

УДК 54(051)

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\)](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58))

Викладено дані про особливості отримання, будови, властивостей і застосування нових неорганічних й органічних сполук і закономірності сорбційних взаємодій в аналітичній хімії.

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР	Кокозей Володимир, д-р хім. наук, проф. (Україна)
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	Амірханов Володимир, д-р хім. наук, проф. (Україна); Аріон Володимир, канд. хім. наук (Австрія); Бонь Володимир, канд. хім. наук (Німеччина); Воловенко Юліан, д-р хім. наук, проф. (Україна); Горешнік Євген, канд. хім. наук (Словенія); Григоренко Олександр, д-р хім. наук, доц. (Україна); Домасевич Костянтин, д-р хім. наук, ст. наук. співроб. (Україна); Зайцев Володимир, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України (Бразилія); Кальченко Віталій, д-р хім. наук, проф., акад. НАН України (Україна); Корендович Іван, канд. хім. наук (США); Лампека Ростислав, д-р хім. наук, проф. (Україна); Лісняк Владислав, д-р хім. наук, ст. дослідник (Україна); Михаловський Сергій, канд. хім. наук, проф. (Велика Британія); Надтока Оксана, канд. хім. наук, ст. наук. співроб. (відп. секр.) (Україна); Неділько Сергій, д-р хім. наук, проф. (Україна); Нестеров Дмитро, канд. хім. наук (Португалія); Олексенко Людмила, д-р хім. наук, проф. (Україна); Пехньо Василь, д-р хім. наук, проф., акад. НАН України (Україна); Пивоваренко Василь, д-р хім. наук, проф. (Україна); Савченко Ірина, д-р хім. наук, проф. (Україна); Слободяник Микола, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України (Україна); Струтинська Наталія, д-р хім. наук, ст. дослідник (Україна); Тананайко Оксана, д-р хім. наук, доц. (Україна); Тереміленко Катерина, д-р хім. наук, доц. (Україна); Тітов Юрій, д-р хім. наук, ст. наук. співроб. (Україна); Фрицький Ігор, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України (Україна)
Адреса редколегії	хімічний факультет вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12, м. Київ, 01030 ☎ (38044) 239 34 11 e-mail: chemistry.bulletin@knu.ua web: https://chemistry.bulletin.knu.ua/
Затверджено	вченою радою хімічного факультету 30.08.23 (протокол № 1)
Зареєстровано	Міністерством юстиції України Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 25431-15371 ПР від 03.02.23
Атестовано	Міністерством освіти і науки України (категорія Б) Наказ № 130 від 17.03.20
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	ВПЦ "Київський університет" 6-р Тараса Шевченка, 14, м. Київ, 01601 ☎ (38044) 239 32 22, 239 31 58, 239 31 28 e-mail: vpcc@knu.ua

BULLETIN

TARAS SHEVCHENKO NATIONAL UNIVERSITY OF KYIV

ISSN 1728-2209 (Print)

CHEMISTRY

1(58)/2023

Established in 1958

UDK 54(051)

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\)](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58))

Data on the peculiarities of synthesis, structure, properties and application of new inorganic and organic substances, nature of sorption interactions in analytical chemistry are presented in the bulletin.

For lectures, scientists, aspirants and students.

CHIEF EDITOR	Kokozay Volodymyr, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine)
EDITORIAL BOARD	Amirkhanov Volodymyr, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Arion Volodymyr, PhD (Chem.) (Austria); Bon Volodymyr, PhD (Chem.) (Germany); Domasevitch Kostiantyn, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Fritsky Igor, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Goreschnik Yevhen, PhD (Chem.) (Slovenia); Grygorenko Oleksandr, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Kalchenko Vitalii, DSc (Chem.), Prof., Active Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Korendovych Ivan, PhD (Chem.) (United States); Lampeka Rostyslav, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Lisnyak Vladyslav, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Mikhalovsky Serhii, PhD (Chem.), Prof. (Great Britain); Nadтока Oksana, PhD (Chem.), Senior Researcher (Executive Secretary) (Ukraine); Nedilko Serhii, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Nesterov Dmytro, PhD (Chem.) (Portugal); Oleksenko Liudmyla, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Pekhnyo Vasyl, DSc (Chem.), Prof., Active Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Pivovarenko Vasyl, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Savchenko Iryna, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Slobodyanik Mykola, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Strutynska Nataliia, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Tananaiko Oksana, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Terebilenko Kateryna, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Titov Yurii, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Volovenko Yulian, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Zaitsev Volodymyr, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the NAS of Ukraine (Brazil)
Address	Faculty of Chemistry 12, Hetman Pavlo Skoropadskyi Street, Kyiv, 01030 ☎ (38044) 239 34 11 e-mail: chemistry.bulletin@knu.ua web: https://chemistry.bulletin.knu.ua/
Approved by	the Academic Council of the Faculty of Chemistry 30.08.23 (protocol № 1)
Registered by	the Ministry of Justice of Ukraine Certificate of state registration KB № 25431-15371 ПП dated 03.02.23
Certified by	the Ministry of Education and Science of Ukraine (category B) Order № 130 dated 17.03.20
Founded and published	Taras Shevchenko National University of Kyiv Publishing and Polygraphic Center "Kyiv University" Certificate of entry into the State Register ДК № 1103 dated 31.10.02
Address	PPC "Kyiv University" 14, Taras Shevchenko blvd., Kyiv, 01601 ☎ (38044) 239 32 22, 239 31 58, 239 31 28 e-mail: vpc@knu.ua

ЗМІСТ

КОПАНИЦЯ Богдана, САМПЛАВСЬКИЙ Владислав, СМІК Наталія Модифікований вугільно-пастовий електрод як потенціометричний датчик для визначення нітрат-іонів	5
КОТОВА Наталія, УСЕНКО Наталія, ГОЛОВАТА Наталія Моделювання термодинамічних властивостей розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge	11
ОЛІЙНИК Надія, НІКОЛАЄВА Олена, ЯНОВСЬКА Еліна, ВРЕТІК Людмила Синтез і сорбційні властивості щодо іонів токсичних металів композитів на основі силікагелю з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину та трет-бутилметакрилату	18
ТИМОШЕНКО Мар'яна, ТІТОВ Юрій, БІЛЯВИНА Надія, СЛОБОДЯНИК Микола Ізовалентне заміщення атомів лантану у скандаті BaLa ₂ Sc ₂ O ₇	22
ЛЕВЧИК Валентина, ЗУЙ Марина Застосування параметра розчинності Гільдебранда для вибору органічних розчинників при дисперсійній рідинній мікроекстракції бензофенонів	26
ЩЕРБАНЬ Владислав, КЕДА Тетяна Комплексоутворення купруму (II) з азольною похідною циклічних енамінів	31
ПРИГУНОВА Ольга Термогравіметричне дослідження фазових перетворень металоксидних композитів, нанесених на високодисперсні інертні носії, у синтезі каталізаторів метанування CO ₂	35
КОРЖАН Людмила, ТИТОВИЧ Валерія, ЛЕЛЮШОК Сергій, КУЛІЧЕНКО Сергій Параметри кольориметричного сигналу розчинів бромтимолового синього та бромфенолового червоного	41
СТУДЗИНСЬКИЙ Сергій, ДАВИДЕНКО Ірина, САВЧЕНКО Ірина, СОЛОДУХА Ганна, МОКРИНСЬКА Олена, ПАВЛОВ Валерій, ЧУПРИНА Микола, КРАВЧЕНКО Віктор Фототермопластичні голографічні реєструвальні середовища на основі електронодонорних олігомерів і коолігомерів, сенсibiliзованих катіонним поліметиновим барвником	48
ОЛЕКСЕНКО Людмила, МАКСИМОВИЧ Неллі, ФЕДОРЕНКО Георгій, РІПКО Олександр, СИМОНЕНКО Єлизавета Нанорозмірні матеріали для створення високочутливих напівпровідникових газових сенсорів	54
ГОРДІЄНКО Ольга, СКАРУЛІС Анастасія, ТКАЧУК Володимир Прогнозування фізико-хімічних властивостей 2-оксадіазолонзаміщених бензойних кислот та їхніх аналогів як потенційних лікарських засобів методом SwissADME	60
ШАБЛИКІН Олег, ШАБЛИКІНА Ольга Похідні 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів: синтез і біологічні властивості	65

CONTENTS

KOPANYTSA Bogdana, SAMPLAVSKY Vladyslav, SMYK Nataliia Modified carbon paste electrode as a sensor for potentiometric detection of nitrates.....	5
KOTOVA Nataliia, USENKO Nataliia, GOLOVATA Nataliia Modeling of the thermodynamic properties of ternary Ag-Ca-Ge melts	11
OLIYNYK Nadija, NIKOLAEVA Olena, YANOVSKA Elina, VRETIK Liudmyla Synthesis and sorption properties towards toxic metal ions of composites based on silica gel and adsorbed 4-vinylpyridine and tert-butyl methacrylate copolymers	18
TYMOSHENKO Mariana, TITOV Yuri, BELYAVINA Nadezhda, SLOBODYANIK Mykola Isovalent substitution of lanthanum atoms in BaLa ₂ Sc ₂ O ₇ scandate	22
LEVCHYK Valentyna, ZUI Maryna Application of Hildebrand solubility parameter for selection of organic solvents in dispersive liquid microextraction of benzophenones	26
SHCHERBAN Vladyslav, KEDA Tetiana Complex formation of copper(II) with azole derivative of fused enamine	31
PRYHUNOVA Olha Thermogravimetric study of phase transformations of metal oxide composites based on highly dispersive inert carriers in the synthesis of CO ₂ methanation catalysts	35
KORZHAN Liudmyla, TYTOVYCH Valeriia, LELYUSHOK Sergey, KULICHENKO Sergey Parameters of the colorimetric signal of bromothymol blue and bromophenol red solutions	41
STUDZINSKY Sergiy, DAVIDENKO Irina, SAVCHENKO Irina, SOLODUKHA Hanna, MOKRINSKAYA Olena, PAVLOV Valeriy, CHUPRINA Mykola, KRAVCHENKO Viktor Photothermoplastic holographic recording media based on electron donor oligomers and co-oligomers sensitized by cationic polymethine dye	48
OLEKSENKO Luidmila, MAKSYMovyCH Nelly, FEDORENKO George, RIPKO Oleksandr, SYMONENKO Elizavita Nanosized materials for creation of high sensitive semiconductor gas sensors	54
HORDIYENKO Olga, SKARULIS Anastasiya, TKACHUK Volodymyr Prediction of the physico-chemical properties of 2-oxadiazolone substituted benzoic acids and their analogues as potential drugs using the SwissADME method	60
SHABLYKIN Oleh, SHABLYKINA Olga 3-(5-amino-4-cyanooxazol-2-yl)coumarins derivatives: synthesis and biological properties	65

Богдана КОПАНИЦЯ, студ.
e-mail: bogdana.kop@gmail.com
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Владислав САМПЛАВСЬКИЙ, студ.
e-mail: svv180@knu.ua
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Наталія СМІК, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-7788-8744
e-mail: nataliasmyk@knu.ua
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

МОДИФІКОВАНИЙ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИЙ ЕЛЕКТРОД ЯК ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ ДАТЧИК ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРАТ-ІОНІВ

Вступ. Нітрати є основним джерелом нітрогену для синтезу протеїнів мікроорганізмами. З іншого боку, їхні великі кількості можуть викликати евтрофікацію водойм і отруєння живих організмів. Тому розроблення надійних, швидких і дешевих методів визначення нітратів в об'єктах різної природи є актуальним завданням.

Потенціометрія, завдяки простоті апаратури, швидкості отримання результатів і можливості застосування *in situ*, вигідно відрізняється від інших методів аналізу. Вугільні пасти, модифіковані неорганічними іонообмінниками, є перспективним матеріалом для виготовлення іон-селективних електродів. Тому метою дослідження було розроблення NO_3^- -чутливого вугільно-пастового електрода, модифікованого четвертинною амонієвою сіллю.

Методи. Дослідження властивостей отриманого електрода проводили потенціометричним методом згідно з рекомендаціями IUPAC. Як аналітичний сигнал використовували потенціал досліджуваного електрода, виміряний відносно 3,5 М хлоридсрібного електрода порівняння.

Результати. Було оптимізовано склад вугільної пасти, визначено основні характеристики модифікованого електрода й оптимальні умови його застосування. Установлено, що аналітичний відгук електрода із вмістом модифікатора 20 % за масою лінійно залежить від концентрації NO_3^- -іонів у діапазоні від $1,5 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л із нахилом нернстівської функції $0,062 \pm 0,007$ В/ра(NO_3^-), мінімальна визначувана концентрація становить $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Відгук електрода не залежить від рН у діапазоні від 2,5 до 9,8 та іонної сили в діапазоні від $1 \cdot 10^{-3}$ до 0,2. Рівновага електродної реакції досягається за 25 с (концентрація NO_3^- $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і 15 с (концентрація NO_3^- $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л). З'ясовано, що мінімальний заважаючий вплив на електродну функцію здійснює Cl^- . Електрод було застосовано для визначення NO_3^- в овочах методом прямої потенціометрії. Отримані результати показали задовільну правильність і відтворюваність.

Висновки. Запропоновано NO_3^- -селективний електрод на основі вугільної пасти з додаванням четвертинної амонійної солі, іммобілізованої на поверхні силікагелю. Ураховуючи високу вибірковість, чутливість і швидкість відгуку, розроблений електрод придатний для визначення нітратів у питних водах різної мінералізації та овочевій продукції після мінімальної пробопідготовки. Повністю твердотільна конструкція робить його ідеальним для виготовлення мініатюрних датчиків для автоматизованих систем вимірювання вмісту NO_3^- -іонів на місці відбору проб і в потоці.

Ключові слова: потенціометричний сенсор; силікагель, модифікований четвертинною амонійною сіллю; модифікований вугільно-пастовий електрод; визначення нітрату; овочі.

Вступ

Нітроген – найпоширеніший елемент в атмосфері, він становить приблизно 80 % повітря. У процесі нітрифікації він перетворюється на нітрат-іон. Протягом багатьох десятиліть нітрати широко застосовувалися як добрива у сільському господарстві. Надмірне й безперервне їхнє використання призвело до забруднення вод, ґрунтів і продуктів харчування. Разом із продуктами харчування і водою нітрат-іони потрапляють до організму людини. Помірне споживання нітратів має позитивні ефекти для людського організму, а саме поліпшення кровотоку, зниження артеріального тиску (Hord, Nang, Bryan, 2009). Однак надмірні їхні кількості можуть призводити до розвитку низки захворювань, зокрема гастриту, раку, хвороби Паркінсона й метемоглобінемії (Jaksyn, Gonzalez, 2006).

Ці проблеми визнані в усьому світі, для їхнього подолання відповідними міжнародними й урядовими організаціями, до складу яких входять усі промислово розвинені країни, були обґрунтовані норми вмісту нітратів і розроблені програми для контролю їхнього вмісту в об'єктах навколишнього середовища, питній воді та продуктах харчування. Згідно із (Chunbo, Yinghe, Yang, 2020) вміст нітратів у питній воді не має перевищувати 806 мкмоль/л, а у продуктах харчування – 500 мг/кг. В Україні вміст нітрат-іонів у воді регулюється (Державні санітарні норми, 2010) на загальноприйнятому рівні, а

норми їхнього вмісту в деяких продуктах харчування значно вищі. Зокрема, у зелених овочевих культурах (Державні гігієнічні правила, 2013) (салат, шпинат, шавель, петрушка, селера, кінза, кріп) припускається 1500 мг/кг (для вирощених у відкритому ґрунті) і 3000 мг/кг (для закритого ґрунту). Отже, розроблення чутливих, експресних методів визначення нітратів, придатних для застосування безпосередньо на місці відбору проб, є актуальним завданням. Ускладненням при розробленні таких методів є високий вміст заважаючих компонентів у матриці зразка. Основними лабораторними методами визначення нітратів є хроматографія, флуоресцентна спектроскопія і проточно-інжекторна спектрометрія. Ці методи забезпечують низьку межу виявлення і високу вибірковість, але для виконання потребують умов стаціонарної лабораторії, складної апаратури, значних затрат часу й висококваліфікованого персоналу. При розробленні методів аналізу на місці відбору проб перспективними здаються електрохімічні методи завдяки простоті й мініатюрності апаратури, миттєвому відгуку й високій селективності, широкому діапазону визначуваних концентрацій і можливості застосування у забарвлених і каламутних середовищах, мінімальній пробопідготовці й низькій енергозатратності.

Як чутливі датчики для потенціометричного визначення нітратів використовують іон-селективні електроди (ICE). Зазвичай чутливим елементом ICE є полімерна

мембрана, до складу якої входить підходящий іонофор, що забезпечує транспорт лише досліджуваного іона між зовнішнім і внутрішнім розчинами. Використання таких мембран дозволяє проводити аналіз без порушення складу досліджуваного розчину. Головним їхнім недоліком є нетривалий термін служби. Натомість твердоконтактні електроди на основі модифікованої вугільної пасти позбавлені цього недоліку, також їх легко готувати й регенерувати, вони мають стабільний відгук і низький омичний опір (Kalcher et al., 1995). Вугільно-пастові електроди (ВПЕ) застосовують для визначення низки неорганічних і органічних сполук (Svancara et al., 2001) на місці відбору проб і в автоматизованих системах контролю, зокрема (Stani, Girousi, 2011; Schwarz et al., 2019). Чутливість і вибірковість ВПЕ як датчиків у потенціометрії визначається типом і способом внесення модифікатора у вугільну пасту. Відомо (Nadzhafova et al., 2005), що силікагелі СГ із нековалентно закріпленими на поверхні четвертинними амонійними солями (ЧАС) застосовують як ефективні неорганічні аніонообмінники. Наприклад, для сорбційно-спектроскопічного визначення аніонних поверхнево активних речовин і металів у вигляді ацидокомплексів застосовували СГ з іммобілізованим дидециламіноетил-бета-тридецил амоній іодидом (Запорожець та ін., 1995; 2007), а іммобілізований на СГ тетрадециламоній нітрат – для визначення фосфат-іонів (Zaporozhets et al., 1998).

Представлена робота присвячена розробленню чутливого елемента на основі ВПЕ, модифікованого ЧАС-СГ, для потенціометричного визначення нітрат-іонів у продуктах харчування, зокрема овочах і зелені.

Методи

У роботі використовували бідистильовану воду; калій нітрат, сульфат, фосфат; натрій хлорид; калій-алюміній сульфат; хлоридну кислоту й калій гідроксид кваліфікації х. ч., спектрально чисте вугілля ОСЧ-8-4 (В), вазелінове масло фарм., силікагель Мерск, розмір пор – 60 Å (СГ).

Вихідні розчини готували розчиненням точних наважок солей у воді.

Іммобілізацію тетрадециламоній нітрату (ТДАН) на поверхню СГ і визначення кількості закріпленого ТДАН проводили за методикою (Zaporozhets et al., 2011). У подальшій роботі використовували СГ із ємністю за ТДАН 25 ммоль/г.

Потенціометричні дослідження проводили за допомогою потенціометра "Еконікс – Експерт" із розробленим іон-селективним електродом, комерційно доступними скляним рН-чутливим (ЭС-10302) або плівковим нітрат-селективним (ЭЛИС-121N03) робочими електродами та стандартним хлоридсрібним електродом (ЭСр-10103/3,5) порівняння. Зважування виконували на електронних аналітичних терезах KERN and Shon GmbH (Німеччина).

Попередньо було встановлено, що для приготування вугільно-пастового електрода з відтворюваними властивостями потрібно змішати ретельно подрібнений графіт і зв'язувальну речовину (вазелінове масло) у масовому співвідношенні 5 : 1 (1,0 г вугілля, 0,2 г вазелінового масла). Для приготування модифікованого ВПЕ графітовий порошок попередньо змішували із силікагелем з іммобілізованим тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ) у масовому співвідношенні графіт : ТДАН-СГ 1 : 10 чи 1 : 5, після чого додавали необхідну кількість зв'язувальної речовини. За тримач вугільної пасти було обрано трубку із хімічно інертного полімеру. Ущільнення проводили за допомогою поршня. Площа робочої поверхні електрода становила 20 мм². Електричний контакт було реалізовано за допомогою мідного диска, припаяного до внутрішньої поверхні поршня. Робочу поверхню електрода вирівнювали й активізували шляхом полірування

на м'якому фільтрувальному папері. Після цього електрод промивали водою. Між вимірюваннями електрод зберігали в розчині 0,1 моль/л калій нітрату.

Для кількісної характеристики вибіркової отриманого електрода застосовували метод змішаних розчинів (метод сталої концентрації заважаючого іона) згідно з рекомендаціями IUPAC (Gulbault, 1981). Для цього готували серії розчинів, у кожній з яких створювали однакову концентрацію заважаючого (X^{n-}) і змінну в широких межах концентрацію досліджуваного іона (NO_3^-). У кожному розчині серії вимірювали потенціал досліджуваного електрода (ЕВПЕ) відносно хлоридсрібного електрода (ХСЕ). За отриманими даними для кожної серії будували криву в координатах "ЕВПЕ, мВ – $pC(NO_3^-)$ ", за перегином якої визначали вміст X^{n-} , за якого потенціал досліджуваного електрода не залежить від вмісту NO_3^- . Потенціометричний коефіцієнт селективності розраховували за формулою

$$k_{NO_3^-/X^{n-}}^{пот} = \frac{C(NO_3^-)}{\frac{Z(NO_3^-)}{Z(X^{n-})}}$$

де $C(NO_3^-)$, моль/л – концентрація нітрат-іонів, за якої спостерігається злам на графіку, $C(X^{n-})$, моль/л – концентрація заважаючого іону в розчинах серії, $Z(NO_3^-)$ та $Z(X^{n-})$ – заряди нітрат- і заважаючого іонів.

Пробопідготовку продуктів харчування проводили за методикою (Kong Thoo Lin et al., 2005). Для цього промиті й подрібнені зразки овочів висушували при температурі 65 °С до повітряно-сухого стану. Далі зважували по 0,500 г висушених зразків, перемішували із 50,0 мл бідистильованої води протягом 30 хв. Отримані водні витяжки фільтрували крізь фільтр "червона стрічка", відбирали 5,0 мл середньої порції фільтрату, переносили в колбу на 25,0 мл, додавали необхідну кількість хлоридної кислоти і натрій хлориду для створення оптимального рН та іонної сили й доводили бідистильованою водою до мітки.

Результати

У попередніх дослідженнях було встановлено, що немодифікований ВПЕ не дає відгуку на зміну складу розчину, а потенціал електрода на основі вугільної пасти з додаванням СГ та ТДАН-СГ, виміряний відносно ХСЕ, змінюється при зануренні в розчини з різною концентрацією одно- та двозарядних аніонів. Лінійну залежність потенціалу комірки залежно від $Iga(NO_3^-)$ спостерігали лише при застосуванні ВПЕ, модифікованого ТДАН-СГ. Саме цю систему детально досліджували в подальшій роботі, контролюючи вплив низки факторів на аналітичний відгук ВПЕ. Згідно з рекомендаціями IUPAC (Gulbault, 1981) як аналітичний відгук було обрано рівноважний потенціал електрода. Спершу було оптимізовано співвідношення вугілля : модифікатор (В : ТДАН-СГ) у вугільній пасті. Мінімальну визначувану концентрацію, область виконання і нахил нерівності функції, час установлення і стабільність відгуку визначали за градувальним графіком, отриманим при вимірюванні рівноважного потенціалу в серії розчинів нітрат-іонів у межах концентрацій від 10^{-7} до 10^{-1} моль/л. Отримані результати наведено в табл. 1.

Видно (табл. 1), що кращі аналітичні властивості має електрод із масовим співвідношенням В : ТДАН-СГ 1 : 5. Електрод саме такого складу використовували в подальших дослідженнях. Було помічено, що протягом шести тижнів використання електрод не втрачав активності. У разі збільшення часу відгуку або зменшення чутливості поверхню електрода можна легко активувати, знявши зовнішній шар пасти шляхом полірування на фільтрувальному папері.

Таблиця 1

Основні характеристики розроблених нітрат-селективних електродів

В : ТДАН-СГ	ΔС лінійності ГГ**, моль/л	Нахил ГГ**, В/рС	С _{мін} , моль/л	Час відгуку, с за рС(NO ₃ ⁻)			Стабільність, мВ/день
				5–7	3–5	1–3	
1 : 10	1·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻⁵	0,04±0,01	1·10 ⁻⁵	30	25	20	3
1 : 5	1·10 ⁻¹ – 8·10 ⁻⁶	0,050±0,009	8·10 ⁻⁶	30	20	15	2
1 : 5*	1,5·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻⁵	0,062±0,007	1·10 ⁻⁵	25	20	15	2

* у присутності 1·10⁻¹ моль/л NaCl у фоновому розчині;

** градувальний графік.

Оскільки властивості поверхні СГ (ступінь дисоціації ОН-груп, розподіл зарядів) визначаються кислотністю середовища, з яким він контактує, то було досліджено вплив рН розчину на потенціал досліджуваного електрода в розчинах із двома різними концентраціями калій нітрату. Необхідну кислотність створювали додаванням невеликої розрахованої кількості HCl і КОН і перевіряли потенціометричним методом із застосуванням скляного рН-чутливого електрода. Результати наведено на рис. 1.

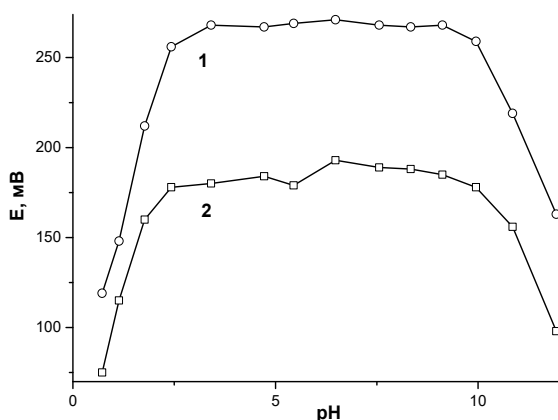


Рис. 1. Вплив рН на електродну функцію ВПЕ модифікованого ТДАН-СГ. C(NO₃⁻), моль/л: 1·10⁻⁶ (1), 1·10⁻³ (2)

Іонна сила досліджуваного розчину також є одним із основних чинників, які визначають активність визначуваного компонента, отже, її вплив на аналітичний сигнал

також потребує оптимізації. Для цього в розчинах із концентрацією KNO₃ 1·10⁻³ М додаванням розрахованої кількості концентрованого розчину створювали концентрацію NaCl в інтервалі від 1·10⁻³ до 0,3 моль/л, занурювали досліджуваний електрод і вимірювали його потенціал відносно хлоридсрібного електрода порівняння. Установлено, що за концентрації менше 0,2 моль/л хлорид не впливає на потенціал електрода. Збільшення вмісту KCl призводило до зменшення аналітичного відгуку, імовірно, унаслідок часткового витіснення нітрат-іонів з активних іон-обмінних центрів ТДАН-СГ. У ході подальших досліджень вимірювання проводили в розчинах із вмістом 0,1 моль/л KCl як індиферентного електроліту. Як видно з даних, що наведені в табл. 1, аналітичні характеристики запропонованого електрода у присутності індиферентного електроліту майже не змінилися.

Вплив вихідної концентрації нітрат-іонів на аналітичний відгук досліджуваного електрода вивчали в діапазоні від 1·10⁻⁷ до 1 моль/л. Лінійність нернстівської функції з нахилом 0,062±0,007 В/ра(NO₃⁻) зберігалася у діапазоні від 1,5·10⁻¹ до 1·10⁻⁵ моль/л.

Найбільш важливим параметром будь-якого потенціометричного сенсора є його відгук на вміст визначуваного іона за присутності в розчині інших іонів. Його кількісною характеристикою є потенціометричний коефіцієнт вибіркової. Вибірковість запропонованого електрода щодо низки неорганічних аніонів визначали методом змішаних розчинів, як описано в попередньому розділі, для двох різних концентрацій нітрат-іонів. Результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Потенціометричні коефіцієнти вибіркової запропонованого у представленій роботі (А), раніше описаного в роботі (Nezamzadeh-Ejhi, Nermatollahi, 2011) (Б) модифікованих ВП і комерційно доступного NO₃-селективного плівкового (паспорт ГРБА.4184.015 ПС) (В) електродів

X ⁿ⁻	А		Б	В
	C(NO ₃ ⁻), моль/л			
	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²		
Cl ⁻	4,0	5,1	0,39	2,3
HPO ₄ ²⁻	3,1	4,3	—	—
SO ₄ ²⁻	2,5	3,4	0,18	3,1
NO ₂ ⁻	1,9	2,1	—	—
C ₃ HO(COOH)(COO) ₂ ²⁻ + C ₃ HO(COOH) ₂ (COO) ⁻ (Cit ⁻ + Cit ²⁻)	1,4	2,0	—	—
C ₆ H ₇ O ₆ ⁻ (Ask ⁻)	1,3	2,0	—	—
I ⁻	1,2	2,0	0,6	—

Характеристики запропонованого електрода дозволяють застосовувати його при визначенні вмісту нітрат-іонів у реальних об'єктах, зокрема питній воді, овочах і нітратних добривах.

