution in emulsions.

**Zeta-potential.**  $\xi$ -potential is a measure of electrostatic interaction (repulsion or attraction) between particles, and its change carries information about the state of the interface of coexisting phases. Such information is very important and directly characterizes the factors influencing the stability of dispersed systems. From a practical point of view, the measurement of zeta potential allows for a deeper understanding and better control of the mechanisms of dispersion, aggregation or flocculation, and can be used to improve the properties of dispersed systems in the form of emulsions and suspensions during the development and production stages.

As can be seen from Table 5, negative values were obtained for all emulsions  $\xi$ -potential. The distribution of the number of particles from the zeta potential is characterized by a peak with a rather wide shape with a range of values from -20 to -150 mV. This fact is not surprising, considering that commercial protein products with a predominant protein content, but with the presence of a certain amount of additional ingredients, were used as emulsifiers. In the case of SMP and VPI, it is also a mixture of proteins of different nature. Therefore, if for EVP a wide but single peak was obtained, then

for EWP and EMP the distributions are more complex with several local peaks (Fig. 5 and 6). It is impossible to take into account the influence of all particles in a real system. However, by comparing the nature of the curve, the parameters of the peaks and the signs of the charge, one can draw up a certain qualitative picture and interpret the parameters as factors of the stability of emulsions.

A significantly predominant number of particles (more than 90%) of the system, regardless of the form of distribution, have a zeta potential value much less than the threshold value -30 mV. From the point of view of the classical DLVO theory, this fact and the sign of the potential indicates the existence of strong repulsive force as factor for the stability of emulsions [19]. The sign of the potential is due to the phenomenon of adsorption of molecules of negatively charged particles on the surface of fat droplets. The formation of such particles in the studied emulsions is due to protein molecules. Protein as a polyelectrolyte forms negatively charged particles when the pH value of the medium exceeds the value of the isoelectric point of the protein. According to the literature, for WPI this is a value of about 4.6, and at pH = 7 of the dispersion medium of emulsions, the zeta potential reaches -24.3 mV [48]. The authors of [49] give zeta potential of skim milk, evaluated over a wide pH range, and values reported in literature for various milk proteins. Isoelectric points for SMP proteins are within the pH range of 4-5, and for skimmed milk about 4.6. With a pH value of the dispersed medium equal to 7 zeta potential of protein and skimmed milk is in the range of -30...-40 mV. The VPI used in the experiment contains pea protein isolate and rice protein concentrate. Globulins (referred to as legumin, vicilin and convicilin) represent roughly 70% of pea seed proteins and the glutelins are the major rice storage proteins [50,51]. Globulins can be used as gelling agents. The isoelectric point for WPI is 5.60 [52]. RPC, principally composed of glutelins as globulin-type subunit in form of monomer or polymer, shows a poor solubility with a minimum at pH 4.5 and maximum solubility in water near pH = 8, and zeta potential equal to -13.1 mV [53]. Thus, with the exception of the casein of SMP protein, all used protein emulsifiers have a globular structure. The data presented confirm dissociation for all proteins in a neutral medium with the formation of negatively charged particles with a zeta potential in the range -20...-40 mV. This is the distribution of particles with a peak in this area observed for the EWP and EMP emulsions. In the EVP emulsion, the presence of particles with a similar zeta potential value, but without a local peak was also observed. If we also take into account the fact of the presence of the first peak in the size distribution histograms (Fig. 6) in the region of 100 nm, then we can conclude that there are non-adsorbed protein molecules in all studied emulsions. However, the CMC polymer molecules may also contribute to this peak. The dissociation of the anionic polysaccharide is accompanied by the formation of negatively charged particles, which can contribute to the distribution of the negative zeta potential in the system.

And finally, a variant of co-adsorption of fat particles is a protein molecule and a polysaccharide, which was used by the authors to create an emulsion using a mixture of whey protein isolate and CMC [24,33,54]. According [55], when proteins and polysaccharides, or polyelectrolytes are mixed, three different scenarios are possible: (i) segregative phase separation, (ii) cosolubility, and (iii) associative phase separation or complex coacervation. The state diagram for a weak anionic polysaccharide with a globular given by the authors, obtained by generalizing numerous literature data, shows that at pH = 5-7 and zero ionic strength (absence of electrolytes) there is a possibility of scenario (ii). It means, that solubility of both polymers or lower formation of soluble or intrapolymer complexes (carrying excess net charge). Weaker reversible complexes tend to be formed between anionic polyelectrolytes and proteins carrying nearly zero overall charge (in isoelectric point of protein) or a net negative charge (at pH slightly exceeding the isoelectric point) [32]. In this case, a layer of biopolymer layers is formed at a planar oil - water interface, which represents a mixed layer from simultaneous adsorption in the form of charged complexes. In our study, we used the method of emulsion stabilization at a pH close to neutral, which should be considered as a significant excess of the protein isoelectric point. Therefore, in emulsions stabilized with a mixture of WP and CMC, the polysaccharide molecules remain unabsorbed on the oil drop. For those non-adsorbing polysaccharides that do not form complexes with proteins, the mechanistic control of emulsion rheology and stability arises from thickening and gelling effects in the continuous aqueous phase, and also the generation of aggregated emulsion structures through depletion flocculation [56]. Authors [57] a study was carried out (o/w) emulsion containing 10-40% sunflower oil, stabilized by  $\beta$ -lactoglobulin with 1% emulsifier. Shown to form depletion-flocculated emulsions, by addition of the polysaccharide CMC to emulsions that were at pH 6.7.

The indicated literary sources confirm the data obtained in our study on the size distribution of particles and zeta potential. The process of flocculation of emulsion droplets is a destabilizing factor for emulsions, but how critical it is for obtaining the final product can only be confirmed by an experimental study of the stability of emulsions over time.

**Stability of emulsions.** Conducted according to the standard of Ukraine DSTU 4560: 2006 [36] studies on the stability of emulsions showed the result, according to which the Stability indicator was equal to 100%. The indicated value was obtained for all studied emulsions, regardless of the type of emulsifier used. Similar results were obtained in the study CI. Thus, the results obtained indicate the existence of partial flocculation of the studied emulsions. This process is explained by non-adsorbing of biopolymer CMC due to depletion flocculation. But the speed of the further process of aggregation of systems does not affect the stability of the emulsions during the studied time interval.

These facts testify in favor of the economic criterion in the form of the cost of raw materials for choosing an emulsifier when creating an emulsion-based delivery system. And despite the increased amount of SMP emulsifier in the emulsion formulation, due to the lowest protein content, this particular ingredient should be considered as the main one in further research and technology developments of fortified vitamin D foods.

### Conclusions

This study focused on the influence of surfactant type on the formation and stability of surfactant-based colloidal dispersions as emulsion-based delivery systems of vitamin D. The objects were (o/w) emulsions containing 40 (% w/w) sunflower oil, stabilized (as an emulsifier) with a mixture of protein with a content of 2 (% w/w) and carboxymethylcellulose 0.75 (% w/w). The proteins used were commercial products in the form of isolates or concentrates: whey protein, skimmed milk powder and vegan protein. In the course of this work, rheological data for the indicated emulsions were obtained on a rotary viscometer in shear rate range 1-1191 s<sup>-1</sup>. All of these systems have typical flow curves for shear thinning fluid with thixotropic behavior. This fact shows that rheological studies can be used to study the state of flocculation of emulsions. Weakly flocculated dispersions usually exhibit thixotropy and the study of the parameters characterizing its change over time can be used as an indicator of the aggregation force of the particles of the system, as well as the type of flocculation.

The obtained experimental flow curves were approximated by power-law, Herschel-Bulkley and Casson equations. Analysis of the calculations showed that the power-law model has the best approximating ability. The values calculated within this model indicate that all emulsions are structured systems with shear thinning or pseudoplastic flow. The value of consistency coefficient increased, and the flow behavior index decreased in the series of emulsions EWP < EMP < EVP, which indicated an increase in the structuredness of the resulting emulsions. To quantitatively confirm this conclusion, calculations were carried out within the framework of the structural approach based on the generalized Casson rheological model. The calculated coefficients  $\tau_c^{1/2}$ , characterizing the degree of aggregation of the system increased in the indicated series of emulsions. The obtained values  $\chi > 0$  confirmed the pseudoplastic behavior. The contributions of the integral characteristics of the associates of macromolecules  $\eta_0$  and individual particles  $\eta_\infty$  calculated from the experimental data during their hydrodynamic interaction in the process of viscous flow made it possible to quantitatively characterize the dependence of the change in the effective viscosity on the change in the nature of the emulsifier of emulsions.

For a possible explanation of the obtained data of the rheological experiment, an experiment was carried out to study the microstructure of these emulsions using light scattering techniques. The researched emulsions had a multimodal distribution with three peaks by volume. The first peak in all three histograms, having particle size classes in the range of 100-200 nm and a contribution to the volume distribution not exceeding 5%, is represented by aggregated molecules emulsifier and thickening agent that are not adsorbed on the surface of fat phase droplets. The other two peaks belong to bimodal distribution of drops in typical floc-like emulsion. Non-flocculated emulsion droplets make up about 70% of the sample volume, their size is about 1.0–1.3  $\mu\text{m}$  and decreases in the series of emulsions EWP < EMP < EVP.

The calculated electrophoretic mobility is converted into zeta potential values. The obtained zeta potential values of emulsions EWP, EMP and EVP have the values -59.5, -72.3 and -101 mV, re-



spectively. From the point of view of the classical DLVO theory, this indicates the existence of strong repulsive force as factor for the stability of emulsions. The sign of the potential and its value indicate the process of adsorption on the surface of the fat phase of weaker reversible complexes, that to be formed between anionic polyelectrolytes and proteins. The presence of flocculated particles is explained by the fact that non-adsorbing polysaccharides that do not form complexes with proteins, capable of generating generation of aggregated emulsion structures through depletion flocculation.

Despite the destabilizing factor in the form of the formation of flocculated particles, we found that all surfactant was capable of forming stable emulsions. Thus, we can conclude that regardless of the choice of the type and nature of the protein emulsifier – animal or plant origin, all studied systems can be considered for use as emulsion-based delivery systems of VD. But, you should pay attention to the fact that the cost of skimmed milk powder, in comparison with food additives containing proteins of various nature in high concentrations, is much less. From an economic point of view, cost is one of the key factors in the development of commercial food technology. Studies have shown the combination of this emulsifier with carboxymethylcellulose gives good results in terms of obtaining stable emulsions with the required rheological characteristics even when using less expensive homogenization equipment.

The resulting emulsions can be used as a basis for the production of vitamin D-fortified foods, in particular for dairy products. However, the full development cycle of such products should include tasks related to the study of the safety of VD in the food matrix and verification of its bioavailability during the digestion process.

### Acknowledgements

Authors thanks Prof. Mchedlov-Petrosyan N.O. for the helpful discussion of the results of the DLS and zeta-potential measurements. O.N.K acknowledge Grant No. 0119U002532 of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

### References

1. Meza-Meza M.R., Ruiz-Ballesteros A.I., de la Cruz-Mosso U. Functional effects of vitamin D: From nutrient to immunomodulator. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2020**, 1–21. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1862753>.
2. Holick M.F., Chen T.C. Vitamin D deficiency: A worldwide problem with health consequences. *Am. J. Clin. Nutr.* **2008**, 87 (4), 1080S–1086S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/87.4.1080s>.
3. Maurya V.K., Bashir K., Aggarwal M. Vitamin D microencapsulation and fortification: Trends and technologies. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **2020**, 196, 105489. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2019.105489>.
4. Pankiv V.I., Povorozniuk V.V., Pankiv I.V., Boyko V.I., Glugovska S.V. Vitamin D status in the population of the Western region of Ukraine. *Int. J. Endocrinol.* **2019**, 15 (3), 268–271. <https://doi.org/10.22141/2224-0721.15.3.2019.172115>.
5. Pannu P.K., Calton E.K., Soares M.J. Calcium and Vitamin D in Obesity and Related Chronic Disease. In *Advances in Food and Nutrition Research*, Elsevier Inc.: 2016, Vol. 77, pp 57–100. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2015.11.001>.
6. Rybchyn M.S., Abboud M., Puglisi D.A., Gordon-Thomson C., Brennan-Speranza T.C., Mason R.S., Fraser D.R. Skeletal Muscle and the Maintenance of Vitamin D Status. *Nutrients* **2020**, 12 (11), 3270. <https://doi.org/10.3390/nu12113270>.
7. Schmid A., Walther B. Natural Vitamin D Content in Animal Products. *Adv. Nutr.* **2013**, 4 (4), 453–462. <https://doi.org/10.3945/an.113.003780>.
8. Al-Daghri N.M., Amer O.E., Khatkhat M.N.K., Sabico S., Ghouse Ahmed Ansari M., Al-Saleh Y., Aljohani N., Alfawaz H., Alokail M.S. Effects of different vitamin D supplementation strategies in reversing metabolic syndrome and its component risk factors in adolescents. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **2019**, 191 (November 2018), 105378. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2019.105378>.
9. *Vitamin D*, 4th Editio., Feldman D., Ed., Academic Press: 2018. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-052921-4>.
10. Galanakis C.M. The Food Systems in the Era of the Coronavirus (COVID-19) Pandemic Crisis. *Foods* **2020**, 9 (4), 523. <https://doi.org/10.3390/foods9040523>.

11. Pereira M., Dantas Damascena A., Galvão Azevedo L.M., de Almeida Oliveira T., da Mota Santana J. Vitamin D deficiency aggravates COVID-19: systematic review and meta-analysis. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2020**, *0* (0), 1–9. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1841090>.
12. Vyas N., Kurian S.J., Bagchi D., Manu M.K., Saravu K., Unnikrishnan M.K., Mukhopadhyay C., Rao M., Miraj S.S. Vitamin D in Prevention and Treatment of COVID-19: Current Perspective and Future Prospects. *J. Am. Coll. Nutr.* **2020**, *0* (0), 1–14. <https://doi.org/10.1080/07315724.2020.1806758>.
13. Ye K., Tang F., Liao X., Shaw B.A., Deng M., Huang G., Qin Z., Peng X., Xiao H., Chen C., et al. Does Serum Vitamin D Level Affect COVID-19 Infection and Its Severity?-A Case-Control Study. *J. Am. Coll. Nutr.* **2020**, *0* (0), 1–8. <https://doi.org/10.1080/07315724.2020.1826005>.
14. Silva P.T. da, Fries L.L.M., Menezes C.R. de, Holkem A.T., Schwan C.L., Wigmann É.F., Bastos J. de O., Silva C. de B. da. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. *Ciência Rural* **2014**, *44* (7), 1304–1311. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20130971>.
15. Barroso L., Viegas C., Vieira J., Ferreira-Pêgo C., Costa J., Fonte P. Lipid-based carriers for food ingredients delivery. *J. Food Eng.* **2021**, *295*, 110451. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110451>.
16. *Emulsion-based Systems for Delivery of Food Active Compounds*, Roohinejad S., Greiner R., Oey I., Wen J., Eds., John Wiley & Sons, Ltd: 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119247159>.
17. Öztürk B. Nanoemulsions for food fortification with lipophilic vitamins: Production challenges, stability, and bioavailability. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2017**, *119* (7), 1–18. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500539>.
18. Ferreira C.D., Nunes I.L. Oil nanoencapsulation: development, application, and incorporation into the food market. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14* (1), 9. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2829-2>.
19. McClements D.J. *Food Emulsions*, CRC Press: 2015. <https://doi.org/10.1201/b18868>.
20. Kim W., Wang Y., Selomulya C. Dairy and plant proteins as natural food emulsifiers. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *105* (November), 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.012>.
21. Tucker G. Applications of Rheological Data Into the Food Industry. In *Advances in Food Rheology and Its Applications*, Elsevier: 2017, pp 159–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100431-9.00007-3>.
22. McClements D.J. The rheology of emulsion-based food products. In *Texture in Food*, Elsevier Inc.: 2003, Vol. 1, pp 3–35. <https://doi.org/10.1533/9781855737082.1.3>.
23. Fathi M., Vinceković M., Jurić S., Viskić M., Režek Jambrak A., Donsì F. Food-Grade Colloidal Systems for the Delivery of Essential Oils. *Food Rev. Int.* **2021**, *37* (1), 1–45. <https://doi.org/10.1080/87559129.2019.1687514>.
24. Leskauskaite D., Jasutiene I., Malinauskyte E., Kersiene M., Matusevicius P. Fortification of dairy products with vitamin D3. *Int. J. Dairy Technol.* **2016**, *69* (2), 177–183. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12242>.
25. Sharifi F., Jahangiri M. Investigation of the stability of vitamin D in emulsion-based delivery systems. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2018**, *24* (2), 157–167. <https://doi.org/10.2298/CICEQ160408028S>.
26. Mehmood T., Ahmed A., Ahmed Z., Ahmad M.S. Optimization of soya lecithin and Tween 80 based novel vitamin D nanoemulsions prepared by ultrasonication using response surface methodology. *Food Chem.* **2019**, *289* (March), 664–670. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.112>.
27. Mitbunrung W., Supphantharika M., McClements D.J., Winuprasith T. Encapsulation of Vitamin D 3 in Pickering Emulsion Stabilized by Nanofibrillated Mangosteen Cellulose: Effect of Environmental Stresses. *J. Food Sci.* **2019**, *84* (11), 3213–3221. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14835>.
28. Diamante L.M., Lan T. Absolute Viscosities of Vegetable Oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64.5 to 4835 s<sup>-1</sup>. *J. Food Process.* **2014**, *2014*, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/234583>.
29. Walstra P. Principles of emulsion formation. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48* (2), 333–349. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80021-H](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80021-H).

30. Ghosh A.K., Bandyopadhyay P. Polysaccharide-Protein Interactions and Their Relevance in Food Colloids. In *The Complex World of Polysaccharides*, IntechOpen: 2012, pp 395–08. <https://doi.org/10.5772/50561>.
31. Goh K.K.T., Teo A., Sarkar A., Singh H. Milk protein-polysaccharide interactions. In *Milk Proteins*, Elsevier: 2020, pp 499–535. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815251-5.00013-X>.
32. Dickinson E. Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions. *Soft Matter* **2008**, *4*, 932–942. <https://doi.org/10.1039/b800106e>.
33. Leskauskaite D., Jasutiene I., Kersiene M., Malinauskite E., Matusevicius P. The Effect of Carboxymethyl Cellulose on the Stability of Emulsions Stabilized by Whey Proteins under Digestion in vitro and in vivo. *Int. J. Biol. Food, Vet. Agric. Eng.* **2013**, *7* (7), 248–253.
34. Seo T., Lee I., Chun Y., Park D., Lee S., Kim B. Improved Stability of Polyglycerol Polyricinoleate-Substituted Nanostructured Lipid Carrier Cholecalciferol Emulsions with Different Carrier Oils. *J. Food Sci.* **2019**, *84* (4), 782–791. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14423>.
35. Gubsky S.M., Muzyka S.M., Foshan A.L., Evlash V. V., Kalugin O.N. Reologic properties of aqueous solutions of agar and gelatine for confectionery. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series.* **2018**, *31* (54), 64–78. <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2018-31-06>.
36. National standard of Ukraine. *DSTU 4560:2006. Mayonnaise. Acceptance rules and test methods*, 2008.
37. Willenbacher N., Georgieva K. Rheology of Disperse Systems. In *Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2013, pp 7–49. <https://doi.org/10.1002/9783527654741.ch1>.
38. Kirsanov E.A., Matveenکو V.N. *Non-Newtonian behavior of structured systems*, Technosphaera: 2016.
39. Matveenکو V.N., Kirsanov E.A. Structural Viscosity and Structural Elasticity of Polymer Melts. *Russ. J. Appl. Chem.* **2018**, *91* (5), 839–865. <https://doi.org/10.1134/S1070427218050166>.
40. Matveenکو V.N., Kirsanov E.A. The viscosity and structure of dispersed systems. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **2011**, *66* (4), 199–228. <https://doi.org/10.3103/S0027131411040079>.
41. Kirsanov E.A., Matveenکو V.N. The flow of emulsions as structural systems. *Liq. Cryst. their Appl.* **2008**, *1* (23), 14–23.
42. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. In *Rheology of Disperse Systems*, Mill C.C., Ed., Pergamon Press: 1959, pp 84–104.
43. Cross M.M. Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.* **1965**, *20* (5), 417–437. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90022-X).
44. Matveenکو V.N., Kirsanov E.A. Structural rationale of a non-Newtonian flow. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **2017**, *72* (2), 69–91. <https://doi.org/10.3103/S0027131417020031>.
45. Kirsanov E.A., Matveenکو V.N. Analysis of coefficients of the generalized flow equation. *Liq. Cryst. their Appl.* **2012**, *1* (39), 21–30.
46. Tadros T.F. Use of Rheological Measurements for Assessment and Prediction of the Long - Term Physical Stability of Formulations. In *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010, pp 169–192. <https://doi.org/10.1002/9783527631568>.
47. Herrera M.L. *Analytical Techniques for Studying the Physical Properties of Lipid Emulsions*, SpringerBriefs in Food, Health, and Nutrition, Springer US: 2012, Vol. 3. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3256-2>.
48. Gbassi G., Yolou F., Sarr S., Atheba P., Amin C., Ake M. Whey proteins analysis in aqueous medium and in artificial gastric and intestinal fluids. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **2012**, *6* (4). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v6i4.38>.
49. Tan T.J., Wang D., Moraru C.I. A physicochemical investigation of membrane fouling in cold microfiltration of skim milk. *J. Dairy Sci.* **2018**, *97* (8), 4759–4771. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-7957>.
50. Hettiarachchy N., Kannan A., Schafer C., Wagner G. Gelling of Plant Based Proteins. In *Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2013, pp 221–244.

