



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **108809** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**A23L 33/16** (2016.01)  
**A01P 21/00**  
**C05D 7/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2016 02743</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Гуков Сергій Володимирович (UA),</b> <b>Задерко Олександр Миколайович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>18.03.2016</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.07.2016</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>Гуков Сергій Володимирович,</b> вул. М. Ушакова, 4, кв. 67, м. Київ, 03179 (UA), <b>Задерко Олександр Миколайович,</b> вул. Ревуцького, 44-б, кв. 36, м. Київ, 02140 (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.07.2016, Бюл.№ 14</b>	

**(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА РОЗЧИНІВ КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ТА ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ**

**(57) Реферат:**

Спосіб виробництва водних розчинів комплексних сполук перехідних металів з органічними кислотами включає синтез, який проводять в одну стадію у середовищі водного розчину надлишку органічної кислоти з металом у вільній формі або у формі основного карбонату, карбонату, гідроксиду або оксиду. Мольне співвідношення кислота/метал є більше одиниці, а в отриманому розчині концентрація металу є більшою, ніж у насиченому розчині відповідної середньої солі.

**UA 108809 U**



Корисна модель належить до хімічної промисловості. Комплексні сполуки та солі перехідних металів і органічних кислот є перспективними речовинами для таких галузей як медицина, косметика, виробництво харчових добавок, сільське господарство та інші галузі, пов'язані з використанням мікроелементів для підживлення організму та профілактики мікроелементозів.

5 Як правило, метали у формі сполук із органічними кислотами, що містять у своєму складі окрім карбоксильної групи ще одну - донорну групу, на кшталт аміно- чи оксигрупи є такими, що мають більший ступінь біодоступності та, здебільшого, навіть у відносно великій кількості не є шкідливими для організму. Важливою умовою для мікроелементних добавок, що вживаються людиною, є відсутність потенційно шкідливих для організму неорганічних домішок, *e.g.* нітратів, або продуктів їх перетворень. Також, в деяких випадках наявність інших неорганічних аніонів (*e.g.* хлоридів) є небажаною, наприклад, у комплексних препаратах (деякі стимулюючі препарати, дезінфектанти), що містять срібло.

В літературі описано багато прикладів отримання різних похідних перехідних металів із органічними кислотами, наприклад: [Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of polymeric silver (I) complexes with three amino-acids // - Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. - № 12. - p. 2483-2490. - 2002], а також [Synthesis, X-ray structure and antimycobacterial activity of silver complexes with  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids // - Journal of Inorganic Biochemistry. - vol. 101. - № 2. - p. 291-296. - 2007], до того ж, окремі похідні органічних кислот (здебільшого, лимонної) та перехідних металів є продажними продуктами, та виробляються як у вигляді порошків (Sigma-Aldrich® - цитрати заліза, цинку, міді), так і вигляді розчинів (Ciba® TINOSAN® - водний розчин цитрату срібла та лимонної кислоти) або навіть суспензій або у композиції з цеолітами [Method for producing silver-ion antibacterial liquid, silver-ion antibacterial liquid produced by said method, method for producing silver-ion antibacterial powder, and silver-ion antibacterial powder produced by said method // US20140329899A1].

25 Для виробництва таких речовин користуються різними методами: розчиненням компактного металу у розчині лимонної кислоти під час електролізу (метод, що застосовується для виробництва TINOSAN®), розчиненням середнього цитрату срібла у розчині лимонної кислоти [Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes, Bioinorganic Chemistry and Applications. - Volume 2008. - Article ID 436458. - 2008], і навіть таким оригінальним методом, як взаємодія продуктів електроерозії металів із розчинами органічних кислот [Влияние цитратов биогенных металлов, полученных методом аквананотехнологий, на рост и биосинтетическую активность лекарственного гриба *Trametes versicolor* II Научные вести НТУУ "КПИ". - № 3. - С. 59-64. - 2013].