Пробопідготовку овочів проводили за описаною вище методикою, визначення вмісту нітрат-іонів в екстракті – методом прямої потенціометрії із застосуванням запропонованого електрода за градувальним

графіком (рис. 2). Розрахунок вмісту нітрату в продуктах проводили за формулою

$$\text{вміст NO}_3^-, \text{г/кг} = \frac{C(\text{NO}_3^-) \cdot 1,25 \cdot V_{\text{витяжки}} \cdot M_r(\text{NO}_3^-)}{m_{\text{наважки}}}$$

де C(NO₃⁻), моль/л – концентрація нітрат-іонів у досліджуваному розчині, визначена за градувальним графіком, л – об'єм водної витяжки з підготовленої проби овочів, M_r(NO₃⁻), г/моль – молекулярна маса нітрат-іону, г – маса наважки підготовленої проби овочів.

Для перевірки правильності результатів вміст нітратів у тих самих пробах овочів проводили за стандартною іонометричною методикою (ДСТУ 4948 : 2008, 2008). Визначення ґрунтується на екстракції нітратів

з аналізованого матеріалу 1 %-м розчином алюмокалієвих галунів і подальшим вимірюванням їхнього вмісту в екстракті за допомогою нітрат-селективного електрода із плівковою мембраною ЭЛИС-121NO₃. Результати наведено в табл. 3.

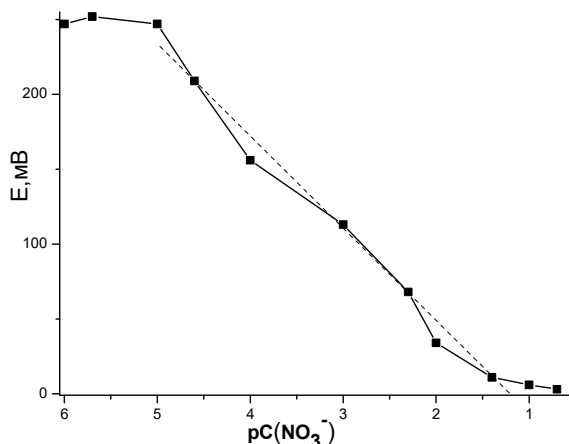


Рис. 2. Градувальний графік для визначення вмісту нітрату в розчині. С(КCl) = 1·10⁻¹ моль/л, рН 5±1

Результати визначення вмісту нітрату в зелених овочевих культурах (n=5, P=0,95)

Таблиця 3

Зразок	вміст NO ₃ ⁻ , г/кг	
	Із запропонованим електродом	За стандартним методом (ДСТУ 4948 : 2008, 2008)
Рукола	0,55±0,01	0,53±0,01
Шпинат	0,83±0,02	0,84±0,01
Кріп	0,61±0,02	0,63±0,02
Салат ромен	0,95±0,02	0,95±0,01
Морква	0,81±0,01	0,82±0,02
Огірок	1,32±0,02	1,34±0,01

Дискусія і висновки

З рис. 1 видно, що оптимальна область рН становить від 2,5 до 9,8 для обох концентрацій NO₃⁻. За рН > 9,8 потенціал електрода зменшується, імовірно внаслідок того, що починає руйнуватися кремнеземна матриця модифікатора. За рН < 2,5 зменшується ступінь дисоціації ОН-груп силікагелю, ЧАС частково змивається з поверхні та втрачає іонообмінні властивості (Zaporozhets, 2000). Далі дослідження проводили за рН 5±1.

Чутливість запропонованого датчика (1,0 ммоль/л) краща за чутливість комерційно доступного ЭЛИС-121NO₃ із плівковою мембраною (1,5 ммоль/л, паспорт ГРБА.4184.015 ПС).

Видно (табл. 2), що загалом двовалентні іони сильніше впливають на аналітичний відгук досліджуваного електрода. Аномально висока вибірковість щодо хлорид-іонів, імовірно, пояснюється особливостями їхньої взаємодії із четвертинною амонійною сіллю ТДАН, яку було застосовано для отримання мінерального іонообмінника на основі СГ. Для уточнення цього питання потрібні додаткові дослідження. Порівняно із твердоконтактним ВПЕ, модифікованим цеолітом з іммобілізованим гексадецилтриметиламоній бромідом (Nezamzadeh-Ejhi, Nematollahi, 2011), запропонований електрод має кращу вибірковість щодо всіх досліджуваних іонів. Характеристики запропонованого електрода дозволяють застосовувати його при визначенні вмісту нітрат-іонів у реальних об'єктах, питній воді, овочах і нітратних добривах після мінімальної пробопідготовки.

Висока вибірковість досліджуваного електрода до іонів Cl⁻ відкриває перспективу для розроблення на його

основі чутливого датчика для визначення вмісту нітратів у морських водах. Крім того, повністю твердотільна конструкція робить його ідеальним для виготовлення мініатюрних датчиків для автоматизованих систем вимірювання вмісту нітрат-іонів на місці відбору проб і в потоці (Cuartero and Crespo, 2018).

Видно (табл. 3), що результати, отримані із застосуванням розробленого ICE, узгоджуються з результатами визначення нітратів за стандартною методикою. Відтворюваність результатів перевірена за 3s-критерієм, похибка не перевищує 2 %. Усі перевірені зразки за вмістом нітратів відповідають чинним в Україні нормам.

Отже, введення у вугільну пасту тетрадециламоній нітрату, нековалентно іммобілізованого на поверхні силікагелю, дозволяє отримати аніон-селективний ВПЕ, чутливий до іонів нітрату. Запропонований електрод характеризується достатньою чутливістю, високою селективністю і відтворюваністю результатів, задовільним часом відгуку й терміном придатності. Такі характеристики розробленого електрода дозволяють запропонувати його для застосування в аналізі питної і природних вод різної мінералізації, а також низки продуктів харчування. Результати визначення вмісту нітратів у шести зразках овочів запропонованим і стандартним методом збігаються в межах статистичної похибки.

Внесок авторів: Наталія Смик – концептуалізація, методологія, написання – перегляд і редагування; Богдана Копаниця – валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Владислав Самплавський – валідація даних.

Список використаних джерел

- Державні гігієнічні правила і норми (2013, 2020). *Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах (наказ № 368 від 13.05.2013)*. Зі змінами (наказ МОЗ України від 22.05.2020 № 1238). https://zakononline.com.ua/documents/show/347397_656916
- Державні санітарні норми та правила (2010). *Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (ДСанПіН 2.2.4-171-10)* (наказ МОЗ України від 01.07.2010 № 452/7747). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>
- ДСТУ 4948:2008 (2008). *Фрукти, овочі та продукти їх перероблення. Методи визначення вмісту нітратів*. З поправкою (наказ від 26.03.2008 № 101 "Про затвердження національних стандартів, внесення змін до національних стандартів, скасування нормативних документів та внесення змін до наказів Держспоживстандарту від 18.05.2007 № 104 та від 05.07.2007 № 144). http://online.budstandart.com.ua/catalog/doc-page?id_doc=83097
- Запорожець, О. А., Зинько, Л. С., Качан, І. А. (2007). Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде. *Журн. аналит. химии*, 62, 1271–1275.
- Запорожець, О. А., Надзхаfoва, О. Ю., Зубенко, О. І., Іщенко, В. Б., Трачевський, В. В., Сухан, В. В. (1995). Застосування четвертинної амонійної солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів. *Укр. хім. журн.*, 61, 64–69.
- Паспорт ГРБА.4184.015 ПС. Электрод ионоселективный ЭЛИС-121NO3. ООО "Измерительная техника". [https://www.izmtch.ru/upload/Instr\(electrod\)/ES-1/elis_121NO3.pdf](https://www.izmtch.ru/upload/Instr(electrod)/ES-1/elis_121NO3.pdf)
- Chunbo, Jiang, Yinghe, He, Yang Liu. (2020). Recent advances in sensors for electrochemical analysis of nitrate in food and environmental matrices. *Analyst*, 145, 5400–5413. DOI: 10.1039/D0AN00823K (Critical Review)
- Cuartero, M. and Crespo, G. A. (2018). All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ. *Current Opinion in Electrochemistry*, 10, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.04.004>
- Gulbault, G. G. (1981). Recommendations for publishing Manuscripts on Ion-selective Electrodes. *Pure & Appl. Chem.*, 53, 1907–1912. <https://publications.iupac.org/pac-2007/1981/pdf/5310x1907.pdf>
- Hord, N. G., Tang, Y., Bryan, N. S. (2009). Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic context for potential health benefits. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 90 (1), 1–10. DOI: 10.3945/ajcn.2008.27131
- Jaksyn, P., Gonzalez, C. A. (2006). Nitrosamine and related food intake and gastric and oesophageal cancer risk: A systematic review of the epidemiological evidence. *World J Gastroenterol*, 12(27), 4296–4303. <https://doi.org/10.3748/wjg.v12.i27.4296>
- Kalcher, K., Kauffmann, J. M., Wang, J., Svancara, I., Vytras, K., Neuhold, C., Vaild, Z. (1995). Sensors Based on Carbon Paste in Electrochemical Analysis: A Review with Particular Emphasis on the Period 1990–1993. *Electroanalysis*, 7(1), 5–22. DOI: 10.1002/elan.11400070103
- Kong, Thoo Lin P., Araujo, A. N., Montenegro, M. S. B. S. M., Peres-Olmos, R. (2005). New PVC Nitrate-Selective Electrode: Application to Vegetables and Mineral Waters. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (2), 211–215. DOI: 10.1021/jf049227u
- Nadzhafova, O. Yu., Zaporozhets, O. A., Rachinska, I. V., Fedorenko, L. L. and Yusupov, N. (2005). Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods. *Talanta*, 67 (4), 767–772. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.04.002
- Nezamzadeh-Ejhi, A., Nematollahi, Z. (2011). Surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) as a nitrate selective electrode. *Electrochimica Acta*, 56, 8334–8341. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.013
- Schwarz, J., Enseleit, U., Trommer, K., Mertig, M. (2019). All-Solid-State Ion-Selective Electrodes Based on Graphite Paste for Determination of Calcium(II) and Nitrate. *International Journal of Chemistry*, 11(2), 156–163.
- Stani, Z. and Girousi, S. (2011). Carbon Paste Electrodes in Potentiometry: The State of the Art and Applications in Modern Electroanalysis (A Review). *Sensing in Electroanalysis*, 6, 89–128. URL: <http://hdl.handle.net/10195/42535>
- State hygienic rules and norms (2013, 2020). *Regulation of maximum levels of certain pollutants in food products* (order №368 from 13.05.2013). With changes. (Order of the Ministry of Health of Ukraine from 22.05.2020 № 1238). https://zakononline.com.ua/documents/show/347397_656916
- State sanitary norms and rules (2010). *Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption (ДСанПіН 2.2.4-171-10)*. (Order of the Ministry of Health of Ukraine from 01.07.2010 № 452/7747). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>
- Svancara, I., Vytras, K., Barek, J., Zima, J. (2001). Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(4), 311–345. DOI: 10.1080/20014091076785 Corpus ID: 95843094
- Zaporozhets, O. A., Kachan, I. A., Zinko, L. S., Bas, J. P. and Davydov, V. I. (2011). Interaction of Molybdo-Phosphoric and Molybdo-Antimono-Phosphoric Heteropoly Acids with Silica Gels Modified with Aliphatic and Heterocyclic Quaternary Ammonium Salts. *Adsorption Science & Technology*, 2011, 29 (3), 319–330. DOI: 10.1260/0263-6174.29.3.319
- Zaporozhets, O. A., Nadzhafova, O. Yu., Verba, V. V., Dolenko, S. A., Keda, T. Ye., Sukhan, V. V. (1998). Solid phase reagents for the determination of anionic surfactants in water. *Analyst*, 123, 1583–1586. DOI: 10.1039/a708811f
- Zaporozhets, O. A., Shulga, O. V., Nadzhafova, O. Yu., Turov, V. V., Sukhan, V. V. (2000). The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quaternary ammonium salts with the amorphous silica surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 168(2), 103–108. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00492-6
- Zaporozhets, O. A., Zinko, L. S., Kachan, I. A. (2007). The solid-phase reagents for the determination of the phosphorus and organic reductants in water. *Zhurn. analit. khimii*, 62, 1271–1275 [in Russian].

Отримано редакцією журналу / Received: 02.05.23

Прорецензовано / Revised: 08.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 21.06.23

Bogdana KOPANYTSA, Student
e-mail: bogdana.kop@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Vladyslav SAMPLAVSKY, Student
e-mail: svv180@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Nataliia SMYK, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-7788-8744
e-mail: nsmyk@chem.univ.kiev.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE AS A SENSOR FOR POTENTIOMETRIC DETECTION OF NITRATES

Background. Nitrate is one of common contaminants in food. Potentiometry has short response time and low requirement of sample preparation, high selectivity and sensitivity, ease operation and miniaturization. So, it is a promising method for the rapid detection of nitrates in various environmental matrices. An all-solid-state ion-selective electrodes based on modified carbon paste possess advantages such as ease preparation and regeneration, stable response and low Ohmic resistance. makes it suitable anion exchanger. Therefore, carbon paste electrode modified with such quaternary ammonium salt adsorbed onto silica gel could show good response to nitrates.

Methods. The properties of the prepared electrode were studied by the potentiometric method according to the IUPAC recommendations. The potential of the investigated electrode, measured relative to the 3,5 M silver chloride reference electrode, was used as an analytical signal.

Results. The electrode proposed was fully characterized in terms of composition, response time, ionic strength and usable pH range. The electrode with mass ratio carbon: modifier 1 : 5 exhibit linear response to nitrate species in the range of $1,5 \cdot 10^{-4}$ to $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l with Nernstian slope of $0,062 \pm 0,007$ V per decade of nitrate concentration and detection limit of $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. The analytical response of the electrode to nitrate remains constant in the pH range of 2,5 to 9,8 and in the presence of $1 \cdot 10^{-3}$ to 0,2 mol/l KCl. The response of the electrode reaches to its equilibrium value within 25 s after immersing the electrode in nitrate solution with concentration of $1 \cdot 10^{-7}$ to $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l and 15 s in solution of $1 \cdot 10^{-3}$ to $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Selectivity coefficients showed chloride anions have minimal interfere with the electrode function ($k_{NO_3^-/Cl^-}^{pot} = 1 \cdot 10^{-4}$). The electrode was used for determination of nitrate in vegetables using direct potentiometry method. The validation of results was proved by reference method and the satisfactory results were obtained.

Conclusions. A nitrate-selective electrode based on carbon paste with the addition of quaternary ammonium salt immobilized on the surface of silica gel is proposed. It was established that the modifier gives the electrode an anionic function. Given the high selectivity, sensitivity and speed of response, the developed electrode is suitable for the determination of nitrates in drinking water of various mineralization and vegetable products after minimal sample preparation.

Keywords: potentiometric sensor, quaternary ammonium salt – modified silica gel, modified carbon paste electrode, nitrate determination, vegetable.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).2](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).2)

Наталія КОТОВА, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0002-6221-2290

e-mail: nataliia.kotova@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Наталія УСЕНКО, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0002-8342-1884

e-mail: nusenko67@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Наталія ГОЛОВАТА, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0002-4690-4772

e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ag-Ca-Ge

Вступ. Раніше авторами статті методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії було виконано дослідження ентальпій змішування розплавів Ag-Ca-Ge при 1300–1550 K в обмеженому інтервалі складу. Топологію ізоентальпій змішування для всієї області складу отримано моделюванням за теорією регулярного розчину. Для більш повного розуміння природи міжчастинкової взаємодії у цих розплавах необхідно отримати інші термодинамічні функції, опис яких наразі відсутній у літературі. Тому моделювання надлишкових енергій Гіббса й ентропій змішування розплавів Ag-Ca-Ge є актуальним. Об'єктом дослідження у пропонованій роботі є термодинамічні функції розплавів Ag-Ca-Ge.

Методи. Застосовано моделювання за теорією регулярного розчину з використанням формалізму Редліха – Кістера – Муджиану на базі відомостей про граничні подвійні системи Ag-Ca(Ge), Ca-Ge та ентальпій змішування розплавів Ag-Ca-Ge з урахуванням терму специфічної потрійної взаємодії. Особливості взаємодії різноименних компонентів у цій системі розглянуто з погляду загальних фізико-хімічних понять.

Результати. Для всього концентраційного трикутника системи Ag-Ca-Ge змодельовано надлишкові енергії Гіббса й ентропії змішування при 1400 K. Завдяки застосованій методиці розрахунку авторами визначено надлишкові енергії Гіббса змішування розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge з урахуванням терму специфічної потрійної взаємодії компонентів у цій системі.

Висновки. Максимум взаємодії різноименних компонентів у розплавах Ag-Ca-Ge припадає на область складу, наближеного до граничної системи Ge-Ca, з локалізацією, яка відповідає на фазовій діаграмі сполукам Ca_2Ge і CaGe , що плавляються конгруентно. Зі збільшенням вмісту срібла у потрійному розплаві спостерігається поступове зменшення за абсолютною величиною екзотермічних термодинамічних функцій змішування у напрямку кута срібла на концентраційному трикутнику. Показано, що значне зменшення вмісту кальцію у розплавах Ag-Ca-Ge сприяє руйнуванню ближнього порядку, який існує в бінарних сплавах Ca-Ge та Ca-Ag, що, загалом, понижує ефективність взаємодії різноименних компонентів у потрійних розплавах. Особливості взаємодії різноименних компонентів у цій потрійній системі розглянуто з погляду загальних фізико-хімічних понять (електронегативність і енергія Фермі компонентів, заповненість зовнішніх електронних оболонок атомів). Енергетику сплавоутворення в розплавах Ag-Ca-Ge визначає взаємодія різноименних компонентів у граничній системі Ca-Ge, дещо менший вплив спричиняє взаємодія компонентів у системі Ag-Ca.

Ключові слова: срібло, кальцій, германій; надлишкові енергії Гіббса, надлишкові ентропії змішування.

Вступ

Методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії нами в (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) виконано дослідження ентальпій змішування розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge при 1300–1550 K в обмеженому інтервалі складу. Для всього концентраційного трикутника топологію ізоентальпій змішування цих розплавів отримано моделюванням за теорією регулярного розчину з використанням формалізму Редліха – Кістера – Муджиану з урахуванням визначеного з експерименту терму специфічної потрійної взаємодії. Для більш повного розуміння природи міжчастинкової взаємодії у рідких сплавах Ag-Ca-Ge необхідно отримати інші термодинамічні функції, відомості про які наразі відсутні в літературі, тому у пропонованій роботі ми виконали моделювання надлишкових енергій Гіббса й ентропій змішування розплавів Ag-Ca-Ge на основі відомих із літератури даних про граничні бінарні системи й раніше отриманих нами в (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) інтегральних ентальпій змішування цих потрійних розплавів.

Огляд літератури. Об'єкти та методи дослідження. Коротко розглянемо застосовані в роботі відомості про термодинамічні властивості граничних подвійних систем Ag-Ca(Ge) та Ca-Ge.

Система Ag-Ca. Найсучасніший найбільш повний критичний аналіз і моделювання термодинамічних влас-

тностей рідких і твердих сплавів цієї системи проведено у (Wang, Chartrand, Jung, 2015), а в (Debski et al., 2014) визначено стандартні ентальпії утворення твердих сплавів системи. У системі утворюються, згідно з (Huang et al., 2008), шість стехіометричних інтерметалідних фаз: Ca_2Ag_9 , Ca_2Ag_7 , CaAg_2 , CaAg , Ca_5Ag_3 і Ca_3Ag , а такими інтерметалідами, що плавляються конгруентно, є найбільш високотемпературні сполуки Ca_2Ag_7 (1004 K) та CaAg (938 K). Значення стандартних ентальпій утворення цих інтерметалідів за (Debski et al., 2014) становлять, відповідно, 18,8 та $-28,0$ кДж·моль⁻¹. Ентальпії змішування рідких сплавів зазначеної системи визначені у (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009) методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії, яка забезпечує найбільш достовірне визначення цієї величини, при 1300 K для всього інтервалу складу. Рівняння, яке описує концентраційну залежність ентальпії змішування розплавів системи Ag-Ca, за даними (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009), таке (кДж·моль⁻¹):

$$\Delta H_{\text{Ag-Ca}} = x_{\text{Ag}}(1 - x_{\text{Ag}}) \times \\ \times (-63,1 - 74,1x_{\text{Ag}} + 270,3x_{\text{Ag}}^2 - 954,4x_{\text{Ag}}^3 + 1183,3x_{\text{Ag}}^4 - 450,6x_{\text{Ag}}^5) \quad (1)$$

Мінімум інтегральної ентальпії ΔH_{min} становить $-23,5 \pm 1,0$ кДж·моль⁻¹ при $x_{\text{Ag}} = 0,6$, а ентальпії змішування

для компонентів за нескінченного розведення такі:
 $\Delta \bar{H}_{Ag}^{\infty} = -63,3 \pm 5,1$, $\Delta \bar{H}_{Ca}^{\infty} = -88,7 \pm 7,6$ кДж·моль⁻¹.

У роботі (Dębski, Gašior, 2014) авторами проведено оптимізацію наявних у літературі експериментальних

$${}^{ex} \Delta G_{Ag-Ca} = x_{Ag} x_{Ca} \left[(-97846 - 1.381 \cdot T) + (-16719 + 11.004 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ca}) + \right. \\ \left. + (35892 - 29.384 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ca})^2 + 4714(x_{Ag} - x_{Ca})^3 \right] \quad (2)$$

Система Ca-Ge. Фазова діаграма системи Ca-Ge була досліджена в (Palenzona, Manfrinetti, Fornasini, 2002). Підтверджено наявність чотирьох інтерметалідних фаз: Ca₂Ge, Ca₅Ge₃, CaGe і CaGe₂, а також встановлено раніше невідому фазу Ca₇Ge₆. Такими, що плавляться конгруентно і за високої температури, є інтерметаліди Ca₂Ge (1583 K) та CaGe (1483 K). Термодинамічні властивості рідких і твердих сплавів системи вивчено у значній кількості робіт різними експериментальними методами. Слід зазначити, що інформація доволі сильно розрізняється. Тому нещодавно у (Shevchenko et al., 2015) не тільки проведено докладний критичний аналіз наявних у літературі відомостей про термодинамічні властивості твердих і рідких сплавів цієї системи, а також експериментально, методом ізопериметричної високотемпературної калориметрії, визначено ентальпії змішування розплавів у інтервалі концентрацій $0 < x_{Ge} < 0,08$ при 1270–1300 K та $0,54 < x_{Ge} < 1$ при 1370–1520 K. Так, у (Shevchenko et al., 2015) показано, що сплавоутворення у цій системі супроводжується значними екзотермічними ефектами ($\Delta H_{min} = -58,2$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Ge} = 0,4$); а парціальні

$$\Delta H_{Ca-Ge} = x_{Ge}(1 - x_{Ge})(-199,8 - 351,7x_{Ge} + 228,6x_{Ge}^2 + 2023,7x_{Ge}^3 - 3202,0x_{Ge}^4 + 1363,6x_{Ge}^5), \quad (3)$$

$${}^{ex} \Delta S_{Ca-Ge} = x_{Ge}(1 - x_{Ge})(-52,1 - 207,0x_{Ge} + 487,1x_{Ge}^2 + 617,7x_{Ge}^3 - 1715,6x_{Ge}^4 + 865,8x_{Ge}^5). \quad (4)$$

Змодельовані авторами (Shevchenko et al., 2015) концентраційні залежності енергій Гіббса змішування розплавів і активності їхніх компонентів набагато більше симетричні, ніж ентальпія змішування рідких сплавів Ca-Ge. Оцінені ентропії змішування розплавів мають від'ємні значення з мінімумом, сильно зміщеним у бік кальцію.

Система Ag-Ge. Значна кількість досліджень присвячена вивченню термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Ag-Ge. Найновіші з них – найбільш докладний аналіз стану досліджень і термодинамічне оцінювання бінарної системи Ag-Ge в роботах (Delsante, Borzonea, Novakovic, 2019; Rajkumar, Chen, 2018).

Фазова діаграма цієї системи за (Rajkumar, Chen, 2018) – простого евтектичного типу. Проте система Ag-Ge є такою, у якій сплавоутворення супроводжується як екзотермічним, так і ендотермічним ефектами, тобто збагачені на Ag сплави характеризуються від'ємними значеннями ентальпії змішування і виявляють тенденцію до формування гетерокоординованих асоціатів у рідкій

$$\Delta H_{Ag-Ge} = x_{Ag}(1 - x_{Ag})(16,3 - 2,4x_{Ag} - 539,5x_{Ag}^2 + 4238,9x_{Ag}^3 - 14166,3x_{Ag}^4 + 23361,8x_{Ag}^5 - 18804,2x_{Ag}^6 + 5882,8x_{Ag}^7). \quad (5)$$

Екстремальні значення інтегральної ентальпії змішування розплавів подвійної системи Ag-Ge становлять: $\Delta H_{min} = -1,1$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Ge} = 0,1$, $\Delta H_{max} = 2,3$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Ge} = 0,7$.

Автором (Chevalier, 1988) на основі наявної на той час експериментальної інформації щодо термодина-

термодинамічних даних для системи Ag-Ca та запропоновано вираз для розрахунку надлишкової енергії Гіббса змішування рідких розчинів цієї системи у вигляді такого полінома Редліха – Кістера:

ентальпії змішування компонентів за нескінченного розведення при 1300 K становлять: $\Delta \bar{H}_{Ca}^{\infty} = -138$, $\Delta \bar{H}_{Ge}^{\infty} = -200$ кДж·моль⁻¹.

Ентальпії утворення твердих фаз у системі Ca-Ge, узяті авторами (Shevchenko et al., 2015) з різних джерел, також указують на великі екзотермічні ефекти утворення сплавів. Наприклад, стандартна ентальпія утворення твердої сполуки Ca₂Ge, найбільш стійкої у системі Ca-Ge, становить приблизно -66 кДж·моль⁻¹.

Усі інші термодинамічні функції, як то енергії Гіббса, ентропії змішування, активності компонентів тощо, розраховано для широкого інтервалу температур із використанням моделей ідеального й регулярного асоційованих розчинів, відповідно до наявних літературних даних із термодинамічних властивостей твердих сплавів і фазової діаграми системи Ca-Ge. Інтерполяційні рівняння для концентраційних залежностей ентальпії і надлишкової ентропії змішування розплавів системи Ca-Ge при 1300 K представлено у (Shevchenko et al., 2015) таким чином (кДж·моль⁻¹ та Дж·(моль·K)⁻¹, відповідно):

фазі (Kazimirov et al., 2008). При цьому сплави, збагачені на Ge та проміжного складу, демонструють незначне змішування, що підтверджується додатними значеннями їхніх термодинамічних функцій (Баталин, Белобородова, Стукало, 1971; Hultgren et al., 1973).

При термодинамічному моделюванні властивостей цієї системи за методом CALPHAD у (Delsante, Borzonea, Novakovic, 2019; Rajkumar, Chen, 2018) використовувались значення ентальпій змішування, наведені в (Баталин, Белобородова, Стукало, 1971), де для розрахунку ΔH було використано результати вимірювання активності компонентів методом електрорушійних сил, а також дані довідника (Hultgren et al., 1973). Виконана нами сумісна математична обробка даних (Баталин, Белобородова, Стукало, 1971) і (Hultgren et al., 1973) за МНК дозволила отримати ступеневий поліном, за яким можна обчислити ентальпію змішування рідких розплавів системи Ag-Ge у всьому інтервалі концентрацій при 1430 K, кДж·моль⁻¹:

мічних властивостей і фазових рівноваг було виведено нові самоузгоджені параметри термодинамічних моделей для рідкої і твердої фаз у системі Ag-Ge. Отримані коефіцієнти було оптимізовано за допомогою CALPHAD. Вираз для розрахунку надлишкової енергії Гіббса змішування розплавів системи Ag-Ge наведено у (Chevalier, 1988) у вигляді полінома Редліха – Кістера другого порядку:

$${}^{ex} \Delta G_{Ag-Ge} = x_{Ag} x_{Ge} \left[(8708,55 - 7,228525 \cdot T) + (-14467,9 + 5,10544 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ge}) + \right. \\ \left. + (-7955,55 + 2,875185 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ge})^2 \right] \quad (6)$$

На рис. 1 показано концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування рідких сплавів граничних подвійних систем Ag-Ge (Баталин, Белобородова,

Стукало, 1971; Hultgren et al., 1973), 1430 K, Ag-Ca за (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009), 1300 K і Ca-Ge за (Shevchenko et al., 2015), 1300 K.