51. Amagliani L., Regan J.O., Kelly A.L., Mahony J.A.O. Trends in Food Science & Technology The composition , extraction , functionality and applications of rice proteins : A review. *Trends Food Sci. Technol.* **2017**, *64*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.008>.
52. Liu S., Elmer C., Low N.H., Nickerson M.T. Effect of pH on the functional behaviour of pea protein isolate – gum Arabic complexes. *Food Res. Int.* **2010**, *43* (2), 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.07.022>.
53. Romero A., Beaumal V., David-briand E., Cordobes F., Guerrero A., Anton M. Food Hydrocolloids Interfacial and emulsifying behaviour of rice protein concentrate. *Food Hydrocoll.* **2012**, *29* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.01.013>.
54. Malinauskyte E., Ramanauskaite J., Leskauskaite D., Devold T.G., Schüller R.B., Vegarud G.E. Effect of human and simulated gastric juices on the digestion of whey proteins and carboxymethylcellulose-stabilised O/W emulsions. *Food Chem.* **2014**, *165*, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.078>.
55. Kruif C.G. De, Weinbreck F., Vries R. De. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.09.006>.
56. Dickinson E. Food Hydrocolloids Mixed biopolymers at interfaces : Competitive adsorption and multilayer structures. *Food Hydrocoll.* **2011**, *25*, 1966–1983. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.12.001>.
57. Blijdenstein T.B.J., Winden A.J.M. Van, Vliet T. Van, Linden E. Van Der, Aken G.A. Van. Serum separation and structure of depletion- and bridging-flocculated emulsions : a comparison. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *245*, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.07.002>.

Надіслано до редакції 29 вересня 2020 р.

С.М. Губський\*, О.Ф. Аксьонова\*, В.В. Євлаш\*, А.С. Батрак†, А.М. Лагута†, О.М. Калугін†. Дизайн, реологія та мікроструктура систем на основі харчових емульсій для доставки вітаміну Д.

\* Харківський державний університет харчування та торгівлі, кафедра хімії, мікробіології та гігієни харчування, вул. Клочківська, 333, 4, Харків, 61051, Україна

† Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Збагачення харчових продуктів вітаміном D має кілька обмежень, оскільки ці сполуки можуть розкладатися або зазнавати небажаних змін під час технологічної обробки і зберігання. Метою цієї публікації було дослідження реологічних властивостей і мікроструктури емульсій для збагачення харчових продуктів вітаміном D<sub>3</sub>. В якості таких емульсій використовували емульсії типу масло-в-воді, що були стабілізовані сумішшю різних білків (ізоляти сироваткового білка, сухого знежиреного молока та суміші рослинних білків) в якості емульгаторів і карбоксиметилцелюлози як загусника. Експериментально було визначено напруження зсуву й ефективну динамічну в'язкість емульсій в широкому діапазоні швидкостей зсуву. Апроксимацією експериментальних кривих течії за допомоги степеневого рівняння були розраховані значення коефіцієнта консистенції і показника текучості. Отримані дані дозволили класифікувати емульсії як рідини з псевдопластичним плином.

В рамках структурного підходу реологічні дані були проаналізовані на основі узагальненої реологічної моделі Кессона. Розраховані з експериментальних даних вклади в процес в'язкої течії від інтегральних характеристик асоціатів макромолекул та окремих частинок при їх гідродинамічній взаємодії дозволили пояснити ефект зміни в'язкості емульсій від природи використовуюваного емульгатора.

Дослідження дзета потенціалу методом динамічного розсіювання світла показало наявність сил електростатичного відштовхування крапель емульсії як фактора стабільності цих емульсій. Знак потенціалу і його величина вказують на процес адсорбції на поверхні жирових крапель молекул білка. Наявність піку флокульованих частинок на гістограмах розподілу часток за розмірами пояснено присутністю в водній фазі емульсії неадсорбованих молекул полісахариду, які здатні генерувати агрегацію крапель емульсії за механізмом стоншення подвійного електричного шару.

Незалежно від вибору типу і природи білкових емульгаторів - тваринного або рослинного походження, всі досліджені системи були стабільні і можуть бути розглянуті в якості емульсійних систем доставки вітаміну D в організм людини разом з споживаними продуктами. З економічної точки зору доцільно використання в якості емульгатора сухе знежирене молоко. Отримані емульсії можуть бути використані як основа для виробництва збагачених вітаміном D<sub>3</sub> продуктів харчування, зокрема, молочних продуктів.

**Ключові слова:** реологія, білок, емульсія, система доставки, вітамін D, структурний підхід.

С.М. Губский\*, Е.Ф. Аксенова\*, В.В. Евлаш\*, А.С. Батрак†, А.Н. Лагута†, О.Н. Калугин†. Дизайн, реология и микроструктура систем на основе пищевых эмульсий для доставки витамина D.

\* Харьковский государственный университет питания и торговли, кафедра химии, микробиологии и гигиены питания, ул. Клочковская, 333, Харьков, 61051, Украина

† Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Обогащение пищевых продуктов витамином D имеет несколько ограничений, поскольку эти соединения могут разлагаться или претерпевать нежелательные изменения во время технологической обработки и хранения. Целью этой публикации было исследование реологических свойств и микроструктуры эмульсий для обогащения пищевых продуктов витамином D<sub>3</sub>. В качестве таких эмульсий использовали эмульсии типа масло-в-воде, стабилизированные смесью разных белков (изоляты сывороточного белка, сухого обезжиренного молока и смеси растительных белков) в качестве эмульгаторов и карбоксиметилцеллюлозы в качестве загустителя. Экспериментально были определены напряжение сдвига и эффективная динамическая вязкость эмульсий в широком диапазоне скоростей сдвига. Аппроксимацией экспериментальных кривых течения с помощью степенного уравнения были рассчитаны значения коэффициента консистенции и показателя текучести. Полученные данные позволили классифицировать эмульсии как жидкости с псевдопластическим течением.

В рамках структурного подхода реологические данные были проанализированы на основе обобщенной реологической модели Кэссона. Рассчитанные из экспериментальных данных вклады в процесс вязкого течения от интегральных характеристик ассоциатов макромолекул и отдельных частиц при их гидродинамическом взаимодействии позволили объяснить эффект изменения вязкости эмульсий от природы используемого эмульгатора.

Исследование дзета потенциала методом динамического рассеивания света показало наличие сил электростатического отталкивания капель эмульсии как фактора стабильности этих эмульсий. Знак потенциала и его величина указывают на процесс адсорбции на поверхности жировых капель молекул белка. Наличие пика флокулированных частиц на гистограммах распределения частиц по размерам объяснено присутствием в водной фазе эмульсии неадсорбированных молекул полисахарида, которые способны генерировать агрегацию капель эмульсии по механизму утончения двойного электрического слоя.

Независимо от выбора типа и природы белковых эмульгаторов – животного или растительного происхождения, все исследованные системы были стабильны и могут быть рассмотрены в качестве эмульсионных систем доставки витамина D в организм человека вместе с потребляемыми продуктами. С экономической точки зрения целесообразно использование в качестве эмульгатора сухого обезжиренного молока. Полученные эмульсии могут быть использованы как основа для производства обогащенных витамином D<sub>3</sub> продуктов питания, в частности, молочных продуктов.

**Ключевые слова:** реология, белок, эмульсия, система доставки, витамин D, структурный подход.

УДК 544.4+541.182

**QUANTITATIVE ANALYSIS OF MICELLAR EFFECT ON THE REACTION RATE OF CATIONIC TRIPHENYLMETHINE DYES WITH WATER ACCORDING TO BEREZIN'S MODEL****A.N. Laguta***V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine*✉ [laguta@karazin.ua](mailto:laguta@karazin.ua)ID <https://orcid.org/0000-0002-0736-2923>

Several approaches quantitatively describe the effect of surfactant micellar solution on the reaction rate. The most used among them are Piszkiwicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange (PIE) models. The last-named was developed by Bunton and Romsted.

Piszkiwicz's model is based on representations of the micellization according to the mass action law with the formation of a catalytic micelle, which consists of some surfactant molecules and a substrate. In our previously paper, this model was used to explain the kinetic micellar effect on the reaction of cationic triphenylmethine dyes with water once again showed the main disadvantages of this approach.

Berezin's model is based on another model of micelle formation viz. the pseudophase model, and the binding of reagents by micelles is considered as the distribution of a substance between two phases. In this work, we aim to consider the applicability of Berezin's approach for the interaction of malachite green and brilliant green cations with water molecule as a nucleophile in aqueous systems of nonionic, anionic, cationic, and zwitterionic surfactants. On the whole, Berezin's model performed well when applied to the description of the micellar effect on the reaction of similar dye with the hydroxide ion. However, it was revealed that this model does not take into account the change in the local concentration of the HO<sup>-</sup> ions due to a compression of the double electric layer upon addition of reacting ions to the system, as well as the constant of association of the HO<sup>-</sup> ions with cationic head groups of surfactant. In this case, when water is used as a nucleophile, the question of the degree of nucleophile binding can be solved differently.

The PIE model is also based on a pseudophase model of micellization, but a substrate binding by micelles is considered as an association in a stoichiometric ratio of 1:1, and a nucleophile concentration is expressed in a local concentration based on the neutralization degree of micelles. Given the latter, its approach cannot be applied to the kinetic micellar influence on the reaction of cationic triphenylmethine dyes with water.

**Keywords:** Berezin's model, malachite green, brilliant green, micellar rate effect, surfactant.

**Introduction**

The models of the kinetic micellar effect are usually tested using the reactions of nucleophilic addition of hydroxide ions or alkaline hydrolysis [1-6]. In a previous paper, we began to consider the applicability of Piszkiwicz's kinetic micellar model on the reaction between an ion and a neutral molecule. As an example of this reaction type, we used the fading of cationic triphenylmethine dyes in an acidic medium due to the interaction with water molecule as a nucleophile [7].

Earlier it was established that ratio of the observed second-order rate constant and the corresponding constant in water,  $k_{obs}/k_w$ , increases with increasing the  $c_{surfactant}$ , with a plateau in the micellar region [7]. In the case of sodium dodecylsulfate, SDS, the constancy of the  $k_{obs}$  value is achieved already in the premicellar region. The premicellar surfactants effect was explained by the high affinity of the dye and surfactant monomers, which leads to micelle formation before its critical micelle concentration, CMC, value, or by the dye interaction with premicellar surfactant aggregates.

According to the pseudophase Berezin's model, the kinetic micellar influence is considered based on: (i) the binding of reagents by micelles is a distribution between two phases and (ii) micellar pseudophase and the aqueous phase are considered as separate media in which chemical reactions take place simultaneously [8,9]:

$$v = k_{obs}[Dye^+]_t[H_2O]_t = k_w[Dye^+]_w[H_2O]_w(1 - CV) + k_m[Dye^+]_m[H_2O]_m CV. \quad (1)$$

Here  $k_m$  is the second-order rate constant in the micellar pseudophase;  $[Dye^+]$  and  $[H_2O]$  are the concentrations of the reagents in each phase. The indices  $m$  and  $w$  refer to the micellar and aqueous phases, respectively, and the suffix  $t$  corresponds to the total concentrations;  $V$  is the molar volume of

the surfactant;  $C$  is the concentration of the micellized surfactant. The factors  $CV$  and  $1 - CV$  are the fractions of micellar pseudophase and aqueous phase volume, respectively.

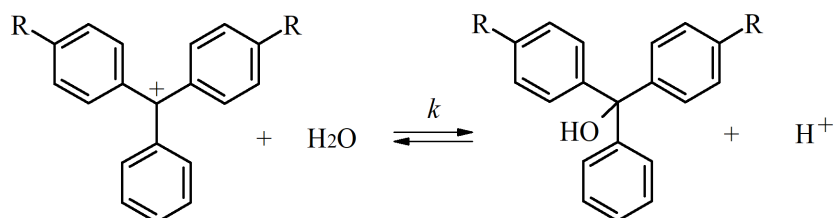
The dependence of the rate constant on the surfactant concentration in Berezin's model is described by equation (2) [8].

$$k_{obs} = \frac{k_m P_{Dye^+} P_{H_2O} CV + k_w}{(1 + K_{Dye^+} C)(1 + K_{H_2O} C)} \quad (2)$$

Here  $P_{Dye^+} = [Dye^+]_m / [Dye^+]_w$ ;  $P_{H_2O} = [H_2O]_m / [H_2O]_w$ ;  $K$  is the reagents binding constant, expressed in framework of Berezin's model in the following way  $K = (P - 1)V$  [9].

### The results of quantitative analysis according to Berezin's model and their discussion

Quantitative treatment was performed for previously published rate constants of the interaction of malachite green and brilliant green with water (Fig. 1) in aqueous surfactants systems: nonionic – Brij-35, anionic – SDS, cationic – cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), and zwitterionic – 3-(dimethyldodecylammonio)-propanesulfonate (DMDAPS) [7].



**Figure 1.** Interaction of malachite green,  $R = -N(CH_3)_2$ , and brilliant green,  $R = -N(C_2H_5)_2$ , with water.

The partition coefficient of the dye is much higher than unity because (i) the dyes binding by the micelles is confirmed by solvatochromic shift [7] and (ii) the binding is a consequence of hydrophobic interactions and electrostatic forces. The water distribution coefficient is close to unity. This follows from the MD modeling of the water volume fraction in the surface layer of micelles, obtained depending on its thickness: 59 vol% for 0.4 nm, 72 vol% for 0.6 nm, 83 vol% for 0.8 nm, 88 vol% for 1.0 nm, and 90 vol% for 1.1 nm [10]. Therefore, simplified equation (3) of Berezin's model can be used [8,9].

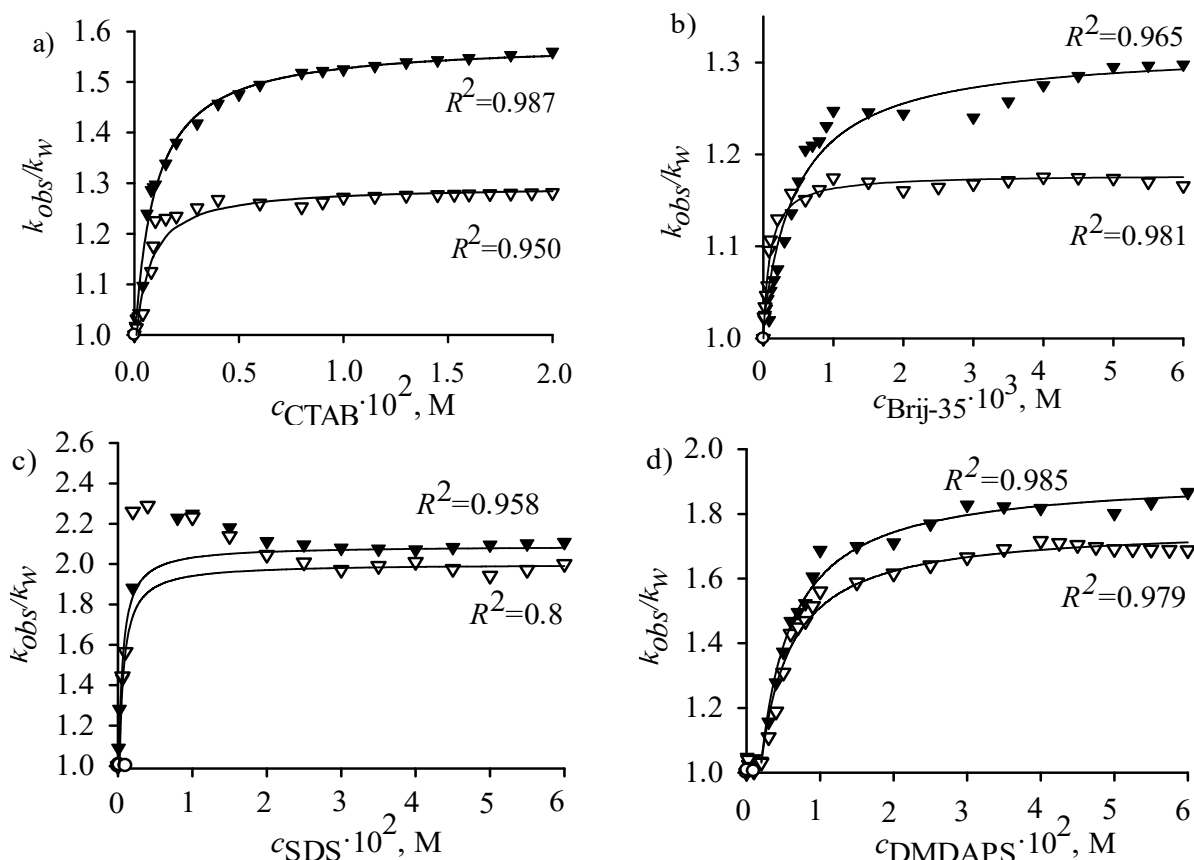
$$k_{obs} = \frac{k_m P_{Dye^+} CV + k_w}{1 + P_{Dye^+} CV} \quad (3)$$

Molar volumes of surfactants used in the calculations were  $1.064 \text{ M}^{-1}$  for Brij-35 [11],  $0.314 \text{ M}^{-1}$  for DMDAPS [12],  $0.364 \text{ M}^{-1}$  for CTAB [13],  $0.246 \text{ M}^{-1}$  for SDS [11].

The  $C$  value equals the total surfactant concentration from which CMC is subtracted [8,9]. However, a calculation using the CMC value, which corresponds to a dye-free system, showed a discrepancy between theory and experiment for systems, in which the change in the rate constant began in the pre-micellar concentration range; the obtained  $R^2$  values were less than 0.8. Therefore, for these systems, the "kinetic CMC" value, that is the surfactant concentration at which changes in the rate constant begin to occur, was used as the CMC value. For systems in which the change in the rate constant occurs immediately, the concentration of the micellized surfactant was taken to be the surfactant monomers concentration. It should be noted that this approach is quite applied [14,15]. Its validity is to some extent confirmed based on particle size data obtained by the dynamic light scattering, where it was found that at the presence of the triphenylmethine dye the micelle formation occurs earlier than in a dye-free system [1,2].

The application of equation (3) to reactions with  $H_2O$  as a nucleophile in Brij-35, DMDAPS, CTAB, and SDS systems shows a satisfactory correspondence between the experimental points and the points calculated by equation (3), except anionic surfactant solutions near CMC from 0.002 to 0.015 M (see Fig. 2). Probably, this discrepancy is due to the possibility of  $H^+$  ions concentrating in the Stern layer of anionic surfactant micelles due to electrostatic attraction at low micelles concentrations. This also accelerates the interaction of the dye with water, because the rate constant of this reac-

tion increases with decreasing pH [16,17]. The  $H^+$  ions concentrating in micelles decreases with increasing SDS concentration, which reduces this effect on the observed rate constant. However, this effect was not taken into account in equation (3). The obtained parameters according to Berezin's model are given in Table 1.



**Figure 2.** Dependence of  $k_{obs}/k_w$  reactions of  $Mg^+$  ( $\blacktriangledown$ ) and  $Bg^+$  ( $\triangle$ ) with  $H_2O$  on the  $c_{surfactants}$ : (a) CTAB, (b) Brij-35, (c) SDS, and (d) DMDAPS. The lines are drawn according to Berezin's model.