35 Найбільш близьким способом отримання комплексних сполук перехідних металів із органічними кислотами є спосіб, що застосовується у виробничій практиці ТОВ «Агробіокорм» (м. Белгород Краснодарського краю, Росія), тобто розчиненням оксидів чи карбонатів перехідних металів у розчині розрахункової (з розрахунку 3 моль сполуки d-металу, на 2 моль лимонної кислоти) кількості лимонної кислоти [Исследование структуры цитратов цинка, кобальта, марганца, закисного железа методом инфракрасной спектроскопии // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. - Выпуск № 8. - том 3. - С. 133-136. - 2009]. Автори отримували середні цитрати металів або їх гідрати, відділяючи із розчину осад, що утворювався у процесі синтезу.

Технічним результатом корисної моделі, що на відміну від інших дозволяє в одну стадію виробляти водні розчини комплексних сполук перехідних металів (мікроелементів) та органічних кислот з високою концентраціями цільового металу (до 20 г/л і більше), що є важливим, оскільки дозволяє уникнути в подальшому трудомісткої стадії розчинення цитрату. Важливість отримання концентрованих розчинів мікроелементів виникає, коли кінцевим продуктом виробництва є також розчин; особливо, коли метал необхідно додати до іншого багатокомпонентного продукту із обмеженою об'ємною часткою для його введення. Використання водних розчинів дозволяє підвищити біологічну доступність мікроелементів і, відповідно, якість і ефективність кінцевого продукту. Умови синтезу водних розчинів мікроелементних комплексів підібрано таким чином, щоб повністю уникнути використання сильних неорганічних кислот або їх солей, для мінімізації ризику потрапляння до кінцевого продукту шкідливих для організму неорганічних речовин.

55 Задача корисної моделі полягає в тому, що для отримання кінцевого продукту використовується здатність солей перехідних металів та органічних кислот утворювати під час синтезу метастабільні розчини з концентраціями металу, більшими за ті, що можна отримати шляхом розчинення середніх солей у воді та навіть у розчині відповідної кислоти.

60 Поставлена задача вирішується тим, що додавання пероксиду водню в процесі синтезу в окремих випадках дозволяє прискорити процес виробництва та регулювати ступінь окиснення

металу (наприклад, заліза); використання ж органічного розчинника дозволяє за необхідності підвищити розчинність органічної кислоти, а також уникнути надмірного утворення піни; використання органічного аміну чи поверхнево-активної речовини (в т.ч. природного походження) дозволяє підвищити у деяких випадках стабільність отриманого розчину або

5 концентрацію металу.

Корисна модель пояснюється наступними прикладами:

1. В півлітрову колбу Ерленмеєра поміщують 50 г гідрату лимонної кислоти та 250 мл води. Після розчинення лимонної кислоти при постійному перемішуванні та без нагрівання додали малими порціями 8.70 г основного карбонату міді (малахіту,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Розчин над осадом став поступово забарвлюватися у синьо-зелений колір та почалося виділення газу. Коли забарвлення стало більш інтенсивним, до суміші додали 250 мл киплячої води. Через декілька хвилин розчин набув інтенсивного синього забарвлення, а осад майже повністю розчинився. Розчин відфільтрували крізь щільний фільтр та отримали кінцевий продукт. За результатами титриметричного аналізу з родізонатом, вміст міді у розчині 9.85 г/літр. Розчин стабільний протягом 20 діб, після цього строку спостерігається випадіння синьо-зеленого кристалічного осаду цитрату міді, та після цього поступово, протягом трьох тижнів концентрація міді у розчині знижується до мінімуму (50 мг/л).

2. У літрову колбу Ерленмеєра поміщують 50 г гідрату лимонної кислоти та 350 мл води. Після розчинення лимонної кислоти при постійному перемішуванні додали вологий гідроксид срібла ( $\text{AgOH}$ ), що містив 12.5 г срібла в перерахунок на метал. Коли суміш почала світити, додали ще 650 мл гарячої води та реакційну посудину нагріли до 85 °C. Поступово майже весь осад розчинився та утворився ледь забарвлений у жовтий колір розчин, у якому після фільтрування було встановлено вміст срібла за допомогою титриметрії за Фольгардом. Він становить 12.2 г/л. Після витримки три місяці у темному прохолодному місці у розчині утворився невеликий осад чорного кольору та концентрація срібла зменшилася до 12.05 г/л.