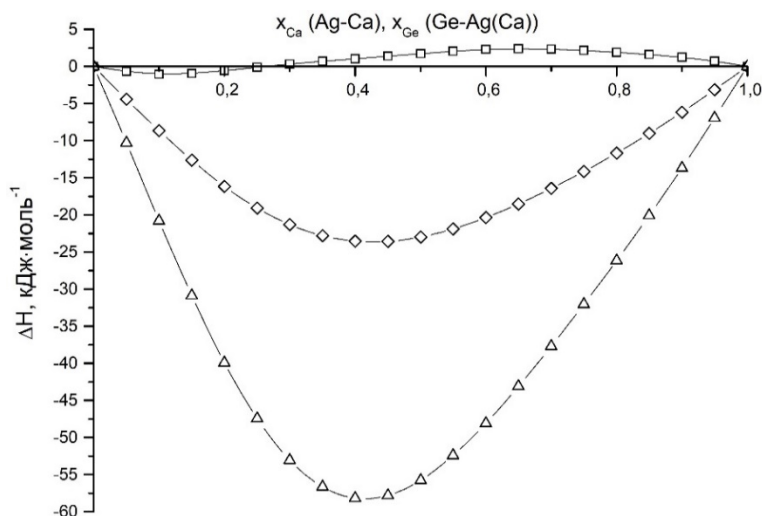


Рис. 1. Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування рідких сплавів граничних подвійних систем:

□ – Ag-Ge, 1430 K, ◇ – Ag-Ca, 1300 K і △ – Ca-Ge, 1300 K

Методи

Для визначення повного набору термодинамічних властивостей рідких розплавів потрібної системи Ag-Ca-Ge було обрано формалізм Редліха – Кістера – Муджиану. При цьому ентальпії змішування потрібної системи вважали практично незалежними від температури, їх було взято з експериментальних результатів, отриманих авторами (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) для потрібної системи Ag-Ca-Ge з урахуванням визначеного терму специфічної потрібної взаємодії. Наближення слабкої залежності ентальпії змішування від температури для трикомпонентної системи має бути справедливим у достатньо широкому температурному інтервалі 1200–1600 K.

Температурною залежністю ентропії змішування потрібної системи також у першому наближенні можна знехтувати. Параметри ентропій змішування були розраховані

в наближенні регулярного внеску подвійних систем в ентропію змішування потрібної системи. Внески подвійних систем оцінили за даними робіт (Chevalier, 1988; Dębski, Gašior, 2014; Shevchenko et al., 2015). Внески потрібних взаємодій в ентропію ми не враховували, оскільки немає ніяких експериментальних даних, з яких можна було б зробити обґрунтовані припущення щодо них.

Результати

Параметри подвійної взаємодії для надлишкової ентропії змішування $^{\text{ex}}\Delta S_{A-B}$ у розплавах Ag-Ca, Ge-Ag та Ge-Ca в інтервалі температур 1200–1600 K (Дж·(моль·К)⁻¹) наведено в табл. 1.

На рис. 2 показано отримані концентраційні залежності надлишкової ентропії змішування розплавів подвійних граничних систем Ag-Ca(Ge) та Ca-Ge в усьому інтервалі складу при 1400 K.

Таблиця 1

Параметри подвійної взаємодії для надлишкової ентропії змішування $^{\text{ex}}\Delta S_{A-B}$ у розплавах Ag-Ca, Ge-Ag та Ge-Ca в інтервалі температур 1200–1600 K (Дж·(моль·К)⁻¹)

Система	Параметри взаємодії для $^{\text{ex}}\Delta S_{A-B}$
Ag-Ca	$^0L_{\text{Ca-Ag}} = 1,4$
	$^1L_{\text{Ca-Ag}} = 11,0$
	$^2L_{\text{Ca-Ag}} = 29,4$
Ge-Ag	$^0L_{\text{Ge-Ag}} = 7,2$
	$^1L_{\text{Ge-Ag}} = 5,1$
	$^2L_{\text{Ge-Ag}} = -2,9$
Ge-Ca	$^0L_{\text{Ge-Ca}} = -36,8$
	$^1L_{\text{Ge-Ca}} = 78,1$
	$^2L_{\text{Ge-Ca}} = -19,4$
	$^3L_{\text{Ge-Ca}} = -81,1$
	$^4L_{\text{Ge-Ca}} = 28,0$
	$^5L_{\text{Ge-Ca}} = 27,0$

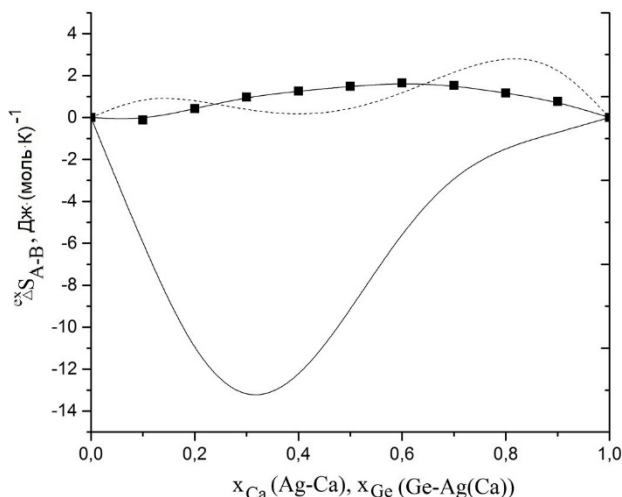


Рис. 2. Концентраційні залежності надлишкової ентропії змішування розплавів Ca-Ge (—), Ag-Ca (—■—) та Ag-Ge (---) систем при 1400 К

Видно, що для розплавів систем Ag-Ca та Ag-Ge характерні невеликі додатні значення надлишкової ентропії змішування. Утворення розплавів системи Ge-Ca супроводжується помітними екзотермічними ефектами. У всій області концентрацій спостерігаються великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Параметри взаємодії для ентропії (табл. 1) і для ентальпії за (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) були застосовані для подальшого моделювання енергій Гіббса розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge у всьому діапазоні концентрацій за моделлю регулярного розчину з використанням поліномів Редліха – Кістера – Муджиану (Hillert, 1980) за таким формалізмом:

$$\begin{aligned} {}^{ex}\Delta G(x_{Ag}, x_{Ca}, x_{Ge}) = & x_{Ca} x_{Ag} \sum_{i=0}^n {}^iL_{Ca-Ag} (x_{Ca} - x_{Ag})^i + x_{Ge} x_{Ag} \sum_{i=0}^n {}^iL_{Ge-Ag} (x_{Ge} - x_{Ag})^i + \\ & + x_{Ge} x_{Ca} \sum_{i=0}^n {}^iL_{Ge-Ca} (x_{Ge} - x_{Ca})^i + x_{Ca} x_{Ag} x_{Ge} (x_{Ca} {}^0L_{Ag-Ca-Ge} + x_{Ag} {}^1L_{Ag-Ca-Ge} + x_{Ge} {}^2L_{Ag-Ca-Ge}), \end{aligned} \quad (7)$$

де ${}^iL_{Ca-Ag}$, ${}^iL_{Ge-Ag}$ і ${}^iL_{Ge-Ca}$ – коефіцієнти поліномів Редліха – Кістера для відповідних бінарних граничних систем, причому для них урахувалася температурна залежність; n – ступені поліномів, ${}^0L_{Ag-Ca-Ge}$, ${}^1L_{Ag-Ca-Ge}$ і ${}^2L_{Ag-Ca-Ge}$ – параметри специфічної потрійної взаємодії для опису властивостей потрійної системи згідно з методом Редліха – Кістера – Муджиану.

Параметри подвійної і потрійної взаємодії для надлишкової енергії Гіббса змішування в розплавах граничних

бінарних систем та Ag-Ca-Ge в інтервалі температур 1200–1600 К наведені в табл. 2.

На рис. 3 наведено проєкції змодельованих нами ізоліній надлишкових енергій Гіббса й ентропії змішування розплавів системи Ag-Ca-Ge на трикутник Гіббса – Дюгема в усій області концентрацій при 1400 К, а на рис. 4 – отриману нами в (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) топологію ізоліній інтегральних ентальпій змішування розплавів цієї системи при 1300–1550 К з урахуванням терму специфічної потрійної взаємодії, визначеного з експерименту.

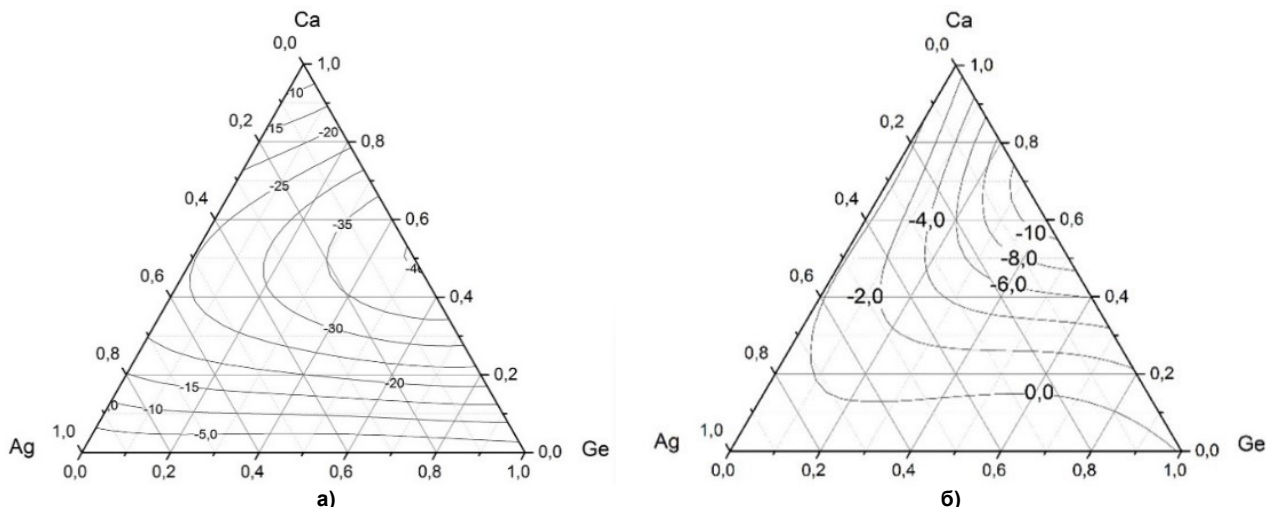


Рис. 3. Проєкції ізоліній надлишкових енергій Гіббса (а, кДж·моль⁻¹) та ентропії (б, Дж·(моль·К)⁻¹) змішування на трикутник Гіббса – Дюгема рідких сплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge при 1400 К

Таблиця 2

Параметри подвійної і потрійної взаємодії для надлишкової енергії Гіббса змішування в розплавах граничних бінарних систем (${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca}(\text{Ge}),\text{Ca-Ge}}$) та Ag-Ca-Ge (${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca-Ge}}$) в інтервалі температур 1200–1600 К (Дж·моль⁻¹)

Система	Параметри взаємодії для ${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca}(\text{Ge}),\text{Ca-Ge}}$ і ${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca-Ge}}$
Ag-Ca	${}^0L_{\text{Ca-Ag}} = -91980 - 1,4 \cdot T$
	${}^1L_{\text{Ca-Ag}} = 34340 - 11,0 \cdot T$
	${}^2L_{\text{Ca-Ag}} = 2912610 - 29,4 \cdot T$
	${}^3L_{\text{Ca-Ag}} = -35700$
	${}^4L_{\text{Ca-Ag}} = 3550$
	${}^5L_{\text{Ca-Ag}} = 14080$
Ge-Ag	${}^0L_{\text{Ge-Ag}} = 6910 - 7,2 \cdot T$
	${}^1L_{\text{Ge-Ag}} = 13820 - 5,1 \cdot T$
	${}^2L_{\text{Ge-Ag}} = 830 + 2,9 \cdot T$
	${}^3L_{\text{Ge-Ag}} = -21110$
	${}^4L_{\text{Ge-Ag}} = -33770$
	${}^5L_{\text{Ge-Ag}} = 67690$
	${}^6L_{\text{Ge-Ag}} = 27900$
	${}^7L_{\text{Ge-Ag}} = -45960$
Ge-Ca	${}^0L_{\text{Ge-Ca}} = -223050 + 36,8 \cdot T$
	${}^1L_{\text{Ge-Ca}} = 109900 - 78,1 \cdot T$
	${}^2L_{\text{Ge-Ca}} = 41410 + 19,4 \cdot T$
	${}^3L_{\text{Ge-Ca}} = -121410 + 81,1 \cdot T$
	${}^4L_{\text{Ge-Ca}} = 12\,940 - 28,0 \cdot T$
	${}^5L_{\text{Ge-Ca}} = 42\,610 - 27,0 \cdot T$
Ag-Ca-Ge	${}^0L_{\text{Ag-Ca-Ge}} = -218\,950$
	${}^1L_{\text{Ag-Ca-Ge}} = 268\,840$
	${}^2L_{\text{Ag-Ca-Ge}} = -26\,740$

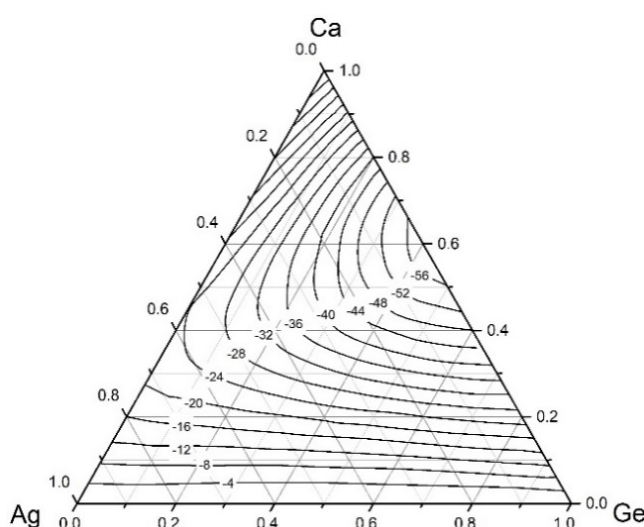


Рис. 4. Проекції ізоліній інтегральних ентальпій змішування на трикутник Гіббса – Дюгема розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge при 1300–1550 К за (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) (кДж·моль⁻¹)

Дискусія і висновки

Серед трьох граничних подвійних систем найбільші екзотермічні ентальпії, енергії Гіббса й ентропії змішування спостерігаються для рідких сплавів Ca-Ge. Отримані дані з термодинамічних функцій змішування потрійних розплавів (рис. 3, 4) дозволяють дійти висновку, що в області складів, наближених до цієї подвійної граничної системи, превалює внесок взаємодії між атомами Ca та Ge. Максимум взаємодії спостерігається поблизу складів, що відповідають на фазовій діаграмі системи Ca-Ge сполукам Ca_2Ge і CaGe , які плавляться конгруентно (Palenzona, Manfrinetti, Fornasini, 2002). Зі збільшенням вмісту срібла у потрійному розплаві спостерігається поступове зменшення за абсолютною величиною екзотермічних термодинамічних функцій змішування у напрямку кута срібла на концентраційному трикутнику (рис. 3, 4). Це пов'язано, насамперед, зі зменшенням частки атомів Ge, що знаходяться в першій координаційній сфері великих за розміром атомів Ca, і заміною їх на атоми Ag, взаємодія яких з атомами Ca суттєво менша. Останнє твердження можна проілюструвати величинами перших парціальних ентальпій змішування Ge та Ag із Ca ($\Delta \bar{H}_{\text{Ge}}^{\infty} = -200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}^{\infty} = -63 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, за даними (Shevchenko et al., 2015) та (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009), відповідно). Таке зменшення взаємодії свідчить про значно меншу спроможність атомів срібла порівняно з атомами германію акцептувати s-електрони активного електропозитивного кальцію у відповідних сплавах.

Це можна пояснити переважно двома факторами. По-перше, різниця електронегативностей атомів Ge та Ca ($\Delta \chi = 0,98$ за Олредом – Роховим (Electronegativity (Allred-Rochow), [Electronic resource]) суттєво вища, ніж для Ag та Ca ($\Delta \chi = 0,38$). По-друге, ємність незаповненої 4sp-зони германію у сплаві значно вища (4 ел/атом), ніж для Ag, який має заповнену 4d-зону й наполовину заповнену 5s-зону.

При збільшенні концентрації кальцію у подвійному сплаві 4sp-зона германію заповнюється електронами кальцію, при цьому у сплаві зберігається значна різниця енергій Фермі германієвого сплаву й металічного кальцію. Це можливо завдяки високому вихідному значенню цієї величини для чистих компонентів ($\Delta E_{\text{F Ge-Ca}} = 2 \text{ eV}$, (De Boer et al., 1988)), а також достатньо високій густині станів поблизу заповненої частини sp-зони сплаву.

У випадку сплавів срібла із кальцієм вихідна різниця енергій Фермі дещо нижча ($\Delta E_{\text{F Ag-Ca}} = 1,8 \text{ eV}$, (De Boer et al., 1988)). Густина незайнятих станів у s-зоні сплаву Ag-Ca, очевидно, також нижча. Як результат, величини екзотермічних надлишкових енергій Гіббса й ентальпій змішування відповідних подвійних сплавів є меншими.

Найменші екзотермічні надлишкові енергії Гіббса й ентальпії змішування потрійних сплавів спостерігаються при наближенні складу потрійного сплаву до граничної подвійної системи Ag-Ge. Остання характеризується найменшими тепловими ефектами сплавоутворення. Це пов'язано зі значною міжатомною взаємодією для чистих компонентів і незначними відмінностями в їхніх електронегативностях. Результатом є відсутність помітного енергетичного виграшу при їх змішуванні. Поблизу зазначеної системи неможливо очікувати хоча б скільки-небудь помітного вмісту міцних германій-кальцієвих

і срібло-кальцієвих асоціатів у зв'язку з малою концентрацією атомів кальцію, тобто значне зменшення вмісту кальцію у розплавах потрійної системи Ag-Ca-Ge сприяє руйнуванню ближнього порядку, який існує в бінарних сплавах Ca-Ge та Ca-Ag, що, узагалі, понижує ефективність взаємодії різнойменних компонентів у потрійних розплавах системи.

Отже, енергетику сплавоутворення в розплавах потрійної системи Ag-Ca-Ge визначає взаємодія різнойменних компонентів у граничній подвійній системі Ca-Ge, дещо менший вплив спричиняє взаємодія компонентів у системі Ag-Ca.

Внесок авторів: Наталія Котова – концептуалізація, методологія, написання – оригінальна чернетка; Наталія Усенко – валідація даних, написання – перегляд і редагування; Наталія Головата – програмне забезпечення, формальний аналіз.

Джерела фінансування. Роботу виконано за підтримки бюджетного фінансування МОН України (номер теми 22БФ037-10).

Список використаних джерел

- Баталин, Г. І., Белобородова, Е. А., Стукало, В. А. (1971). Термодинамические свойства жидких сплавов германия с серебром. Журнал физической химии, 45(10), 2697.
- Chevalier, P.-Y. (1988). Critical assessment of thermodynamic data for the Ag-Ge system. *Thermochimica Acta*, 130, 25–32. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87047-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87047-3).
- Debbski, A., Debbski, R., Gąsior, W., Góral, A. (2014). Formation enthalpy of intermetallic phases from Ag-Ca system. Experiment vs. modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 701–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.076>.
- De Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1988). *Cohesion in Metals*. North-Holland, Amsterdam.
- Debbski, A., Gąsior, W. (2014). Calorimetric studies and thermodynamic properties of liquid Ag-Ca alloys. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 77, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.05.021>.
- Delsante, S., Borzonea, G., Novakovic, R. (2019). Experimental thermodynamics, surface and transport properties of liquid Ag-Ge alloys. *Thermochimica Acta*, 682, 178432. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178432>.
- Electronegativity (Allred-Rochow). URL: https://www.webelements.com/periodicity/eneg_allred_rochow/
- Hillert, M. (1980). Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 4, 1–12. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(80\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(80)90016-4).
- Huang, G. X., Liu, L. B., Jia, B. R., Zhang, L. G., Jin, Z. P. (2008). Thermodynamic modeling of the Ca-Ag binary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1-2), 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.064>.
- Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M., Kelley, K. K. (1973). *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Materials Park: ASM International, 57–61.
- Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Usenko, N. I. (2009). Mixing enthalpies in Ag-Ca, Ag-Eu and Ag-Yb liquid alloys. *International Journal of Materials Research*, 100(7), 1001–1004. <https://doi.org/10.3139/146.110144>.
- Ivanov, M. I., Kotova, N. V., Usenko, N. I. (2021). The enthalpies of mixing of ternary liquid Ag-Ca-Ge alloys. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 9(1), 51–62. <https://doi.org/10.17721/fujcv9i1p51-62>.
- Kazimirov, V. P., Roik, O. S., Perevertailo, V. M., Loginova, O. B., Lisovenko, S. A. (2008). The nature of the ordering of atoms in a melt and the surface properties of simple eutectic systems. *Journal of Superhard Materials*, 30(4), 241–254. <https://doi.org/10.3103/S1063457608040035>.
- Palenzona, A., Manfrinetti, P., Fornasini, M. L. (2002). The phase diagram of the Ca-Ge system. *Journal of Alloys and Compounds*, 345, 144–147. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00326-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00326-2).
- Rajkumar, V. B., Chen, S.-W. (2018). Phase equilibria and thermodynamic descriptions of Ag-Ge and Ag-Ge-Ni systems. *Journal of Electronic Materials*, 47(7), 3666–3677. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6216-7>.
- Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic Properties of Alloys in the Binary Ca-Ge System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36, 554–572. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0408-0>.
- Wang, J., Chartrand, P., Jung, In-Ho (2015). Thermodynamic description of the Ag-(Ca, Li, Zn) and Ca-(In, Li) binary systems. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 50, 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.04.006>.

References

- Batalin, G. I., Beloborodova, E. A., Stukalo, V. A. (1971). Thermodynamic properties of germanium and silver molten alloys. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 45(10), 2697 [in Russian].

Chevalier, P.-Y. (1988). Critical assessment of thermodynamic data for the Ag-Ge system. *Thermochimica Acta*, 130, 25–32. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87047-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87047-3).

Dębski, A., Dębski, R., Gašior, W., Góral, A. (2014). Formation enthalpy of intermetallic phases from Ag-Ca system. Experiment vs. modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 701–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.076>.

De Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1988). *Cohesion in Metals*. North-Holland, Amsterdam.

Dębski, A., Gašior, W. (2014). Calorimetric studies and thermodynamic properties of liquid Ag-Ca alloys. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 77, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.05.021>

Delsante, S., Borzonea, G., Novakovic, R. (2019). Experimental thermodynamics, surface and transport properties of liquid Ag-Ge alloys. *Thermochimica Acta*, 682, 178432. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178432>.

Electronegativity (Allred-Rochow). URL: https://www.webelements.com/periodicity/eneg_allred_rochow/

Hillert, M. (1980). Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 4, 1–12. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(80\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(80)90016-4).

Huang, G. X., Liu, L. B., Jia, B. R., Zhang, L. G., Jin, Z. P. (2008). Thermodynamic modeling of the Ca-Ag binary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1-2), 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.064>.

Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M., Kelley, K. K. (1973). *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Materials Park: ASM International, 57–61.

Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Usenko, N. I. (2009). Mixing enthalpies in Ag-Ca, Ag-Eu and Ag-Yb liquid alloys. *International Journal of Materials Research*, 100(7), 1001–1004. <https://doi.org/10.3139/146.110144>

Ivanov, M. I., Kotova, N. V., Usenko, N. I. (2021). The enthalpies of mixing of ternary liquid Ag-Ca-Ge alloys. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 9(1), 51–62. <https://doi.org/10.17721/fujcv9i1p51-62>.

Kazimirov, V. P., Roik, O. S., Perevertailo, V. M., Loginova, O. B., Lisovenko S. A. (2008). The nature of the ordering of atoms in a melt and the surface properties of simple eutectic systems. *Journal of Superhard Materials*, 30(4), 241–254. <https://doi.org/10.3103/S1063457608040035>.

Palenzona, A., Manfrinetti, P., Fornasini, M. L. (2002). The phase diagram of the Ca-Ge system. *Journal of Alloys and Compounds*, 345, 144–147. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00326-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00326-2).

Rajkumar, V. B., Chen, S.-W. (2018). Phase equilibria and thermodynamic descriptions of Ag-Ge and Ag-Ge-Ni systems. *Journal of Electronic Materials*, 47(7), 3666–3677. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6216-7>.

Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic Properties of Alloys in the Binary Ca-Ge System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36, 554–572. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0408-0>.

Wang, J., Chartrand, P., Jung, In-Ho (2015). Thermodynamic description of the Ag-(Ca, Li, Zn) and Ca-(In, Li) binary systems. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 50, 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.04.006>.

Отримано редакцію журналу / Received: 07.05.023

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 26.06.23

Natalia KOTOVA, PhD, Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0002-6221-2290

e-mail: natalia.kotova@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Natalia USENKO, PhD, Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0002-8342-1884

e-mail: nusenko67@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Natalia GOLOVATA, PhD, Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0002-4690-4772

e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

MODELING OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TERNARY AG-CA-GE MELTS

Background. Previously, we studied the mixing enthalpies of Ag-Ca-Ge melts at 1300–1550 K in a limited range of composition using the method of high-temperature isoperibolic calorimetry. The topology of isoenthalpies of mixing for the entire range of composition was obtained by modeling according to the theory of regular solution. For a more complete understanding of the nature of the interparticle interaction in these alloys, it is necessary to obtain other thermodynamic functions that are currently missing in the literature. Therefore, modeling of excess Gibbs energies and entropies of mixing of Ag-Ca-Ge melts is relevant. The object of research in the proposed work is the thermodynamic functions of Ag-Ca-Ge melts.

Methods. Modeling according to the theory of regular solution using the Redlich-Kister-Muggianu formalism was applied based on information about the constituent systems Ag-Ca(Ge), Ca-Ge and mixing enthalpies of the Ag-Ca-Ge melts taking into account the term of specific ternary interaction. The features of the interaction of unlike components in this ternary system are considered from the point of view of general physicochemical concepts.

Results. The excess Gibbs energies and entropies of mixing were modeled for the entire concentration triangle of the Ag-Ca-Ge system at 1400 K. Thanks to the applied calculation method, the authors determined the excess Gibbs energies of mixing of the Ag-Ca-Ge melts, taking into account the term of the specific ternary interaction of the components in this system.

Conclusions. The maximum interaction of unlike components in ternary Ag-Ca-Ge melts falls on the composition region close to the binary boundary Ge-Ca system, with a localization corresponding to congruently melting Ca_2Ge and CaGe compounds on the phase diagram of this binary system. With an increase in the silver content in the ternary melt, a gradual decrease in absolute value of the exothermic thermodynamic mixing functions in the direction of the silver angle on the concentration triangle is observed. It is shown that a significant decrease in the calcium content in melts of the ternary Ag-Ca-Ge system contributes to the destruction of the short-range order that exists in the binary Ca-Ge and Ca-Ag alloys, which, in general, reduces the efficiency of interaction of unlike components in ternary melts. The energy of alloy formation in liquid Ag-Ca-Ge alloys is determined by the interaction of unlike components in the constituent system Ca-Ge, the interaction of the components in the Ag-Ca system has a less effect.

Keywords: silver; germanium; calcium; excess Gibbs energies; excess entropies of mixing.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).3)Надія ОЛІЙНИК¹, студ.
e-mail: nadzyaaa1@gmail.comОлена НІКОЛАЄВА¹, канд. хім. наук, молод. наук. співроб.
ORCID ID: 0009-0006-4799-776X
e-mail: avealokin.anel@gmail.comЕліна ЯНОВСЬКА¹, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-8674-7874
e-mail: elina_yanovska@ukr.netЛюдмила ВРЕТІК¹, д-р хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0003-3456-7518
e-mail: vretik_l@knu.ua¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ З АДСОРБОВАНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ 4-ВІНІЛПІРИДИНУ ТА ТРЕТ-БУТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Вступ. Органо-мінеральні композитні матеріали дозволяють посилювати адсорбційні властивості поруватих неорганічних матеріалів і отримувати ефективні сорбенти для вилучення іонів токсичних металів антропогенного походження зі стічних вод.