**Table 1.** The parameters obtained according to Berezin's model for the reactions of dyes with water in Brij-35, DMDAPS, CTAB, and SDS micellar systems

Surfactant	$R^2$	$k_m, M^{-1}s^{-1}$	$P_{dye}$
The reaction of $Mg^+$ with $H_2O$ $k_w = 4.44 \times 10^{-6} M^{-1}s^{-1}$ at $pH = 3, t = 25^\circ C, I = 1 \times 10^{-3} M$			
Brij-35	0.965	$(5.88 \pm 0.04) \times 10^{-6}$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^3$
DMDAPS	0.985	$(8.52 \pm 0.08) \times 10^{-6}$	$(7.2 \pm 0.6) \times 10^2$
CTAB	0.987	$(7.02 \pm 0.04) \times 10^{-6}$	$(2.6 \pm 0.2) \times 10^3$
SDS	0.958	$(9.6 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(4.1 \pm 0.9) \times 10^3$
The reaction of $Bg^+$ with $H_2O$ $k_w = 6.21 \times 10^{-6} M^{-1}s^{-1}$ at $pH = 3, t = 25^\circ C, I = 1 \times 10^{-3} M$			
Brij-35	0.981	$(7.32 \pm 0.02) \times 10^{-6}$	$(1.03 \pm 0.09) \times 10^4$
DMDAPS	0.979	$(1.09 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(7.6 \pm 0.7) \times 10^2$
CTAB	0.950	$(8.04 \pm 0.05) \times 10^{-6}$	$(3.8 \pm 0.6) \times 10^3$
SDS	0.8	$(1.24 \pm 0.01) \times 10^{-5}$	$(6.5 \pm 0.9) \times 10^3$

The ratios of the observed rate constant corresponding to the plateau and the second-order rate constant in water,  $k_{plateau}/k_w$ , are 1.17, 1.28, 1.69, and 2.00 for Brij-35, CTAB, DMDAPS, and SDS, respectively for  $Bg$  and 1.30, 1.56, 1.87, and 2.11 for Brij-35, CTAB, DMDAPS, and SDS, respectively



for MG [7]. Based on the data presented in Table 1, a conclusion can be made that the observed change of the rate constant is a consequence of (i) the dyes concentrating in the micellar pseudophase, (ii) an almost equivalent water concentration in the bulk phase and micellar pseudophase, (iii) a weak increase in the rate constant of reaction in micellar medium as compared with water.

An analogy should be drawn with the difference between  $k_{\text{plateau}}/k_w$  and  $k_m/k_w$  values for the  $\text{Dye}^+ + \text{HO}^-$  interaction, where  $k_{\text{plateau}}/k_w = 1.33, 1.42, \text{ and } 14.69$ , and  $k_m/k_w = 1.33, 1.52, \text{ and } 2.10$  in the micellar solutions of DMDAPS, Brij-35, and CTAB, respectively [2]. Hence the values of  $k_{\text{plateau}}/k_w$  and  $k_m/k_w$  are substantially differ only for CTAB system due to the enhanced concentration of the  $\text{HO}^-$  ions on the surface of cationic micelles (see equation (2)), which was confirmed by the high value of the distribution coefficient of  $\text{HO}^-$  in this system.

However, in the absence of concentrating of a nucleophile the  $k_m/k_w$  values are quite close to  $k_{\text{plateau}}/k_w$  viz. the high  $P_{\text{dye}}$  value does not have the same strong accelerating effect to the nucleophile concentrating. This can be explained by estimating the ratio between the amount of dye and surfactant monomer in 1 liter of micellar pseudophase, for example, for BG and CTAB. The dye concentration in the micellar phase is  $P_{\text{dye}} \times [\text{Dye}]_t = P_{\text{dye}} \times 1 \cdot 10^{-5} = 0.038$  M. The surfactant concentration per 1 L of the micellar phase estimates based on the surfactant molar volume is 3.18 mol. For one dye in the micellar phase, there are 84 surfactant molecules, which is commensurate with the micelles aggregation number. That is, despite the dye concentrating in the micellar pseudophase, there is 1 dye per 1 micelle. High  $[\text{Dye}]_m/[\text{Dye}]_w$  value at working dye concentration determines only that at a certain micelles concentration the reaction in the micellar pseudophase is the rate-determining step (see equation (1)).

The obtained  $P_{\text{dye}}$  values agree with the theoretical ideas about dyes binding degree according to hydrophobic interactions. The values of the distribution coefficient of the cationic triphenylmethine dyes obtained by equation (3) can be placed in the following order:  $P_{\text{BG}}(10300) > P_{\text{MG}}(2100) > P_{\text{methyl violet}}(870)$  [2] for the Brij-35 micellar system, i.e. in the absence of electrostatic interactions between the dye and the micelles. This order correlates,  $R^2 = 0.996$ , with decreasing order of log of octanol-water partition coefficient of dyes,  $\log P$ : 2.3 [18] (2.77) for BG  $>$  0.62 [19] (0.80) for MG  $>$  0.5 [20] (0.43) for methyl violet (in brackets the  $\log P$  value calculated in the program KowWin (Syracuse Research Corporation)). This shows that the  $P_{\text{dye}}$  values obtained by Berezin's model correspond to the fact that less hydrophilic dyes have a greater affinity to the weakly polar micellar pseudophase. The absence of a correlation between the  $P_{\text{dye}}$  value and the micelles surface potential indicates that BG and MG binding is rather due to hydrophobic interactions than electrostatic interactions. Probably, such predominance of hydrophobic interactions is expressed for weakly hydrophilic substrates.

The obtained  $k_m$  values (Table 1) are higher than the  $k_w$  value. Considering that for the reaction of an ion with a neutral molecule, the influence of the primary salt effect due to the high ionic strength of ionic micelles may be absent. Such a result can be explained by the low polarity of the micellar medium according to Amis's equation (4) and the Hughes-Ingold rules [21-23]. However, some effect of the difference in the hydrogen cation concentration in the aqueous and micellar phases is also not excluded, as these reactions are pH-dependent in an acidic environment, but this effect should not be significant (in acidic surfactant-free system  $d \lg k / d \text{pH}$  equals 0.46 for  $\text{MG}^+ + \text{H}_2\text{O}$  reaction and 0.6 for  $\text{BG}^+ + \text{H}_2\text{O}$  reaction [24]).

Using the obtained  $k_m$  values, the values of the effective relative dielectric constant,  $\epsilon_r^{\text{eff}}$  (Table 2) were calculated by Amis's equation (4). Taking the approach distance for the two particles to react,  $r_{\text{AB}}$ , is equal to 2 Å based on the values of the sum of the van der Waals radii of carbon and oxygen equals 3.1 Å [25], i bond length C–O equals 1.4 Å [26],

$$\ln k = \ln k_{\infty} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{z_A e \mu_B}{k_B T \epsilon_r r_{\text{AB}}^2} \right). \quad (4)$$

Here  $k_{\infty}$  is the rate constant in a medium with relative permittivity of infinite magnitude;  $\mu_B$  is the dipole moment of the reacting molecule;  $z_i$  is the reacting ion charge;  $e$  is the elementary charge;  $r_i$  is the ion radius;  $k_B$  is the Boltzmann constant;  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity;  $\epsilon_r$  is the relative dielectric constant of the solvent.

**Table 2.** The effective relative dielectric constant of the Brij-35, DMDAPS, SDS, and CTAB micellar microenvironment of the reagents

The reagents	$\varepsilon_r^{eff}$			
	Brij-35	DMDAPS	SDS	CTAB
MG <sup>+</sup> and H <sub>2</sub> O	56	41	37	47
BG <sup>+</sup> and H <sub>2</sub> O	63	43	39	57

The  $\varepsilon_r^{eff}$  value shows what the relative dielectric constant value of the solvent is equivalent to the micellar microenvironment as an indicator of the medium polarity. The Stern layer of ionic micelles and the surface layer of non-ionic micelles are probably the dye cation location in the micellar pseudophase and the obtained  $\varepsilon_r^{eff}$  values belong to the dye microenvironment in them. These values differ from the corresponding values estimated using other probes [27]. For example, in the paper [28] using E<sub>T</sub>(30) molecule, the values of  $\varepsilon_r^{eff}=28$  for CTAB and  $\varepsilon_r^{eff}=27$  for Brij-35 were obtained. This may be due to the slightly different microenvironment of the probes and the studied triphenylmethine dyes in the Stern layer. Since, as shown in the paper [10], the decisive factor that determines the polarity of the microenvironment is the water amount around the probe. The Stern layer is equally hydrated for micelles of different charge types [10]. Dye cations, which are electrostatically attracted to the main anionic groups of surfactants, are somewhat shielded from water; therefore, their microenvironment in DMDAPS and SDS micelles is weakly polar. Also, the probe hydration will be determined by the available substituents.

### Conclusions

The application of Berezin's model gives satisfactory results for describing the effect of nonionic, anionic, cationic, and zwitterionic micelles in the case of interaction of the dyes with water as a nucleophile:

- shows a satisfactory correspondence between the experimental points and the points calculated by Berezin's model equation, which is characterized by a high  $R^2$  value;
- the correlation between the obtained  $P_{dye}$  values by Berezin's model equation and the dyes  $\log P$  values corresponds to the fact that the less hydrophilic substrates have a greater affinity to the weakly polar micellar pseudophase.
- the obtained  $k_m$  values by Berezin's model equation correspond to the concept of the effect of weakly polar micellar pseudophase according to the Hughes-Ingold rules.

However, the model has some problems in the case of the reaction involving hydroxide ions in cationic micelles. Where for reliable calculations of the partition coefficient of HO<sup>-</sup> ion by electrostatic approach it is necessary to take into account the change in the local concentration of the HO<sup>-</sup> ions due to a compression of the double electric layer upon addition of reacting ions to the system. Moreover, Berezin's model, like the pseudophase ion-exchange model, does not take into account the "diverting" effect of cationic head-groups owing to their electrostatic attraction of the HO<sup>-</sup> ions [1-3].

According to Berezin's model, the dependences of the observed rate constant of BG<sup>+</sup> or MG<sup>+</sup> and H<sub>2</sub>O reaction on the surfactants concentration can be explained by the following quantitative parameters:

- «BG – Brij-35»:  $[BG]_m/[BG]_w = 1.03 \times 10^4$ ,  $k_m/k_w = 1.18$ ;
- «BG – DMDAPS»:  $[BG]_m/[BG]_w = 7.6 \times 10^2$ ,  $k_m/k_w = 1.76$ ;
- «BG – SDS»:  $[BG]_m/[BG]_w = 7.8 \times 10^3$ ,  $k_m/k_w = 2.00$ ;
- «BG – CTAB»:  $[BG]_m/[BG]_w = 3.8 \times 10^3$ ,  $k_m/k_w = 1.29$ ;
- «MG – Brij-35»:  $[MG]_m/[MG]_w = 2.1 \times 10^3$ ,  $k_m/k_w = 1.32$ ;
- «MG – DMDAPS»:  $[MG]_m/[MG]_w = 7.2 \times 10^2$ ,  $k_m/k_w = 1.92$ ;
- «MG – SDS»:  $[MG]_m/[MG]_w = 4.1 \times 10^3$ ,  $k_m/k_w = 2.16$ ;
- «MG – CTAB»:  $[MG]_m/[MG]_w = 2.6 \times 10^3$ ,  $k_m/k_w = 1.58$ ;

- based on the MD modeling data of the water volume fraction in the surface layer of micelles [10], the water distribution coefficient is close to unity;  $P_{H_2O} \approx 0.6-0.9$ . The surface layer of micelles is sufficiently hydrated regardless of the main surfactant groups charge [10];

– the change in the observed rate constant due to (i) the distribution of reagents between the water phase and the micellar pseudophase and (ii) a corresponding  $k_m/k_w$  value. Stern layer of ionic micelles and surface layer of non-ionic micelles is usually the location of triphenylmethine dyes.

– the obtained  $k_m/k_w > 1$  can be explained by the lower polarity of the reagent location in the micellar pseudophase than in the water following the Hughes-Ingold rules and Amis's equation. The obtained  $k_m$  value corresponds to the microenvironment with the following values of relative dielectric constant as an indicator of the medium polarity: 56–63, 41–43, 37–39, and 47–57 for Brij-35, DMDAPS, SDS, and CTAB micelles, respectively. The weakly-polar microenvironment in DMDAPS and SDS micelles is a consequence of the proximity of the dye cation to the negatively charged head group, which makes them shielded from water.

– at working dye concentration equal to  $1 \times 10^{-5}$  M, the high  $P_{dye}$  corresponds to  $\sim 1$  dye per 1 micelle, does not have the strong increasing  $k_{obs}$  effect, and determines that at a certain micelles concentration the reaction in the micellar pseudophase is the rate-determining step. The correlation between the  $P_{dye}$  value and the  $\log P_{dye}$  value and the uncorrelation between the  $P_{dye}$  value and the micelles surface potential value indicated that BG and MG binding is predominantly due to hydrophobic interactions than electrostatic interactions. However, the main surfactant groups charge affects the location and microenvironment of the dye in nonionic, anionic, cationic, and zwitterionic micelles.

### Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Ministry of Education and Science of Ukraine for partly financial support of this study via grant number 0120U101064.

### References

1. Laguta A. N., Eltsov S. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with  $\text{HO}^-$  ion: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models. *J. Mol. Liq.* **2019**, 277, 70–77, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.012>.
2. Laguta A. N., Eltsov S. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solutions of surfactants: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and pseudophase ion-exchange models. *Int. J. Chem. Kin.* **2019**, 51 (2), 83–94, <https://doi.org/10.1002/kin.21231>.
3. Laguta A. N., Eltsov S. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Quantitative analysis of micellar effect on the reaction rate of alkaline fading of phenolphthalein. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*, **2018**, 30 (53), 18–26, <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2018-30-02>.
4. Martinek K., Yatsimirski A. K., Osipov A. P., Berezin I. V. Micellar effects on kinetics and equilibrium of synthesis and hydrolysis of benzylideneaniline: A general kinetic conception of micellar catalysis. *Tetrahedron* **1973**, 29 (7), 963–969, [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(73\)80046-8](https://doi.org/10.1016/0040-4020(73)80046-8).
5. Zakharova L., Valeeva F., Zakharov A., Ibragimova A., Kudryavtseva L., Harlampidi H. Micellization and catalytic activity of the cetyltrimethylammonium bromide–Brij 97–water mixed micellar system. *J. Coll. Interface Sci.* **2003**, 263 (2), 597–605, [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00343-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00343-6).
6. Almgren M., Rydholm R. Influence of counterion binding on micellar reaction rates. Reaction between p-nitrophenyl acetate and hydroxide ion in aqueous cetyltrimethylammonium bromide. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83 (3), 360–364, <https://doi.org/10.1021/j100466a013>.
7. Laguta A. N., Eltsov S.V. Micellar effects in kinetics of interaction of malachite green and brilliant green with water. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*, **2017**, 28 (51), 96–103 [Rus], <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2017-28-14>.
8. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I. V. The kinetic theory and the mechanisms of micellar effects on chemical reactions. In *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, Mittal, K. L., Ed. Springer: Boston, 1977; Vol. 2, pp 489–508, [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4157-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4157-4_1).
9. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskii A. K. Physicochemical foundations of micellar catalysis. *Russ. Chem. Rev.* **1973**, 42 (10), 1729–1756, <https://doi.org/10.1070/RC1973v042n10ABEH002744>.

10. Farafonov V. S. Localization and hydration of organic dyes in surfactant micelles by molecular dynamics simulations. The thesis for a candidate degree in chemistry: speciality 02.00.04 – physical chemistry. V. N. Karazin Kharkiv National University, 2018 [Ukr].
11. Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque C. *Micellar liquid chromatography*. CRC Press: New York, 2000; p 603.
12. Sesta B. Physicochemical properties of decyldimethylammonium propanesulfonate and its homologous compounds in aqueous medium. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (22), 7677–7680, <https://doi.org/10.1021/j100359a029>.
13. Mittal K. L., Lindman B. *Surfactants in solution*. Plenum Press: New York, 1984; Vol. 2.
14. Bunton C. A., Moffatt J. R. Ionic competition in micellar reactions: a quantitative treatment. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (4), 538–541, <https://doi.org/10.1021/j100276a006>.
15. Bunton C. A., Robinson L. B. Micellar effects upon the reaction of P-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide and fluoride ions. *J. Org. Chem.* **1969**, *34* (4), 773–780, <https://doi.org/10.1021/jo01256a002>.
16. Cigén R., Bengtsson C. Studies on a furane analogue of malachite green. Protolytic equilibria and reaction rate constants of furane green in aqueous solutions. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17* (7), 2091–2100.
17. Cigén R. Studies on derivatives of malachite green. Protolytic equilibria and reaction rate constants of m-hydroxy and m-methoxy malachite green. *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1892–1904.
18. Horobin R. W. A numerical approach to understanding fixative action: being a re-analysis of the fixation of lipids by the dye-glutaraldehyde system. *Journal of Microscopy* **1989**, *154* (1), 93–96.
19. Hansch C., Leo A., Hoekman D. *Exploring QSAR. Hydrophobic, electronic, and steric constants*. American Chemical Society: Washington, 1995; p 348.
20. Rashid F., Horobin R. W. Interaction of molecular probes with living cells and tissues. Part 2. *Histochemistry* **1990**, *94* (3), 303–308, <https://doi.org/10.1007/BF00266632>.
21. Amis E. S. Rates mechanisms and solvent. *J. Anal. Chem.* **1955**, *27* (11), 1672–1678, <https://doi.org/10.1021/ac60107a001>.
22. Amis E. S. *Solvent effects on reaction rates and mechanisms*. Academic Press: New York, 1966; p 328.
23. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. John Wiley & Sons: New York, 2011; p 692.
24. Laguta A. M. Kinetics of reactions of triphenylmethane dyes with nucleophiles in organized solutions. The thesis for a candidate degree in chemistry: speciality 02.00.04 – physical chemistry. V. N. Karazin Kharkiv National University, 2019 [Ukr].
25. Kruse H., Mrazikova K., d'Ascenzo L., Sponer J., Auffinger P. Short but Weak: The Z-DNA Lone-Pair  $\pi$  Conundrum Challenges Standard Carbon Van der Waals Radii. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (38), 16553–16560, <https://doi.org/10.1002/anie.202004201>.
26. Atkins P., De Paula J. *Atkins' Physical Chemistry*. OUP: Oxford, 2014; p. 1053.
27. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. In *Micelles: Structural biochemistry, formation and functions and usage*, Nova Publishers: New York, 2013; pp 1–71.
28. Iwunze M. O. The determination of the effective dielectric constant of micelles and microemulsions. *Physics and Chemistry of Liquids* **2005**, *43* (2), 195–203, <https://doi.org/10.1080/00319100500038686>.

Надіслано до редакції 07 жовтня 2020 р.

А.М. Лагута. Кількісний аналіз міцелярного впливу на швидкість реакції катіонних трифенілметинових барвників з водою за моделлю Березіна.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Існує ряд моделей, що кількісно описують вплив міцел ПАВ на швидкість реакції. Серед них найчастіше використовуються моделі: Пішкевича, Березіна і Псевдофазна іонообмінна (ПІО) Бантона та Ромстеда.

Модель Пішкевича заснована на представленні процесу міцелоутворення відповідно до закону дії мас з утворенням каталітичної міцели, яка складається з декількох молекул ПАВ і барвника. Раніше проведені розрахунки за цією моделлю з метою пояснення кінетичного міцелярного ефекту на реакцію катіонних трифенілметинових барвників з водою черговий раз показали основні недоліки цієї моделі.

Модель Березіна заснована на іншій моделі міцелоутворення, а саме псевдофазній моделі, при цьому зв'язування реагентів міцелами розглядається як розподіл речовини між двома фазами. У цій роботі ми ставимо за мету розглянути застосовність моделі Березіна для взаємодії катіонних барвників малахітового зеленого і брильянтового зеленого з водою як нуклеофілом у водних системах неіонної, аніонної, катіонної і цвтеріонної ПАВ. У цілому модель Березіна непогано себе зарекомендувала раніше при застосуванні до опису впливу міцел на реакцію аналогічних барвників з гідроксид іоном. Однак було виявлено, що ця модель не враховує зміну локальної концентрації  $\text{HO}^-$  іонів за рахунок стиснення подвійного електричного шару при додаванні реагуючих іонів в систему, а також константу асоціації  $\text{HO}^-$  іонів з катіонними головними групами ПАВ. У даному випадку при використанні води в якості нуклеофіла питання про ступінь зв'язування нуклеофіла може бути вирішене іншим шляхом.