3. В півлітрову колбу Ерленмеєра помістили 65 г винної кислоти та 250 мл води та 15 мл винного спирту як піногасник. Після розчинення кислоти при постійному перемішуванні розчин нагріли до 65 °C та додали малими порціями 10 г порошку карбонільного заліза та 5 мл 50 % пероксиду водню. Через деякий час почалася бурхлива реакція та виділення газу, при цьому порошок заліза почав розчинятися. До розчину при нагріванні невеликими порціями додавали пероксид водню до майже повного розчинення порошку заліза та утворення темно-бурого розчину, об'єм якого довели до 500 мл та відфільтрували. За результатами аналізу за допомогою атомно-абсорбційного методу встановлено, що отриманий розчин містить 19.38 г/л заліза. Розчин стабільний протягом як мінімум трьох місяців.

4. Синтез проводили аналогічно прикладу 2, з тією різницею, що замість гідроксиду срібла узяли карбонат мангану, що містив 10 г мангану, а замість лимонної кислоти - 60 г 85 % розчину молочної кислоти. Отриманий розчин містить 9.85 г/л мангану, згідно з результатами аналізу атомно-абсорбційним методом. Розчин стабільний протягом як мінімум трьох місяців.

5. В півлітровій колбі Ерленмеєра розчинили 50 г яблуневої кислоти у 350 мл води. Розчин нагріли до 85 °C та при постійному помішуванні додали 25 г оксиду цинку малими порціями. Через півгодини оксид повністю розчинився та утворився розчин малатних комплексів цинку. Після розведення до 500 мл, згідно з результатами аналізу титриметричним методом з еріохромом чорним Т, розчин містить 19.55 г/л цинку. Розчин стабільний протягом як мінімум двох місяців.

6. Синтез проводили аналогічно Прикладу 1, однак, з тією відмінністю, що в процесі синтезу, до розчину додали 10.5 г моноетаноламіну, при цьому синє забарвлення стало дуже інтенсивним. За даними аналізу за допомогою атомно-абсорбційного методу встановлено, що отриманий розчин містить 9.72 г/л міді. Розчин стабільний протягом щонайменше 6 місяців.

7. Синтез проводили аналогічно Прикладу 6, однак, з тією відмінністю, що замість моноетаноламіну використали 0.1 г сапоніну, виробленого з *Sinapis alba*. Після додавання поверхнево-активної речовини забарвлення розчину та вміст у ньому міді змінилися не сильно, але стабільність розчину виросла - замість 20 діб утворення осаду почалося лише через 48 діб.

8. Синтез проводили аналогічно Прикладу 7, однак, з тією відмінністю, що замість сапоніну довикористали 0.05 г натрієвої солі гіалуронової кислоти. Забарвлення розчину та вміст у ньому міді від додавання гіалуронової кислоти змінилися не сильно, але утворення осаду почалося через 52 доби.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 1. Спосіб виробництва водних розчинів комплексних сполук перехідних металів з органічними кислотами, що включає синтез, який проводять в одну стадію у середовищі водного розчину надлишку органічної кислоти з металом у вільній формі або у формі основного карбонату, карбонату, гідроксиду або оксиду, причому мольне співвідношення кислота/метал є більше одиниці, а в отриманому розчині концентрація металу є більшою, ніж у насиченому розчині відповідної середньої солі.
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що синтез проводять при нагріванні.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для підвищення стабільності та концентрації металу в розчині синтез проводять у присутності органічного розчинника та (або) низькомолекулярного аміну.
- 15 4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для підвищення стабільності синтез проводять у присутності поверхнево-активної речовини.
5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що синтез проводять у присутності пероксиду водню.

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601