Метою роботи було створення органо-мінеральних композитів шляхом адсорбції на поверхні силікагелю кополімерів 4-вінілпіридину (4-ВП) і трет-бутилметакрилату (ТБМА) з різними молярними співвідношеннями комономерів і дослідження їхніх сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) .

Методи. Мольна частка комономерів у складі синтезованих кополімерів визначалась за допомогою ¹H ЯМР-спектроскопії. Імобілізацію кополімерів 4-ВП:ТБМА на поверхні доводили за допомогою ІЧ-спектроскопії. Термогравіметричний аналіз використовували для визначення мольної частки органічної складової (кополімерів) у створених композитах. Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі проведення сорбції, рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом.

Результати. Кополімеризацію 4-вінілпіридину (4-ВП) і трет-бутилметакрилату (ТБМА) здійснювали з вихідними молярними співвідношеннями комономерів 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Органо-мінеральні композити формували шляхом адсорбції цих кополімерів на поверхні силікагелю у масовому співвідношенні кополімер : силікагель 1 : 4. Знайдено масовий вміст органічної складової (кополімерів 4-ВП : ТБМА) у створених органо-мінеральних композитах: $13,6 \pm 0,1$ мас. % для кополімеру із початковим співвідношенням комономерів 4-ВП : ТБМА = 1 : 4 (композит 1); $15,7 \pm 0,1$ мас. % для кополімеру із початковим мольним співвідношенням комономерів ratio 4-ВП : ТБМА = 1 : 1 (композит 2) і $16,0 \pm 0,1$ мас. % для кополімеру із початковим співвідношенням комономерів 4-ВП : ТБМА = 4 : 1 (композит 3). Установлено, що їхня сорбційна ємність щодо всіх досліджених іонів у 2–3 рази вища за таку для вихідного силікагелю.

Висновки. Установлено, що найкращі сорбційні властивості щодо іонів Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) і Fe(III) притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4 : 1.

Ключові слова: органо-мінеральні композити, 4-вінілпіридин, трет-бутилметакрилат, сорбційні властивості.

Вступ

За останні роки антропогенне забруднення навколишнього середовища важкими металами набуло величезних масштабів. Вони накопичуються у ґрунтах і водах і завдають непоправної шкоди довкіллю. Тому пріоритетним завданням для хіміків на сьогоднішній день є створення нових способів і матеріалів для вилучення і подальшої регенерації важких металів із можливості повторного використання.

Одним із таких сучасних методів очищення гідросфери є створення органо-мінеральних композитних матеріалів, які дозволяють посилювати адсорбційні властивості поруватих неорганічних матеріалів і отримувати ефективні сорбенти для вилучення іонів токсичних металів антропогенного походження зі стічних вод. Такі матеріали мають характеризуватися високими сорбційною ємністю і швидкістю сорбції щодо іонів металів, а також екологічністю і дешевизною.

Піридиномісні полімери характеризуються комплексуювальною активністю щодо іонів перехідних металів, утворюючи з ними міцні комплекси. Завдяки цьому можна отримувати нові композитні піридиномісні матеріали й використовувати їх як сорбенти

щодо металоіонів за рахунок комплексоутворення. Синтез полівінілпіридинів детально описаний у роботах (Lee, Joseph, Gardella, 1992; Convertine et al., 2003; Zamfir et al., 2012; Yuan et al., 2003).

Полімери закріплюють на неорганічних носіях за допомогою фізичної та хімічної фіксації, золь-гель-методом, а також шляхом іммобілізації *in situ*, що дозволяє безпосередньо формувати їх на твердій поверхні. Як неорганічні носії використовують штучні кремнеземи, оксиди елементів IV групи (SnO_2 , TiO_2), активоване вугілля, фулерени, графіт, цеоліти (Бородавка та ін., 2011; Полішук та ін., 2007; Tertykh et al., 2008; Лосев, Дидух, Буйко, 2009).

У роботі (Boeva, Pyshkina, Sergeev, 2012) було визначено максимальну сорбційну здатність блок-кополімерів стирен-*b*-4-вінілпіридину, хімічно зв'язаних із поверхнею силікагелю, щодо оксоіонів Cr(VI) , іонів Pb(II) , Cr(III) , Zn(II) , Cd(II) . Також було виявлено залежність сорбційної здатності цього композита від значення рН. За даними зазначеного дослідження можна спрогнозувати перспективність подібних композитів як сорбентів для очищення стічних вод.

У роботі (Yanovska et al., 2020) описано синтез низки нових композитів на основі силікагелів з *in situ* іммобілізованими кополімерами 4-вінілпіридину та стирену, досліджено їхню будову й сорбційні властивості.

Будову й сорбційні властивості композитів на основі силікагелів із кополімерами 4-вінілпіридину та стирену, одержаних шляхом адсорбції попередньо синтезованих кополімерів на поверхні силікагелів, описано в роботі (Kuchkyruk et al., 2020).

Новий органо-мінеральний композит на основі силікагелю, *in situ* модифікованого кополімером 4-вінілпіридину, стирену й малеїнового ангідриду, досліджено в роботі (Yanovska et al., 2018).

Представлену роботу присвячено синтезу нових органо-мінеральних композитів шляхом адсорбції заздалегідь синтезованих кополімерів 4-вінілпіридину (4-ВП) і трет-бутилметакрилату (ТБМА) з різними молярними співвідношеннями мономерів на поверхні силікагелю і дослідженню їхніх сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III). ТБМА було обрано як другий комономер з огляду на його високу активність в умовах ініційованої радикальної полімеризації і, водночас, гідрофобність трет-бутильного замісника, що обумовлює нерозчинність у воді отримуваних кополімерів 4-вінілпіридину із трет-бутилметакрилатом (Krishnan, Srinivasan, 2004).

Методи

Кополімеризацію 4-вінілпіридину і трет-бутилметакрилату з вихідними молярними співвідношеннями комономерів 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1 здійснювали при температурі 75 °С без використання розчинника в атмосфері аргону. Як ініціатор застосовували 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН). Кополімери висаджували у воду з розчину ДМФА, відфільтровували, промивали й висушували при 80 °С протягом 24 год.

Синтез органо-мінеральних композитів відбувався шляхом адсорбції синтезованих на першій стадії кополімерів 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату на поверхню силікагелю. Для цього було вибрано масове співвідношення органічної (синтезовані кополімери) і

неорганічної складової (силікагель) композитів як 1 : 4. Синтезовані кополімери розчиняли у метил-трет-бутиловому етері, до отриманих розчинів додавали силікагель і, за допомогою роторного випаровувача, вилучали розчинник з утворених сумішей.

Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі проведення сорбції. При цьому 0,1 г композита контактував із 25 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів протягом однієї доби при періодичному ручному перемішуванні.

Рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом із застосуванням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра "Сатурн" (Україна) у полум'ї суміші "повітря – пропан – бутан" за ширини щілини 0,5 см. Довжини хвиль вимірів становили: для Купруму – 324,7 нм, Кадмію – 228,8, Плюмбуму – 283,3, Феруму – 248,3 нм.

Результати

На першій стадії синтезу композитів отримували кополімери 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату з різними молярними співвідношеннями мономерів.

Факт проходження реакції кополімеризації, увесь процес синтезу й очистки кополімеру контролювали за допомогою ПМР-спектрів.

У ПМР-спектрах отриманих кополімерів спостерігаються зсуви при 8,38 та 7,11-6,22 м. ч., які вказують на наявність протонів піридинового кільця. В області 2,62–0,64 м. ч. знаходяться протони вінільних груп 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату, а також трет-бутильної групи. У спектрах можна окремо виділити протони метильної групи в області 0,4 м. ч. Зіставлення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів піридинового кільця 4-вінілпіридину й метильної групи трет-бутилметакрилату також дозволяє визначити з невеликою похибкою молярне співвідношення та оцінити молярну частку ко-мономерів у складі синтезованих кополімерів. Результати проведених розрахунків молярних часток 4-вінілпіридину у складі синтезованих кополімерів, а також вихід кополімерів, наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Значення молярних часток 4-вінілпіридину (4-ВП) у складі кополімерів 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату (ТБМА), розраховані за результатами ПМР-спектроскопії

№ зразка композита	Вихідні молярні співвідношення комономерів 4-ВП : ТБМА	Вихідна молярна частка 4-ВП	Практичний вихід кополімеру, мас. %	Експериментально визначена (за результатами ¹ H-ЯМР-спектроскопії) молярна частка 4-ВП у складі синтезованих кополімерів
1	1 : 4	0,2	72,9	0,58
2	1 : 1	0,5	64,8	0,71
3	4 : 1	0,8	71,4	0,90

Друга стадія синтезу композитів полягала у здійсненні адсорбції отриманих кополімерів 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату на поверхні силікагелю. Для цього було вибрано однакове масове співвідношення органічної (синтезовані кополімери) і неорганічної складової (силікагель) композитів як 1 : 4.

Для підтвердження іммобілізації кополімерів 4-ВП і ТБМА на поверхні силікагелю був використаний метод ІЧ-спектроскопії. У ІЧ-спектрах синтезованих композитів, на відміну від вихідного силікагелю, спостерігаються смуги поглинання при 2975 см⁻¹, які можна віднести до валентних коливань С-Н, і при 1722 см⁻¹, які можна віднести до коливання С=О-групи метакрилату.

З метою визначення масової частки кополімерів у складі синтезованих композитів був проведений їхній термогравіметричний аналіз, а також термогравіметричний

аналіз вихідного силікагелю. Було виявлено, що всі іммобілізовані на поверхні силікагелю кополімери зазнають термодеструкції в інтервалі від 250 до 600 °С. Шляхом порівняння втрати маси синтезованих композитів і вихідного силікагелю у цьому температурному проміжку було знайдено, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композита 1 становить 13,6 ± 0,1 мас. %, композита 2 – 15,7 ± 0,1 мас. %, композита 3 – 16,0 ± 0,1 мас. %.

Дискусія і висновки

З літературних джерел відомо, що силікагелі практично не сорбують іони Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ та Fe³⁺, а піридиновмісні полімери й органо-мінеральні композити, до складу яких входять піридиновмісні полімери, відомі сорбційною активністю щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III). Очевидно, що сорбція обраних металоіонів поверхнею

синтезованих композитів має відбуватись тільки за рахунок процесів комплексоутворення адсорбованих кополімерів з іонами металів.

Попередні дослідження показали, що сорбція іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею усіх синтезованих композитів найкраще відбувається з водних розчинів нітратів цих металів без додавання будь-яких буферів у вихідні розчини. Отже, у вихідних розчинах зазначені металоіони знаходились у вигляді аквакомплексів.

Отримані ізотерми сорбції міліграмових кількостей обраних іонів дозволили однозначно розрахувати сорбційну ємність синтезованих композитів. Порівняння значень сорбційної ємності синтезованих композитів і вихідного силікагелю щодо всіх досліджених іонів наведено у табл. 2. З даних цієї таблиці випливає, що сорбційна ємність усіх синтезованих композитів щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ у 2–3 рази вища за таку

для вихідного силікагелю. Серед трьох синтезованих композитів найкращі сорбційні властивості щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 4-ВП : ТБМА = 4 : 1, що можна пояснити найбільшою кількістю 4-вінілпіридину в кополімері й найбільшою масовою часткою кополімеру у складі композита. Отримані дані дозволяють стверджувати, що сорбція іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею силікагелю з адсорбованими кополімерами 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату відбувається шляхом заміщення однієї молекули води у вихідних комплексах цих металів на піридинову групу адсорбованого полімеру й утворенням на твердій поверхні різнолігандних комплексів.

Таблиця 2

Сорбційна ємність синтезованих композитів і вихідного силікагелю щодо іонів $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cd}(\text{II})$

№ зразка композита	Вихідні молярні співвідношення 4-ВП : ТБМА	Сорбційна ємність							
		$\text{Pb}(\text{II})$		$\text{Cu}(\text{II})$		$\text{Fe}(\text{III})$		$\text{Cd}(\text{II})$	
		ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
1	1 : 4	0,005	0,95	0,010	0,66	0,027	1,52	0,012	1,32
2	1 : 1	0,004	0,81	0,009	0,57	0,028	1,55	0,014	1,60
3	4 : 1	0,006	1,16	0,013	0,81	0,029	1,60	0,014	1,60
Вихідний силікагель*		0,002	0,41	0,005	0,32	0,008	0,45	0,003	0,34

* – літературні дані.

Отже, радикальною кополімеризацією 4-вінілпіридину й трет-бутилметакрилату, узятих у вихідних молярних співвідношеннях 1 : 4, 1 : 1 та 4 : 1, синтезовано кополімери, застосовані для адсорбційної іммобілізації на поверхні силікагелю. Експериментально визначені за результатами ^1H -ЯМР-спектроскопії фактичні молні частки 4-вінілпіридину у складі синтезованих кополімерів становлять 0,58, 0,71 та 0,90.

Шляхом адсорбції синтезованих кополімерів на поверхні силікагелю синтезовано три нові органо-мінеральні композити. Факт іммобілізації кополімерів на поверхні силікагелю доведено з використанням ІЧ-спектроскопії. За результатами термогравіметричного аналізу знайдено, що масова частка адсорбованого кополімеру у складі композита на основі силікагелю з адсорбованим кополімером трет-бутилметакрилату й 4-вінілпіридину з вихідним молярним співвідношенням 1 : 4 становить $13,6 \pm 0,1$ мас. %, вихідним молярним співвідношенням 1 : 1 – $15,7 \pm 0,1$ мас. %, вихідним молярним співвідношенням 4 : 1 – $16,0 \pm 0,1$ мас. %.

У результаті дослідження сорбційних властивостей синтезованих композитів щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ установлено, що їхня сорбційна ємність щодо всіх досліджених іонів у 2–3 рази вища за таку для вихідного силікагелю.

Знайдено, що серед усіх синтезованих композитів найкращі сорбційні властивості щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ притаманні композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером трет-бутилметакрилату й 4-вінілпіридину з вихідним молярним співвідношенням комономерів 1 : 4, що можна пояснити найбільшою кількістю піридину у його складі.

Внесок авторів: Надія Олійник – валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Олена Ніколаєва – написання – перегляд і редагування; Єліна Яновська – концептуалізація, написання – перегляд і редагування; Людмила Вретік – концептуалізація, методологія.

Список використаних джерел

- Бородавка, Т. (2011). Адсорбція та хімічні перетворення на поверхні кремнеземів, модифікованих хітозаном: Автореферат дис. канд. хім. наук, Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйка, Київ, 17–18.
- Лосев, В., Дидух, С., Буйко, Е. (2009). Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах. *Аналитика и контроль*, 13(1), 33–39.
- Поліщук, Л. М., Яновська, Е. С., Янишпольський, В. В., Тьортис, В. А., Сухий, К. М., Бурмістр, М. В. (2007). Силікагель з іммобілізованим полііоном у визначенні аніонних комплексів $\text{Au}(\text{III})$. *Доповіді НАН України*, 11, 143–146. http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu_2007_11_28
- Boeva, Z., Pyshkina, O., & Sergeev, V. (2012). Synthesis of conducting polyaniline-polyanion interpolymer complexes and study of their composition and properties. *Polymer Science Series A*, 54(8), 614–620. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12060016>
- Convertine, A. J., Sumerlin, B. S., Thomas, D. B., Lowe, A. B., & McCormick, C. L. (2003). Synthesis of block copolymers of 2- and 4-vinylpyridine by RAFT polymerization. *Macromolecules*, 36(13), 4679–4681. <https://doi.org/10.1021/ma034361>
- Krishnan, R., Srinivasan, K. S. (2004). Homo and block copolymers of tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 40(10), 2269–2276. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.06.010>
- Kychkyruk, O., Kondratenko, O., Yanovska, E., Vretik, L., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Sorption properties of silica gel with adsorbed copolymers of 4-vinylpyridine and styrene with respect to $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ ions. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 701(1), 118–127. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1754080>
- Lee, H., Joseph, A., & Gardella, Jr. (1992). Multitechnique surface analysis of poly (N-vinylpyridine-co-styrene) and poly (N-vinylimidazole-co-styrene) random copolymers. *Polymer*, 33(20), 4250–4259. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90265-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90265-X)
- Tertykh, V. A., Polishchuk, L. M., Yanovska, E. S., & Dadashev, A. D. Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers. (2008). *Adsorption Science & Technology*, 26(1–2), 59–68. <https://doi.org/10.1260/026361708786035350>
- Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Adsorption properties of silica gel in situ modified with copolymers of 4-vinylpyridine and styrene towards ions of toxic metals. *Functional Materials*, 27(1), 210–217. <https://doi.org/10.15407/fm27.01.210>
- Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2018). Synthesis and adsorption properties of 4-vinylpyridine, styrene and maleic anhydride copolymer in situ immobilized on silica surface. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 672(1), 104–114. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542112>
- Yuan, J.-J., Ma, R., Gao, Q., Wang, Y. F., Cheng, S. Y., Feng, L. X., Fan, Z. Q., & Jiang, L. (2003). Synthesis and characterisation of polystyrene/poly(4-vinylpyridine) triblock copolymers by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation and their self-assembled

aggregates in water. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(4), 1017–1025. <https://doi.org/10.1002/app.12222>

Zamfir, M., Patrickios, C. S., Montagne, F., Abetz, C., Abetz, V., Oss-Ronen, L., & Talmon, Y. (2012). Styrene-vinyl pyridine diblock copolymers: synthesis by RAFT polymerization and self-assembly in solution and in the bulk. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 50(8), 1636–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.25935>

References

Boeva, Z., Pyshkina, O., & Sergeev, V. (2012). Synthesis of conducting polyaniline-polyanion interpolymer complexes and study of their composition and properties. *Polymer Science Series A*, 54(8), 614–620 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12060016>

Borodavka, T. (2011). Adsorption and chemical transformations on the surface of silica modified with chitosan: Abstracts of PhD theses, Chuiko Institute of Surface Chemistry, Kyiv, 17–18 [in Ukrainian].

Convertine, A. J., Sumerlin, B. S., Thomas, D. B., Lowe, A. B., & McCormick, C. L. (2003). Synthesis of block copolymers of 2- and 4-vinylpyridine by RAFT polymerization. *Macromolecules*, 36(13), 4679–4681. <https://doi.org/10.1021/ma034361l>

Krishnan, R., Srinivasan, K. S. (2004). Homo and block copolymers of tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 40(10), 2269–2276. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.06.010>

Kychkyruk, O., Kondratenko, O., Yanovska, E., Vretik, L., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Sorption properties of silica gel with adsorbed copolymers of 4-vinylpyridine and styrene with respect to Cu(II), Pb(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 701(1), 118–127. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1754080>

Lee, H., Joseph, A., & Gardella, Jr. (1992). Multitechnique surface analysis of poly (N-vinylpyridine-co-styrene) and poly (N-vinylimidazole-co-styrene) random copolymers. *Polymer*, 33(20), 4250–4259. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90265-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90265-X)

Losev, V., Diduh, S., & Buyko, E. (2009). The use of silica modified with polyhexamethylene guanidine and 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for

concentration and sorption-atomic-emission determination of metals in natural waters. *Analitika i kontrol*, 13(1), 33–39 [in Ukrainian].

Polishchuk, L. M., Yanovska, E. S., Yanishpolskiy, V. V., Tertykh, V. A., Sukhyy, K. M., & Burmistr, M. V. (2007). Silica with immobilized polioion for anionic complexes of Au(III) determination. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 11, 143–146 [in Ukrainian]. http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu_2007_11_28

Tertykh, V. A., Polishchuk, L. M., Yanovska, E. S., & Dadashev, A. D. (2008). Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers. *Adsorption Science & Technology*, 26(1–2), 59–68. <https://doi.org/10.1260/026361708786035350>

Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., & Sternik, D. (2020). Adsorption properties of silica gel in situ modified with copolymers of 4-vinylpyridine and styrene towards ions of toxic metals. *Functional Materials*, 27(1), 210–217. <https://doi.org/10.15407/fm27.01.210>

Yanovska, E., Vretik, L., Kondratenko, O., Nikolaeva, O., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2018). Synthesis and adsorption properties of 4-vinylpyridine, styrene and maleic anhydride copolymer in situ immobilized on silica surface. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 672(1), 104–114. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542112>

Yuan, J.-J., Ma, R., Gao, Q., Wang, Y. F., Cheng, S. Y., Feng, L. X., Fan, Z. Q., & Jiang, L. (2003). Synthesis and characterisation of polystyrene/poly(4-vinylpyridine) triblock copolymers by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation and their self-assembled aggregates in water. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(4), 1017–1025. <https://doi.org/10.1002/app.12222>

Zamfir, M., Patrickios, C. S., Montagne, F., Abetz, C., Abetz, V., Oss-Ronen, L., & Talmon, Y. (2012). Styrene-vinyl pyridine diblock copolymers: synthesis by RAFT polymerization and self-assembly in solution and in the bulk. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 50(8), 1636–1644. <https://doi.org/10.1002/pola.25935>

Отримано редакцією журналу / Received: 10.05.23

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 02.07.23

Nadija OLIYNYK¹, Student
e-mail: adzyaaa1@gmail.com

Olena NIKOLAEVA¹, PhD, Researcher
ORCID ID: 0009-0006-4799-776X
e-mail: avealokin.anel@gmail.com

Elina YANOVSKA¹, PhD, Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-8674-7874
e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Liudmyla VRETIK¹, DSc (Chemistry), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-3456-7518
e-mail: vretik_l@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES TOWARDS TOXIC METAL IONS OF COMPOSITES BASED ON SILICA GEL AND ADSORBED 4-VINYLPYRIDINE AND TERT-BUTYL METHACRYLATE COPOLYMERS

Background. Organo-mineral composite materials sufficiently enlarge adsorption properties of porous inorganic materials and effective sorbents could be obtained for the toxic metal ions extraction from the waste water. The presented paper describes the synthesis of the new organo-mineral composites obtained by adsorption on the silica gel surface of 4-vinylpyridine (4-VP) and tert-butyl methacrylate (TBMA) copolymers with different molar ratios of co-monomers and investigates their sorption properties towards Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions.

Methods. The molar content of 4-vinylpyridine links in the synthesized copolymers was determined using ¹H NMR spectra. Weight fractions of copolymers in the synthesized composites were determined by thermogravimetric analysis. The sorption capacity of the synthesized composites towards Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions were investigated in a static mode, equilibrium concentrations of metal ions were detected by atomic-absorption method.

Results. Copolymerization of 4-vinylpyridine and tert-butyl methacrylate with starting molar ratios 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1 was carried out at 75 °C in an argon atmosphere in the bulk. The organo-mineral composites were formed by adsorption of these copolymers on the silica gel surface in the mass ratio of copolymer:silica as 1 : 4. It was found that the fractions of adsorbed copolymers in composites obtained are: 1376 ± 0,1 wt. % for the copolymer with starting molar ratio 4-VP : TBMA = 1 : 4 (composite 1); 15,7 ± 0,1 wt. % for the copolymer with starting molar ratio 4-VP:TBMA = 1 : 1 (composite 2) and 16,0 ± 0,1 wt. % for the copolymer with starting molar ratio 4-VP : TBMA = 4 : 1 (composite 3). It was found out that the sorption capacity of the synthesized composites 1–3 towards Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions in 2–3 times higher in comparison with the sorption capacity of parent silica gel.

Conclusions. The best sorption properties were determined for composite 3 with the highest content of 4-VP monomer in the adsorbed copolymer.

Keywords: organo-mineral composites, 4-vinylpyridine, tert-butyl methacrylate, sorption properties.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 546.43'65'631

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).4)Мар'яна ТИМОШЕНКО¹, пров. інженер

ORCID ID: 0000-0003-3578-4979

e-mail: 26may@i.ua

Юрій ТІТОВ¹, д-р хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-9900-3751

e-mail: yurii.titov@knu.ua

Надія БІЛЯВИНА¹, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-7371-3608

e-mail: olesya.nakonechna@knu.ua

Микола СЛОБОДЯНИК¹, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, УкраїнаІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ ЛАНТАНУ У СКАНДАТІ $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

Вступ. Дослідження впливу ізоморфного заміщення атомів на структуру й особливості оксидних сполук є одним із головних завдань сучасного матеріалознавства. Винятковий інтерес становлять представники сімейства сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (зокрема скандати $\text{A}^n\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$) із шаруватою перовськітоподібною структурою, які володіють низкою практично важливих властивостей.

Цю роботу присвячено вивченню можливості заміщення атомів La меншими атомами Dy у двошаровій перовськітоподібній структурі $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ і його впливу на кристалографічні особливості синтезованих скандатів $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Методи. У роботі використано метод синтезу нових фаз термообробленням співкристалізованих солей, а також методи порошкової рентгенівської дифракції і генерації другої оптичної гармоніки отриманими фазами.

Результати. Визначено межі ізовалентного заміщення атомів лантану ($0 \leq x \leq 1,0$) і кристалографічні параметри синтезованих фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ із двошаровою структурою. Індексування дифрактограм термооброблених зразків $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1,0$) засвідчило їхню належність до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів і результати тесту на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показали належність їхньої кристалічної структури до центросиметричної просторової групи $P4_2/mpt$. Характер фазових співвідношень у системі $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ і тип концентраційних залежностей параметрів тетрагональних елементарних комірок фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ із двошаровою структурою свідчать, що за природою зазначені фази є обмеженим рядом твердих розчинів. Визначено найбільш вірогідний механізм руйнації шаруватой перовськітоподібної структури у зразках $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x > 1$ і проведено порівняльне зіставлення стабільності шаруватой структури скандатів $\text{A}^n\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{A}^n = \text{Ba}, \text{Sr}$).

Висновки. Одержані результати свідчать про можливість достатньо значного ізоморфного заміщення атомів РЗЕ у шаруватій перовськітоподібній структурі скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, можуть надалі бути використані для регулювання їхніх властивостей і становлять безсумнівний інтерес для розв'язання задачі цілеспрямованого пошуку нових сполук $\text{MeLn}_n\text{B}^m\text{O}_{3n+1}$ із цим типом структури.

Ключові слова: сполуки $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ -типу, шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфізм, тверді розчини, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Вступ

Актуальність дослідження. Підвищений інтерес до гомологічного ряду сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них комплексу цінних електрофізичних, каталітичних, іонообмінних і люмінесцентних властивостей (Ding et al., 2021; Xiao et al., 2020; Nirala, Yadav, Upadhyay, 2020; Schaak, Mallouk, 2002; Kamimura, Yamada, Xu, 2012; Shimizu et al., 2005; Gilev, Kiselev, Cherepanov, 2018; Xu et al., 2020; Huan et al., 2019; Wang et al., 2021; Xu et al., 2014; Han et al., 2021; Kim, Nakamura, Itoh, 1993).

Зокрема, авторами роботи (Kim, Nakamura, Itoh, 1993) при дослідженні впливу вологості на резистивні параметри кераміки на основі одно- ($n = 1$) і двошарових ($n = 2$) скандатів $\text{A}_{n+1}\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ було показано, що ці матеріали за чутливістю і швидкодією не поступаються вже існуючим керамічним датчикам вологості.

Одним із можливих шляхів збільшення кількості представників гомологічного ряду $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС. У роботах (Titov et al., 2021; Тітов та ін., 2019) детально досліджено ізоморфне заміщення атомів А-позиції у двошаровій ШПС Sr-вмісних скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. Проте для Ba-вмісних скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ такі дослідження досі не проводились.

Мета пропонованої роботи – дослідження можливості й умов ізовалентного заміщення атомів La у двошаровій ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ за типом $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Методи

Скандати $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ одержували шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату Ba та нітратів РЗЕ і Sc із співвідношенням Ba : La : Dy : Sc = 1 : 2 – x : x : 2 з наступним термообробленням одержаного продукту на газовому пальнику для видалення оксидів нітрогену. Отриманий продукт пресували в диски й піддавали багатостадійній термообробці при 1570 K (з перетиранням і перепресуванням зразків після кожної стадії термообробки) до досягнення сталого фазового складу. Як вихідні реактиви використовували ацетат Ba, нітрати РЗЕ і Sc марок "х. ч".