Модель ПІО також заснована на псевдофазній моделі міцелоутворення, але зв'язування барвника міцелами розглядається як асоціація в стехіометричному співвідношенні 1:1, а концентрація нуклеофіла виражається через локальну концентрацію, виходячи зі ступеня нейтралізації міцел. З огляду на останнє, її не можна застосувати до досліджуваних систем.

**Ключові слова:** модель Березіна, малахітовий зелений, брильянтовий зелений, міцелярний ефект, поверхнево-активна речовина.

А.Н. Лагута. Количественный анализ мицеллярного влияния на скорость реакции катионных трифенилметиновых красителей с водой по модели Березина.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Существует ряд подходов, количественно описывающих влияние мицелл ПАВ на скорость реакции. Среди них наиболее часто используются модели: Пишкевича, Березина и Псевдофазная ионнообменная (ПІО) Бантона и Ромстеда.

Модель Пишкевича основана на представлении процесса мицеллообразования в соответствии с законом действия масс с образованием каталитической мицеллы, которая состоит из нескольких молекул ПАВ и красителя. Ранее проведенные расчеты по этой модели с целью объяснения кинетического мицеллярного эффекта на реакцию катионных трифенилметиновых красителей с водой очередной раз показали основные недостатки этой модели.

Модель Березина основана на другой модели мицеллообразования, а именно псевдофазной модели, при этом связывание реагентов мицеллами рассматривается как распределение вещества между двумя фазами. В настоящей работе мы ставим цель рассмотреть применимость модели Березина к взаимодействию катионных красителей малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой как нуклеофилом в водных системах неионогенного, анионного, катионного и цвтитерионного ПАВ. В целом модель Березина неплохо себя зарекомендовала ранее при применении к описанию влияния мицелл на реакцию аналогичных красителей с гидроксид ионом. Однако было выявлено, что эта модель не учитывает изменение локальной концентрации  $\text{HO}^-$  ионов из-за сжатия двойного электрического слоя при добавлении реагирующих ионов в систему, а также константу ассоциации  $\text{HO}^-$  ионов с катионными головными группами ПАВ. В данном случае при использовании воды в качестве нуклеофила, вопрос о степени связывания нуклеофила может быть решен иным путем.

Модель ПІО также основана на псевдофазной модели мицеллообразования, но связывание красителя мицеллами рассматривается как ассоциация в стехиометрическом соотношении 1:1, а концентрация нуклеофила выражается через локальную концентрацию, исходя из степени нейтраллизации мицелл. Учитывая последнее, ее нельзя применить к исследуемым системам.

**Ключевые слова:** модель Березина, малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый, мицеллярный эффект, поверхностно-активное вещество.

УДК (547.541.52 + 547.279.53):(542.913+543.42)

**SYNTHESIS OF 1-(METHYLSULFONYL)-1-PROPENE AND  
*N,N*-DIMETHYL-1-PROPENE-1-SULFONAMIDE****I.D. Huzhva<sup>a</sup>, E.H. Shvets<sup>b</sup>, M.A. Kolosov<sup>c</sup>***V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Svobody sq., 4, Kharkiv 61022, Ukraine*a) ✉ [vanyaguzhva2016@gmail.com](mailto:vanyaguzhva2016@gmail.com)ID <https://orcid.org/0000-0002-3137-4553>b) ✉ [olena.h.shvets@karazin.ua](mailto:olena.h.shvets@karazin.ua)ID <https://orcid.org/0000-0003-4791-2114>c) ✉ [kolosov@karazin.ua](mailto:kolosov@karazin.ua)ID <https://orcid.org/0000-0002-6714-0513>

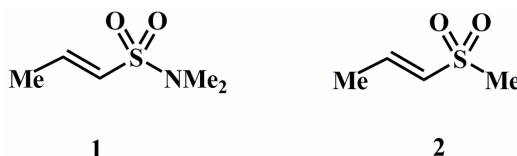
Various vinylsulfones and vinylsulfonamides have a wide range of biological activities (mainly, inhibition of different types of enzymes) and are frequently used in synthetic organic chemistry (as active dienophiles, Michael acceptors and, generally, active agents in 1,4-addition and electrocyclization reactions). However, despite numerous synthesized substances of this type, the synthetic protocols for the obtaining of the low molecular weight representatives of these compounds – 1-(methylsulfonyl)-1-propene and *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide – seem to be still little known. In the present work we report a simple, efficient and general protocol for the dehydrative synthesis of 1-(methylsulfonyl)-1-propene and *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide starting from corresponding 1-(methylsulfonyl)-2-propanol and *N,N*-dimethyl-2-hydroxypropanesulfonamide, respectively, using MeSO<sub>2</sub>Cl/organic base system basing on the preliminary experiment of 2-(4-bromophenyl)-*N,N*-dimethylethanesulfonamide synthesis from 2-(4-bromophenyl)-2-hydroxy-*N,N*-dimethylethanesulfonamide. The latter in its turn has been obtained starting from *N,N*-dimethylmethanesulfonamide by lithiation with *n*-BuLi, subsequent action of 4-bromobenzaldehyde and further workup. The applied protocol of vinyl derivatives synthesis allows to avoid isolation of intermediate mesyl derivatives, consisting of one-pot formation of leaving group and its elimination. Accordingly to coupling constants in <sup>1</sup>H NMR spectra, synthesized *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide exists as mixture of *E*- and *Z*-isomers (in the ratio 88:12), while isolated 1-(methylsulfonyl)-1-propene and 2-(4-bromophenyl)-*N,N*-dimethylethanesulfonamide are the most stable *E*-isomers. The structures of the synthesized compounds are confirmed by the methods of <sup>1</sup>H NMR-spectroscopy and mass-spectrometry.

**Keywords:** vinylsulfones, vinylsulfonamides, 1-(methylsulfonyl)-1-propene, *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide, dehydration.

**Introduction**

Vinylsulfones and vinylsulfonamides possess a variety of biological activities and this fact causes their wide application in medical chemistry [1–3]. Moreover, these compounds are active Michael acceptors, being intensively explored for the syntheses of  $\beta$ -functionalized sulfones and sulfonamides and in Diels-Alder reaction [4–7]

Nevertheless, the low molecular weight representatives of vinylsulfones and vinylsulfonamides – *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide **1** and 1-(methylsulfonyl)-1-propene **2** – are still little known, and their synthetic preparation is not well-studied [8–10] (Figure 1).



**Figure 1.** Structure of the target *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide **1** and 1-(methylsulfonyl)-1-propene **2**.

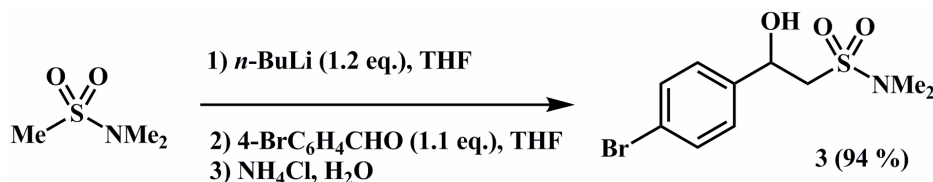
The purpose of the present work is to work up simple and preparative protocols for the synthesis of compounds **1** and **2**.

**Results and discussion**

First we tested ability of vinylsulfonamides' synthesis starting from corresponding  $\beta$ -hydroxy-SO<sub>2</sub>-derivatives using MeSO<sub>2</sub>Cl/organic base system on the example of transformation of bromoalcohol **3**

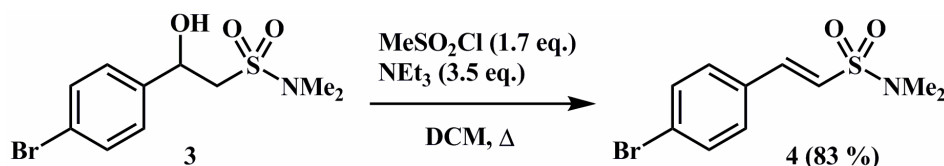
to corresponding vinylsulfonamide **4**. Bromoderivatives **3** and **4** were chosen because of their relatively low solubility in most organic solvents (that was expected comparing with target compounds **1** and **2**) and due to our ability to fix characteristic bromo-containing ions by MS-techniques.

Alcohol **3** was synthesized similarly to been reported [11, 12]. Initial *N,N*-dimethylmethanesulfonamide was metallated with *n*-BuLi in THF at the temperature below 0°C and formed salt was then treated with 4-bromobenzaldehyde in the same conditions, giving the product after appropriate workup (Scheme 1).



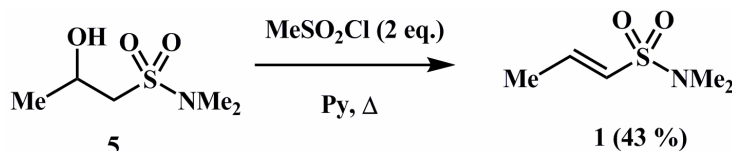
Scheme 1. Synthesis of alcohol **3**.

Noteworthy, that all the preliminary experiments on the syntheses of tosylates and mesylates of  $\beta$ -hydroxy-SO<sub>2</sub>-derivatives **3**, **5** and **6** anyway led (accordingly to <sup>1</sup>H NMR spectra of the probes of reaction mixtures) to formation of some amount of corresponding vinyl derivatives. That is why we undertook dehydration of secondary alcohol **3** according to the synthesis of the similar vinyl sulfonamides in the presence of excess MeSO<sub>2</sub>Cl and NEt<sub>3</sub> in DCM at reflux, that allowed to avoid isolation of intermediate mesylate [13]. The reaction proceeded smoothly and gave model vinylsulfonamide **4** with 83 % yield. The existence of the only set of signals in <sup>1</sup>H NMR spectrum of the obtained compound **4** and observed coupling constants of 15.8 Hz, which belonged to vinyl protons, testified the formation of the most stable *E*-isomer of compound **4** (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of model *E*-2-(4-bromophenyl)-*N,N*-dimethylethanesulfonamide **4**.

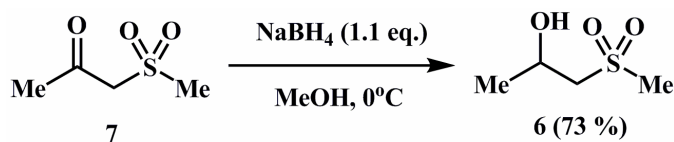
Inspired by successful synthesis of compound **4**, we tried to transfer applied conditions to the synthesis of vinyl derivative **1**. In contrast, it turned out that the best choice for the synthesis of the target vinyl sulfone **1** was the use of higher excess of MeSO<sub>2</sub>Cl (2 eq.) and pyridine as solvent under heating. This difference may be attributed to the fact that elimination process for the molecule of compound **3** is influenced as by SO<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-substituent, as by aromatic ring, and in the case of compound **5** only the effect of SO<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-group is present (Scheme 3).



Scheme 3. Synthesis of the target *N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide **1**.

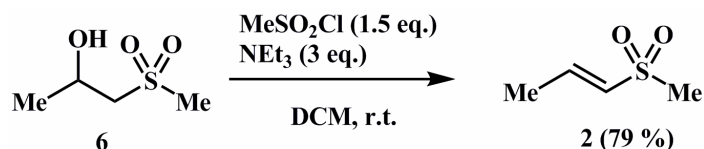
Compound **1** was isolated as a mixture of major *E*- and minor *Z*-isomer. The assignment of the signals and the ratio between two isomers (*E* : *Z* = 88 : 12) was established basing on their <sup>1</sup>H NMR-data. Namely, the coupling constant of C=CHSO<sub>2</sub>-atom equals in the case of *E*-isomer to 15.1 Hz, and for *Z*-isomer it equals to 11.2 Hz.

Interestingly, that 1-(methylsulfonyl)-2-propanol **6**, the simplest secondary  $\beta$ -hydroxysulfone and the initial substance for the synthesis of the target compound **2**, was unknown to the moment. It was synthesized starting from 1-(methylsulfonyl)-2-propanone **7** by reduction with NaBH<sub>4</sub> in MeOH (Scheme 4).



Scheme 4. Synthesis of 1-(methylsulfonyl)-2-propanol **6**.

Expectedly, that compound **6**, having more electron-withdrawing MeSO<sub>2</sub>-substituent (comparing with SO<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-group in molecules of compounds **3** and **5**) should form corresponding vinyl derivative under relatively milder conditions. Really, the formation of the target product **2** occurred in DCM under the action of 1.5 eq. of MeSO<sub>2</sub>Cl on compound **6** in the presence of 3 eq. of NEt<sub>3</sub> at room temperature with good yield (Scheme 5).



Scheme 5. Synthesis of the target *E*-1-(methylsulfonyl)-1-propene **2**.

As well as for compound **4**, formation of only *E*-isomer of the product **2** was detected using <sup>1</sup>H NMR spectrum, which showed the only HC=C(H)SO<sub>2</sub>-coupling constant equal to 15.3 Hz.

Synthesized compounds **1–4** are stable in time and in air for at least several months, that was also confirmed by the permanence of their spectral data.

### Conclusion

Basing on the successful preliminary synthesis of *E*-2-(4-bromophenyl)-*N,N*-dimethylethanesulfonamide, we worked up the simple and convenient protocols of the synthesis of (*E/Z*)-*N,N*-dimethyl-1-propene-1-sulfonamide and *E*-1-(methylsulfonyl)-1-propene, being, together with obtained 1-(methylsulfonyl)-2-propanol, among the most low molecular weight and little-known compounds in their series.

### Experimental

<sup>1</sup>H NMR spectra were registered in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (δ<sub>H</sub> = 2.50 ppm) at 400 MHz using Varian MR-400 spectrometer with Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> as an internal standard. Chemical shifts are given in ppm, coupling constants are given in Hz. Resonance multiplicity is described as s (singlet), d (doublet), m (multiplet) and br (broad signal). EI mass spectra were obtained with a Shimadzu GCMS-QP2020 instrument (70 eV ionizing energy) using direct inlet method. Argon of 99.993 % purity was used for the syntheses with *n*-BuLi and MeSO<sub>2</sub>Cl. Starting *n*-BuLi (2.5 M in hexanes), MeSO<sub>2</sub>Cl, 4-bromobenzaldehyde, triethylamine, inorganic reagents and solvents were commercially available. THF was dried over KOH and distilled over molten potassium before use. Dichloromethane (DCM) was dried over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Triethylamine and pyridine were dried over KOH. *N,N*-Dimethylmethanesulfonamide and 2-hydroxy-*N,N*-dimethyl-1-propanesulfonamide **5** were synthesized, as reported [12]. 1-(Methylsulfonyl)-2-propanone **7** was obtained, as shown elsewhere [14, 15].

***N,N*-Dimethyl-1-propene-1-sulfonamide **1**, mixture of *E*- and *Z*-isomers (*E*:*Z* = 88:12).** MeSO<sub>2</sub>Cl (27.5 g, 0.240 mol) was added dropwise to a solution of 2-hydroxy-*N,N*-dimethyl-1-propanesulfonamide (20.0 g, 0.120 mol) in anhydrous pyridine (100 ml) at r.t. Resulting mixture was then heated for 48 h. at 90°C, cooled and poured into water (800 ml) and extracted with CHCl<sub>3</sub> (7×40 ml). The obtained extract was washed with brine (2×40 ml), conc. HCl (3×45 ml), brine (40 ml), saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (2×40 ml), brine (2×40 ml) and dried over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. After filtering the drying agent and evaporating the solvent 7.74 g (43 %) of the target product were obtained. Dark-orange liquid. <sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ, ppm (*J*, Hz): 6.54–6.65 (1H, m, *E*-CHCH<sub>3</sub>), 6.40–6.54 (1H, m, *Z*-CHCH<sub>3</sub>), 6.43 (1H, d, *J* = 15.1, *E*-C=CHS), 6.22 (1H, d, *J* = 11.2, *Z*-C=CHS), 2.65 (6H, s, *Z*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.60 (3H, s, *E*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.98 (3H, d, *J* = 7.2, *Z*-CH<sub>3</sub>CH), 1.87 (3H, d, *J* = 6.7, *E*-CH<sub>3</sub>CH). *m/z* (EI, 70 eV): 149 (M<sup>+</sup>, 27), 105 (15), 44 (100), 41 (63).



***E*-1-(Methylsulfonyl)-1-propene 2.** MeSO<sub>2</sub>Cl (72.3 g, 0.631 mol) was added dropwise to a solution of 1-(methylsulfonyl)-2-propanol **6** (58.0 g, 0.420 mol) and NEt<sub>3</sub> (175 ml, 1.26 mol) in 1 l of dry DCM at temperature below 0°C. The resulting mixture was stirred for 72 h. at r.t., washed with saturated aqueous NaCl (2×300 ml), aqueous 10 % HCl (3×200 ml), brine (200 ml), saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (2×200 ml), dried over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. After filtering the drying agent and evaporating the solvent 39.6 g (79 %) of the product were obtained. Pale-yellow crystals after washing with mixture hexane/MTBE (2:1) and air drying. M.p. 38–9°C. <sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ, ppm (*J*, Hz): 6.68–6.77 (1H, m, CHCH<sub>3</sub>), 6.65 (1H, d, *J* = 15.3, C=CHS), 2.93 (3H, s, SO<sub>2</sub>Me), 1.86 (3H, d, *J* = 5.5, CH<sub>3</sub>CH). *m/z* (EI, 70 eV): 120 (M<sup>+</sup>, 6), 105 (17), 91 (28), 64 (22), 57 (37), 45 (53), 41 (100).

**2-(4-Bromophenyl)-2-hydroxy-*N,N*-dimethylethanesulfonamide 3.** *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 27 ml, 68 mmol) was added dropwise to a solution of *N,N*-dimethylmethanesulfonamide (7.0 g, 57 mmol) in 45 ml of THF at temperatures below –5°C. The mixture was stirred under cooling for 1.5 h and a solution of 4-bromobenzaldehyde (11.6 g, 63 mmol) in 20 ml of THF was added dropwise at temperatures below –5°C. The resulting mixture was stirred for 12 h. A conc. aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (18 ml) and 750 ml of water were added in turn. The mixture was extracted with EtOAc (5×100 ml), the extract was dried over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. After filtration of drying agent and evaporation of a solvent 16.5 g (94 %) of the product were obtained. M. p. 76–8°C. <sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ, ppm (*J*, Hz): 7.50 (2H, d, *J* = 8.3, ArH), 7.33 (2H, d, *J* = 8.3, ArH), 5.83 (1H, br. s, OH), 4.93 (1H, dd, *J* = 8.7, *J* = 3.5, CHOH), 3.35 (1H, dd, *J* = 14.5, *J* = 8.7, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 3.17 (1H, dd, *J* = 14.5, *J* = 3.5, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 2.72 (6H, s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). *m/z* (EI, 70 eV): 308 (M<sup>+</sup>, 1), 198 (80), 185 (57), 120 (36), 92 (67), 77 (48), 44 (100).

***E*-2-(4-Bromophenyl)-*N,N*-dimethylethanesulfonamide 4.** MeSO<sub>2</sub>Cl (50.8 g, 0.44 mol) was added dropwise to a solution of 2-(4-bromophenyl)-2-hydroxy-*N,N*-dimethylethanesulfonamide **3** (80.2 g, 0.26 mol) and NEt<sub>3</sub> (126 ml, 0.91 mol) in 710 ml of dry DCM at temperatures below 0°C. The resulting mixture was heated to reflux for 24 h., cooled, washed with water (3×400 ml), aqueous 20 % HCl (3×60 ml), saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> (4×100 ml), water (400 ml), dried over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. After filtering the drying agent and evaporating the solvent 63.0 g (83 %) of the product were obtained. Pale-yellow crystals. M. p. 128–9°C (EtOAc). <sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ, ppm (*J*, Hz): 7.70 (2H, d, *J* = 8.0, ArH), 7.61 (2H, d, *J* = 8.0, ArH), 7.36 (1H, d, *J* = 15.8, C=CHAr), 7.31 (1H, d, *J* = 15.8, SCH=C), 2.69 (6H, s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). *m/z* (EI, 70 eV): 291 (M(<sup>81</sup>Br)<sup>+</sup>, 21), 289 (M(<sup>79</sup>Br)<sup>+</sup>, 20), 225 (70), 181 (31), 102 (100), 75 (20), 44 (23).