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 5 с , інтервал кутів $2\theta = 20\text{--}75^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α -випромінюванні. Оброблення дифракційних спектрів (фазовий аналіз, розрахунок і уточнення параметрів кристалічної ґратки) виконане з використанням апаратно-програмного комплексу за описанням у роботі (Dashevskyi et al., 2017).

© Тимошенко Мар'яна, Тітов Юрій, Білявина Надія, Слободяник Микола, 2023

Вимірювання інтенсивності сигналу генерації другої гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання порошками $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ проведено за методикою (Kurtz, Perry, 1968) з використанням ІАГ : Nd-лазера ($\lambda_{\omega} = 1,064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ мкм).

Результати

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків валового складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ показав існування двох типів фазових областей: з $0 < x \leq 1,0$ та $x > 1$. Набір відбиттів на дифрактограмах фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $0 < x \leq 1,0$ (рис. 1) аналогічний такому на дифрактограмах незаміщеного скандату $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із ШПС (Тітов та ін., 2009) і добре індексується в тетрагональній сингонії (табл. 1, 2). Характер зміни параметрів та об'ємів елементарних комірок фаз із ШПС складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів La (рис. 2) відповідає закону Вегарда, що дає підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів із ШПС. Зразки валового складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x > 1$ неодноразово й містять (крім фази із ШПС) додаткові фази, основною з яких є фаза зі структурою типу перовськіту, найбільш інтенсивні відбиття

якої задовільно індексуються в кубічній сингонії з $a = 0,408$ нм.

Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС (присутні відбиття з hkl , $hk0$ – будь-якими, $0kl$ із $k + l = 2n$, $0k0$ із $k = 2n$, $00l$ із $l = 2n$) відповідає центросиметричній просторовій групі $P4_2/mnm$ і двом нецентросиметричним просторовим групам $P4_2nm$ та $P4n2$. Вибір просторової групи для $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ був здійснений на підставі вимірів їхніх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ із ШПС не перевищує 0,01 $I_{2\omega}$ для $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із нецентросиметричною ШПС. Така дуже низька інтенсивність сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання дозволяє однозначно віднести ШПС фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $0 < x \leq 1,0$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$, яка притаманна й незаміщеному $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (Тітов та ін., 2009).

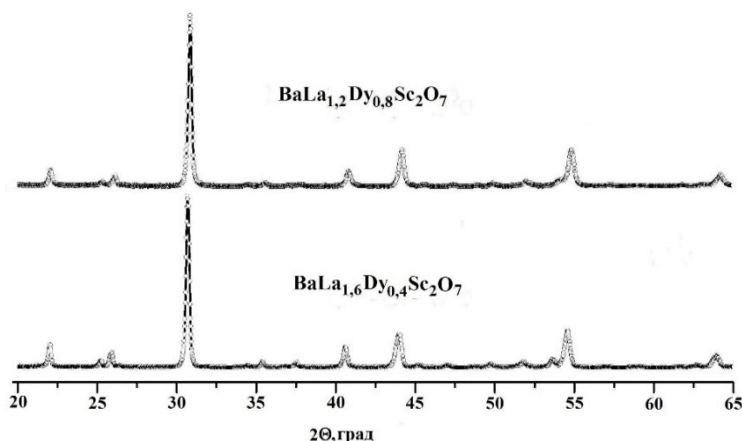


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання)

Таблиця 1

Фрагмент результатів індексування дифрактограми $\text{BaLaDySc}_2\text{O}_7$									
hkl	I/I_0	$d_{\text{експ}}, \text{нм}$	$10^4/d^2_{\text{експ}}$	$10^4/d^2_{\text{розра}}$	hkl	I/I_0	$d_{\text{експ}}, \text{нм}$	$10^4/d^2_{\text{експ}}$	$10^4/d^2_{\text{розра}}$
013	6	4,411	514	513	00,10	80	2,0411	2400	2401
111	76	4,015	620	619	031	17	1,9236	2703	2701
113	28	3,509	812	811	028	13	1,9140	2730	2726
006	56	3,399	866	864	130	21	1,8330	2976	2975
015	16	3,341	896	897	033	4	1,8604	2889	2893
020	1000	2,8938	1194	1190	131	10	1,8261	2999	2999
115				1195	133	10	1,7699	3192	3191
120	14	2,5996	1480	1487	226	26	1,7566	3241	3244
024	65	2,5149	1581	1574	035	15	1,7464	3279	3277
123	9	2,4225	1704	1703	11,11	43	1,6899	3502	3500
117	2	2,3738	1775	1771	135	222	1,6717	3578	3575
026	103	2,2074	2052	2054	02,10	120	1,6687	3591	3590
126	11	2,0619	2352	2351	235	16	1,4959	4469	4467
220	190	2,0495	2381	2380	040	45	1,4495	4760	4760

Таблиця 2

Кристаллографічні дані для $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$ (136))

x	Параметри кристалічної ґратки, нм	x	Параметри кристалічної ґратки, нм
0 (Тітов та ін., 2009)	$a = 0,5810(1)$, $c = 2,0723(5)$	0,6	$a = 0,5811(1)$, $c = 2,0549(6)$
0,2	$a = 0,5808(4)$, $c = 2,0684(9)$	0,8	$a = 0,5804(2)$, $c = 2,0477(7)$
0,4	$a = 0,5817(1)$, $c = 2,0640(4)$	1,0	$a = 0,5798(2)$, $c = 2,0410(1)$
0,5	$a = 0,5811(1)$, $c = 2,0606(5)$	–	–

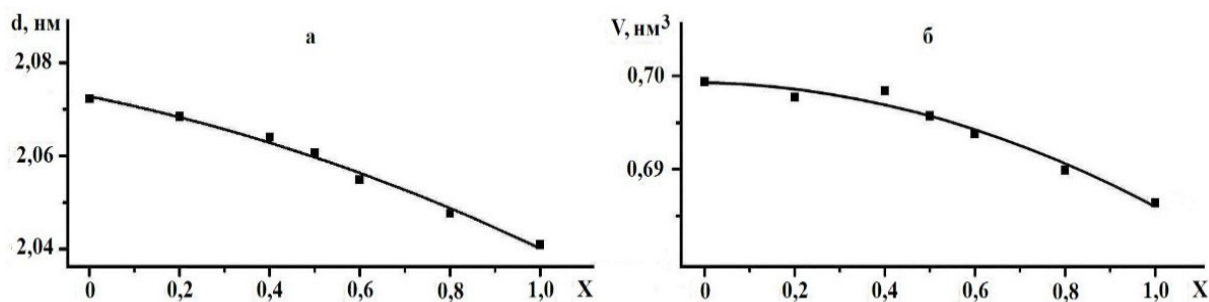


Рис. 2. Залежності параметра с (а) та об'єму (б) елементарних комірок фаз із ШПС складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів лантану (значення x)

Дискусія і висновки

Поява фази зі структурою перовського у зразках $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x > 1$ дає підстави для обґрунтованого припущення, що механізм руйнування ШПС при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів лантану включає з'єднання суміжних двошарових двовимірних перовськітоподібних блоків з октаєдрів BO_6 , унаслідок чого відбувається утворення тривимірної оксигенктаєдричної структури типу перовського.

Зіставлення меж ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми диспрозю у ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) показало, що область існування фаз із ШПС у дослідженій в цій роботі системі $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1,0$) суттєво менша за таку в системі $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1,6$) (Тітов та ін., 2019). Величина ізоморфної ємності є одним із факторів, на підставі яких можна робити припущення про стабільність структури, тому це дає підставу для висновку про суттєво меншу стабільність ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ порівняно із ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Причиною меншої стабільності (значно меншої ізоморфної ємності) ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ порівняно із ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є, очевидно, відмінності в характері розподілу атомів в А-позиції їхніх ШПС. Згідно із (Тітов та ін., 2009), у ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ має місце "жорсткий", повністю упорядкований розподіл атомів La тільки на межі перовськітоподібних блоків у поліедрах LaO_9 , а великих атомів Ba – лише в поліедрах BaO_{12} усередині блоків. Водночас ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ значно більш "гнучкіша" й допускає розташування атомів Sr як на межі двошарових перовськітоподібних блоків, так і в кубооктаєдричних порожнинах блоків (Тітов та ін., 2019).

Отже, методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей (а, с, $V_{\text{ел. ком.}} = f(\text{складу})$) встановлено можливість і визначено умови ізовалентного заміщення атомів La у ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ за типом $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1,0$), а також з'ясовано кристаліграфічні параметри і природу синтезованих фаз і зв'язок розмірів області існування твердих розчинів на основі $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) з особливостями будови їхніх ШПС.

Внесок авторів: Мар'яна Тимошенко – аналіз джерел, збирання емпіричних даних та їхня валідація; Юрій Тітов – концептуалізація, написання – оригінальна чернетка; Надія Білявіна – формальний аналіз, програмне забезпечення; Микола Слободяник – методологія, написання – перегляд і редагування.

Список використаних джерел

Тітов, Ю. О., Білявіна, Н. М., Марків, В. Я., Слободяник, М. С., Краєвська, Я. А., Яшук, В. П., Чумак, В. В. (2009). Синтез та кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Доповіді НАН України*, 5, 172–178.
Тітов, Ю. О., Білявіна, Н. М., Слободяник, М. С., Чумак, В. В., Наконечна, О. І. (2019). Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 228–235. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>

- Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase Transformations in Equiatomic Y–Cu Powder Mixture at Mechanical Milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.054>
- Ding, P., Li, W., Zhao, H., Wu, C., Zhao, L., Dong, B. & Wang, S. (2021). Review on Ruddlesden-Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. of Physics: Materials*, 4(2), 022002. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/abe392/pdf>
- Gilev, A. R., Kiselev, E. A. & Cherepanov, V. A. (2018). Oxygen transport phenomena in $(\text{La}, \text{Sr})_2(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_4$ materials. *J. Mater. Chem. A*, 6, 5304–12. <https://doi.org/10.1039/C7TA07162K>
- Han, N., Guo, X., Cheng, J., Liu, P., Zhang, S., Huang, S., Rowles, M. R., Fransaer, J., & Liu, S. (2021). Inhibiting *in situ* phase transition in Ruddlesden-Popper perovskite via tailoring bond hybridization and its application in oxygen permeation. *Matter*, 4(5), 1720–1734. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.02.01>
- Huan, Y., Chen, S., Zeng, R., Wei, T., Dong, D., Hu, X. & Huang, Y. (2019). Intrinsic effects of Ruddlesden-Popper-based bifunctional catalysts for high-temperature oxygen reduction and evolution. *Adv. Energy Mater.*, 9(29), 1901573. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901573>
- Kamimura, S., Yamada, H. & Xu, C.-N. (2012). Strong reddish-orange light emission from stress-activated $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n = 1, 2, \infty$) with perovskite-related structures. *Appl. Phys. Lett.*, 101(9), 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
- Kim, I. S., Nakamura, T. & Itoh, M. J. (1993). Humidity Sensing Effects of the Layered Oxides $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *Ceram. Soc. Jap.*, 101(7), 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
- Kurtz, S. K. & Perry, T. T. (1968). A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *J. Appl. Phys.*, 39(8), 3798–3713. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
- Nirala, G., Yadav, D. & Upadhyay, S. (2020). Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Advanced Ceramics*, 9(2), 129–148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>
- Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions *Chem. Mater.*, 5(4), 1455–1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
- Shimizu, K., Itoh, S., Hatamachi, T., Kodama, T., Sato, M., & Toda, K. (2005). Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden-Popper tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Chem. Mater.*, 17(20), 5161–5166. <https://doi.org/10.1021/cm050982c>
- Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I. & Strutynska, N. Y. (2021). Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates. *French-Ukrainian J. Chem.*, 9(1), 44–50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
- Wang, Z., Huang, H., Gang Li, G., Yan, X., Yu, Z., Wang, K. & Wu, Y. (2021). Advances in engineering perovskite oxides for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Applied Physics Reviews*, 8(2), 021320. <https://doi.org/10.1063/5.0039197>
- Xiao, H., Liu, P., Wang, W., Ran, R., Zhou, W. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden-Popper Perovskite Oxides for Photocatalysis-Based Water Splitting and Wastewater Treatment. *Energy & Fuels*, 34(8), 9208–9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
- Xu, N., Takei, T., Miura, A. & Kumada, N. (2014). Photocatalytic Activities of Layered Niobate Perovskite ($\text{A}^{\text{A}}\text{A}_{n-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$, A: Ca, La) with Substitution of Ti and W for Nb. *J. Ion Exchange*, 25(4), 242–247. <https://doi.org/10.5182/jaie.25.242>
- Xu, X., Pan, Y., Zhong, Y., Ran, R. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden-Popper perovskites in electrocatalysis. *Mater. Horiz.*, 7(10), 2519–2565. <https://doi.org/10.1039/D0MH00477D>

References

- Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase Transformations in Equiatomic Y–Cu Powder Mixture at Mechanical Milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.054>
- Ding, P., Li, W., Zhao, H., Wu, C., Zhao, L., Dong, B. & Wang, S. (2021). Review on Ruddlesden-Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. of Physics: Materials*, 4(2), 022002. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/abe392/pdf>

Gilev, A. R., Kiselev, E. A. & Cherepanov, V. A. (2018). Oxygen transport phenomena in $(\text{La}, \text{Sr})_2(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_4$ materials. *J. Mater. Chem. A*, 6, 5304–12. <https://doi.org/10.1039/C7TA07162K>

Han, N., Guo, X., Cheng, J., Liu, P., Zhang, S., Huang, S., Rowles, M. R., Fransær, J., & Liu, S. (2021). Inhibiting *in situ* phase transition in Ruddlesden-Popper perovskite via tailoring bond hybridization and its application in oxygen permeation. *Matter*, 4(5), 1720–1734. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.02.01>

Huan, Y., Chen, S., Zeng, R., Wei, T., Dong, D., Hu, X. & Huang, Y. (2019). Intrinsic effects of Ruddlesden-Popper-based bifunctional catalysts for high-temperature oxygen reduction and evolution. *Adv. Energy Mater.*, 9(29), 1901573. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901573>

Kamimura, S., Yamada, H. & Xu, C.-N. (2012). Strong reddish-orange light emission from stress-activated $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n = 1, 2, \infty$) with perovskite-related structures. *Appl. Phys. Lett.*, 101(9), 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>

Kim, I. S., Nakamura, T. & Itoh, M. J. (1993). Humidity Sensing Effects of the Layered Oxides $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *Ceram. Soc. Jap.*, 101(7), 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>

Kurtz, S. K. & Perry, T. T. (1968). A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *J. Appl. Phys.*, 39(8), 3798–3713. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>

Nirala, G., Yadav, D. & Upadhyay, S. (2020). Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Advanced Ceramics*, 9(2), 129–148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>

Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chem. Mater.*, 5(4), 1455–1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>

Shimizu, K., Itoh, S., Hatamachi, T., Kodama, T., Sato, M., & Toda, K. (2005). Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden-Popper tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2-3}\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Chem. Mater.*, 17(20), 5161–5166. <https://doi.org/10.1021/cm050982c>

Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna O. I. (2019). Synthesis and crystal structure of isovalently substituted slab $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 228–235 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>

Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A., Yashuk, V. P. & Chumak, V. V. (2009). Synthesis and crystal structure of $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, 5, 172–178 [in Ukrainian].

Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I. & Strutynska, N. Y. (2021). Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates. *French-Ukrainian J. Chem.*, 9(1), 44–50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>

Wang, Z., Huang, H., Gang Li, G., Yan, X., Yu, Z., Wang, K. & Wu, Y. (2021). Advances in engineering perovskite oxides for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Applied Physics Reviews*, 8(2), 021320. <https://doi.org/10.1063/5.0039197>

Xiao, H., Liu, P., Wang, W., Ran, R., Zhou, W. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden-Popper Perovskite Oxides for Photocatalysis-Based Water Splitting and Wastewater Treatment. *Energy & Fuels*, 34(8), 9208–9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>

Xu, N., Takei, T., Miura, A. & Kumada, N. (2014). Photocatalytic Activities of Layered Niobate Perovskite ($\text{A}'\text{A}_{n-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$, A': Ca, La) with Substitution of Ti and W for Nb. *J. Ion Exchange*, 25(4), 242–247. <https://doi.org/10.5182/jaie.25.242>

Xu, X., Pan, Y., Zhong, Y., Ran, R. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden-Popper perovskites in electrocatalysis. *Mater. Horiz.*, 7(10), 2519–2565. <https://doi.org/10.1039/D0MH00477D>

Отримано редакцією журналу / Received: 15.05.23

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 16.06.23

Mariana TYMOSHENKO¹, Leading Engineer

ORCID ID: 0000-0003-3578-4979

e-mail: 26may@i.ua

Yuri TITOV¹, DSc (Chem.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-9900-3751

e-mail: yurii.titov@knu.ua

Nadezhda BELYAVINA¹, PhD (Phys.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-7371-3608

e-mail: olesya.nakonechna@knu.ua

Mykola SLOBODYANIK¹, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of NAS of Ukraine

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, UkraineISOVALENT SUBSTITUTION OF LANTHANUM ATOMS IN $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ SCANDATE

Background. Exploring the effect of isomorphic substitution of atoms on structure and features of oxide compounds is one of the main tasks of modern materials science. Of particular interest are representatives of compounds $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ family (in particular, $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates) with slab perovskite-like structure, which possess a number of practically important properties. This work is devoted to study the possibility of La atoms by smaller Dy atoms substitution in two-slab perovskite-like structure of $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ and its effect on the crystallographic features of the $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates synthesized.

Methods. The method of synthesis of new phases by heat treatment of co-crystallized salts, powder X-ray diffraction methods and the method of second optical harmonic generation by the obtained phases are used in the work.

Results. The boundaries of isovalent substitution of La atoms ($0 \leq x \leq 1.0$) and the crystallographic parameters of the synthesized $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases with a two-slab structure are determined. The indexing of the X-ray powder diffraction pattern of the $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1.0$) has revealed the tetragonal symmetry of the heat treated samples. The observed systematic extinctions and test results for the generation of a signal of the second optical harmonic of laser radiation indicate that their crystal structure belongs to centrosymmetrical $P4_2/mnm$ space group. The character of the phase relations in the $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ system and the type of concentration dependences the parameters of the tetragonal unit cells of $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases with a two-slab structure indicate that by their nature these phases are limited row of solid solutions. The most probable mechanism of destruction of slab perovskite-like structure in samples $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ with $x > 1$ was determined and a comparative comparison the stability of the slab structure of scandates $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}$) was performed.

Conclusions. The obtained results indicate the possibility of a sufficiently significant isomorphic substitution of REE atoms in slab perovskite-like structure of $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates, can be further used to regulate their properties and are of undoubted interest for solving the problem of a targeted search new compounds of the type $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ with this type of structure.

Keywords: compounds of $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ type, slab perovskite-like structure, isomorphism, solid solution, X-ray powder diffraction.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 543.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).5)

Валентина ЛЕВЧИК, канд. хім. наук, пров. інж.

ORCID ID: 0009-0009-2370-6712

e-mail: V_levchuk@univ.kiev.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Марина ЗУЙ, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0001-5597-8418

e-mail: maryzuy@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ЗАСТОСУВАННЯ ПАРАМЕТРА РОЗЧИННОСТІ ГІЛЬДЕБРАНДА ДЛЯ ВИБОРУ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ПРИ ДИСПЕРСІЙНІЙ РІДИННІЙ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ БЕНЗОФЕНОНІВ

Вступ. Правильний вибір органічних розчинників при екстракції і мікроекстракції є критичним для кількісного вилучення аналітів, тому метою цієї роботи було використання параметра розчинності Гільдебранда для вибору оптимальних екстракційних розчинників і фаз при дисперсійній рідинній мікроекстракції бензофенонів.

Методи. У роботі застосовано літературні дані й розраховано величини параметра розчинності Гільдебранда для ряду бензофенонів і їхніх ацетильованих дериватів, органічних розчинників і їхніх сумішей. Досліджено хлорорганічні розчинники метиленхлорид, хлороформ, тетрахлорметан, апротонні полярні розчинники ацетон, ацетонітрил. Використано попередні результати дослідження дисперсійної мікроекстракції бензофенонів: оптимізовані параметри, склад екстракційних фаз, ступені вилучення.

Результати. З наведених залежностей величин ступеня вилучення бензофенонів від різниці параметра розчинності аналітів і екстракційних розчинників / екстракційних фаз зроблено висновок, що близькі величини параметрів розчинності бензофенонів і екстракційних розчинників / фаз указують на високу спорідненість між ними й високу ефективність використання таких розчинників при дисперсійній рідинній мікроекстракції. Критерієм оптимального вибору екстракційного розчинника / фази є величина різниці між параметром розчинності аналіту й екстракційного розчинника / фази не більше 4,0. Також у роботі показано, що близькі величини різниці параметрів розчинності між екстракційним і диспергувальним розчинниками вказують на можливість взаємозаміни одних екстрагентів і диспергаторів іншими при дисперсійній мікроекстракції.

Висновки. Високі ступені вилучення (від 60 до 96 %) ряду ацетильованих і неацетильованих бензофенонів, а саме бензофенону, 2-гідроксибензофенону, 2-гідрокси-4-метоксибензофенону, 2,4-дигідроксибензофенону, підтверджують доцільність використання параметра розчинності Гільдебранда для оптимізації дисперсійної рідинної мікроекстракції. Параметр розчинності Гільдебранда недоцільно застосовувати для полярних сполук, які утворюють водневі зв'язки з розчинником, наприклад для дифенілметанолу. Також недоцільно використовувати параметр Гільдебранда для вибору оптимальних полярних протонних розчинників, якщо їхній вміст в екстракційній фазі становить більше 1 %.

Ключові слова: дисперсійна рідинна мікроекстракція, бензофенони, газова хроматографія, параметр розчинності Гільдебранда.

Вступ

Ультрафіолетові фільтри (УФ-фільтри) – сполуки, які призначені для захисту шкіри й матеріалів від ушкодження УФ-випромінюванням. УФ-фільтри входять до складу косметичних засобів і засобів особистої гігієни для запобігання розкладанню продукції. Також вони входять до складу промислових виробів: пластмас, клеїв, фарб, лаків, гуми для захисту від деградації при УФ-випромінюванні. Завдяки широкому використанню УФ-фільтри мають постійний вплив на навколишнє середовище й можуть створювати загрозу екологічному середовищу та здоров'ю людини, оскільки негативно впливають на ендокринну, імунну та деякі інші функціональні системи людини. УФ-фільтри переважно є гідрофобними сполуками, мають тенденцію сорбуватися на твердих часточках ґрунту й донних відкладів. У невеликих кількостях вони є розчинними у воді й потрапляють у природні води, отруюючи водні організми (Ramos et al., 2015; Chisvert, Benedé, Salvador, 2018).

Бензофенон і його похідні застосовують як УФ-фільтри. Унаслідок шкідливого впливу на живі організми вміст бензофенонів необхідно жорстко контролювати як у продукції, так і в довкіллі. Оскільки кількість цих сполук у довкіллі достатньо низька, то для вилучення дифенілкетонів зі зразків часто застосовують рідинну і твердофазну екстракцію і мікроекстракцію (Chen et al., 2018; Jiwoo, Anderson, 2018; Wang et al., 2017).

Дисперсійна рідинна мікроекстракція (ДРМЕ) – сучасний, простий і екологічний метод пробопідготовки, який

характеризується високою швидкістю масоперенесення і малим часом екстракції аналітів. Найбільш зручно використовувати ДРМЕ для вилучення малих кількостей аналітів із водних зразків: природних і питних вод, сечі, косметичних засобів (Saraji, Boroujeni, 2014; Yamini, Rezazadeh, Seidi, 2019). Дисперсійна рідинна мікроекстракція – метод, у якому два органічні розчинники, полярний і неполярний, додають до водного зразка для утворення стійкої однорідної емульсії. При цьому відбувається вилучення аналіту з водного розчину у краплинки органічної фази (Hashemi et al., 2017). Для розділення фаз використовують центрифугування. Кількісне визначення аналітів найчастіше проводять хроматографічним методом.

Критично важливим для дисперсійної мікроекстракції є вибір органічних розчинників. При оптимальному виборі розчинників досягають найвищих ступенів вилучення аналітів, швидкого розділення фаз. У літературі запропоновано використовувати різні параметри розчинності для оптимального вибору розчинника (Jongki, Welton, Reichardt, 2011). Параметри розчинності Хансена найбільш поширені, вони враховують дію міжмолекулярних сил (дипольних, водневих, дисперсійних) при розчиненні сполук у різних розчинниках (Hansen, 2007). Однак параметри Хансена наведені в літературі не для всіх сполук. Для розрахунку параметрів Хансена можна використати статистичні термодинамічні моделі, комп'ютерні програми, але вони доволі складні для користування із базовою математичною підготовкою (Hansen, 2007).

© Левчик Валентина, Зуй Марина, 2023

Оскільки для бензофенонів і їхніх ацетилювальних похідних параметри Хансена в літературі відсутні, то нами запропоновано використовувати параметр розчинності Гільдебранда. Перевагою параметра розчинності Гільдебранда є те, що його величину можна розрахувати

за простою формулою $\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{вип}} - RT}{V}}$, знаючи теплоту випаровування (Дж/моль) і молярний об'єм V (мл/моль) сполуки. Важливо також те, що для суміші органічних розчинників працює закон адитивності, тобто знаючи співвідношення органічних розчинників у суміші, можна розрахувати параметр Гільдебранда для відповідних сумішей розчинників. Обмеженням застосування параметра Гільдебранда є те, що він підходить лише для неполярних і слабополярних речовин, які не є сильними електролітами, не мають кислотно-основних взаємодій і не утворюють іонних зв'язків (Hansen, 2007; Burke, 1984). Цей параметр не може бути використаний для систем, у яких утворюються водневі зв'язки (Mark, 2006). Однак параметр розчинності Гільдебранда добре підходить для неполярних і слабополярних сполук для вибору екстракційних розчинників і фаз (Barton, 1991).

Нами запропоновано використовувати параметр розчинності Гільдебранда для порівняння ефективності екстракційних розчинників і органічних фаз при дисперсійній рідинній мікроекстракції бензофенонів. У цій роботі було використано хлороформні екстракційні розчинники тетрахлорметан, хлороформ, дихлорметан і диспергувальні розчинники ацетон, ацетонітрил і метанол. У роботі (Захарків, 2017) показано, що при ДРМЕ у складі екстракційної фази вміст метанолу не перевищував 1 % при застосуванні хлороформу. Вміст ацетону, ацетонітрилу в органічній фазі становив від 3 до 20–30 %. Оскільки більшість досліджених розчинників є апротонними, а вміст метанолу в органічній фазі низький, то водневі зв'язки в таких екстракційних системах не утворюються, тому застосування параметра розчинності Гільдебранда є доцільним. Отже, метою нашої роботи було використання параметра розчинності Гільдебранда для спрощеного оцінювання ефективності екстракційних розчинників і фаз при ДРМЕ бензофенонів.

Методи

У роботі використовували бензофенон (БФ), 2-гідроксибензофенон (БФ-2ОН), 2-гідрокси-4-метоксибензофенон (бензофен-3, БФ-3), дифенілметанол (БФ-ОН), 2,4-дигідроксибензофенон (БФ-1) виробництва "Sigma-Aldrich" чистотою 99 %. Інші реактиви, які застосовували в роботі, мали чистоту не менше 99 %. Органічні розчинники (ацетон, метанол, хлороформ, дихлорметан, тетрахлорметан, ацетонітрил) мали кваліфікацію "х. ч.", що відповідає чистоті більше 99 %. Водні розчини з необхідним рН готували за допомогою розчинів 0,1 М HCl та 0,01 М KOH, а також ацетатних буферних розчинів. Кислотність контролювали за допомогою рН-метра рН-150 зі скляним електродом. Аналіз досліджуваних зразків проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Параметри газохроматографічного аналізу були такі: капілярна колонка HP-5 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм. Гелій (99,95 %) використовували як газ-носії зі швидкістю потоку 2,5 мл/хв. Програмування температури печі становило від 130 °C (утримується 2,0 хв) до 270 °C при 10 °C/хв (утримується 2,0 хв). Температура інжектора становила 270 °C, температура полуменево-іонізаційного детектора (ПІД) –

300 °C. Об'єм інжекції становив 1 мкл у режимі без ділення потоку (splitless). Використовували повітряний компресор OMA OL 2/25 (Італія).

Результати

У роботі був розрахований параметр розчинності Гільдебранда δ для бензофенону (БФ), 2-гідрокси-4-метоксибензофенону (БФ-3), 2-гідроксибензофенону (БФ-2ОН), дифенілметанолу (БФ-ОН), 2,4-дигідроксибензофенону (БФ-1). Для розрахунку параметра розчинності Гільдебранда використані величини ентальпії випаровування, температур кипіння і молярних об'ємів бензофенонів, які отримані за програмою ACD/Labs. Величину параметра розчинності Гільдебранда бензофенонів розраховували за формулою (Hansen, 2007)

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{вип}} - RT}{V}}, \quad (1)$$

де $\Delta H_{\text{вип}}$ – теплота випаровування, Дж/моль; R – універсальна газова стала, 8,31446 Дж/моль К; T – температура кипіння (прийнято 293 К); V – молярний об'єм, мл/моль.

Величини параметра розчинності Гільдебранда бензофенонів і розчинників наведені в табл. 1. З літератури відомо (Hansen, 2007), що чим ближчими є величини параметра розчинності для сполуки й екстракційного розчинника, тим повніше вилучається аналіт в органічну фазу. З використанням даних залежності ступеня вилучення бензофенонів від типу екстрагента (Levchik, Zui, Zaitsev, 2014) була побудована залежність ступеня вилучення аналітів від різниці між величинами параметра розчинності аналітів і екстракційних розчинників (рис. 1). Отримані результати вказують, що різниця між величинами параметра розчинності бензофенонів і розчинників не перевищує 3. Такі дані підтверджують високу спорідненість бензофенонів до даних екстракційних розчинників, ступені вилучення бензофенонів (за винятком дифенілметанолу) становлять більше 60 %. Неповне вилучення дифенілметанолу може бути пов'язане з його більш високою полярністю, що обумовлює меншу спорідненість до екстрагента порівняно з іншими бензофенонами.

У цій роботі ми дослідили апротонні полярні розчинники ацетон, ацетонітрил і протонний полярний розчинник метанол. З літератури відомо (Barton, 1991), що при розрахунку параметра Гільдебранда для суміші органічних розчинників можна застосовувати закон адитивності, якщо відомий склад екстракційної фази. Було показано, що вміст ацетону й ацетонітрилу в органічній фазі становив від 3 до 30 % залежно від об'єму води та інших розчинників, а вміст метанолу був менше 1 % (Захарків, 2017). Оскільки досліджені апротонні розчинники не утворюють водневих зв'язків, а вміст метанолу є дуже малим, то водневі зв'язки в таких екстракційних системах практично не утворюватимуться. Тому використання параметра Гільдебранда доцільно. Розраховані дані параметра Гільдебранда для кількох екстракційних фаз наведено в табл. 1. Побудовано гістограму залежності ступеня вилучення бензофенонів від різниці величин параметра Гільдебранда для бензофенонів і екстракційних фаз (рис. 2). З отриманих даних видно, що спорідненість бензофенонів до досліджених екстракційних фаз висока, оскільки різниця між величинами параметра розчинності бензофенону й екстракційної фази не перевищувала 2,2.

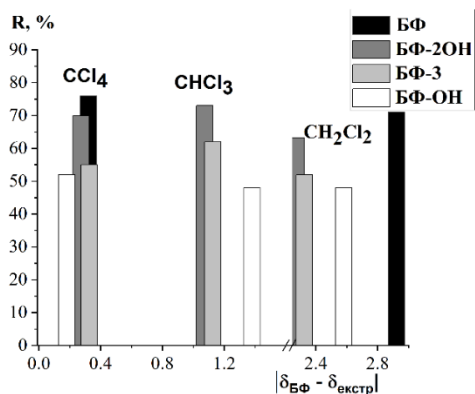


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів і різних екстрагентів (диспергатор – метанол)

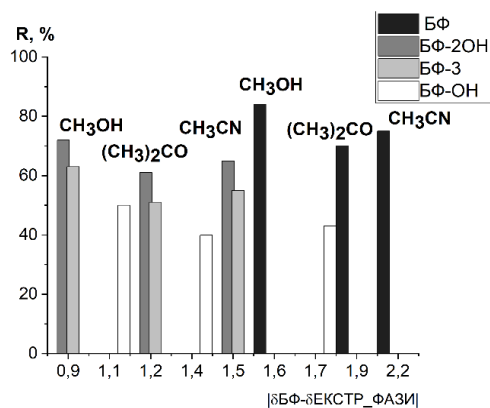


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів і суми розчинників в екстракційній фазі хлороформ – диспергатор

Таблиця 1

Величини параметра розчинності Гільдебранда для деяких бензофенонів і розчинників

Сполука	Параметр розчинності Гільдебранда*	Сполука/розчинник	Параметр розчинності Гільдебранда**	Розчинник	Параметр розчинності Гільдебранда***
Бензофенон, БФ	17,2	2,4-Діацетокси-бензофенон, АЦ БФ-1	16,6*	Ацетон	20,3**
Дифенілметанол, БФ-ОН	17,7	Дихлорметан	20,2	Хлороформ (77 %) – ацетонітрил (23 %)	19,4
2-Гідрокси-бензофенон, БФ-2ОН	17,9	Хлороформ	18,7	Хлороформ (65 %) – ацетон (35 %)	19,1
2-Гідрокси-4-метокси-бензофенон (бензофенон-3), БФ-3	17,9	Тетрахлорметан	18,0	Хлороформ (99 %) – метанол (1 %)	18,8
2-Ацетокси-бензофенон, АЦ БФ-2ОН	17,0	Метанол	29,7	–	–
2-Ацетокси-4-метокси-бензофенон, АЦ БФ-3	16,6	Ацетонітрил	24,3	–	–

* – розраховані з використанням величин теплоти випаровування і молярного об'єму, отримані в ACD/Labs; ** – отримані з літературних джерел (Hansen, 2007); *** – розраховані за законом адитивності.

Дані залежності ступеня вилучення бензофенонів від типу диспергувального розчинника (Levchik, Zui, Zaitsev, 2014) використані для побудови залежності ступеня вилучення бензофенонів від різниці величин параметра розчинності екстрагента й диспергатора. Отримані дані (рис. 3) указують, що різниця між величинами параметра Гільдебранда екстракційного й диспергувального розчинників не перевищувала 13. При цьому ступені вилучення бензофенонів в екстракційну фазу становлять від 60 до 90 % при використанні хлороформу як екстрагента. Лише для дифенілметанолу були отримані менші ступені вилучення, що пов'язано з його вищою полярністю і можливістю утворення водневих зв'язків; отже, застосування параметра Гільдебранда для БФ-ОН не є достатньо доцільним.

Також були розраховані за формулою 1 параметри розчинності Гільдебранда для ацетильованих бензофенонів. З використанням даних ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів для різних екстракційних і диспергувальних розчинників (Iakutchuk, 2014) були отримані залежності ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів від різниці величин параметра розчинності аналітів і екстрагентів / екстракційних фаз (рис. 4, 5), які вказують на закономірності, подібні до недериватованих бензофенонів.

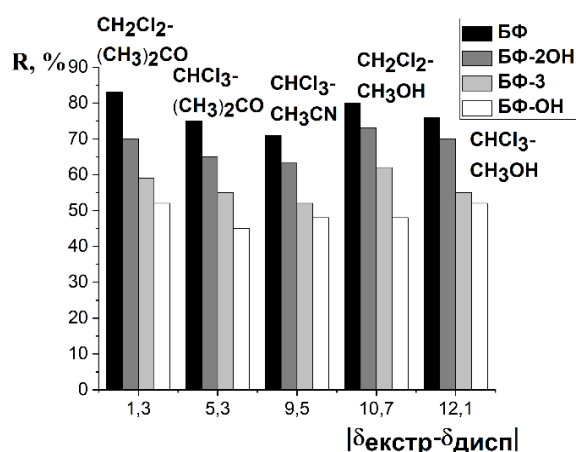


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення бензофенонів від різниці між величинами параметра Гільдебранда екстрагента й диспергатора

Дискусія і висновки

Параметри розчинності ацетильованих дифенілкетонів близькі до параметрів екстрагентів – різниця між ними не перевищує 3,6 (рис. 4). Різниця між параметрами розчинності ацетильованих бензофенонів і екстракційних фаз становить менше 3 (рис. 5). Наведені дані вказують

на високу спорідненість ацетильованих аналітів до екстрагентів і екстракційних фаз, що підтверджується високими ступенями вилучення аналітів – від 60 до 96 %.

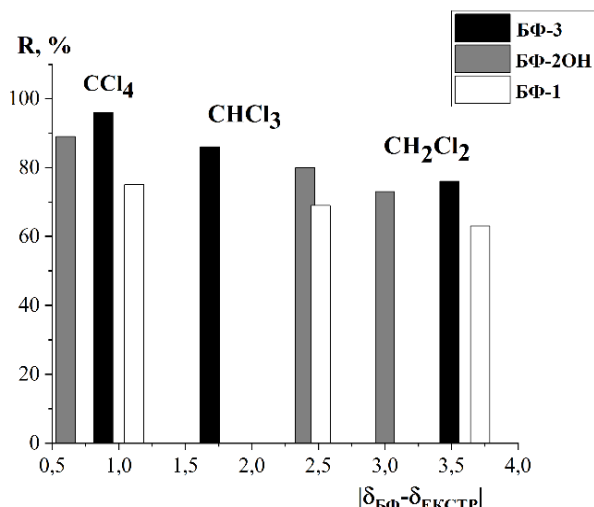


Рис. 4. Діаграма залежності ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів і різних екстрагентів (диспергатор – метанол)

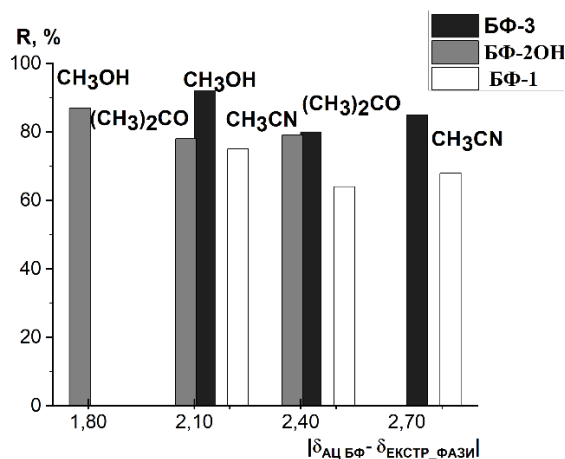


Рис. 5. Діаграма залежності ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів та екстракційних сумішей (тетрахлорметан – диспергатор)

Таким чином, важливою умовою для вибору ефективного екстракційного розчинника й екстракційної фази в ДРМЕ є величина різниці (за модулем) між величинами параметра розчинності Гільдебранда аналіту й екстрагента / екстракційної фази, яка має становити не більше 4.

Результати розрахунку параметрів розчинності Гільдебранда ацетильованих і неацетильованих бензофенонів, наведені залежності величин ступеня вилучення бензофенонів від різниці величини параметра розчинності Гільдебранда для аналітів і екстракційних розчинників та екстракційних фаз показали високу спорідненість аналітів до розчинників і їхніх сумішей. Показано, що умовою ефективності екстракційного розчинника / екстракційної фази при дисперсійній рідинній мікроекстракції є різниця (за модулем) між величинами параметра розчинності Гільдебранда аналіту й розчинника / органічної фази не більше 4.

Близькі величини параметрів розчинності вказують на взаємозамінність різних екстракційних і диспергувальних розчинників при дисперсійній мікроекстракції бензофенонів. Ступені вилучення аналітів становили при цьому від 60 до 96 %.

Параметр розчинності Гільдебранда недоцільно застосовувати для полярних сполук, які утворюють водневі зв'язки, наприклад дифенілметанолу. Отримані величини параметра не корелюють зі ступенем вилучення аналіту. Також недоцільно використовувати параметр Гільдебранда для вибору оптимальних полярних протонних розчинників у водно-органічних середовищах із причини утворення міцних водневих зв'язків аналіт – розчинник.

Внесок авторів: Марина Зуй – концептуалізація, методологія, написання – оригінальна чернетка, перегляд і редагування; Валентина Левчик – валідація даних.

Список використаних джерел

- Захарків, І. Б. (2017). Мікроекстракційне концентрування і газохроматографічне визначення ряду фталатів і аліфатичних альдегідів (рукопис канд. дис.). КНУ імені Тараса Шевченка. http://www.scc.univ.kiev.ua/upload/iblock/8d5/aref_Z akharkiv%20I.B..pdf
- Якимчук, М. В., Левчик, В. М., Зуй, М. Ф., Зайцев, В. М. (2014). Ацилювання та дисперсійна мікроекстракція для газохроматографічного визначення дифенілкетонів. *Журнал хроматографічного товариства*, 14(1-4), 24–35. http://zh.t.igns.gov.ua/journal/JRN_2014_1-4/PDF/5.PDF
- Barton, A. F. M. (1991). *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Second Ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315140575>
- Burke, J. (1984). *Solubility Parameters: Theory and Application*. The Book and paper group Annual, 3, 35. <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- Chen, P., Liu, B., Liu, X., Fu, J. (2018). Ultrasound-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the sensitive determination of essential oil components in lavender. *Analytical Methods*, 11, 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/C8AY02687D>
- Chisvert, A., Benedé, J. L., Salvador, A. (2018). Current trends on the determination of organic UV filters in environmental water samples based on microextraction techniques – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1034, 22–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.059>
- Hansen, C. (2007). *Hansen solubility parameters. A User's Handbook*. 2nd ed. CRC Press. Taylor&Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
- Hashemi, B., Zohrabi, P., Kim, K.-H., Shamsipur, M., Deep, A. (2017). Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, 97, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.014>
- Jiwoo, A., Anderson, J. L. (2018). Determination of UV filters in high ionic strength sample solutions using matrix-compatible coatings for solid-phase microextraction. *Talanta*, 182, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.052>
- Jongki, H., Welton, T., Reichardt, C. (2011). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th edition. Kindle Edition. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527632220>
- Levchik, V. M., Zui, M. F., Zaitsev, V. N. (2014). Capillary and Dispersive Microextraction of Diphenylketones. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 36(5), 217–224. <https://doi.org/10.3103/S1063455X14050038>
- Mark, J. E. (2006). *Physical Properties of Polymers. Handbook*. Springer New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>
- Ramos, S., Homem, V., Alves, A., Santos, L. (2015). Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment – A review. *Science of the Total Environment*, 526, 278–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.055>
- Saraji, M., Boroujeni, M. (2014). Recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 2027–2066. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7467-z>
- Wang, H., Hu, L., Liu, X., Yin, S., Lu, R., Zhang, S., Zhou, W., Gao, H. (2017). Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1516, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.073>
- Yamini, Y., Rezazadeh, M., Seidi, S. (2019). Liquid-phase microextraction – The different principles and configurations. *Trends in Analytical Chemistry*, 112, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.010>

References

- Barton, A. F. M. (1991). *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Second Ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315140575>
- Burke, J. (1984). *Solubility Parameters: Theory and Application*. The Book and paper group Annual, 3, 35. <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>

Chen, P., Liu, B., Liu, X., Fu, J. (2018). Ultrasound-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the sensitive determination of essential oil components in lavender. *Analytical Methods*, 11, 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/C8AY02687D>

Chisvert, A., Benedé, J. L., Salvador, A. (2018). Current trends on the determination of organic UV filters in environmental water samples based on microextraction techniques – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1034, 22–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.059>

Hansen, C. (2007). *Hansen solubility parameters. A User's Handbook*. 2nd ed. CRC Press. Taylor&Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>

Hashemi, B., Zohrabi, P., Kim, K.-H., Shamsipur, M., Deep, A. (2017). Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, 97, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.014>

Iakymchuk, M. V., Levchik, V. M., Zui, M. F., Zaitsev, V. M. (2014). Acetylation and dispersive microextraction for gas chromatographic determination of diphenylketones. *Zurnal hromatografichnogo tovaristva*, 14(1-4), 24–35. http://zht.igns.gov.ua/journal/JRN_2014_1-4/PDF/5.PDF [In Ukrainian].

Jiwoo, A., Anderson, J. L. (2018). Determination of UV filters in high ionic strength sample solutions using matrix-compatible coatings for solid-phase microextraction. *Talanta*, 182, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.052>

Jongki, H., Welton, T., Reichardt, C. (2011). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th edition. Kindle Edition. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527632220>

Levchik, V. M., Zui, M. F., Zaitsev, V. N. (2014). Capillary and Dispersive Microextraction of Diphenylketones. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 36(5), 217–224. <https://doi.org/10.3103/S1063455X14050038>

Mark, J. E. (2006). *Physical Properties of Polymers. Handbook*. Springer New York, N.Y. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>

Ramos, S., Homem, V., Alves, A., Santos, L. (2015). Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment – A review. *Science of the Total Environment*, 526, 278–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.055>

Saraji, M., Boroujeni, M. (2014). Recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 2027–2066. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7467-z>

Wang, H., Hu, L., Liu, X., Yin, S., Lu, R., Zhang, S., Zhou, W., Gao, H. (2017). Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1516, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.073>

Yamini, Y., Rezazadeh, M., Seidi, S. (2019). Liquid-phase microextraction – The different principles and configurations. *Trends in Analytical Chemistry*, 112, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.010>

Zakharkiv, I. B. (2017). Microextraction preconcentration and gas chromatographic determination of a series of phthalates and aliphatic aldehydes (PhD Thesis). Taras Shevchenko National University of Kyiv [In Ukrainian]. http://www.scc.univ.kiev.ua/upload/iblock/8d5/aref_Zakharkiv%20I.B..pdf

Отримано редакцією журналу / Received: 18.05.23

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 04.07.23

Valentyna LEVCHYK, PhD (Chem.), Leading Engineer
ORCID ID: 0009-0009-2370-6712
e-mail: V_levchuk@univ.kiev.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Maryna ZUI, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-5597-8418
e-mail: maryzuy@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

APPLICATION OF HILDEBRAND SOLUBILITY PARAMETER FOR SELECTION OF ORGANIC SOLVENTS IN DISPERSIVE LIQUID MICROEXTRACTION OF BENZOPHENONES

Background. Proper selection of organic solvents during extraction and microextraction is critical for quantitative recovery of analytes. The purpose of our work was to use the Hildebrand solubility parameter to select optimal extraction solvents and phases in the dispersive liquid microextraction of benzophenones.

Methods. The paper uses literature data and calculated the Hildebrand solubility parameter values for a number of benzophenones and their acetylated derivatives, organic solvents and their mixtures. Organochlorine solvents methylene chloride, chloroform, tetrachloromethane, aprotic polar solvents acetone, acetonitrile were studied. The paper uses the preliminary results of the study of dispersion microextraction of benzophenones: optimized parameters, composition of extraction phases, extraction rates.

Results. From the above-mentioned dependencies of the values of the extraction recovery of benzophenones on the difference in the solubility parameter of analytes and extraction solvents/extraction phases, it is concluded that the similar values of the solubility parameters of benzophenones and extraction solvents/phases indicate a high affinity between them and a high efficiency of using such solvents in dispersion liquid microextraction. The criterion for optimal selection of the extraction solvent/phase is the difference between the solubility parameter of the analyte and the extraction solvent/phase not more than 4.0. It is also shown in the work that similar values of the difference in solubility parameters between the extraction and dispersion solvents indicate the possibility of interchanging some extraction and dispersion solvents with others during microextraction.

Conclusions. High recovery rates (60 to 96 %) of a number of acetylated and non-acetylated benzophenones, namely benzophenone, 2-hydroxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,4-dihydroxybenzophenone, confirm the feasibility of using the Hildebrand solubility parameter to optimize dispersion liquid microextraction. The Hildebrand solubility parameter is impractical for polar compounds that form hydrogen bonds with a solvent, for example diphenylmethanol. The obtained parameter values do not correlate with the degree of extraction of the analyte. It is also inappropriate to use the Hildebrand parameter to select optimal polar protic solvents if their content in the extraction phase is more than 1 %.

Keywords: dispersive liquid microextraction, benzophenones, gas chromatography, Hildebrand solubility parameter.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 543.422.3

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).6)

Владислав ЩЕРБАНЬ, асп.

ORCID ID: 0000-0003-0312-1425

e-mail: schcherban@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Тетяна КЕДА, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0003-1781-5487

e-mail: tetianakeda@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ КУПРУМУ (II) З АЗОЛЬНОЮ ПОХІДНОЮ ЦИКЛІЧНИХ ЕНАМІНІВ

Вступ. Розроблення нових органічних реагентів для спектрофотометричного аналізу залишається актуальним завданням останніх десятиліть. Однією з основних вимог, що висуваються до реагентів, є їхня висока стабільність при зберіганні, зокрема у розчині, що виключає необхідність щоденного приготування нових порцій реагенту й суттєво заощаджує час і матеріальні витрати. Поруч із цим спектрофотометричні реагенти мають задовольняти вимоги контрастності й чутливості реакцій. До таких сполук можна віднести нові похідні циклічних енамінів, що вже запропоновані як реагенти на Цинк. Мета пропонованої роботи – з використанням методу молекулярної спектрофотометрії дослідити комплексоутворення (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іліден)ацетонітрилу з іонами Купруму (II).

Об'єктом дослідження є комплексоутворення в системі "(Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іліден)ацетонітрилу – іони Купруму (II)".

Методи. Комплексоутворення вивчали методом спектрофотометрії. Склад комплексної сполуки встановлювали за методами оброблення спектральних даних (Моланда, Старіка і Барбанеля). Розрахунок умовної константи стійкості здійснювали обробленням даних за методом Бенга і Френча.

Результати. Взаємодія (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іліден)ацетонітрилу з іонами Купруму (II) у водно-органічному (83 % ДМСО) середовищі характеризується появою синього забарвлення розчину з максимумом світлопоглинання у спектрах за 620 нм. Контрастність реакції становить 90 нм. Установлено, що в розчині домінує комплексна сполука складу 1 : 1, розрахована умовна константа стійкості становить $\lg K' = 9,91 \pm 0,05$. Межа виявлення (3S) Купруму (II) становить 0,78 мкмоль/л.

Висновки. Показано, що азольна похідна циклічних енамінів (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іліден)ацетонітрилу є ефективним органічним N,N-реагентом для спектрофотометричного визначення іонів Купруму (II) у розчині. Реакція взаємодії у середовищі трис(гідроксиметил)амінометану гідрохлориду (Tris-HCl), рН 7,2 / ДМСО (1 : 5), є контрастною ($\Delta\lambda = 90$ нм). У спектрах поглинання комплексної сполуки наявна смуга в діапазоні 560–720 нм із $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм, що зумовлює синій колір розчину. За методами оброблення спектральних даних (Моланда, Старіка і Барбанеля) установлено, що в розчині домінує комплексна сполука CuL^+ . Форми кривих діаграм зсуву рівноваги за сталої концентрації ліганду або іонів металу вказують на утворення сполуки середньої стійкості. Це підтверджено значенням розрахованої умовної константи стійкості (метод Бенга і Френча), що становить $\lg K' = 9,91 \pm 0,05$. Розчини комплексної сполуки виявляють стабільність і не змінюють властивостей при зберіганні в закритій віалі понад 6 місяців. Світлопоглинання розчину за 640 нм (за мінімального впливу фону) лінійно зростає зі збільшенням вмісту іонів Купруму (II) в розчині. Діапазон лінійності калібрувального графіка для спектрофотометричного визначення іонів Купруму (II) становить від 2 до 20 мкмоль/л. Обраний реагент характеризується високою чутливістю щодо іонів Купруму (II) – межа виявлення, що розрахована за 3S-критерієм, становить 50 мкг/л. Дослідження впливу сторонніх іонів на аналітичний сигнал показало низьку вибірковість за присутності сумірних кількостей іонів Цинку (II), а також іонів Кобальту (II), за умови зберігання розчину проби понад 30 хв. Отже, досліджений органічний реагент є перспективним для аналізу об'єктів на вміст мікрокількості іонів Купруму за умови попереднього відокремлення іонів Цинку від проби.

Ключові слова: енамінітрили, комплексні сполуки Купруму (II), спектрофотометрія.

Вступ

Актуальність дослідження. Різноманіття сучасних аналітичних методів визначення іонів металів надає дослідникам можливість вибору як за чутливістю і вибірковістю, так і за доступністю і вартістю методик аналізу. Особливо привабливими залишаються методи, що за задовільних метрологічних характеристик є відносно дешевими й простими у виконанні. До таких відносять молекулярну абсорбційну спектрофотометрію (СФ), що є незамінною для більшості хімічних лабораторій з аналізу об'єктів навколишнього середовища, продукції хімічної, фармацевтичної та електротехнічної галузей (Marczenko et al., 2000; Malik et al., 2021). Використання у спектрофотометрії азагетероциклічних органічних сполук як комплексних агентів зазвичай сприяє зниженню межі виявлення іону металу за рахунок високих молярних коефіцієнтів поглинання комплексної сполуки й контрастності реакції "метал – ліганд" (Nagarajan et al., 2021).

Раніше було показано (Shcherban et al., 2022; Kuleshova, 2019), що азольні похідні циклічних енамінів характеризуються хромовими властивостями й високою стабільністю при зберіганні як у твердому стані,

так і в розчинах органічних розчинників, зокрема диметилсульфоксиді (ДМСО), що робить їх перспективними для використання. Наявні функціональні групи цих нових реагентів виявляють спорідненість до іонів Цинку (II), Купруму (II) і Кобальту (II), що супроводжується контрастним кольоровим переходом у розчині у присутності іонів металу. Досліджено комплексоутворення Zn(II), зокрема із (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іліден)ацетонітрилом (HL), у середовищі трис(гідроксиметил)амінометану гідрохлориду (Tris-HCl) із рН 7,2 і ДМСО (1 : 5) (Shcherban et al., 2022; Kuleshova, 2019). На цій основі розроблено методику СФ визначення іонів Zn(II), яку апробовано для аналізу модельного розчину сироватки крові на вміст Цинку. Показано, що іони Co(II) виявляють кінетичну інертність, забарвлення розчину розвивається із часом, а конкурентну реакцію Cu(II) із HL можна усунути маскуванням тіосульфат-іонами. Отже, дослідження взаємодії Cu(II) із HL є актуальним для розроблення нової СФ-методики його визначення, що задовольняє вимоги чутливості й контрастності реакції.

Мета та завдання дослідження. Об'єкт дослідження. Мета пропонованої роботи – дослідити комплексування HL з іонами Купруму (II) у розчині методом молекулярної спектрофотометрії. Для встановлення складу і стійкості комплексної сполуки необхідно отримати діаграми зсуву рівноваги за сталої концентрації іонів металу й ліганду, відповідно; обробити отримані дані за методами дослідження комплексних сполук у розчині.

Методи

Світлопоглинання розчинів реєстрували з використанням спектрофотометра SHIMADZU UV-2401 PC (Японія). Для реалізації методу зсуву рівноваги готували дві серії розчинів у середовищі Tris-HCl (pH 7,2) / ДМСО (1 : 5), що містили змінну концентрацію одного з реагуючих компонентів і сталу – іншого: до розчину реагенту в ДМСО об'ємом 2,5 мл додавали відповідний об'єм 1,00 ммоль/л розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а також 50,0 ммоль/л Tris-HCl до загального об'єму водної частини розчину 0,50 мл. Отримані розчини вносили до кварцової кювети з $l = 1,00$ см і реєстрували спектри світлопоглинання у діапазоні 280–850 нм; як розчин порівняння використовували Tris-HCl (pH 7,2) / ДМСО (1 : 5). Склад комплексної сполуки встановлювали за методами оброблення спектральних даних (Моланда, Старіка і Барбанеля). Розрахунок умовної константи стійкості здійснювали обробленням даних за методом Бента і Френча.

Результати

Взаємодія (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іл)іден)ацетонітрилу з іонами Купруму (II) у водно-органічному (83 % ДМСО) середовищі характеризується появою синього забарвлення розчину з максимумом світлопоглинання у спектрах за 620 нм. Контрастність реакції становить 90 нм. Установлено, що в розчині домінує комплексна сполука складу 1 : 1, розрахована умовна константа стійкості становить $\lg K' = 9,91 \pm 0,05$. Діапазон лінійності калібрувального графіка для спектрофотометричного визначення іонів $\text{Cu}(\text{II})$ становить від 2 до 20 мкмоль/л. Межа виявлення (3S) становить 0,78 мкмоль/л.