**1-(Methylsulfonyl)-2-propanol 6.** NaBH<sub>4</sub> (30.8 g, 0.81 mol) was added portionwise to a solution of 1-(methylsulfonyl)-2-propanone **7** (100 g, 0.73 mol) in MeOH (800 ml) under bubbler at temperatures below 0°C. The resulting mixture was stirred for 24 h. at r.t., the solvent was removed under reduced pressure. CHCl<sub>3</sub> (600 ml) and saturated aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (150 ml) were added to the residue and the resulting mixture was allowed to stir for 1.5 h. Organic phase was collected, dried over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. After filtering the drying agent and evaporating the solvent 74.5 g (73 %) of the product were obtained. Pale-yellow crystals. M. p. 61–3°C <sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ, ppm (*J*, Hz): 5.10 (1H, br. s, OH), 4.01–4.13 (1H, m, CH), 3.19 (1H, dd, *J* = 14.6, *J* = 8.6, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 3.00 (1H, dd, *J* = 14.6, *J* = 3.0, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 2.94 (3H, s, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.14 (3H, d, *J* = 6.3, CH<sub>3</sub>CH). *m/z* (EI, 70 eV): 139 (52), 123 (66), 121 (48), 94 (100), 79 (66), 59 (41), 45 (33), 41 (43), 31 (56), 15 (32).

### Acknowledgment

Authors thank V. I. Musatov (“Institute for Single Crystals” NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine) for spectroscopic measurements.

### References

1. Fang Y., Luo Z., Xu X. Recent advances in the synthesis of vinyl sulfones. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59661–59676. <https://doi.org/10.1039/C6RA10731A>.
2. Craven G. B., Affron D. P., Raymond P. N., Mann D. J., Armstrong A. Vinyl sulfonamide synthesis for irreversible tethering *via* a novel α-selenoether protection strategy. *Med. Chem. Commun.* **2019**, *10*, 158–163. <https://doi.org/10.1039/C8MD00566D>.
3. Meadows D. C., Gervay-Hague J. Vinyl sulfones: synthetic preparations and medicinal chemistry applications. *Med. Res. Rev.* **2006**, *26*, 793–814. <https://doi.org/10.1002/med.20074>.

- Sulzer-Mossé S., Alexakis A., Mareda J., Bollot G., Bernardinelli G., Filinchuk Ya. Enantioselective Organocatalytic Conjugate Addition of Aldehydes to Vinyl Sulfones and Vinyl Phosphonates as Challenging Michael Acceptors. *Chem Eur. J.* **2009**, 15, 3204–3220. <https://doi.org/10.1002/chem.200801892>.
- Mulet C., Escolano M., Llopis S., Sanz S., de Arellano C. R., Sánchez-Roselló M., Fustero S., del Pozo C. Dual Role of Vinyl Sulfonamides as *N*-Nucleophiles and Michael Acceptors in the Enantioselective Synthesis of Bicyclic  $\delta$ -Sultams. *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, 360, 2885–2893. <https://doi.org/10.1002/adsc.201800548>.
- Rogachev V. O., Metz P. Thermal and high pressure intramolecular Diels-Alder reaction of vinyl-sulfonamides. *Nat. Protoc.* **2006**, 1, 3076–3087. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.463>.
- Philips J. C., Oku M. Preparation of the Diels-Alder adducts of methyl vinyl sulfone and cyclopentadiene and of their dihydro derivatives. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 26, 4479–4480. <https://doi.org/10.1021/jo00799a048>.
- Helwig D., Pritzkow W., Radeglia R., Schmidt-Renner W., Ziegler J. Untersuchungen zur Sulfochlorierung von Paraffinen. VI. Untersuchungen über die Sulfochlorierung von definierten Alkylchloriden. *J. Prakt. Chem.* **1980**, 322, 281–90. <https://doi.org/10.1002/prac.19803220214>.
- Liu L. K., Hwang W. S. Syntheses and mass spectral studies of (*E*)-1-alkanesulfonylpropenes and (*E*)-1-alkanesulfinylpropenes. *J. Chin. Chem. Soc.* **1984**, 31, 357–367. <https://doi.org/10.1002/jccs.198400051>.
- O'Connor D. E., Lyness W. I. The effect of methylmercapto, methylsulfinyl, and methylsulfonyl groups on the equilibrium in three-carbon prototropic systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3840–3846. <https://doi.org/10.1021/ja01072a048>.
- Kolosov M. A., Al-Ogaili M. J. K., Kulyk O. G., Orlov V. D. Synthesis of 4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine-6-sulfonamide derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 691–694. <https://doi.org/10.1007/s10593-015-1759-5>.
- Shvets E. H., Pidvorotnia A. V., Kulyk O. G., Mazepa A. V., Kolosov M. A. A straightforward synthesis of 5-sulfonamidomethyl substituted 4,7-dihydroazolo[1,5-*a*]pyrimidines. *Synth. Commun.* **2021**, 51, 114–122. <https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1821224>.
- Thompson M. E.  $\alpha$ ,*N*-Alkanesulfonamide Dianions: Formation and Chemoselective C-Alkylation. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1700–1703. <https://doi.org/10.1021/jo00184a006>.
- Gladkov E. S., Chebanov V. A., Desenko S. M., Shishkin O. V., Shishkina S. V., Dallinger D., Kappe C. O. Multicomponent cyclocondensations of  $\beta$ -ketosulfones with aldehydes and aminoazole building blocks. *Heterocycles* **2007**, 63, 469–480. [https://doi.org/10.3987/COM-07-S\(U\)19](https://doi.org/10.3987/COM-07-S(U)19).
- Safrygin A., Dar'in D., Kantin G., Krasavin M.  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -oxosulfones as Partners in the Wolff 1,2,3-Triazole Synthesis and the Wolff Rearrangement in the Presence of Aromatic Amines. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 29, 4721–4724. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900698>.

Надіслано до редакції 15 жовтня 2020 р.

I.D. Huzhva, O.G. Shvets, M.O. Kolosov. Синтез 1-(метилсульфоніл)-1-пропену та *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонаміду.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Різноманітні вінілсульфони та вінілсульфонаміди мають широкий спектр біологічної активності (це, в основному, інгібування різних типів ферментів) і часто використовуються в синтетичній органічній хімії (як активні дієнофіли, акцептори Міхаеля і, в цілому, активні агенти в реакціях 1,4-приєднання та електроциклізації). Однак, незважаючи на популярність великої кількості подібних сполук, препаративні методики одержання низькомолекулярних представників цього класу – 1-(метилсульфоніл)-1-пропену і *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонаміду – до теперішнього часу вивчені мало. У цій роботі ми повідомляємо про простий, ефективний і загальний спосіб синтезу 1-(метилсульфоніл)-1-пропену і *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонаміду шляхом дегідратації, відповідно, 1-(метилсульфоніл)-2-пропанолу та *N,N*-диметил-2-гідроксіпропансульфонаміду в системі MeSO<sub>2</sub>Cl/органічна основа, спираючись на попередній експеримент з синтезу 2-(4-бромфеніл)-*N,N*-диметилвінілсульфонаміду виходячи з 2-(4-бромфеніл)-2-гідрокси-*N,N*-диметилетансульфонаміду. Останній, у свою чергу, було отримано, виходячи з *N,N*-диметилметансульфонаміду шляхом літіювання за допомогою *n*-BuLi, подальшої дії

4-бромбензальдегіду і наступної обробки. Використана методика синтезу вінілпохідних дозволяє уникнути виділення проміжних мезилатів і полягає в однореакторному формуванні відхідної групи та її відщеплення. Згідно констант спин-спинового розщеплення у спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, отриманий *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонамід існує у вигляді суміші *E*- і *Z*-ізомерів (у співвідношенні 88:12), у той час як виділені 1-(метилсульфоніл)-1-пропен і 2-(4-бромфеніл)-*N,N*-диметилвінілсульфонамід є найбільш стабільними *E*-ізомерами. Будову синтезованих сполук підтверджено методами  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

**Ключові слова:** вінілсульфони, вінілсульфонаміди, 1-(метилсульфоніл)-1-пропен, *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонамід, дегідратація.

И.Д.Гужва, Е.Г.Швец, М.А.Колосов. Синтез 1-(метилсульфонил)-1-пропена и *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонамида.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Различные винилсульфоны и винилсульфонамиды обладают широким спектром биологической активности (это, в основном, ингибирование различных типов ферментов) и часто используются в синтетической органической химии (в качестве активных диенофилов, акцепторов Михаэля и, в целом, активных агентов в реакциях 1,4-присоединения и электроциклизации). Однако, несмотря на известность большого количества подобных соединений, препаративные методики получения низкомолекулярных представителей этого класса – 1-(метилсульфонил)-1-пропена и *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонамида – до настоящего времени изучены мало. В настоящей работе мы сообщаем о простом, эффективном и общем способе синтеза 1-(метилсульфонил)-1-пропена и *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонамида путём дегидратации, соответственно, 1-(метилсульфонил)-2-пропанола и *N,N*-диметил-2-гидроксипропансульфонамида в системе  $\text{MeSO}_2\text{Cl}$ /органическое основание, опираясь на предварительный эксперимент по синтезу 2-(4-бромфенил)-*N,N*-диметилвинилсульфонамида исходя из 2-(4-бромфенил)-2-гидрокси-*N,N*-диметилэтансульфонамида. Последний, в свою очередь, был получен исходя из *N,N*-диметилметансульфонамида путем литирования с помощью *n*-BuLi, последующего действия 4-бромбензальдегида и дальнейшей обработки. Используемая методика синтеза винилпроизводных позволяет избежать выделения промежуточных мезилатов и состоит из однореакторного формирования уходящей группы и ее отщепления. Согласно константам спин-спинового расщепления в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, полученный *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонамид существует в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (в соотношении 88:12), в то время как выделенные 1-(метилсульфонил)-1-пропен и 2-(4-бромфенил)-*N,N*-диметилвинилсульфонамид являются наиболее стабильными *E*-изомерами. Строение синтезированных соединений подтверждено методами  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

**Ключевые слова:** винилсульфоны, винилсульфонамиды, 1-(метилсульфонил)-1-пропен, *N,N*-диметил-1-пропен-1-сульфонамид, дегидратация.

УДК 543.612 + 543.061

**ВІЗУАЛЬНЕ БІНАРНЕ ТЕСТУВАННЯ ДОМІШОК МЕТАНОЛА  
В ЕТИЛОВОМУ СПИРТІ****Н.О. Нікітіна<sup>\*,a</sup>, О.О. Решетняк<sup>\*,b</sup>, О.С. Чернишова<sup>†,c</sup>, Г.С. Власенко<sup>†,d</sup>,  
А.О. Беля<sup>\*,e</sup>, А.В. Пантелеймонов<sup>\*,f</sup>**

*\* Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61002, Україна*

*† Державна наукова установа "Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" НАН України, пр. Науки, 60, Харків, 61072, Україна.*

- |    |  |   |
|----|--|---|
| a) | ✉ <a href="mailto:nikitina@karazin.ua">nikitina@karazin.ua</a>             | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0002-8792-4403">https://orcid.org/0000-0002-8792-4403</a> |
| b) | ✉ <a href="mailto:reshetnyak@karazin.ua">reshetnyak@karazin.ua</a>         | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0002-6826-2790">https://orcid.org/0000-0002-6826-2790</a> |
| c) | ✉ <a href="mailto:chernysheva.oks@gmail.com">chernysheva.oks@gmail.com</a> | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0001-6981-5310">https://orcid.org/0000-0001-6981-5310</a> |
| d) | ✉ <a href="mailto:annavlasenko@gmail.com">annavlasenko@gmail.com</a>       | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0002-4317-6044">https://orcid.org/0000-0002-4317-6044</a> |
| e) | ✉ <a href="mailto:artem.belya2@gmail.com">artem.belya2@gmail.com</a>       | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0001-5253-327X">https://orcid.org/0000-0001-5253-327X</a> |
| f) | ✉ <a href="mailto:panteleimonov@karazin.ua">panteleimonov@karazin.ua</a>   | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0003-0265-1264">https://orcid.org/0000-0003-0265-1264</a> |

В роботі запропоновано спосіб контролю домішки метанолу в етиловому спирті-ректифікаті і в алкогольних напоях, заснований на візуальному бінарному тестуванні з застосуванням одного зразка порівняння. Для скринінгу спиртовмісних зразків на вміст метанолу обрали індикаторну реакцію взаємодії формальдегіду (продукту окиснення метанолу) з хромотроповою кислотою. Умови проведення індикаторної реакції аналогічні відомій методиці спектрофотометричного визначення метанолу: метанол окислювали перманганатом калію в кислому середовищі до формальдегіду; формальдегід потім реагував з хромотроповою кислотою в присутності гарячої концентрованої сульфатної кислоти з утворенням продукту фіолетового кольору (колір продукту стабільний протягом 12 годин). Встановлено, що спектр поглинання продукту реакції не змінюється при переході від етанольних (96%) до водно-етанольних розчинів з об'ємною часткою етанолу 40%, максимум світлопоглинання відповідав довжині хвилі 570 нм. Всі подальші дослідження проводили у водно-етанольних розчинах з об'ємною часткою етанолу 40%.

Згідно нормативних документів, гранично допустимий вміст метанолу в етиловому спирті сорту "Люкс" (найбільш поширеному в алкогольній промисловості) і алкогольних напоях на його основі ( $c_{\text{гран}}$ ) становить 0.01% об. в перерахунку на безводний етиловий спирт. Зразок порівняння – розчин забарвленого продукту індикаторної реакції – повинен був відповідати концентрації метанолу ( $c_{\text{порів}}$ ) нижче значення  $c_{\text{гран}}$  настільки, щоб ризик помилкових негативних результатів тестування не перевищив 5%.

Для оцінювання порогової концентрації ( $c_{\text{порів}}$ ) в зразку порівняння застосовували статистику спостережень. З цією метою готували розчин забарвленого продукту, який відповідав нормованій концентрації метанолу  $c_{\text{гран}}=0.01\%$  об. (нормований зразок) і зразки порівняння з меншими концентраціями метанолу. Спостерігачі виявили інтервал ненадійності – область концентрацій метанолу, в якій частота виявлення відмінностей в кольорі зразків порівняння і нормованого зразка,  $P(c)$ , змінювалася від 0 до 1 – від 0.0072 до 0.010% об. метанолу в перерахунку на безводний спирт.

Виявлений діапазон розбили на 8 концентрацій з кроком  $\Delta c=0.0004\%$  об. Приготували три серії розчинів і для кожної концентрації отримали по 48 спостережень. Отриману експериментальну криву ефективності (усереднену залежність  $P(c)$ ) перевірили на відповідність математичним функціям відомих розподілів: нормального, логістичного, логнормального, експоненціального та функції розподілу Вейбула, використовуючи статистичні критерії  $\chi^2$  і Колмогорова-Смирнова  $\lambda$ . Криву ефективності описали теоретичні функції логнормального розподілу та розподілу Вейбула. Обчислене при довірчій ймовірності 0.95 значення порогової концентрації метанолу в зразку порівняння склало 0.0073% об. в перерахунку на безводний етиловий спирт. Візуальне бінарне тестування домішки метанолу провели в зразках алкогольних напоїв. Правильність тестування підтвердили методом газової хроматографії.

**Ключові слова:** метанол, етиловий спирт, алкогольні напої, візуальне бінарне тестування, формальдегід, хромотропова кислота.

**Вступ**

Першочерговим забруднювачем етилового спирту, що є сировиною для виробництва алкоголю, вважають метанол, який відомий своєю токсичною дією на організм людини навіть при низьких концентраціях. Метаболіти метанолу в організмі людини можуть викликати важкі ме-

таболічні та неврологічні побічні ефекти, які можуть призвести до коми і навіть смерті. Тому контроль вмісту метанола в горілчаних виробках є обов'язковим.

Найбільш поширеними інструментальними методами визначення метанола в етиловому спирті є газо-рідинна хроматографія та молекулярна абсорбційна спектроскопія, хоча є повідомлення й про визначення за допомогою методів Раманівської спектроскопії [1] або фотоелектрохімії [2].

Більшість методик селективного фотометричного визначення метанола базується на ферментативних реакціях за участю алкогольоксидази, формальдегіддегідрогенази, каталази, метанолоксидази [3-10]. В результаті хімічних перетворень послідовно утворюються мурашина кислота, пероксид водню та формальдегід. Перекис водню потім можна визначати за допомогою пероксидази [5]. Межа визначення метанола в такий спосіб є 0.00012-0.00015% об. Поєднання ферменту метанолоксидази та барвника основного фуксину було використано при визначенні вмісту метанола в свіжих фруктових соках з кавуну, моркви, дині, томатів тощо [6]. Але етанол, вміст якого був більшим за 0.01% об., вступав у конкуруючі взаємодії та уповільнював реакцію метанола з ферментом.

В роботі китайських авторів [11] запропоновано визначати метанол за реакцією з нітропруридидом натрію у лужному середовищі з утворенням продукту реакції блакитного кольору. В такий спосіб мінімальна визначувана кількість метанола становила 0.0015% об. Хоча запропонована методика проста, але не може бути застосована до об'єктів аналізу, які містять етанол, бо останній конкурує в реакції з нітропруридидом і чинить заважаючий вплив.

Більшість реакцій візуального виявлення метанола базується на його окисненні до формальдегіду та визначенні останнього за допомогою кольорових реакцій. Найвідомішими є реакції з хромотроповою кислотою, з метиловим фіолетовим, з фуксинсірчистою кислотою (реактивом Шиффа), з кодеїном, з реактивом Фелінга [12].

Ці ж реакції лежать в основі методик напівкількісного та кількісного визначення метанола в етанолі, запропонованих Міжнародною організацією по стандартизації [13,14] та національним стандартом України [15]. Візуальний колориметричний метод використовують для контролю метанола в діапазоні концентрацій 0.10-1.50% об. за реакцію формальдегіду з реактивом Шиффа з утворенням хіноїдного барвника синьо- або червоно-фіолетового кольору. Напівкількісне визначення проводять, використовуючи колірну шкалу порівняння [13]. Для фотометричного визначення метанола в діапазоні концентрацій 0.01-0.20% об. рекомендовано застосовувати реакцію взаємодії формальдегіду з хромотроповою кислотою з утворенням продукту фіолетового забарвлення з максимумом поглинання при довжині хвилі близько 570 нм [14,15].

З перерахованих вище реакцій лише реакція з хромотроповою кислотою є специфічною до метилового спирту, з іншими реагентами окрім формальдегіду в реакції можуть вступати деякі інші альдегіди.

Механізм кольорової реакції між хромотроповою кислотою (4,5-дигідроксинафтаден-2,7-дисульфоною кислотою) та формальдегідом у сильноокислому середовищі досі повністю не відомий. Реакційний шлях, який вважається найбільш ймовірним, включає двоступеневий процес (рис. 1) [16]. Сульфатна кислота бере участь в обох стадіях як дегідрант, а в останній - ще як окисник, відновлюючись до сульфітної кислоти.

Недоліками виконання цього класичного методу є використання великого об'єму гарячої концентрованої сульфатної кислоти, вимога кропіткої обробки мурашиної кислоти, яка утворюється в процесі окиснення, та довготривалість виконання методики в цілому. Подальші зусилля вчених були спрямовані на усунення або зменшення цих недоліків: додавання пропанала прискорило процес окиснення метанола [17], модифікування методики скоротило витрати реагентів [18,19] та суттєво зменшило витрати часу [20].

Розглянута індикаторна реакція була обрана нами для візуального бінарного тестування домішки метанола в етиловому спирті, призначеному для виготовлення алкогольних напоїв.

Використання візуального бінарного тестування із застосуванням одного зразка порівняння при скринінгу великої кількості досліджуваних зразків значно спрощує процедуру та скорочує час отримання результату: нема потреби витрачати реагенти та час на проведення градування або приготування кольорової шкали. Зіставляють аналітичні сигнали від зразка порівняння та зразка, що досліджують (контрольного зразка). Варіантами відповідей спостерігачів можуть бути: вміст метанола «більше – менше» нормованої (граничної, небезпечної) концентрації

( $c_{\text{гран}}$ ). Якщо вміст метанолу в зразку буде вище граничного значення, то необхідний кількісний аналіз з використанням підтверджуючих методик; негативний результат буде вважатися правильним і остаточним.

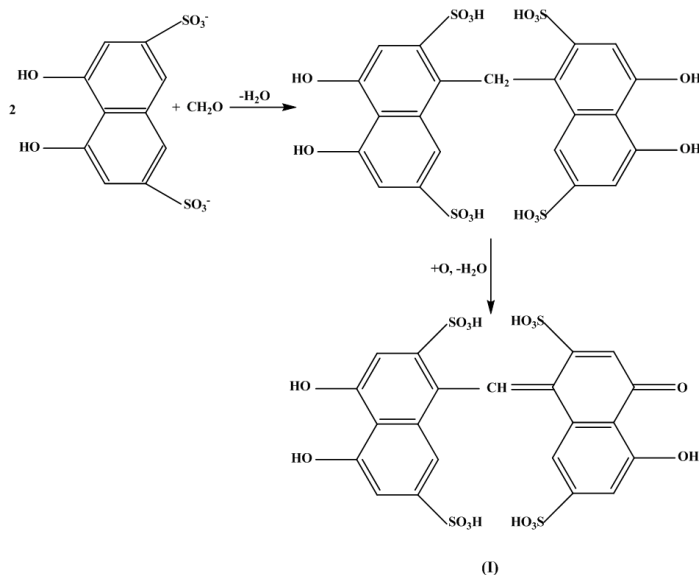


Рисунок 1. Схема реакції взаємодії хромотропової кислоти з формальдегідом [16].

Відповідно до [21,22], в залежності від сорту ректифікованого етилового спирту нормований гранично допустимий вміст метанолу ( $c_{\text{гран}}$ ) коливається від 0.005 до 0.03% об. в перерахунку на безводний етиловий спирт. В етиловому спирті сорту “Люкс” і горілчаних напоях, виготовлених з цього спирту, значення  $c_{\text{гран}}$  метанолу становить 0.01% об. в перерахунку на безводний спирт. Оскільки сорт спирту “Люкс” є найпоширенішим у промисловому виготовленні горілчаних напоїв, то саме на це значення  $c_{\text{гран}}$  ми орієнтувалися в роботі.

Концентрація метанолу в тест-зразку порівняння ( $c_{\text{порів.}}$ ) називається пороговою. Її величина повинна бути задана нижче  $c_{\text{гран}}$  настільки, щоб ймовірність пропуску зразків горілчаних напоїв з вмістом метанолу вище  $c_{\text{гран}}$  (небажаних результатів) не перевищувала задану, наприклад, 5%. Процедура оцінювання порогової концентрації в зразку порівняння заснована на статистиці спостережень, її алгоритм і приклади застосування наведені в наших попередніх публікаціях [23-26].

### Експериментальна частина

Використовували реактиви кваліфікації х.ч. і ч.д.а., розчини яких готували на дистильованій воді. 2%-ий розчин динатрієвої солі хромотропової кислоти; кислий 1.5%-ий розчин  $\text{KMnO}_4$  і 20%-ий розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  готували та зберігали згідно методик, наведених у [15]. Етиловий спирт, 99.6% об., перед використанням додатково очищували за допомогою перегонки та зневоднювали із подальшим застосуванням молекулярних сит з синтетичних цеолітів типу NaA з розміром пор 4.2 Å [27]. Чистоту отриманого після перегонки та зневоднення етилового спирту, 99.85% об., перевіряли методом газової хроматографії.

Метилловий спирт, 99.0% об., застосовували без додаткової очистки. Вихідні розчини із змінним вмістом метанолу готували шляхом внесення аліквоти розведеного водного розчину метанолу потрібної концентрації в мірні колби місткістю 1 мл, додавали 0,4 мл очищеного етилового спирту та доводили до мітки дистильованою водою. В усіх приготованих розчинах об’ємна частка етанолу дорівнювала 40%.

Всі випробування методом хроматографії проводили, застосовуючи газовий хроматограф Agilent 7890A GC System з маселективним детектором Agilent 5975C, автосамплером G4513A; колонкою Varian CP7723CP-WAX 52CP довжиною 50 м, внутрішнім діаметром капіляра 0.25 мм, шаром стаціонарної фази 0.2 мкм, з нерухою фазою 100%-го поліетиленгліколю, виробництва США. Вимірювання проводили за наступних умов: швидкість потоку газу-носія

1.0 мл/хв; початкова температура колонки 50°C, далі нагрівання до 100°C зі швидкістю 5°C/хв і до 250°C зі швидкістю 40°C/хв; температура інжектора 250°C; температура детектора 250°C; коефіцієнт поділу потоку 1:10; об'єм проби 1 мкл.

*Індикаторну реакцію (рис. 1) в розчинах* виконували згідно зі схемою [15]: у скляні пробірки з пришліфованими корками послідовно вносили по 2 мл вихідного кислого розчину  $\text{KMnO}_4$ , 0.2 мл вихідного розчину метанола потрібної концентрації, вміст пробірок перемішували і витримували 3 хв. Потім вносили по 0.4 мл вихідного розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (для знебарвлення реакційного середовища), перемішували, додавали по 4 мл концентрованої сульфатної кислоти, одразу ж перемішували та пробірки поміщали на 2-3 хв в баню з холодною водою для охолодження розчинів до кімнатної температури. Далі в кожну пробірку вносили по 0.1 мл вихідного розчину динатрієвої солі хромотропової кислоти, вміст пробірок ретельно перемішували і поміщали у баню з киплячою водою на 5 хв. Потім пробірки виймали і охолоджували до кімнатної температури в бані з холодною водою протягом 8-10 хв.

У випадку аналізу проб горілчаних напоїв приготування забарвленого розчину проводили в такий же самий спосіб, але замість аліквоти одного з вихідних розчинів метанола вносили 0.2 мл горілчаного напою.

*При непрямому фотометричному визначенні метанола, що міститься в етиловому спирті*, градуювальні розчини готували аналогічно описаній вище процедурі, а світлопоглинання кожного з забарвлених розчинів вимірювали на фотоколориметрі КФК-3 при  $\lambda=570$  нм в кюветах товщиною 0.5 см відносно розчину холостого зразка. Холостим зразком був етиловий спирт, який точно не містив метанола, та пройшов абсолютно всі стадії підготовки, як і градуювальні розчини [15].

*Газохроматографічне визначення вмісту метанола в горілчаних напоях* проводили згідно рекомендацій [28]. Вміст метанола оцінювали за отриманою градуювальною залежністю:  $S = (3.63 \pm 0.13) \cdot 10^8 \text{ с}$  ( $R^2=0.995$ ). Градуювальні розчини містили 0.005, 0.01, 0.02 і 0.03% об. метилового спирту в перерахунку на безводний етиловий спирт. Для приготування градуювальних розчинів аліквоти 0.1, 0.2, 0.4 і 0.6 мл метилового спирту з концентрацією 0.02% об. вносили до мірної колби місткістю 1.0 мл, додавали відповідно 0.5, 0.4, 0.2 і 0.0 мл дистильованої води та доводили до мітки очищеним безводним етиловим спиртом. Досліджувані зразки горілчаних напоїв вводили у інжектор хроматографа без будь-якої обробки.

*При візуальному тестуванні* пробірки з приготованими забарвленими розчинами фіолетового кольору з різною інтенсивністю розташовували в штативі. Спостереження проводили “на просвіт” при боковому денному розсіяному освітленні на фоні аркуша білого паперу, який розміщували під кутом 45 градусів до світла, що падав; очі спостерігачів знаходились від штатива з пробірками на відстані 30-40 см.

*Оцінку порогової концентрації метанола у зразках порівняння* проводили, спираючись на алгоритм [26]:

- 1) Готували тест-зразок (забарвлений розчин продукту індикаторної реакції), що відповідав  $c_{\text{гран}}(\text{метанола})=0.01\%$  об. в перерахунку на безводний етиловий спирт. Цей тест-зразок назвали нормованим зразком.
- 2) Готували тест-зразки, що відповідають меншим концентраціям метанола (зразки порівняння).
- 3) 7-10 спостерігачів виявляли інтервал ненадійності – область концентрацій метилового спирту, в якій частота виявлення розбіжностей у забарвленні зразків порівняння та нормованого зразка,  $P(c_i)$ , змінювалась від 0 до 1. Верхня межа інтервалу відповідала значенню  $c_{\text{гран}}$ , нижня межа інтервалу відповідала об'ємній частці метилового спирту в індикаторному розчині, розбіжність в забарвленні якого по відношенню до нормованого зразка встановили всі спостерігачі.
- 4) Виявлений інтервал ненадійності розбивали на декілька рівнів концентрацій ( $k$ ) з рівним концентраційним кроком  $\Delta c$ . Для кожної концентрації  $c_k$  за допомогою 15-17 незалежних спостерігачів одержували близько 50 результатів спостережень з трьох експериментальних серій (тричі готували всі зразки порівняння).
- 5) Розраховували частоти виявлення розбіжностей в забарвленні зразків для концентрацій  $c_k$  в кожній серії  $P(c_k) = n_k / N_k$ , де  $n_k$  – число позитивних відповідей спостерігачів,  $N_k$  – загальна

кількість випробувань в серії. Усереднювали значення частоти за серіями, розраховуючи  $\overline{P(c_k)}$  та стандартне відхилення частоти.

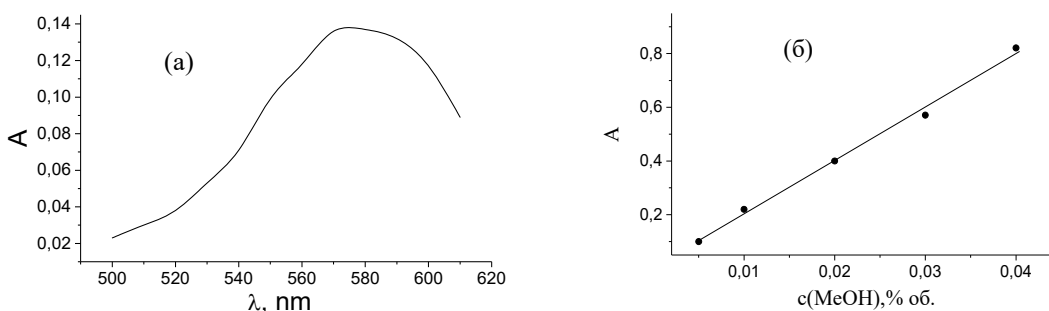
- 6) Використовуючи статистичні критерії  $\chi^2$  та Колмогорова-Смирнова  $\lambda$ , перевіряли відповідність емпіричної залежності  $\overline{P(c_k)}$ , так званої кривої ефективності, математичним функціям відомих розподілів (нормального, логістичного, логнормального, експоненціального, Вейбула).
- 7) Обравши вид розподілу, при довірчій ймовірності  $P(c)=0.95$  розраховували значення порогової концентрації  $c_{\text{порів}}$ .

### Результати та їх обговорення

На підставі дослідження оптичних властивостей продукту реакції як в 96%-му етанолі, так і в 40%-их водно-етанольних розчинах, встановили: положення смуги поглинання не змінювалось, значення  $\lambda_{\text{max}}$  відповідали діапазону 570-575 нм (рис. 2 (а)); інтенсивність світлопоглинання продукту реакції пропорційно зростала зі збільшенням концентрації метилового спирту в досить широкому інтервалі, до якого потрапляло значення  $c_{\text{гран}}=0.01\%$  об. (рис. 2 (б)); колір продукту та значення  $\lambda_{\text{max}}$  були стабільними протягом 12 годин.

Градувальну залежність описало рівняння  $A = (19.74 \pm 0.19) c$  із коефіцієнтом кореляції  $R^2 = 0.992$ .

Надалі усі дослідження проводили у водно-етанольних розчинах з об'ємною часткою етанолу 40%.



**Рисунок 2.** (а) – спектр поглинання продукту індикаторної реакції фіолетового кольору при  $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.01\%$  об. та  $\varphi(\text{EtOH}) = 40\%$ ; (б) – графік градувальної залежності в 40%-ому водно-етанольному розчині при  $\lambda=570$  нм.

#### Оцінка порогової концентрації метанолу у зразку порівняння

Згідно описаного вище алгоритму, виявили інтервали ненадійності – від 0.0072 до 0.010% об. метанолу в перерахунку на безводний спирт. Його відносна ширина, розрахована як відношення різниці верхньої та нижньої меж до значення нижньої межі концентрації інтервалу, дорівнює 0.39. Дане значення ширини інтервалу ненадійності менше одиниці, що вказує на стійкість обраної індикаторної реакції до зовнішніх впливів. З іншого боку, для такого вузького інтервалу було достатньо набрати 45-50 результатів спостережень для статистичної оцінки  $c_{\text{порів}}$  [29].

Виявлений інтервал ненадійності розбили на 8 концентрацій з кроком  $\Delta c = 0.0004\%$  об. Приготували три серії розчинів та для кожної концентрації  $c_k$  отримали по 48 спостережень. У кожній серії розраховували частоти виявлення спостерігачами відмінностей в інтенсивності забарвлення розчинів відносно нормованого зразку, усереднили значення частот за серіями та розраховували їх стандартні відхилення (табл. 1).

Перевірили відповідність експериментальної залежності  $\overline{P(c_k)}$  в інтервалі ненадійності математичним функціям відомих розподілів: нормального, логістичного, логнормального, експоненціального та функціям розподілу Вейбула, Лапласа і Пуассона, використовуючи статистичні критерії  $\chi^2$  і Колмогорова-Смирнова  $\lambda$  (табл. 2). Розрахункові значення  $\chi^2_{\text{експ}}$  і  $\lambda_{\text{експ}}$  з'являлися з



5%-ми точками теоретичних розподілів  $\chi^2$  і  $\lambda$  при числі ступенів свободи  $f = n - Z$  ( $n$  – число концентрацій,  $Z$  – число параметрів функції розподілу). Вид експериментальної кривої ефективності відповідає тому чи іншому виду розподілу, якщо  $\chi^2_{\text{експ}} < \chi^2_{P,f}$ ,  $\lambda_{\text{експ}} < \lambda_{P,f}$ .

**Таблиця 1.** Усереднені значення частот та їх стандартні відхилення в інтервалі ненадійності

$c(\text{CH}_3\text{OH})$ , % об.	0.0100	0.0096	0.0092	0.0088	0.0084	0.0080	0.0076	0.0072
$\overline{P}(c_k)$	0.000	0.124	0.248	0.373	0.559	0.746	0.872	1.000
$s_k \cdot 10^2$	0.000	0.061	0.244	0.143	0.209	0.477	0.458	0.000

Як випливає з даних таблиці, значення обчислених критеріїв для всіх досліджених видів розподілу менше критичних, але перевагу віддали розподілам з найменшими значеннями обчислених критеріїв – логнормальному та розподілу Вейбула. Обчислене при довірчій ймовірності  $P(c)=0.95$  значення  $c_{\text{порів.}}$  в зразку порівняння становить 0.0073% об.

**Таблиця 2.** Параметри математичних функцій для об'єднаної вибірки (значення критеріїв при  $P=0.95$  та  $f = 6$ :  $\chi^2_{\text{крит.}} = 12.6$ ;  $\lambda_{\text{крит.}} = 1.36$ )

Функція розподілу	Параметри функції	$\chi^2_{\text{експ.}}$	$\lambda_{\text{експ.}}$	$c_{\text{порів.}}$ , % об.
нормального	$m = 0.00857$ $s = 0.00087$	0.24	0.053	0.0073
логнормального	$m = 0.00855$ $s = 0.10174$	0.11	0.035	0.0073
експоненційного	$a = 0.00748$ $b = 0.00128$	5.44	0.199	0.0075
логістичного	$a = 0.00857$ $b = 0.00052$	0.27	0.047	0.0070
Вейбула	$a = 0.00672$ $b = 0.00213$ $k = 2.3578$	0.13	0.031	0.0073

*Результати бінарного тестування домішок метанолу*

Для приготування тест-зразка порівняння спочатку готують вихідний водно-етанольний розчин метанолу з концентрацією 0.0073% об. у перерахунку на безводний етиловий спирт. Для цього в мірну колбу місткістю 1 мл вносять 0.29 мл водного розчину метанолу з об'ємною часткою 0.01%, 0.40 мл очищеного етилового спирту та доводять до мітки дистильованою водою.

Потім у скляну пробірку з пришліфованим корком послідовно вносять 2 мл розчину  $\text{KMnO}_4$ , 0.2 мл приготованого вихідного розчину метанолу з концентрацією 0.0073% об., а далі виконують всі дії, зазначені вище для приготування індикаторних розчинів.

Бінарне тестування домішки метанолу провели в пробах горілки «Воздух» та самогону домашнього виробництва. Правильність тестування підтвердили методом газової хроматографії (табл. 3).

**Таблиця 3.** Результати бінарного тестування та хроматографічного визначення метанолу у пробах горілчаних виробів

Об'єкт аналізу	Вміст метанолу, % об. в перерахунку на безводний етиловий спирт	
	Бінарне тестування	Газова хроматографія ( $n=3$ ; $P=0.95$ )
Горілка «Воздух», ТМ «Національна горілчана компанія»	< 0.01	$(9.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$
Напій домашнього виробництва (самогон)	< 0.01	$(17 \pm 2) \cdot 10^{-4}$

### Висновки

Представленні в статті результати підтверджують можливість рекомендувати методику візуального бінарного тестування з використанням лише одного зразка порівняння для контролю вмісту метанолу як в горілчаних напоях, так і в етиловому спирті сорту “Люкс”. Статистичним методом оцінено значення порогової концентрації метанолу у зразку порівняння для бінарного тестування – 0.0073% об. у перерахунку на безводний етиловий спирт. Оскільки для сортів етилового спирту “Екстра” та “Вищої очистки” нормований гранично допустимий вміст метанолу є вищим, ніж для сорту “Люкс”, та складає 0.02 та 0.03% об. в перерахунку на безводний спирт, відповідно [21], то за необхідності запропонована тест-система може застосовуватись також і для контролю вмісту метанолу в цих сортах спирту. Газохроматографічним методом доведено, що візуальне бінарне тестування метанолу в зразках горілчаних напоїв забезпечує правильні результати.

Якщо в результаті бінарного тестування спостерігачі встановлять, що: а) вміст метанолу в об'єкті аналізу більше величини  $c_{\text{гран}}$  або б) інтенсивність кольору продукту індикаторної реакції практично збігається з кольором зразка порівняння, то необхідно провести кількісний аналіз з використанням підтверджуючих методик, наприклад, застосувати методику визначення метанолу методом газової хроматографії.

### Література

1. Vaskova H. Spectroscopic determination of methanol content in alcoholic drinks. <https://www.researchgate.net/publication/288094399>
2. Barroso J., Diez-Buitrago B., Saa L., Möller M., Briz N., Pavlov V. Specific bioanalytical optical and photoelectrochemical assays for detection of methanol in alcoholic beverages. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *101*, 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.022>
3. Klavons J.A., Bennett R.D. Determination of methanol using alcohol oxidase and its application to methyl ester content of pectins, *J. Agric. Food Chem.* **1988**, *34*, 597-599. <https://doi.org/10.1021/jf00070a004>
4. Garcia de Maria Ch., Manzano T., Duarte R., Alonso A. Selective flow-injection determination of methanol using immobilized enzyme reactors. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *309*, 241-250. <https://doi.org/10.1021/ac00260a031>
5. Mangos T.J., Haas M.J. Enzymatic Determination of Methanol with Alcohol Oxidase, Peroxidase, and the Chromogen 2,2'-Azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) and Its Application to the Determination of the Methyl Ester Content of Pectins. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 2977-2981. <https://doi.org/10.1021/jf960274z>
6. Min-Chang Wu, Chii-Ming Jiang, Yen-Yi Ho, Szu-Chuan Shen, Hung-Min Chang. Convenient quantification of methanol in juices by methanol oxidase in combination with basic fuchsin. *Food Chemistry* **2007**, *100*, 412-418. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.017>
7. Sibiraj W., Grabek-Lejko D., Gonchar M. The Use of Enzymes for Ethanol, Methanol, Formaldehyde Determination in Food Products. *J. Microbiol Biotech Food Sci.* **2015**, *4* (5), 393-397. <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2015.4.5.393-397>
8. Anthon G.E., Barrett D.M. Combined enzymatic and colorimetric method for determining the uronic acid and the methylester content of pectin: Application to tomato products. *Food Chemistry* **2008**, *110*, 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.042>
9. Migunova U.M., Zolotova G.A., Dolomanova O.F. Enzymic Method for the Determination of Ethanol and Methanol with Spectrophotometric Detection of the Rate of the Process. *Analyst* **1996**, *121*, 431-433. <https://doi.org/10.1039/AN9962100431>
10. Anthon G.E., Barrett D.M. Comparison of Three Colorimetric Reagents in the Determination of Methanol with Alcohol Oxidase. Application to the Assay of Pectin Methyltransferase. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 3749-3753. <https://doi.org/10.1021/jf035284w>
11. Yan-Yan Zhana, Yan Zhang, Quan-Min Lia, Xin-Zhen Duc. A Novel Visible Spectrophotometric Method for the Determination of Methanol Using Sodium Nitroprusside as Spectroscopic Probe. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2010**, *57*, 230-235. <https://doi.org/10.1002/jccs.201000035>
12. Крамаренко В.П. Токсикологічна хімія: Підруч.: Пер. з рос. К.: Вища шк.: 1995; с. 114-119.