Дискусія і висновки

Умови дослідження комплексоутворення з іонами Купруму (II) обирали з огляду на дані про розчинність HL, молярні коефіцієнти поглинання реагенту у водно-органічних сумішах, а також кислотність водних розчинів, що містили іони металу. Раніше показано (Shcherban et al., 2022; Kuleshova, 2019), що HL добре розчиняється у ДМСО. У водно-органічних сумішах за співвідношення $\text{H}_2\text{O} / \text{ДМСО}$, v/v від 1 : 2 до 1 : 11 зміна значення молярного коефіцієнта поглинання для максимуму ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) не перевищує 6 %, а зменшення кислотності водної частини суміші в межах pH від 3,8 до 9,0 за співвідношення $\text{H}_2\text{O} / \text{ДМСО}$ 1 : 5 зменшує світлопоглинання не більше ніж на 10 %, що є прийнятним для подальших досліджень. З перспективою подальшого визначення $\text{Cu}(\text{II})$ у біооб'єктах для забезпечення сталою значення кислотності водно-органічної суміші використовували розчин трис(гідроксиметил)амінометану гідрохлориду. На користь Tris-HCl указувала також відсутність спектральних завад у спектрах поглинання за сумісної присутності з HL.

Дослідили взаємодію $\text{Cu}(\text{II})$ із HL у водно-органічних сумішах (83 % ДМСО) за різної кислотності розчину Tris-HCl (від 7,2 до 7,8 одиниць pH). Установлено, що максимальні значення світлопоглинання розчинів у системі "HL – $\text{Cu}(\text{II})$ " досягаються у разі використання як розчинника суміші Tris-HCl із pH 7,2 і ДМСО (1 : 5).

За оптимальних умов вивчили комплексоутворення у розчині. З рис. 1 і 2 видно, що у присутності іонів $\text{Cu}(\text{II})$ у спектрах поглинання спостерігається батохромний зсув максимуму поглинання HL ($\lambda_{\text{max}} = 620$ нм), а також гіперхромний ефект у діапазоні 600–700 нм зі збільшенням концентрації іонів металу у пробі. Контрастність реакції $\Delta\lambda$ становить 90 нм. Наявність однієї ізобестичної точки ($\lambda = 564$ нм) указує на відсутність ступінчастого комплексоутворення, а форма кривих насичення діаграми зсуву рівноваги (рис. 3) дає підстави припустити утворення комплексної сполуки середньої стійкості.

Для встановлення стехіометрії комплексної сполуки (КС) середньої стійкості отримані спектральні дані обробили з використанням підходів, що описані в роботах (Shcherban et al., 2022; Zaporozhets et al., 2015). Співвідношення компонентів у КС Cu_mL_n за методом Моланда розраховували за формулою $n/m = (A_{\text{нас}}^{\text{Cu}} \times C_L) / (A_{\text{нас}}^{\text{L}} \times C_{\text{Cu}})$, де $A_{\text{нас}}^{\text{Cu}}$ та $A_{\text{нас}}^{\text{L}}$ – світлопоглинання, що відповідає насиченню на кривих діаграм зсуву рівноваги за сталої концентрації іонів металу й ліганду, відповідно (рис. 2), C_L та C_{Cu} – концентрації ліганду й металу в розчинах першої і другої серій, відповідно. Результатом розрахунків є співвідношення $n/m \approx 1$.

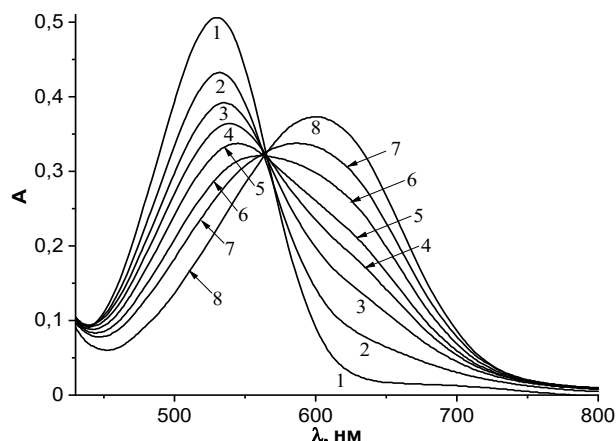


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів HL за відсутності й присутності $\text{Cu}(\text{II})$. $\phi(\text{ДМСО}) = 83\%$. $C(\text{HL}) = 40$ мкмоль/л. $C(\text{Cu}(\text{II}))$, мкмоль/л: 0 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 41 (5); 60 (6); 81 (7); 122 (8)

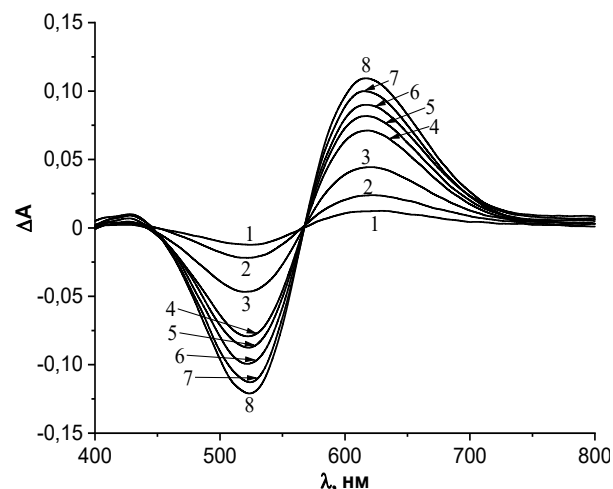


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів сполуки HL різної концентрації зі сталим вмістом $\text{Cu}(\text{II})$. $\phi(\text{ДМСО}) = 83\%$. $C_{\text{Cu}(\text{II})} = 10$ мкмоль/л. $C(\text{HL})$, мкмоль/л: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 40 (4); 50 (5); 70 (6); 80 (7); 101 (8)

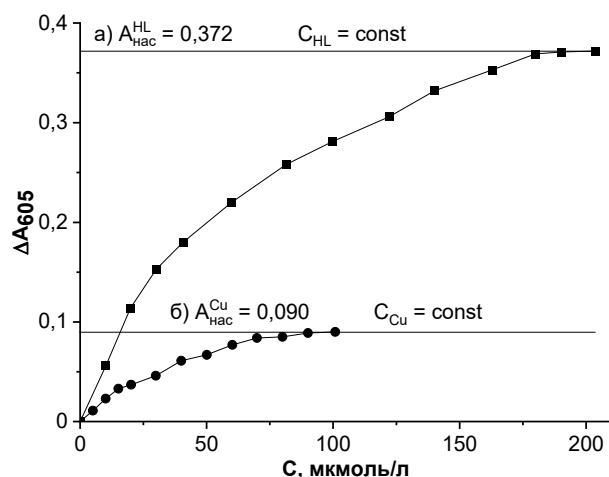


Рис. 3. Діаграми зсуву рівноваги в системі "HL – Cu" за сталої концентрації реагенту (а) та іонів Cu(II) (б). $C_{HL} = 40$ мкмоль/л (а), $C_{Cu(II)} = 10$ мкмоль/л (б), $\varphi(\text{ДМСО}) = 83\%$, $\ell = 1,00$ см

Для точного визначення стехіометричних коефіцієнтів m та n використали метод Старіка – Барбанеля. Відсутність у графічних залежностях у координатах

" $A_i/C_{Cu} - A_i/A_{\text{нас}}^{HL}$ " і " $A_i/C_L - A_i/A_{\text{нас}}^{Cu}$ " чітко виражених екстремумів свідчить про утворення комплексу (Cu_mL_n) зі стехіометричними коефіцієнтами $m = 1$, $n = 1$ ($\frac{m-1}{m+n-1} = 0 \rightarrow m = 1$; $\frac{n-1}{m+n-1} = 0 \rightarrow n = 1$).

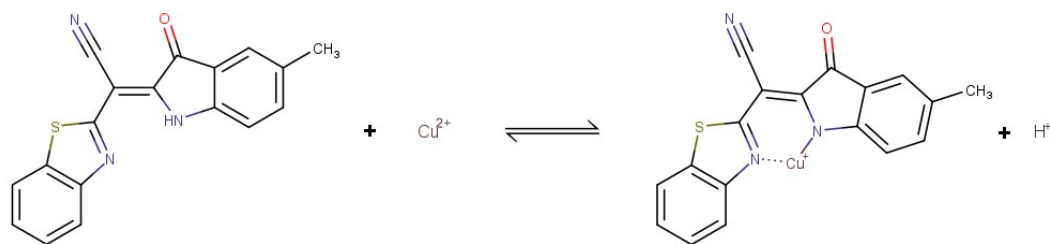
Розрахунок умовної константи стійкості комплексної сполуки HL із Cu(II) (K^f) проводили за методом Бента і Френча за формулою

$$K^f = \frac{\Delta A_i \cdot ([H^+] + K_a)}{(A_{\text{нас}}^{Cu} - \Delta A_i) \cdot \left(C_{HL} - n \frac{\Delta A_i}{A_{\text{нас}}^{HL}} C_{Cu} \right)^n \cdot [H^+] \cdot K_a},$$

де ΔA_i – довільне значення світлопоглинання на початковій лінійній ділянці діаграми зсуву рівноваги; $A_{\text{нас}}^{Cu}$ – значення світлопоглинання в області насичення; C_{HL} – значення концентрації сполуки HL, що відповідає A_i ; C_{Cu} – концентрація іонів Cu(II); n – кількість координованих лігандів; K_a – константа депротонування ліганду (Shcherban et al., 2022).

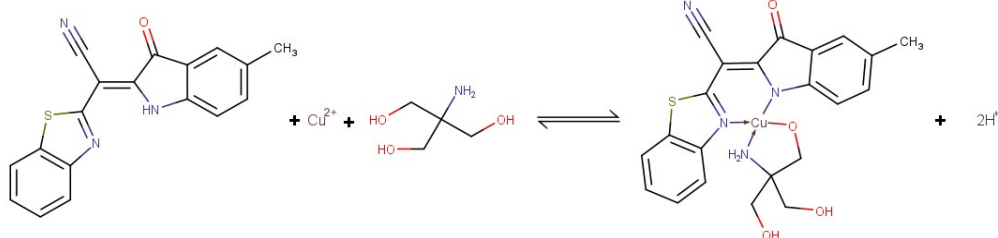
За результатами проведених розрахунків умовна константа стійкості комплексної сполуки HL із Cu(II) у Tris-HCl із pH 7,2 і ДМСО (1 : 5) за методом Бента і Френча становить $\lg K^f = 9,91 \pm 0,05$.

Імовірна схема утворення за участю HL (без урахування молекул розчинника) має такий вигляд:



Відомо, що Cu(II) у водних розчинах трис(гідроксиметил)амінометану утворює комплексні сполуки, склад яких суттєво залежить від концентрації компонентів, що реагують, а також кислотності середовища (Fischer et al., 1978; Nagaj et al., 2013). Ураховуючи цей факт, а також

те, що дослідження комплексоутворення було проведене за сталої надлишкової концентрації Tris, можливе утворення різнолігандної комплексної сполуки в розчині. Тому можна припустити, що ймовірна схема утворення за участю Tris така:



Спектри поглинання КС характеризуються смугою у діапазоні від 560 до 720 нм, що відповідає синьому кольору розчинів, забарвлення реакції розвивається миттєво. Світлопоглинання розчинів за 640 нм (за умови мінімального впливу фону) лінійно зростає зі збільшенням концентрації Cu(II) у розчині. Рівняння калібрувального графіка для СФ визначення Cu(II) із HL: $\Delta A_{640} = (0,002 \pm 0,002) + (0,0071 \pm 0,0002) \cdot C_{Cu}$, мкмоль/л, $R^2 = 0,995$. Діапазон лінійності калібрувального графіка – від 2 до 20 мкмоль/л, межа виявлення за 3S-критерієм становить 0,78 мкмоль/л.

За результатами спектрофотометричних досліджень розчини комплексної сполуки не змінюють своїх властивостей при зберіганні у закритій віалі понад 6 місяців. Отримані раніше дані вивчення вибіркової HL указують на можливий вплив на аналітичний сигнал присутніх у

розчині іонів Zn(II), а також Co(II) за тривалого (понад 30 хв) зберігання розчину. При подальшому використанні HL для визначення іонів Cu(II) слід урахувати наявність цих іонів.

Отже, азольна похідна циклічного енаміну – (Z)-2-(бензо[d]тіазол-2-іл)-2-(5-метил-3-оксоіндолін-2-іліден)ацетонітрил – взаємодіє з іонами Cu(II) у водно-органічному (83 % ДМСО) середовищі з утворенням комплексної сполуки синього кольору. Розрахована за методом Бента і Френча умовна константа стійкості КС для Cu(II) є дещо нижчою порівняно з раніше розрахованою для Zn(II) (Shcherban et al., 2022) і становить $\lg K^f = 9,91 \pm 0,05$. Межа СФ виявлення (3S) Cu(II) становить 0,78 мкмоль/л. Отримані дані вказують на перспективність проведених досліджень із метою використання

нового органічного спектрофотометричного реагенту для кількісного визначення Cu(II).

Внесок авторів: Владислав Щербань – аналіз джерел, виконання експерименту, оброблення отриманих результатів; Тетяна Кеда – методологія, постановка експерименту, обговорення результатів досліджень.

Подяки, джерела фінансування. Автори висловлюють подяку професору Воловенту Ю. М., доценту Хилі О. В., кандидатці хімічних наук Кулешовій О. О. за синтез реактиву й обговорення результатів досліджень. Робота є частиною наукового дослідження аспіранта В. Щербаня.

Список використаних джерел

- Fisher, B. E., Haring, U. K., Tribolet, R., Sigel, H. (1979). Metal ion/buffer interactions. stability of binary and ternary complexes containing 2-amino-2(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (tris) and adenosine 5'-triphosphate (ATP). *European Journal of Biochemistry*, 94(2), 523–530. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1979.tb12921.x>
- Kuleshova, O., Shcherban, V., Khilya, O., Keda, T., Zaporozhets, O., Volovenko, Yu. 2-Hetaryl-2-(5-R-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles, method of their synthesis and application for spectrophotometric 3d-metals determination, UKR Patent 120127, 2019.
- Malik, M., Chan, K. H., Gisele, A. (2021). Quantification of nickel, cobalt, and manganese concentration using ultraviolet-visible spectroscopy. *RSC Adv*, 11, 28014–28028. <https://doi.org/10.1039/D1RA03962H>
- Marczenko, Z., Balcerzak, M. (2000). *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Volume 10 (Analytical Spectroscopy Library)*. Elsevier B.V.
- Nagaj, J., Stokowa-Sołtys, K., Kurowska, E., Frączyk, T., Jeżowska-Bojczuk, M., Bal, W. (2013). Revised coordination model and stability constants of Cu(II) complexes of Tris Buffer. *Inorganic Chemistry*, 52(24), 13927–13933. <https://doi.org/10.1021/ic401451s>
- Nagarajan, R., Varadaraju, C., Lee, K. H. (2021). Recent advancements in the role of N-Heterocyclic receptors on heavy metal ion sensing. *Dyes and Pigments*, 191, 109331. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109331>
- Shcherban, V., Kuleshova, O., Keda, T., Khilya, O., Gras, E., Volovenko, Yu. (2022). 2-Azahetaryl-2-(oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles as Colorimetric Probes for Zn: Synthesis and Optical Properties. *ACS Omega*, 7, 47, 42819–42827. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04747>

- Zaporozhets, O., Paustovska, A., Zinko, L., Davydov, V. (2015). Formation of the intensively fluorescent mixed-ligand complex of $Zr(OH)_3^{3+}$ with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the presence of fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 170, 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.12.009>

References

- Fisher, B. E., Haring, U. K., Tribolet, R., Sigel, H. (1979). Metal ion/buffer interactions. stability of binary and ternary complexes containing 2-amino-2(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (tris) and adenosine 5'-triphosphate (ATP). *European Journal of Biochemistry*, 94(2), 523–530. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1979.tb12921.x>
- Kuleshova, O., Shcherban, V., Khilya, O., Keda, T., Zaporozhets, O., Volovenko, Yu. 2-Hetaryl-2-(5-R-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles, method of their synthesis and application for spectrophotometric 3d-metals determination, UKR Patent 120127, 2019.
- Malik, M., Chan, K. H., Gisele, A. (2021). Quantification of nickel, cobalt, and manganese concentration using ultraviolet-visible spectroscopy. *RSC Adv*, 11, 28014–28028. <https://doi.org/10.1039/D1RA03962H>
- Marczenko, Z., Balcerzak, M. (2000). *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Volume 10 (Analytical Spectroscopy Library)*. Elsevier B.V.
- Nagaj, J., Stokowa-Sołtys, K., Kurowska, E., Frączyk, T., Jeżowska-Bojczuk, M., Bal, W. (2013). Revised coordination model and stability constants of Cu(II) complexes of Tris Buffer. *Inorganic Chemistry*, 52(24), 13927–13933. <https://doi.org/10.1021/ic401451s>
- Nagarajan, R., Varadaraju, C., Lee, K. H. (2021). Recent advancements in the role of N-Heterocyclic receptors on heavy metal ion sensing. *Dyes and Pigments*, 191, 109331. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109331>
- Shcherban, V., Kuleshova, O., Keda, T., Khilya, O., Gras, E., Volovenko, Yu. (2022). 2-Azahetaryl-2-(oxoindolin-2-ylidene)acetonitriles as Colorimetric Probes for Zn: Synthesis and Optical Properties. *ACS Omega*, 7, 47, 42819–42827. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04747>
- Zaporozhets, O., Paustovska, A., Zinko, L., Davydov, V. (2015). Formation of the intensively fluorescent mixed-ligand complex of $Zr(OH)_3^{3+}$ with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the presence of fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 170, 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.12.009>

Отримано редакцією журналу / Received: 02.06.23

Прорецензовано / Revised: 20.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 11.07.23

Vladyslav SHCHERBAN, PhD Student
ORCID ID: 0000-0003-0312-1425
e-mail: schcherban@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Tetiana KEDA, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0003-1781-5487
e-mail: tetianakeda@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

COMPLEX FORMATION OF COPPER(II) WITH AZOLE DERIVATIVE OF FUSED ENAMINE

Background. The development of new organic reagents for spectrophotometric analysis remains an urgent task of recent decades. One of the main requirements for reagents is their high stability during storage, in particular in solution, which eliminates the need for daily preparation of new portions of the reagent and significantly saves time and material costs. At the same time, spectrophotometric reagents must meet the requirements of contrast and sensitivity of reactions. Such compounds include new derivatives of fused enamines, which have already been proposed as reagents for zinc. The aim of the work was to study complex formation of (Z)-2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(5-methyl-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitrile with Cu(II) ions using the method of UV-Vis absorption spectroscopy.

Methods. Complex formation was studied by UV/Vis spectrophotometry. The composition of the complex compound was determined by the methods of spectral data processing - Moland, Staryk and Barbanel. The calculation of the conditional stability constant was carried out by data processing according to the Bent and French's method.

Results. It is shown that for aqueous-organic solutions with a DMSO content of 83%, the absorption spectra of the Cu(II) complex compound contain a band in the range of 560–720 nm with λ_{max} at 620 nm. The red shift is 90 nm. According to the methods of spectral data processing (Moland, Staryk and Barbanel), it was established that the complex compound CuL^+ predominates in the solution, the formal stability constant (Bent and French method) is $lgK' = 9.91 \pm 0.05$. The absorption of solutions at 640 nm increases linearly with increasing content of Cu(II) ions in the solution. LOD (3S) is 0.78 $\mu\text{mol/L}$.

Conclusions. Evidence suggests that the azole derivative of fused enamines, specifically (Z)-2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-2-(5-methyl-3-oxoindolin-2-ylidene)acetonitrile, functions effectively as an organic N, N-reagent for the spectrophotometric determination of Cu(II) ions within a solution. The reaction transpires in a Tris-HCl (pH 7,2) / DMSO (1 : 5) medium and displays a prominent contrast ($\Delta\lambda = 90$ nm). The absorption spectra of the compound have a band within the 560–720 nm range, with a maximum absorption at $\lambda = 620$ nm, which causes the solution to appear blue. Utilizing spectral data processing methodologies established by Moland, Staryk and Barbanel, it is ascertained that the complex compound CuL^+ predominates in the solution. The saturation curves of complex formation, with constant concentrations of either the ligand or the metal ions, suggest the formation of a medium stable compound. This proposition is validated by the value of the calculated conditional stability constant (as per the Bent and French method), represented as $lgK' = 9.91 \pm 0.05$. Importantly, the complex compound solutions maintain stability and do not exhibit any changes in their inherent properties when conserved in a sealed vial over an extended duration of 6 months. The light absorption of these solutions at 640 nm (with minimal background interference) linearly escalates with an increase in the content of copper ions in the solution. The linearity range of the calibration graph, intended for the spectrophotometric identification of Cu(II), extends from 2 to 20 $\mu\text{mol/L}$. The reagent shows high sensitivity to Cu(II), the detection limit, calculated according to the 3S criterion, is 50 $\mu\text{g/L}$. Investigation into the impact of extraneous ions on the analytical signal revealed a low selectivity in the presence of equivalent quantities of Zn(II), and similarly for Co(II) if the sample solution is stored beyond a duration of 30 minutes. Consequently, the examined organic reagent demonstrates promising potential for the analysis of specimens with respect to trace amounts of Cu(II), given that Zn(II) are removed from the sample in advance.

Keywords: enaminonitriles, copper (II) complex compounds, spectrophotometry.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 544.473+546.73+546.72+546.264-31

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).7)

Ольга ПРИГУНОВА, асп.

ORCID ID: 0000-0002-3418-6072

e-mail: olia.prygunova@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ МЕТАЛОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАНЕСЕНИХ НА ВИСОКОДИСПЕРСНІ ІНЕРТНІ НОСІЇ, У СИНТЕЗІ КАТАЛІЗАТОРІВ МЕТАНУВАННЯ CO₂

Вступ. Вуглекислий газ залишається основним компонентом парникових газів, наявних в атмосфері. Реакція метанування CO₂ має низку переваг над іншими методами утилізації вуглекислого газу, оскільки отриманий CH₄ можна безпосередньо транспортувати існуючими газопроводами, а також використовувати як паливо або сировину для виробництва різних хімікатів. Наноккомпозити (НК) на основі кремнезему або оксиду алюмінію з біметалевими наночастинками (НЧ) NiFe або CoFe є активними каталізаторами метанування CO₂. Проте існує проблема щодо одержання наночастинок із високою стабільністю та вузьким розподілом розмірів, для подолання якої пропонується нанесення оксидів перехідних металів на поверхню носія, зокрема високодисперсних носіїв. Метою пропонованої роботи був аналіз впливу носіїв, таких як алюмокремнезем і алюмотитанокремнезем, на термічні перетворення прищеплених металоксидних (Ni-Fe та Co-Fe) композитів при синтезі каталізаторів гідрогенування CO₂ до метану.

Методи. Дослідження процесу відновлення металоксидних композитів до їхнього металічного стану проводили методом термогравіметричного аналізу (ТГА), суть якого полягає у визначенні температурної залежності втрати маси, яка відбувається внаслідок процесу відновлення. Такий аналіз дозволяє встановити оптимальні умови синтезу металічних каталізаторів на етапі переходу від оксидних прекурсорів до каталітично активної металічної фази.

Результати. Методом термогравіметричного аналізу було досліджено процес відновлення нанесених на змішані пірогенні оксиди-носії NiFe і CoFe каталізаторів до їхнього металічного стану, і встановлено, що формування нанесених металоксидних композитів шляхом відновлення металоксидних прекурсорів визначається природою металів і залежить від використаного носія. Визначено, що процес відновлення NiFe-оксидного прекурсору починається за температури 200–250 °C і характеризується значеннями енергії активації близько 76–86 кДж/моль. Енергії активації відновлення CoFe-оксидного прекурсору є вищими і становлять 91–95 кДж/моль, що зумовлює зростання температур відновлення на 50–100 °C.

Висновки. Використання алюмокремнезему марки SA96 як носія спричинює зниження енергії активації і температур відновлення порівняно з носієм марки AST1 (алюмотитанокремнезем), що пояснюється меншою питомою поверхнею SA96 і більшою доступністю оксидного прекурсору для відновлення.

Ключові слова: нанесені каталізатори, метанування CO₂, термогравіметричний аналіз, пірогенні носії, металоксидні прекурсори.

Вступ

Нанотехнології та наноматеріали – тематика, якій дослідники наразі приділяють багато уваги, оскільки унікальні хімічні й фізичні властивості наноматеріалів відіграють важливу роль у багатьох наукових і промислових галузях (Havancsák, 2003; Mohseni et al., 2015; Tamirat, 2017). Наночастинки, нановолокна, нанотрубки, наносенсори, нанокерамічні інструменти, нанокаталізатори тощо використовують для виробництва, розроблення і вдосконалення промислових процесів (Subhan, Choudhury, Neogi, 2021). Наночастинки оксидів перехідних металів становлять особливий інтерес у медицині (Yang H. et al., 2010), енергетиці (Qu, Yang S., Feng, 2011), екології (Mallampati, Valiyaveetil, 2013) і каталізі (Liu, Cundari, Wilson, 2012). Зокрема, біметалічні наночастинки Co-Fe та Ni-Fe ефективно застосовують у таких каталітичних реакціях, як синтез Фішера – Тропша (O'Shea et al. 2003), розкладання метанолу (Manova et al., 2006), синтез нанотрубок (Nagaraju et al., 2002) тощо. Особливу увагу слід приділити каталітичній реакції метанування CO₂, яка має подвійне призначення: утилізація парникового газу CO₂ і синтез метану (Olivier, Peters, 2020). Перехідні метали Ni, Fe і Co зазвичай використовують як активні компоненти каталізаторів через їхню високу активність і низьку вартість (Ischenko et al., 2021; Zhudenko et al., 2018; Zhou et al., 2020). Контроль над фізико-хімічними параметрами наночастинок оксидів металів для багатьох застосувань досягається шляхом контролю та модифікації традиційних синтетичних процедур, таких як зміна температури, співвідношення реагентів тощо. Однак залишається проблемою отримати наночастинки з високою стабільністю і вузьким розподілом розмірів. Щоб подолати ці обмеження,

придатною та економічно ефективною стратегією є прищеплення оксидів перехідних металів на поверхні носіїв, зокрема високодисперсних.

Повідомлялося, що наночастинки оксидів Co-Fe та Ni-Fe були закріплені на різних носіях, включаючи кремнезем (O'Shea et al., 2006), оксид алюмінію (Dyachenko et al., 2022a), цирконій (Bi, Dalai, 2003) і титан (Duvenhage, Coville, 2005). Раніше синтезовані наночастинки оксиду нікелю та кобальту, нанесені на пірогенний кремнезем, зарекомендували себе як перспективні каталізатори для метанування CO₂ (Dyachenko et al., 2022b). Оксид алюмінію (γ-Al₂O₃) має більше кислотних центрів Льюїса порівняно із кремнеземом (Zhou et al., 2020) і широко використовується як носій каталізаторів. Наночастинки TiO₂ широко застосовують як носії каталізаторів не тільки для наночастинок благородних металів, але й для інших оксидів металів, у тому числі для перехідних металів (Portillo-Vélez, Zanella, 2020). Однак чисті оксиди завжди мають деякі недоліки як вихідні матеріали для подальшого синтезу каталізаторів. Крім того, немає достовірних відомостей про каталізатори на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe), нанесених на високодисперсні змішані наанооксиди, такі як SiO₂/Al₂O₃ і SiO₂/Al₂O₃/TiO₂, з детальними дослідженнями складу їхньої поверхні. Наявність носія забезпечує нові можливості для отримання необхідних каталітичних характеристик шляхом модифікування активних центрів унаслідок взаємодії оксидів перехідних металів із носієм.

Ця робота була виконана з метою аналізу впливу носіїв, таких як алюмокремнезем та алюмотитанокремнезем, на термічні перетворення прищеплених металоксидних (Ni-Fe та Co-Fe) композитів при синтезі каталізаторів гідрогенування CO₂ до метану.

© Пригунова Ольга, 2023

Методи

Для синтезу оксидних нанокмполімерів із закріпленими на поверхні носіїв оксидними парами Ni-Fe, Co-Fe використовували синтетичні пірогенні оксиди-носії, а саме алюмокремнезем ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) марки SA96 ($S_{\text{ВЕТ}} = 65 \text{ м}^2/\text{г}$) та алюмотитанокремнезем ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$) марки AST1 ($S_{\text{ВЕТ}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$) (Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАН України, м. Калуш, Україна).