13. ISO 1388-8:1981. Ethanol for industrial use — Methods of test — Part 8: Determination of methanol content (methanol contents between 0.10 and 1.50 % (V/V)) — Visual colorimetric method
14. ISO 1388-8:1981. Ethanol for industrial use — Methods of test — Part 7: Determination of methanol content (methanol contents between 0.01 and 0.20 % (V/V)) — Photometric method
15. Спирт етиловий ректифікований. Спирт етиловий-сирець. Правила приймання і методи випробування: ДСТУ 4181:2003 – [Введено 2004-03-01] Київ. : Держстандарт України, 2004. – 34 с.
16. Fagnani E., Melios C.B., Pezza L., Pezza H.R. Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta* **2003**, *60*, 171-176. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00121-8)
17. Igarashi S. Improved method on the determination of methanol using chromotropic acid. *Japan Analyst* **1973**, *22*, 444-446. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.22.444>
18. Matsukawa M., Hamano M., Ito K., Tanaka T. Simplification of the Colorimetric Method to Detect Methanol Contamination in the Cambodian Local Rice Liquor. *International Journal of Environmental and Rural Development* **2017**, *8-1*, 150-155. [https://doi.org/10.32115/ijerd.8.1\\_150](https://doi.org/10.32115/ijerd.8.1_150)
19. Ghadirzadeh M.R., Rafizadeh A., Fattahi A., Mirtorabi S.D., Nazari H., Rafizadeh M. Introducing a New Kit based on Modified Chromotropic Acid Method for Easy Determination of Methanol. *American Journal of Pharmacology and Toxicology* **2019**, *14* (1), 1-6. <https://doi.org/10.3844/ajptsp.2019.1.6>
20. Saadat F., Rafizadeh A. Rapid Determination of Methanol In Herbaceous Distillates For Their Safety Evaluation by A New Modified Chromotropic Acid Method. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* **2019**, *18* (2), 696-703. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2019.1100661>
21. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови: Зміна № 1 ДСТУ 4221:2003 – [Введено 2018-06-06] Київ. : ДП «УкрНДНЦ», 2018. – 8 с.
22. Горілки і горілки особливі. Технічні умови: ДСТУ 4256:2003 – [Введено 2004-10-01] Київ. : Держстандарт України, 2004. – 9 с.
23. Решетняк О.О., Німець Н.М., Асмолов В.Е., Пантелеймонов А.В., Холін Ю.В. Спосіб візуального бінарного тестування сульфат-іонів в пробах зворотних супутньо-пластових вод. Пат. на корисну модель №57810. Україна № u 2010 10731; Заявлено 06.09.2010; *Бюл.* 10.03.2011, 5, 6.
24. Решетняк Е.А., Немец Н.Н., Чернышѐва О.С., Пантелеймонов А.В., Островская В.М. Визуальное бинарное тестирование сероводорода, растворенного в возвратных попутно-пластовых подземных водах нефтегазоконденсатных месторождений. *Методы и объекты химического анализа* **2019**, *14* (3), 146-152.
25. Решетняк О.О., Німець Н.М., Кравець П.О., Тітова Н.П., Пантелеймонов А.В. Спосіб візуального бінарного тестування Fe(II, III) в наземних та підземних водах. Пат. на корисну модель № 131970. Україна № u 2018 08134; Заявлено 23.07.2018; *Бюл.* 11.02.2019, 3, 5.
26. Решетняк Е.А., Солоха А.Ю., Хаджикова А.А., Пантелеймонов А.В. Образцы сравнения для визуального бинарного тестирования примеси *n*-хлоранилина в субстанции хлоргексидина. *Методы и объекты химического анализа* **2017**, *12* (3), 123-129.
27. Дубинин М.М. Синтетические цеолиты. М.: 1962; с. 86.
28. Горілки, спирт етиловий та водно-спиртові розчини. Газохроматографічний метод визначення вмісту мікрокомпонентів: ДСТУ 4222:2003 – [Введено 2004-10-01] Київ. : Держстандарт України, 2004. – 12 с.
29. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тестовых методах анализа с визуальной индикацией: влияющие факторы. *Журн. Анал. Химии* **2005**, *60*(10), 1102-1109.

## References

1. Vaskova H. Spectroscopic determination of methanol content in alcoholic drinks. <https://www.researchgate.net/publication/288094399>
2. Barroso J., Díez-Buitrago B., Saa L., Möller M., Briz N., Pavlov V. Specific bioanalytical optical and photoelectrochemical assays for detection of methanol in alcoholic beverages. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *101*, 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.022>

3. Klavons J.A., Bennett R.D. Determination of methanol using alcohol oxidase and its application to methyl ester content of pectins, *J. Agric. Food Chem.* **1988**, *34*, 597-599. <https://doi.org/10.1021/jf00070a004>
4. Garcia de Maria Ch., Manzano T., Duarte R., Alonso A. Selective flow-injection determination of methanol using immobilized enzyme reactors. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *309*, 241-250. <https://doi.org/10.1021/ac00260a031>
5. Mangos T.J., Haas M.J. Enzymatic Determination of Methanol with Alcohol Oxidase, Peroxidase, and the Chromogen 2,2'-Azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) and Its Application to the Determination of the Methyl Ester Content of Pectins. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 2977-2981. <https://doi.org/10.1021/jf960274z>
6. Min-Chang Wu, Chii-Ming Jiang, Yen-Yi Ho, Szu-Chuan Shen, Hung-Min Chang. Convenient quantification of methanol in juices by methanol oxidase in combination with basic fuchsin. *Food Chemistry* **2007**, *100*, 412-418. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.017>
7. Sibiraj W., Grabek-Lejko D., Gonchar M. The Use of Enzymes for Ethanol, Methanol, Formaldehyde Determination in Food Products. *J. Microbiol Biotech Food Sci.* **2015**, *4 (5)*, 393-397. <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2015.4.5.393-397>
8. Anthon G.E., Barrett D.M. Combined enzymatic and colorimetric method for determining the uronic acid and the methylester content of pectin: Application to tomato products. *Food Chemistry* **2008**, *110*, 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.042>
9. Migunova U.M., Zolotova G.A., Dolomanova O.F. Enzymic Method for the Determination of Ethanol and Methanol with Spectrophotometric Detection of the Rate of the Process. *Analyst* **1996**, *121*, 431-433. <https://doi.org/10.1039/AN9962100431>
10. Anthon G.E., Barrett D.M. Comparison of Three Colorimetric Reagents in the Determination of Methanol with Alcohol Oxidase. Application to the Assay of Pectin Methyltransferase. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 3749-3753. <https://doi.org/10.1021/jf035284w>
11. Yan-Yan Zhana, Yan Zhang, Quan-Min Lia, Xin-Zhen Duc. A Novel Visible Spectrophotometric Method for the Determination of Methanol Using Sodium Nitroprusside as Spectroscopic Probe. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2010**, *57*, 230-235. <https://doi.org/10.1002/jccs.201000035>
12. Kramarenko V.P. Toxicological Chemistry: Textbook: Per. from the Russians. Kyiv: Higher school: 1995; pp. 114-119. [in Ukr].
13. ISO 1388-8:1981. Ethanol for industrial use — Methods of test — Part 8: Determination of methanol content (methanol contents between 0.10 and 1.50 % (V/V)) — Visual colorimetric method
14. ISO 1388-8:1981. Ethanol for industrial use — Methods of test — Part 7: Determination of methanol content (methanol contents between 0.01 and 0.20 % (V/V)) — Photometric method
15. Rectified ethyl alcohol. Raw ethyl alcohol. Acceptance rules and test methods: DSTU 4181:2003 - [Introduced 2004-03-01] Kyiv. : Derzhstandart Ukrainy, 2004. - 34 p. [in Ukr].
16. Fagnani E., Melios C.B., Pezza L., Pezza H.R. Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta* **2003**, *60*, 171-176. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00121-8)
17. Igarashi S. Improved method on the determination of methanol using chromotropic acid. *Japan Analyst* **1973**, *22*, 444-446. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.22.444>
18. Matsukawa M., Hamano M., Ito K., Tanaka T. Simplification of the Colorimetric Method to Detect Methanol Contamination in the Cambodian Local Rice Liquor. *International Journal of Environmental and Rural Development* **2017**, *8-1*, 150-155. [https://doi.org/10.32115/ijerd.8.1\\_150](https://doi.org/10.32115/ijerd.8.1_150)
19. Ghadirzadeh M.R., Rafizadeh A., Fattahi A., Mirtorabi S.D., Nazari H., Rafizadeh M. Introducing a New Kit based on Modified Chromotropic Acid Method for Easy Determination of Methanol. *American Journal of Pharmacology and Toxicology* **2019**, *14 (1)*, 1-6. <https://doi.org/10.3844/ajptsp.2019.1.6>
20. Saadat F., Rafizadeh A. Rapid Determination of Methanol In Herbaceous Distillates For Their Safety Evaluation by A New Modified Chromotropic Acid Method. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* **2019**, *18 (2)*, 696-703. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2019.1100661>
21. Rectified ethyl alcohol. Technical conditions: Change № 1 DSTU 4221:2003 - [Introduced 2018-06-06] Kyiv. : SE "UkrNDNC", 2018. - 8 p. [in Ukr].

22. Vodkas and vodkas are special. Technical conditions: DSTU 4256:2003 - [Introduced 2004-10-01] Kyiv. : Derzhstandart Ukrainy, 2004. - 9 p. [in Ukr].
23. Reshetnyak O.O., Nimets N.M., Asmolov V.E., Panteleimonov A.V., Kholin Yu.V. Method of visual binary testing of sulfate ions in samples of return concomitant formation waters. Utility model Pat. №57810. Ukraine № u 2010 10731; Claimed 06.09.2010; *Bull.* 10.03.2011, 5, 6. [in Ukr].
24. Reshetnyak E.A., Nemets N.N., Chernyshova O.S., Panteleimonov A.V., Ostrovskaya V.M. Visual Binary Testing of Hydrogen Sulfide Dissolved in Return Underground Local-Water of Oil and Gas Condensate Fields. *Methods and objects of chemical analysis* **2019**, 14 (3), 146-152 [in Russ]. <https://doi.org/10.17721/moca.2019.146-152>
25. Reshetnyak O.O., Nimets N.M., Kravets P.O., Titova N.P., Panteleimonov A.V. Method of visual binary testing of Fe (II, III) in terrestrial and groundwater. Utility model Pat. № 131970. Ukraine № u 2018 08134; Claimed 07.23.2018; *Bull.* 02.11.2019, 3, 5. [in Ukr].
26. Reshetnyak E.A., Solokha A.Yu., Khadzhikova A.A., Panteleimonov A.V. Samples of Comparison for Visual Binary Testing of p-Chloroaniline as Impurity in Substance Chlorhexidine Digluconate. *Methods and objects of chemical analysis* **2017**, 12 (3), 123-129 [in Russ]. <https://doi.org/10.17721/moca.2017.123-129>
27. Dubinin M.M. Synthetic zeolites. Moscow: 1962; p. 86. [in Russ].
28. Vodka, ethyl alcohol and water-alcohol solutions. Gas chromatographic method for determining the content of microcomponents: DSTU 4222:2003 - [Introduced 2004-10-01] Kyiv. : Derzhstandart Ukrainy, 2004. - 12 p. [in Ukr].
29. Reshetnyak E.A., Nikitina N.A., Loginova L.P., Ostrovskaya V.M. Limit of Detection in Test Methods of Analysis with Visual Indication: Affecting Factors. *J. Anal. Chem.* **2005**, 60(10), 982-989. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0221-8>

Надіслано до редакції 23 жовтня 2020 р.

Н.А. Никитина\*, Е.А. Решетняк\*, О.С. Чернышева†, А.С. Власенко†, А.А. Беля\*, А.В. Пантелеймонов\*. Визуальное бинарное тестирование примесей метанола в этиловом спирте.

\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина.

† Государственное научное учреждение «Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины, пр. Науки, 60, Харьков, 61072, Украина.

В работе предложен способ контроля примеси метанола в этиловом спирте-ректификате и в алкогольных напитках, основанный на визуальном бинарном тестировании с применением одного образца сравнения. Для скрининга спиртосодержащих образцов на содержание метанола выбрали индикаторную реакцию взаимодействия формальдегида (продукта окисления метанола) с хромотроповой кислотой. Условия проведения индикаторной реакции аналогичны известной методике для спектрофотометрического определения метанола: метанол окисляли перманганатом калия в кислой среде до формальдегида; формальдегид затем реагировал с хромотроповой кислотой в присутствии горячей концентрированной серной кислоты с образованием продукта фиолетового цвета (цвет продукта стабилен в течение 12 ч). Установлено, что спектр поглощения продукта реакции не меняется при переходе от этанольных (96%) к водно-этанольным растворам с объемной долей этанола 40%, максимум светопоглощения соответствовал длине волны 570 нм. Все дальнейшие исследования проводили в водно-этанольных растворах с объемной долей этанола 40%.

Согласно нормативных документов, предельно допустимое содержание метанола в этиловом спирте сорта "Люкс" (наиболее распространенном в алкогольной промышленности) и алкогольных напитках на его основе ( $c_{\text{пред}}$ ) составляет 0.01% об. в пересчете на безводный этиловый спирт. Образец сравнения – раствор окрашенного продукта индикаторной реакции – должен был соответствовать концентрации метанола ( $c_{\text{сравн}}$ ) ниже значения  $c_{\text{пред}}$  настолько, чтобы риск ошибочных отрицательных результатов тестирования не превысил 5%.

Для оценивания пороговой концентрации ( $c_{\text{сравн}}$ ) в образце сравнения применяли статистику наблюдений. С этой целью готовили раствор окрашенного продукта, который отвечал нормируемой концентрации метанола  $c_{\text{пред}}=0.01\%$  об. (нормируемый образец) и образцы сравнения с меньшими концентрациями метанола. Наблюдатели выявили интервал ненадежности – область концентраций метанола, в которой частота обнаружения различий в цвете образцов сравнения и нормируемого образца,  $P(c)$ , менялась от 0 до 1 — от 0.0072 до 0.010% об. метанола в пересчете на безводный спирт.

Выявленный диапазон разбили на 8 концентраций с шагом  $\Delta c = 0.0004\%$  об. Приготовили три серии растворов и для каждой концентрации получили по 48 наблюдений. Полученную экспериментальную кривую эффективности (усредненную зависимость  $P(c)$ ) проверили на соответствие математическим функциям известных распределений: нормального, логистического, логнормального, экспоненциального и функции распределения Вейбула, используя статистические критерии  $\chi^2$  и Колмогорова-Смирнова  $\lambda$ . Кривую эффективности лучше описали теоретические функции логнормального распределения и распределения Вейбула. Вычисленное при доверительной вероятности 0.95 значение пороговой концентрации метанола в образце сравнения составило 0.0073% об. в пересчете на безводный этиловый спирт. Визуальное бинарное тестирование примеси метанола провели в образцах алкогольных напитков. Правильность тестирования подтвердили методом газовой хроматографии.

**Ключевые слова:** метанол, этиловый спирт, алкогольные напитки, визуальное бинарное тестирование, формальдигид, хромотроповая кислота.

N.A. Nikitina\*, E.A. Reshetnyak\*, O.S. Chernyshova†, H.S. Vlasenko†, A.A. Bielia\*, A.V. Panteleimonov\*. Visual binary testing of methanol contained in ethyl alcohol.

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

† SSI "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine, 60 Nauky Ave, 61072 Kharkiv, Ukraine

A method for control of methanol traces in rectified ethyl alcohol and alcoholic drinks based on visual binary testing using one reference sample was proposed. An indicator reaction of formaldehyde interaction (product of methanol oxidation) with chromotropic acid disodium salt was chosen for methanol screening. The conditions of indicator reaction proceeding are analogous as for the spectrophotometric technique of methanol determination: methanol was oxidized to formaldehyde with potassium permanganate in an acidic medium; the formaldehyde then reacts with chromotropic acid in the presence of hot concentrated sulfuric acid and forms a violet product (color of this product is stable for 12 hours). It was established that the absorption spectrum of the reaction product does not change on going from 96% ethanol to aqueous-ethanol solutions with a volume fraction of 40% ethanol. The maximum light absorption of the reaction product corresponded to 570 nm. All further studies were carried out in water-ethanol solutions with a volume fraction of ethanol of 40%.

According to regulatory documents the normalized limiting content of methanol ( $c_{lim}$ ) in ethyl alcohol of the "Lux" grade (the most common in the alcoholic industry) and alcoholic beverages is 0.01% by volume counted upon anhydrous alcohol. The comparison sample (the solution of colored reaction product of indicator reaction) had to be less than the normalized level on the value which providing the risk of false-negative test result not more than 5%.

To determination the threshold concentration of methanol in the comparison sample was applied the statistics of observation. For the aim the solution of colored product corresponding to the normalized limiting methanol concentration  $c_{lim} = 0.01\%$  by volume was prepared and comparison samples with lower methanol concentrations were also prepared. The interval of unreliability was discovered with the help of observers. The frequency of detecting of the difference in the color of comparison samples and normalized sample ( $P(c)$ ) changed from 0 to 1 in this interval. The value of methanol concentration 0.0072% by volume counted upon anhydrous alcohol was taken for the lower boundary of the interval and the value of methanol concentration 0.01% by volume counted upon anhydrous alcohol was chosen the upper border of the interval.

This interval was divided on eight concentrations with step  $\Delta c = 0.0004\%$  by volume. Three parallel series of solutions were prepared and 48 observations for each concentration were received. The experimental efficiency curve obtained was checked for compliance with the mathematical functions of the known distributions: normal, logistic, lognormal, exponential and Weibull distribution function using the statistical criterions  $\chi^2$  and Kolmogorov-Smirnov  $\lambda$ . The efficiency curve was described by the theoretical functions of the lognormal and Weibull distributions. Calculated at a confidence level of 0.95 estimation of the threshold concentration for the comparison sample was 0.0073% by volume fraction corresponding to anhydrous alcohol. The visual binary testing of methanol trace in alcoholic drinks was carried out. The accuracy of visual binary testing of methanol was confirmed by gas chromatography.

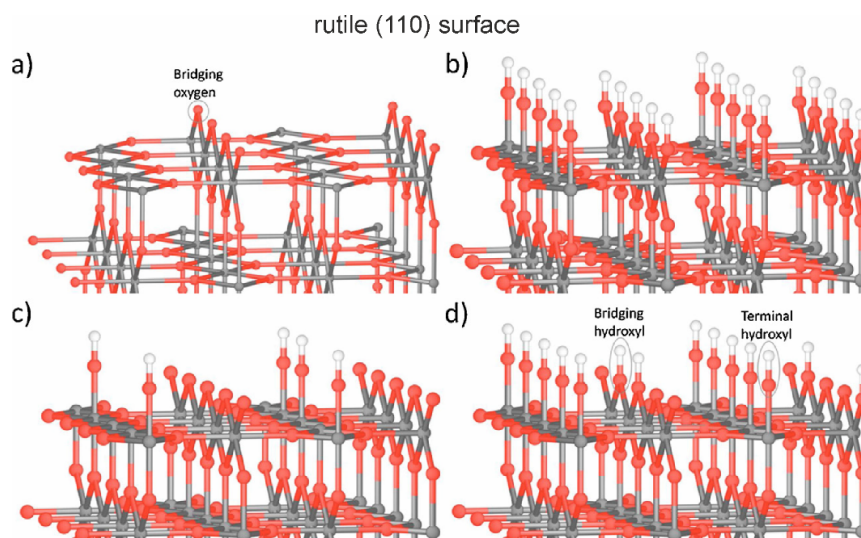
**Keywords:** methanol, ethyl alcohol, alcoholic drinks, visual binary testing, formaldehyde, chromotropic acid.

УДК 541.2+544.7

**CORRIGENDUM TO "RECENT ADVANCES IN THEORETICAL INVESTIGATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOMATERIALS. A REVIEW" [Kharkiv University Bulletin. Chemical Series, 2020, 34, 6-56]****M.M. Blazhynska<sup>†,a</sup>, A.V. Kyrychenko<sup>†,b</sup>, D.S. Stepaniuk<sup>†,c</sup>, O.M. Korsun<sup>†,d</sup>, S.M. Kovalenko<sup>†,e</sup>, V.V. Ivanov<sup>†,f</sup>, F.-A. Miannay<sup>‡,g</sup>, A. Idrissi<sup>‡,h</sup>, O.N. Kalugin<sup>†,i</sup>**<sup>†</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine<sup>‡</sup> University Lille, LASIR UMR8516, Cité Scientifique, 59655, Villeneuve d'Ascq Cendex, France

- |    |  |   |
|----|--|---|
| a) | ✉ <a href="mailto:blazhynska@gmail.com">blazhynska@gmail.com</a>   | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0003-0749-8772">https://orcid.org/0000-0003-0749-8772</a> |
| b) | ✉ <a href="mailto:a.v.kyrychenko@karazin.ua">a.v.kyrychenko@karazin.ua</a>                               | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0002-6223-0990">https://orcid.org/0000-0002-6223-0990</a> |
| c) | ✉ <a href="mailto:d.s.stepaniuk@gmail.com">d.s.stepaniuk@gmail.com</a>                                   | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0002-2629-0427">https://orcid.org/0000-0002-2629-0427</a> |
| d) | ✉ <a href="mailto:oleksandr.korsun@gmail.com">oleksandr.korsun@gmail.com</a>                             | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0003-0792-2342">https://orcid.org/0000-0003-0792-2342</a> |
| e) | ✉ <a href="mailto:kovalenko.sergiy.m@gmail.com">kovalenko.sergiy.m@gmail.com</a>                         | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0003-2222-8180">https://orcid.org/0000-0003-2222-8180</a> |
| f) | ✉ <a href="mailto:vivanov@karazin.ua">vivanov@karazin.ua</a>   | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0003-2297-9048">https://orcid.org/0000-0003-2297-9048</a> |
| g) | ✉ <a href="mailto:francois-alexandre.miannay@univ-lille.fr">francois-alexandre.miannay@univ-lille.fr</a> | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0003-1131-8287">https://orcid.org/0000-0003-1131-8287</a> |
| h) | ✉ <a href="mailto:abdenacer.idrissi@univ-lille.fr">abdenacer.idrissi@univ-lille.fr</a>                   | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0002-6924-6434">https://orcid.org/0000-0002-6924-6434</a> |
| i) | ✉ <a href="mailto:onkalugin@gmail.com">onkalugin@gmail.com</a>   | ORCID <a href="https://orcid.org/0000-0003-3273-9259">https://orcid.org/0000-0003-3273-9259</a> |

The authors regret that the incorrect citation to Figure 3 was provided in the original paper. The correct citation is given below. The authors would like to apologize for any inconvenience caused.



**Figure 3.** Scheme of rutile (110) surface: a) non-hydroxylated surface, b) fully hydroxylated surface showing the bridging and terminal hydroxyl groups, c) the surface partially covered by terminal hydroxyl groups, d) the surface covered completely by terminal hydroxyl groups and partially covered of bridging hydroxyl groups. Adapted from [6]. © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### References

...

6. YazdanYar A., Aschauer U., Bowen P. Interaction of biologically relevant ions and organic molecules with titanium oxide (rutile) surfaces: A review on molecular dynamics studies. *Colloids Surf. B* **2018**, *161*, 563-577. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.11.004>

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 34 (57), 2020

© Blazhynska M.M., Kyrychenko A.V., Stepaniuk D.S., Korsun O.M., Kovalenko S.M., Ivanov V.V., Miannay F.-A., Idrissi A., Kalugin O.N., 2020

**ПАМ'ЯТІ ПРОФЕСОРА В.О. СТАРОДУБА  
(5.01.1949 – 12.11.2020)**



Володимир Олександрович Стародуб народився 5 січня 1949 року в місті Джетигара Кустанайської області (Казахстан). Зі шкільних років захоплювався природничими науками. У 1966 році він поступив на хімічний факультет Харківського державного університету (ХДУ), який закінчив з відзнакою в 1971 р за спеціальностями: неорганічна хімія і теоретична хімія. З 1971 по 1974 рік навчався в аспірантурі на кафедрі неорганічної хімії ХДУ, де проявив талант дослідника і вражаючу цілеспрямованість. Після успішного захисту кандидатської дисертації з 1975 по 1983 рр. працював старшим науковим співробітником Лабораторії молекулярної динаміки і структури ХДУ, яку очолював проф. І.В. Кривошей. У цей час сформувалися основні наукові інтереси Володимира Олександровича, яким він залишався вірним протягом всієї своєї яскравої і плідного життя. Це хімія комплексних сполук, синтетичні метали, високоанізотропні провідникові матеріали і високотемпературна надпровідність. Результати наукових досліджень В.А. Стародуба вже в той час публікувалися в провідних наукових журналах, таких як *Physica Status Solidi A* (1978) і *Успіхи хімії* (1982). У 1983 році Володимир Олександрович став активно займатися викладацькою діяльністю на хімічному факультеті ХДУ, працюючи доцентом кафедри теоретичної хімії. Колишні студенти Володимира Олександровича, частина з яких згодом стала співробітниками факультету, завжди згадують його невідомий ентузіазм, прагнення познайомити слухачів з найсучаснішими науковими ідеями і досягненнями. Особливо запам'яталися його яскраві лекції з електричних властивостей іон-радикальних солей і хімічних додатків теорії груп. У 1995 році, багатогранна наукова робота Володимира Олександровича увінчалася захистом докторської дисертації на тему «Високоанізотропні молекулярні тверді тіла на основі комплексів із переносом заряду, іон-радикальних солей та координаційних сполук». З 1998 по 2006 рік Володимир Олександрович продовжував викладацьку діяльність, працюючи професором кафедри. Одночасно він вів інтенсивну науково-дослідну роботу (активно займався науково-дослідною роботою), співпрацюючи з Фізико-технічним інститутом низьких температур (м. Харків), а також рядом (з низкою) наукових організацій за межами України. Зокрема, можна відзначити його багаторічну плідну співпрацю з Інститутом проблем хімічної фізики (Черноголовка, Росія), Університетом імені П. Я. Шафарика в м. Кошице (Словаччина) і Університетом Яна Кохановського в м. Кельце (Польща). У 2006 році Володимир Олександрович



вич переїхав до Польщі, де продовжив свої дослідження фізико-хімії низьковимірних органічних матеріалів, працюючи професором кафедри хімічної технології (в даний час кафедра синтезу і структурних досліджень) Інституту хімії університету Яна Кохановського.

Результати наукових досліджень В.А. Стародуба узагальнені в 116 наукових працях, які увійшли в базу даних Web of Sciences, та у 5 навчальних посібниках. Навіть в останній рік свого життя Володимир Олександрович встиг опублікувати 4 наукові статті в провідних міжнародних журналах.

Занадто рано обірвалося життя Володимира Олександровича, але світла пам'ять про нього назавжди залишиться в серцях усіх тих, хто його знав.

Колеги та друзі.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 35 (58), 2020

**ПАМ'ЯТІ ДОЦЕНТА А. В. КРАВЧЕНКА  
(20.12.1955 – 9.03.2020)**



9 березня 2020 року після тяжкої хвороби пішла з життя чудова людина, вчений і педагог Андрій Васильович Кравченко. На протязі багатьох років Андрій Васильович плідно працював на хімічному факультеті нашого університету. Народився А. В. Кравченко 20 грудня 1955 року в місті Харкові. Ще зі шкільних років його відрізняла незвичайна широта інтересів – від музики і спорту до останніх досягнень науки. У 1972 році він вступив на хімічний факультет Харківського державного університету імені М. Горького (ХДУ). Доброзичливий і товариський характер Андрія Васильовича, його енергія буквально притягували до нього не тільки однокурсників, але і його численних друзів по заняттях спортом і музикою. Уже в той час Андрій Васильович став однією з «вершин» знаменитого факультетського ансамблю «Трикутник» – постійного і бажаного учасника Дня хіміка.

Майже відразу після закінчення університету Андрій Васильович став працювати викладачем на хімічному факультеті. Спочатку на посаді асистента кафедри загальної хімії, а потім, після захисту кандидатської дисертації за спеціальністю «фізична хімія», доцентом кафедри теоретичної хімії (зараз кафедра прикладної хімії). Тоді ж почалася його багаторічна наукова співпраця з професором кафедри В. А. Стародубом, професором Фізико-технічного інституту низьких температур (м. Харків) А. В. Хоткевичем, професором Інституту елементоорганічних сполук (м. Москва, Росія) В. І. Брегадзе. Розроблені Андрієм Васильовичем методики в області електросинтезу сильно анізотропних провідних матеріалів на основі іон-радикальних солей швидко показали свою ефективність і стали основою появи яскравих статей в провідних вітчизняних та міжнародних наукових журналах. Потрібно сказати, що сам вибір напрямку досліджень згодом виявився дуже перспективним. Зараз подібні роботи називають «дизайном нових матеріалів для наноелектроніки та спінтроніки». Безумовно, це говорить про вміння працювати на перспективу і про високу наукову інтуїцію Андрія Васильовича Кравченка.

Життя Андрія Васильовича обірвалося на підйомі його наукової і викладацької діяльності. Список його наукових робіт склав 114 найменувань, значна частина з яких увійшла до міжнародних баз даних Scopus і Web of Science. Нажаль багато з того, що планувалося, залишилося незавершеним.

Світла пам'ять про Андрія Васильовича Кравченка назавжди залишиться в серцях його численних друзів, учнів і колег.

Колеги, учні та друзі.

**ПАМ'ЯТІ ДОЦЕНТА С. О. КОМИХОВА  
(9.09.1971 – 22.10.2020)**



Вранці 22 жовтня 2020 року після важкої хвороби дуже передчасно у самому розквіті пішов з життя наш друг і колега, прекрасний вчений та викладач, багатогранна людина – Сергій Олександрович Комихов.

Сергій Олександрович народився 9 вересня 1971 року у м. Харків, у 1988 році закінчив середню школу № 23 з поглибленим вивченням німецької мови. Любов і схильність до мов він проніс через усе своє життя - окрім української, російської, англійської і німецької, якими він володів досконало, Сергій самостійно вивчив і отримав сертифікат перекладача японської мови, знав та любив японську поезію. А ще вивчав мови програмування і мав сертифікат програміста.

Відразу після школи він вступив на хімічний факультет Харківського державного університету і відразу почав цікавитися органічною хімією під керівництвом свого багаторічного наставника - Сергія Михайловича Десенка. Будучи талановитим і ерудованим студентом він виконав цікаве дипломне дослідження, став аспірантом кафедри органічної хімії, підготував та у 1997 році блискуче захистив кандидатську дисертацію, в якій стисло але всебічно розкрив проблему нових гетероциклічних систем на основі дигідротриазолопіримідину. Сергій Олександрович був одним з перших молодих вчених кафедри органічної хімії, хто не один раз виїжджав на стажування до Німеччини і при цьому повернувся назад, зв'язавши своє життя з Україною, справжнім патріотом якої він залишався до останнього дня.

Сергій Олександрович був прекрасним педагогом, якого любили і цінували студенти, аспіранти і, навіть, досвідчені наукові співробітники та викладачі за його талант доступно і просто донести необхідну інформацію та передати свої знання. Педагогічну кар'єру він почав асистентом у Харківському політехнічному інституті ще під час навчання в аспірантурі, продовжив доцентом кафедри органічної хімії Каразінського університету (1999 - 2002 рр.), а з 2012 року і до самої смерті - доцентом кафедри прикладної хімії, у колективі якої він одразу після приходу став "своїм"; багато зробив для розвитку кафедри, розробив ряд нових спецкурсів і розвивав власний науковий напрям.

Багато років тому основним місцем роботи Сергія Олександровича став НТК "Інститут монокристалів" НАН України де він працював на посаді старшого наукового співробітника з 2002 року. Він був досвідченим хіміком, якій завжди ретельно і глибоко вникав у наукові проблеми,

мав глибокі знання та широку ерудицію, брав участь у виконанні багатьох проектів, у тому числі міжнародних. У лабораторії, в якій працював Сергій Олександрович чи до якої він просто заходив в гості, відразу виникали живі дискусії на різні теми, як наукові так і життєві, обговорювались цікаві задачі і проблеми.

Сергій Олександрович завжди був життєлюбним оптимістом. А той період, коли він боровся з хворобою, показав, що незважаючи на зовнішню м'якість він був ще й сильним духом!

Його передчасна смерть - це непоправна втрата для рідних та друзів, для колективів НТК "Інститут монокристалів" та Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Пам'ять про нього завжди залишиться в наших серцях.

Друзі і колеги

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 35 (58), 2020

### **ЕТИЧНІ НОРМИ ПУБЛІКАЦІЇ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЇХ ПОРУШЕННЯ.**

Редакційна колегія робить все можливе для дотримання етичних норм, прийнятих міжнародним науковим товариством, і для запобігання будь-яких порушень цих норм. Така політика є важливою умовою плідної участі журналу в розвитку цілісної системи знань в галузі хімії та суміжних галузях. Діяльність редакційної колегії значною мірою спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (Committee of Publication Ethics), а також на цінний досвід міжнародних журналів та видавництв. Подання статті на розгляд означає, що вона містить отримані авторами нові нетривіальні наукові результати, які раніше не були опубліковані. Кожну статтю рецензують щонайменше два експерти, які мають усі можливості вільно висловити мотивовані критичні зауваження щодо рівня та ясності представлення матеріалу, його відповідності профілю журналу, новизни та достовірності результатів. Рекомендації рецензентів є основою для прийняття остаточного рішення щодо публікації статті. Якщо статтю прийнято, вона розміщується у відкритому доступі; авторські права зберігаються за авторами. За наявності будь-яких конфліктів інтересів (фінансових, академічних, персональних та інших), учасники процесу рецензування мають сповістити редакційну колегію про це. Всі питання, пов'язані з можливим плагіатом або фальсифікацією результатів ретельно обговорюються редакційною колегією, рівно як спори щодо авторства та доцільність роздроблення результатів на невеличкі статті. Доведені плагіат чи фальсифікація результатів є підставами для безумовного відхилення статті.

**STATEMENT ON THE PUBLICATION ETHICS AND MALPRACTICE.** The Editorial Board has been doing its best to keep the ethical standards adopted by the world scientific community and to prevent the publication malpractice of any kind. This policy is considered to be an imperative condition for the fruitful contribution of the journal in the development of the modern network of knowledge in chemistry and boundary fields. The activity of the Editorial Board in this respect is based, in particular, on the recommendations of the Committee of Publication Ethics and valuable practice of world-leading journals and publishers. The submission of a manuscript implies that it contains new significant scientific results obtained by authors that were never published before. Each paper is peer reviewed by at least two independent experts who are completely free to express their motivated critical comments on the level of the research, its novelty, reliability, readability and relevance to the journal scope. These comments are the background for the final decision about the paper. Once the manuscript is accepted, it becomes the open-access paper, and the copyright remains with authors. All participants of the review process are strongly asked to disclose conflicts of interest of any kind (financial, academic, personal, etc.). Any indication of plagiarism or fraudulent research receives extremely serious attention from the side of the Editorial Board, as well as authorship disputes and groundless subdivision of the results into several small papers. Confirmed plagiarism or fraudulent research entail the categorical rejection of the manuscript.

**ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ НАРУШЕНИЯ.** Редакционная коллегия делает все возможное для соблюдения этических норм, принятых международным научным сообществом, и для предотвращения любых нарушений этих норм. Такая политика является необходимым условием плодотворного участия журнала в развитии целостной системы знаний в области химии и смежных областях. Эта деятельность редакционной коллегии опирается, в частности, на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (Committee of Publication Ethics), а также на ценный опыт авторитетных международных журналов и издательств. Представление статьи на рассмотрение подразумевает, что она содержит полученные авторами новые нетривиальные научные результаты, которые ранее нигде не публиковались. Каждую статью рецензируют минимум два эксперта, которые имеют все возможности свободно высказать мотивированные критические замечания относительно уровня и ясности изложения представленного материала, его соответствия профилю журнала, новизны и достоверности результатов. Рекомендации рецензентов являются основанием для принятия окончательного решения о публикации статьи. Статья, в случае принятия к опубликованию, размещается в открытом доступе; авторские права сохраняются за авторами. При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных и т.д.) участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Любые спорные вопросы, связанные с возможным плагиадом или фальсификацией результатов, внимательно рассматриваются редакционной коллегией, равно как споры об авторстве и целесообразность дробления результатов на небольшие статьи. В случае подтверждения плагиада или фальсификации результатов статья безоговорочно отклоняется.

**ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.** Журнал публікує статті російською, англійською та українською мовами. До публікації приймаються: огляди (за погодженням з редколегією); оригінальні статті, обсяг 6-10 журнальних сторінок; короткі повідомлення, обсяг до 3 журнальних сторінок. Крім звичайного списку літератури, в статті обов'язково повинен бути другий список, всі посилання якого дані латиницею. Правила підготовки цього списку наведені в розділі «Транслітерація» на сайті журналу. Обидва списки повинні бути повністю ідентичні. При рецензуванні статей один з критеріїв - наявність посилань на публікації останніх років. Стаття обов'язково повинна містити резюме російською, українською та англійською мовами. У всіх трьох необхідно вказати назву статті, прізвища авторів і ключові слова. Орієнтовний обсяг резюме - 1800 знаків (без урахування заголовку і ключових слів). Редакція приймає електронний (MS Word) і два роздрукованих (для харків'ян) тексту рукопису. Адреси вказані в розділі «Контакти» на сайті журналу. Супровідний лист до статті, виправленої відповідно до зауважень рецензента, повинен містити відповіді на всі зауваження. Подається електронний і один роздрукований (для харків'ян) варіант. Рукописи, які пройшли рецензування, прийняті до публікації і оформлені відповідно до правил для авторів, приймаються у форматі doc (не docx) електронною поштою (chembull@karazin.ua). Роздрукований варіант не потрібен. Докладніша інформація розміщена на сайті журналу <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

**INFORMATION FOR AUTHORS.** Papers in Ukrainian, Russian and English are published. These may be invited papers; review papers (require preliminary agreement with Editors); regular papers; brief communications. In preparing the manuscript it is mandatory to keep the statement on the publication ethics and malpractice, which can be found on the web-site and in each issue. The article should contain summaries in English, Russian, and Ukrainian. In all three it is necessary to indicate the title of the article, the names of the authors and the keywords. The approximate volume of summary is 1800 characters (excluding the title and key words). The help in translation is provided by request for foreign authors.. Any style of references is acceptable, but all references within the paper must be given in the same style. In addition, the second, transliterated, list of references is required if at least one original reference is given in Cyrillic. See section "Transliteration" of the web-site for details. Please use papers of previous issues as samples when prepare the manuscript. The MS Word format is used. Standard fonts (Times New Roman, Arial, Symbol) are preferable. Figures and diagrams are required in vector formats. Figure captions are given separately. All figures, tables and equations are numbered. Please use MS Equation Editor or MathType to prepare mathematical equations and ISIS Draw to prepare chemical formulas and equations. The decimal point (not coma) is accepted in the journal. Please avoid any kind of formatting when prepare the manuscript. Manuscripts may be submitted to the Editor-in-Chief via e-mail chembull@karazin.ua. For more detailed information see the journal web-site <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

**ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.** Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются: обзоры (по согласованию с редколлегией); оригинальные статьи, объем 6-10 журнальных страниц; краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц. Помимо обычного списка литературы, в статье обязательно должен быть второй список, все ссылки которого даны латиницей. Правила подготовки этого списка приведены в разделе «Транслитерация» на сайте журнала. Оба списка должны быть полностью идентичны. При рецензировании статей один из критериев - наличие ссылок на публикации последних лет. Статья обязательно должна содержать резюме на русском, украинском и английском языках. Во всех трех необходимо указать название статьи, фамилии авторов и ключевые слова. Ориентировочный объем резюме - 1800 знаков (без учета заглавия и ключевых слов). Редакция принимает электронный (MS Word) и два распечатанных (для харьковчан) текста рукописи. Адреса указаны в разделе «Контакты» на сайте журнала. Сопроводительное письмо к статье, исправленной в соответствии с замечаниями рецензента, должно содержать ответы на все замечания. Подается электронный и один распечатанный (для харьковчан) вариант. Прошедшие рецензирование и принятые к публикации рукописи, оформленные в соответствии с правилами для авторов, принимаются в формате doc (не docx) по электронной почте (chembull@karazin.ua). Распечатанный вариант не требуется. Более подробная информация размещена на сайте журнала <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

Наукове видання

Вісник  
Харківського національного університету  
імені В.Н. Каразіна

Серія «Хімія»  
Вип. 35 (58)  
Збірник наукових праць  
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А.Б. Захаров

Підписано до друку «29» грудня 2020. Формат 60x84/8.

Ум.-друк. арк. 8,4 Обл.-вид. арк. 9,8.

Тираж 100 пр. Ціна договірна.

61022, Харків, майдан Свободи, 4  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
Видавництво Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09