Нанесення активних металів на поверхню носіїв проводили методом сольвато-стимульованого модифікування (Goncharuk O. et al., 2019) поверхні носіїв водними розчинами солей, катіони яких містять задані для синтезу метали, а саме $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Для закріплення на поверхні носія функціональних груп, що містять задані елементи (Ni-Fe та Co-Fe), готують розчини відповідних солей із розрахунку 10,1 г солі, що містить катіони Ni^{2+} або Co^{2+} , і 1,6 г солі Fe^{3+} . Для подальшого процесу функціоналізації поверхні носіїв заданими групами використовували керамічний кульовий млин (об'єм барабана $\approx 0,8 \text{ дм}^3$, розмір куль 2–3 см, кількість обертів 60 хв^{-1}), куди поміщали 20 г носія і додавали приготований розчин відповідних солей. Застосування механічного кульового млина дозволяє провести просочення носія розчинами солей без кількісної втрати функціональних груп, що рівномірно закріплюються на його поверхні завдяки однонапітному обертанню барабана й механічному перемішуванню суспензії за допомогою керамічних куль усередині. Співвідношення твердої (носій) і рідкої (розчини солей) фракцій визначається за вологоємністю носія у такий спосіб, щоб уникнути значного надлишку рідини. Таким чином, гомогенізацію суміші, що містить 11 мас. % активних металів, проводили протягом 1,5 год із подальшим висушуванням на повітрі впродовж доби. Висушений порошок прожарювали в муфельній печі в атмосфері повітря при 600°C протягом

1 год для деструкції прищеплених аніонних груп і формування металоксидних композитів (прекурсорів каталізаторів), локалізованих на поверхні носіїв.

Для дослідження процесу відновлення металоксидних композитів до їхнього металічного стану застосовували метод термогравіметричного аналізу (ТГА), суть якого полягає у визначенні температурної залежності втрати маси, яка відбувається внаслідок відновлення. Цей аналіз дозволяє встановити оптимальні умови синтезу металічних каталізаторів на етапі переходу від оксидних прекурсорів до каталітично активної металічної фази. Для цього досліджувані зразки нагрівали в атмосфері аргону та водню ($\text{Ar} - 50 \text{ об.}\%$, $\text{H}_2 - 50 \text{ об.}\%$, загальний потік $80 \text{ см}^3/\text{хв}$) від 30 до 530°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Отримані температурні залежності зміни маси дають інформацію про перебіг реакції і дозволяють визначити не тільки оптимальну температуру повного відновлення каталізатора, а також енергію активації процесу. Користуючись отриманими даними, можна надалі уникнути температурної деструкції та спікання активних центрів поверхні каталізатора.

Результати

Процес відновлення нанесених металоксидних композитів у неізотермічних умовах, досліджений методом ТГА, є складним і включає кілька ефектів (рис. 1).

Температурний інтервал, упродовж якого відбувається втрата маси зразків, можна розділити на дві ділянки: низько- ($30\text{--}200^\circ\text{C}$) і високотемпературну ($>200^\circ\text{C}$). За низьких температур основним процесом втрати маси є виділення фізсорбованої і слабкозв'язаної води. У високотемпературному інтервалі відбуваються процеси відновлення нанесених металоксидних часточок і можлива десорбція міцнозв'язаної води. Результати досліджень носіїв і нанесених металоксидних композитів узагальнено в табл. 1.

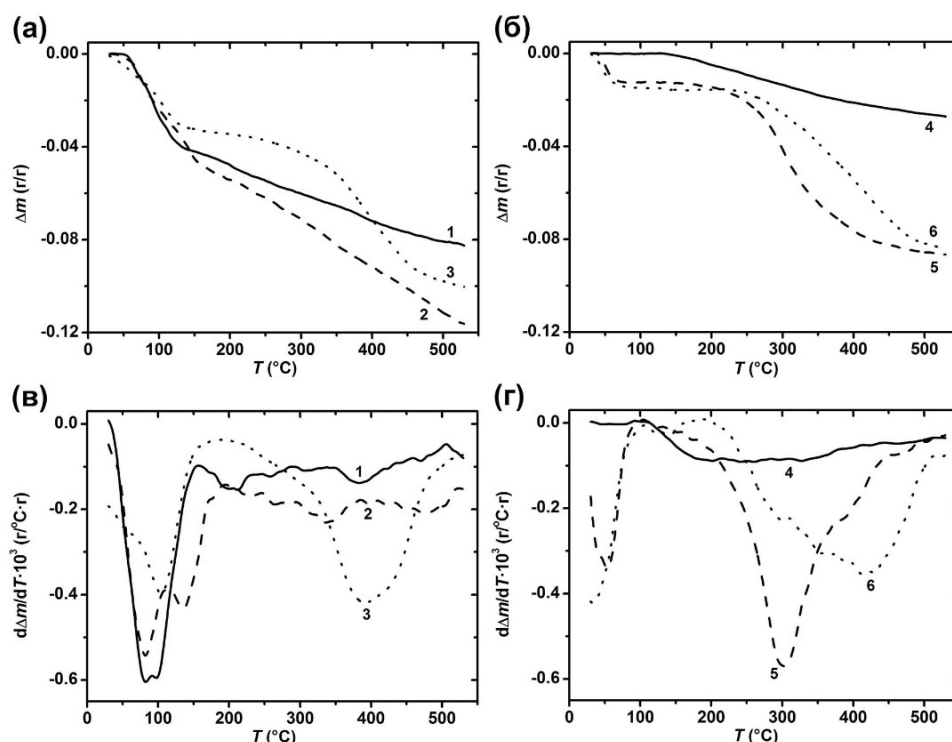


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси носіїв і металоксидних композитів, нанесених на AST1 (а, в) і SA96 (б, г), в інтегральній (а, б) і диференціальній формі (в, г):

1 – AST1, 2 – NiFe/AST1, 3 – CoFe/AST1, 4 – SA96, 5 – NiFe/SA96, 6 – CoFe/SA96. Газова суміш $\text{Ar} : \text{H}_2 = 1 : 1$

Таблиця 1

Результати ТГА досліджень відновлення в неізотермічних умовах металоксидних наноккомпозитів на основі AST1 і SA96

Зразок	Δm , %	Δm_I , %	Δm_{II} , %
AST1	8,25	4,81	3,44
NiFe/AST1	10,25	4,76	5,49
CoFe/AST1	10,08	3,46	6,62
SA96	2,71	0,50	2,21
NiFe/SA96	8,66	1,46	7,20
CoFe/SA96	8,41	1,58	6,83

Використані носії характеризуються помітною втратою маси (Δm) в усьому температурному інтервалі. Для носія SA96 ефект Δm становить 2,71 %, з яких 0,5 % припадає на втрату фізсорбованої води, а решта 2,21 % – міцнозв'язаної. Для AST1 загальна втрата маси (8,25 %) та її розподіл по температурних ділянках ($\Delta m_I = 4,81$ %, $\Delta m_{II} = 3,44$ %) суттєво відрізняються від таких для SA96. Це пояснюється різницею текстурних характеристик вихідних носіїв (Goncharuk et al., 2022).

Більш розвинена питома поверхня носія AST1 сприяє вищій адсорбції води, а широкий розподіл пор за розмірами пояснює вагомому частку міцнозв'язаної води (у випадку пірогенних високодисперсних непористих носіїв, до яких належать AST1 та SA96, під терміном "пори" слід розуміти порожнечі, утворені агрегатами первинних сферичних часточок носіїв. Перебіг інших хімічних перетворень на поверхні носіїв, які би призводили до втрати маси, малоймовірний, до того ж носії не змінюють колір при термічному обробленні у водневому середовищі, а отже, відповідний ефект втрати маси не пов'язаний з їхнім фазовим відновленням. Для зразків NiFe/AST1 і CoFe/AST1 ефект Δm_I дещо зменшується порівняно з вихідним носієм AST1, що можливо внаслідок блокування частини пор носія нанесеними металоксидними наночастинками, які водночас можуть виступати додатковими центрами адсорбції води. Отже, ефект втрати маси Δm_I для зразків NiFe/AST1 і CoFe/AST1 слід розглядати як

суму ефектів виділення води, адсорбованої на поверхні як носія, так і металоксидного прекурсору.

Як видно з рис. 1, температури максимального виділення фізсорбованої води є дещо вищими у випадку нанесених металоксидних композитів порівняно з вихідним носієм AST1, що вказує на утворення міцніше зв'язаних форм води на поверхні оксидів. Для зразків NiFe/SA96 і CoFe/SA96, порівняно з носієм SA96, характерно утворення форм води, адсорбованої на їхній поверхні у невеликій кількості (1,5 %). Для нанесених металоксидних композитів Δm_{II} становить 6,83–7,20 %, що свідчить про відновлення нанесених оксидів металів.

Проведений первинний аналіз ТГ і ДТГ кривих досліджуваних зразків вказує на суттєвий внесок у загальний ефект втрати маси термодесорбційних процесів за участю носіїв і необхідність детальнішого аналізу відновлення нанесених металоксидних частинок.

Оскільки відновлення нанесених металоксидних композитів не відбувається до 200 °С, то надалі доцільно аналізували різницю між втратою маси металоксидного композиту й відповідного носія в температурному інтервалі 200–530 °С. При цьому ефект втрати маси носія перераховували з урахуванням маси носія (m_n) у нанесеному металоксидному композиті (табл. 2). Одержані ТГ і ДТГ криві, які відповідають втраті маси внаслідок видалення кисню при відновленні металоксидних прекурсорів (Δm_O), наведено на рис. 2.

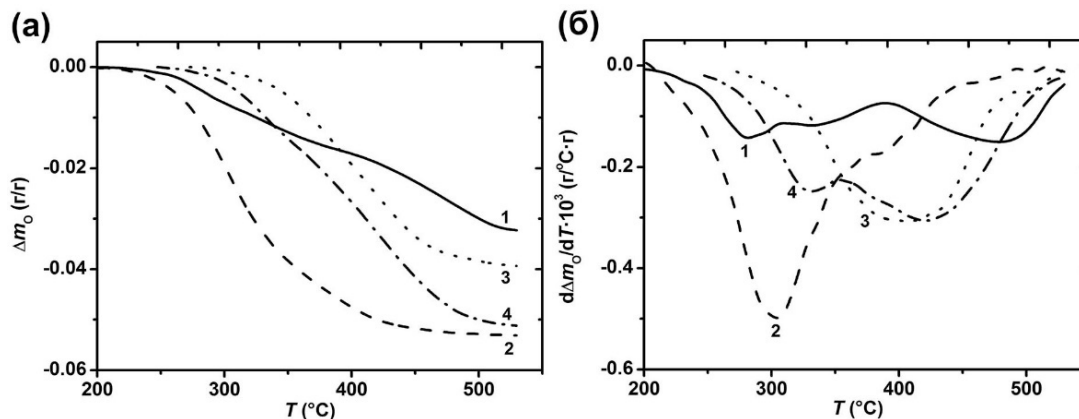


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси в результаті відновлення нанесених металоксидних прекурсорів в інтегральній (а) і диференціальній формі (б):

1 – NiFe/AST1, 2 – CoFe/AST1, 3 – NiFe/SA96, 4 – CoFe/SA96. Газова суміш $\text{Ar} : \text{H}_2 = 1 : 1$

Дискусія і висновки

Як видно з наведених даних, відновлення металоксидних прекурсорів залежить як від природи носія, так і від природи металів, їхньої термічної стійкості та здатності до відновлення. Відновлення NiFe-оксидного прекурсору починається за нижчих температур, ніж CoFe-оксидного. У випадку відновлення металоксидних прекурсорів, нанесених

на AST1, втрата маси Δm_O становить 3,2–3,9 %. Для прекурсорів, нанесених на SA96, відповідний ефект є більшим і перевищує 5 % (табл. 2).

Енергію активації процесу відновлення металоксидних прекурсорів визначали з температурних залежностей швидкості відновлення в арреніусівських координатах. Відновлення всіх металоксидних прекурсорів на початковій ділянці задовільно описується рівнянням Арреніуса,

про що свідчать лінійні залежності (рис. 3). Після досягнення ступеня відновлення 10–20 % процес перестає описуватися рівнянням Арреніуса, що пов'язано із суттєвими змінами в будові нанесеного прекурсору внаслідок утворення металічної фази. Отже, енергії активації (E) були визначені для температурного інтервалу, який не перевищує 80 °C, значення E характеризують початок процесу відновлення до ступеня відновлення 10–20 %.

Одержані енергії активації значною мірою залежать від природи металооксидного прекурсору: для NiFe-оксидного прекурсору значення енергії активації відновлення є нижчими на 10–15 кДж/моль порівняно із CoFe-оксидним прекурсором (табл. 2). Різниця в енергіях активації пояснює початок відновлення NiFe-оксидних прекурсорів за нижчих температур. Однак завершення процесів відновлення обох металооксидних прекурсорів спостерігається в одному температурному інтервалі 480–520 °C.

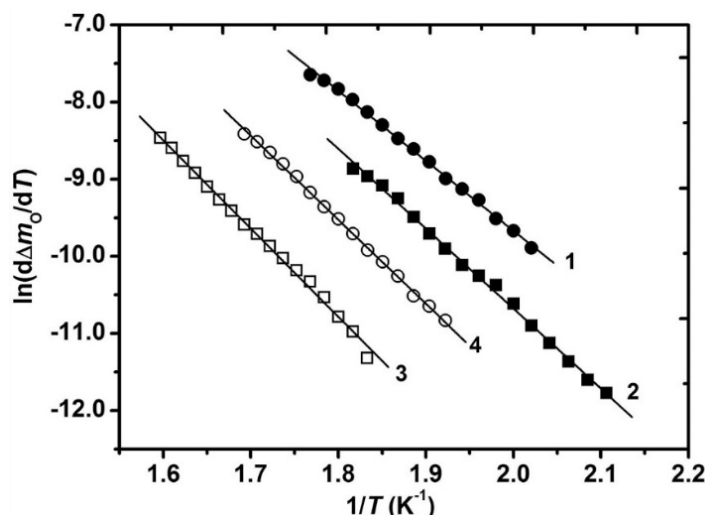


Рис. 3. Температурні залежності швидкості відновлення металооксидних прекурсорів у арреніусівських координатах:

1 – NiFe/AST1, 2 – CoFe/AST1, 3 – NiFe/SA96, 4 – CoFe/SA96

Таблиця 2

Результати ТГА досліджень відновлення нанесених металооксидних прекурсорів у неізотермічних умовах

Зразок	$\Delta m_{\text{н}}, \text{r/g}$	$\Delta m_{\text{о}}, \text{r/g}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
NiFe/AST1	0,863	0,032	86±1	205–275
CoFe/AST1	0,857	0,039	95±1	270–350
NiFe/SA96	0,863	0,053	76±2	220–290
CoFe/SA96	0,857	0,051	91±1	245–315

На енергію активації процесу відновлення металооксидних прекурсорів помітний вплив має природа носія. Використання носія SA96 зумовлює зниження енергії активації відновлення на 4–10 кДж/моль залежно від прекурсору, на відміну від носія AST1.

Отже, формування нанесених NiFe і CoFe каталізаторів шляхом відновлення металооксидних прекурсорів визначається природою металів і залежить від використаного носія. Процес відновлення NiFe-оксидного прекурсору починається при 200–250 °C і характеризується значеннями енергії активації близько 76–86 кДж/моль. Енергії активації відновлення CoFe-оксидного прекурсору є вищими і становлять 91–95 кДж/моль, що спричинює зростання температур відновлення на 50–100 °C. Використання носія SA96 зумовлює зниження енергії активації і температур відновлення порівняно з AST1, що пояснюється меншою поверхнею SA96 і більшою доступністю оксидного прекурсору для відновлення.

Список використаних джерел

Bi, Y., Dalai, A. K. (2003). Selective Production of C_4 Hydrocarbons from Syngas Using Fe-Co/ ZrO_2 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(2), 230–242. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810208>

Duvenhage, D. J., Coville, N. J. (2005). Fe:Co/ TiO_2 bimetallic catalysts for the Fischer–Tropsch reaction: Part 3: The effect of Fe:Co ratio, mixing and

loading on FT product selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 289(2), 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.008>

Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Borysenko, M. V., Gaidai, S. V., Yatsymyrskyi, A. V. (2022a) Co-Fe/ Al_2O_3 nanocomposite catalysts of the process of CO_2 hydrogenation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 58, 134–142. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09731-8>

Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Goncharuk, O. V., Borysenko, M. V., Mischanchuk, O. V. (2022b). Preparation and characterization of Ni-Co/ SiO_2 nanocomposite catalysts for CO_2 methanation. *Applied Nanoscience*, 12, 349–359. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01650-1>

Goncharuk, O., Dyachenko, A., Skwarek, E., Ischenko, O., Andriyko, L. (2022). Structure of aluminosilicate-supported nickel and iron oxides nanocomposites in gaseous and aqueous media. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(2), 144375. <https://doi.org/10.37190/ppmp/144375>

Goncharuk, O., Shipul, O., Dyachenko, A., Ischenko, O., Andriyko, L., Marynin, A., Pakhlov, E., Oranska, O., Borysenko, M. (2019). Silica-supported Ni and Co nanooxides: Colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 397–402. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.127>

Havancsák, K. (2003). Nanotechnology at Present and its Promise for the Future. *Materials Science Forum*, 414–415, 85–94. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.85>

Ischenko, O. V., Dyachenko, A. G., Saldan, I., Lisnyak, V. V., Diyuk, V. E. (2021). Methanation of CO_2 on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(76):37860–37871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.034>

Liu, C., Cundari, T. R., Wilson, A. K. (2012). CO_2 Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5681–5688. <https://doi.org/10.1021/jp210480c>

Mallampati, R., Vallyaveetil, S. (2013). Biomimetic metal oxides for the extraction of nanoparticles from water. *Nanoscale*, 5(8), 3395. <https://doi.org/10.1039/C3NR34221B>

- Manova, E., Tsoncheva, T., Estournès, C., Paneva, D., Tenchev, K. (2006). Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 300(2), 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.005>
- Mohseni, E., Miyandehi, B. M., Yang, J., Yazdi, M. A. (2015). Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 84, 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>
- Nagaraju, N., Fonesca, A., Konya, Z., Nagy, J. B. (2002). Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181(1-2), 57–62. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00375-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00375-2)
- O'Shea de la Peña, V. A., Álvarez-Galván, M. C., Campos-Martin, J. M., Menéndez, N. N., Tornero, J. D. (2006). Surface and Structural Features of Co-Fe Oxide Nanoparticles Deposited on a Silica Substrate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 5057–5068. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600778>
- O'Shea de la Peña, V. A., Menéndez, N. N., Tornero, J. D., Fierro, J. L. G. (2003). Unusually High Selectivity to C₂₊ Alcohols on Bimetallic CoFe Catalysts During CO Hydrogenation. *Catalysis Letters*, 88(3/4), 123–128. <https://doi.org/10.1023/A:1024097319352>
- Olivier, J. G. J., Peters, J. A. H. W. (2020). Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions; 2020 Report. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*, 4331, 1–85. <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2020-report>
- Portillo-Vélez, N. S., Zanella, R. (2020). Comparative study of transition metal (Mn, Fe or Co) catalysts supported on titania: Effect of Au nanoparticles addition towards CO oxidation and soot combustion reactions. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123848. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123848>
- Qu, Q., Yang, S., Feng, X. (2011). 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors. *Advanced Materials*, 23(46), 5574–5580. <https://doi.org/10.1002/adma.201103042>
- Subhan, M. A., Choudhury, K. P., Neogi, N. (2021) Advances with Molecular Nanomaterials in Industrial Manufacturing Applications. *Nanomanufacturing*, 1, 75–97. <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing1020008>
- Tamirat, Y. (2017). The Role of Nanotechnology in Semiconductor Industry: Review Article. *Journal of Materials Science and Nanotechnology*, 5(2), 202. <https://doi.org/10.15744/2348-9812.5.202>
- Yang, H., Zhuang, Y., Hu, H., Du, X., Zhang, C. (2010). Silica-coated manganese oxide nanoparticles as a platform for targeted magnetic resonance and fluorescence imaging of cancer cells. *Advanced Functional Materials*, 20(11), 1733–1741. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200902445>
- Zhudenko, M., Dyachenko, A., Bieda, O., Gaidai, S., Filonenko, M., Ischenko, O. (2018). Structure and catalytic properties of Co-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation. *Acta Physica Polonica A*, 133, 1084–1087. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1084>
- Zhou, Y., Xu, S., Zhang, Y., Hu, X., Li, F. (2020). Synergistic effect over a remarkable durable and active polycrystalline Ru-doped Fe-Co-Ce/γ-Al₂O₃ nanocatalyst: Interfacial Lewis acid-base pair dependent reaction mechanism for landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122938. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122938>
- Goncharuk, O., Shipul, O., Dyachenko, A., Ischenko, O., Andriyko, L., Marynin, A., Pakhlov, E., Oranska, O., Borysenko, M. (2019). Silica-supported Ni and Co nanooxides: Colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 397–402. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.127>
- Havancsák, K. (2003). Nanotechnology at Present and its Promise for the Future. *Materials Science Forum*, 414-415, 85–94. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.85>
- Ischenko, O. V., Dyachenko, A. G., Saldan, I., Lisnyak, V. V., Diyuk, V. E. (2021). Methanation of CO₂ on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(76):37860–37871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.034>
- Liu, C., Cundari, T. R., Wilson, A. K. (2012). CO₂ Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5681–5688. <https://doi.org/10.1021/jp210480c>
- Mallampati, R., Vallyaveetil, S. (2013). Biomimetic metal oxides for the extraction of nanoparticles from water. *Nanoscale*, 5(8), 3395. <https://doi.org/10.1039/C3NR34221B>
- Manova, E., Tsoncheva, T., Estournès, C., Paneva, D., Tenchev, K. (2006). Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 300(2), 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.005>
- Mohseni, E., Miyandehi, B. M., Yang, J., Yazdi, M. A. (2015). Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 84, 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>
- Nagaraju, N., Fonesca, A., Konya, Z., Nagy, J. B. (2002). Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181(1-2), 57–62. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00375-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00375-2)
- O'Shea de la Peña, V. A., Álvarez-Galván, M. C., Campos-Martin, J. M., Menéndez, N. N., Tornero, J. D. (2006). Surface and Structural Features of Co-Fe Oxide Nanoparticles Deposited on a Silica Substrate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 5057–5068. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600778>
- O'Shea de la Peña, V. A., Menéndez, N. N., Tornero, J. D., Fierro, J. L. G. (2003). Unusually High Selectivity to C₂₊ Alcohols on Bimetallic CoFe Catalysts During CO Hydrogenation. *Catalysis Letters*, 88(3/4), 123–128. <https://doi.org/10.1023/A:1024097319352>
- Olivier, J. G. J., Peters, J. A. H. W. (2020). Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions; 2020 Report. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*, 4331, 1–85. <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2020-report>
- Portillo-Vélez, N. S., Zanella, R. (2020). Comparative study of transition metal (Mn, Fe or Co) catalysts supported on titania: Effect of Au nanoparticles addition towards CO oxidation and soot combustion reactions. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123848. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123848>
- Qu, Q., Yang, S., Feng, X. (2011). 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors. *Advanced Materials*, 23(46), 5574–5580. <https://doi.org/10.1002/adma.201103042>
- Subhan, M. A., Choudhury, K. P., Neogi, N. (2021). Advances with Molecular Nanomaterials in Industrial Manufacturing Applications. *Nanomanufacturing*, 1, 75–97. <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing1020008>
- Tamirat, Y. (2017). The Role of Nanotechnology in Semiconductor Industry: Review Article. *Journal of Materials Science and Nanotechnology*, 5(2), 202. <https://doi.org/10.15744/2348-9812.5.202>
- Yang, H., Zhuang, Y., Hu, H., Du, X., Zhang, C. (2010). Silica-coated manganese oxide nanoparticles as a platform for targeted magnetic resonance and fluorescence imaging of cancer cells. *Advanced Functional Materials*, 20(11), 1733–1741. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200902445>
- Zhudenko, M., Dyachenko, A., Bieda, O., Gaidai, S., Filonenko, M., Ischenko, O. (2018). Structure and catalytic properties of Co-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation. *Acta Physica Polonica A*, 133, 1084–1087. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1084>
- Zhou, Y., Xu, S., Zhang, Y., Hu, X., Li, F. (2020). Synergistic effect over a remarkable durable and active polycrystalline Ru-doped Fe-Co-Ce/γ-Al₂O₃ nanocatalyst: Interfacial Lewis acid-base pair dependent reaction mechanism for landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122938. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122938>

References

- Bi, Y., Dalai, A. K. (2003). Selective Production of C₄ Hydrocarbons from Syngas Using Fe-Co/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂ Catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(2), 230–242. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810208>
- Duvenhage, D. J., Coville, N. J. (2005). Fe:Co/TiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer–Tropsch reaction: Part 3: The effect of Fe:Co ratio, mixing and loading on FT product selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 289(2), 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.008>
- Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Borysenko, M. V., Gaidai, S. V., Yatsmyrskyi, A. V. (2022a). Co-Fe/Al₂O₃ nanocomposite catalysts of the process of CO₂ hydrogenation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 58, 134–142. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09731-8>
- Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Goncharuk, O. V., Borysenko, M. V., Mischanchuk, O. V. (2022b). Preparation and characterization of Ni–Co/SiO₂ nanocomposite catalysts for CO₂ methanation. *Applied Nanoscience*, 12, 349–359. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01650-1>
- Goncharuk, O., Dyachenko, A., Skwarek, E., Ischenko, O., Andriyko, L. (2022). Structure of aluminosilicate-supported nickel and iron oxides nanocomposites in gaseous and aqueous media. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(2), 144375. <https://doi.org/10.37190/ppmp/144375>

Отримано редакцією журналу / Received: 04.06.23
Прорецензовано / Revised: 13.06.23
Схвалено до друку / Accepted: 16.06.23

Olha PRYHUNOVA, PhD Student (Chem.)
ORCID ID: 0000-0002-3418-6072
e-mail: olia.prygunova@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS OF METAL OXIDE COMPOSITES BASED ON HIGHLY DISPERSIVE INERT CARRIERS IN THE SYNTHESIS OF CO₂ METHANATION CATALYSTS

Background. Previously synthesized nanoparticles of nickel and cobalt oxide based on fumed silica have proven themselves as promising catalysts for CO₂ methanation reaction. Although TiO₂ nanoparticles are widely used as a catalyst carrier for nanoparticles of both noble metals and other metal oxides, but pure oxides always have some disadvantages as starting materials for further synthesis of catalysts. In addition, there is no reliable information about catalysts based on transition metals (Ni, Co, Fe) deposited on highly dispersed mixed nanooxides with detailed studies of their surface composition. Therefore, the aim of this work was to study the influence of carriers such as alumina-silica and alumina-titanium-silica on thermal transformations of grafted metal oxide (Ni-Fe and Co-Fe) composites during the synthesis of CO₂ hydrogenation catalysts.

Methods. In this work, the process of restoring NiFe and CoFe catalysts based on mixed pyrogenic oxide carriers to their metallic state was investigated using thermogravimetric analysis (TGA).

Results. It was established that the formation of applied metal oxide composites by the reduction of metal oxide precursors is determined by the nature of the metals and depends on the used carrier. It was determined that the process of reduction of the NiFe-oxide precursor begins at a temperature of 200–250 °C and is characterized by activation energy values of about 76–86 kJ/mol. The activation energies of the reduction of the CoFe-oxide precursor are higher and amount to 91–95 kJ/mol, which leads to an increase in the reduction temperatures by 50–100 °C.

Conclusions. The use of alumino-silica brand SA96 as a carrier leads to a decrease in activation energy and reduction temperatures, compared to the carrier brand AST1 (alumino-titanium-silica), which is explained by the smaller specific surface area of SA96 and the greater availability of the oxide precursor for reduction.

Keywords: supported catalysts, CO₂ methanation, thermogravimetric analysis, pyrogenic carriers, metal oxide precursors.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 535.6+543.422.7

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).8)

Людмила КОРЖАН¹, асп.
ORCID ID: 0009-0007-0170-9600
e-mail: ludakorzhan99@gmail.com

Валерія ТИТОВИЧ¹, студ.
ORCID ID: 0000-0002-8765-5693
e-mail: lera.titovich07@gmail.com

Сергій ЛЕЛЮШОК¹, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-8549-5254
e-mail: lelyshok@ukr.net

Сергій КУЛІЧЕНКО¹, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-8150-6497
e-mail: skulichenko@ukr.net

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ПАРАМЕТРИ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО СИГНАЛУ РОЗЧИНІВ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЬОГО ТА БРОМФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО

Вступ. Перспективним напрямом використання цифрової кольорометрії є аналіз забарвлених розчинів. Бромтимоловий синій – це реагент на катіонні поверхнево-активні речовини, які є актуальними об'єктами аналізу, оскільки часто використовуються у складі лікарських засобів, у косметичній хімії та хімії миючих засобів. Додавання поверхнево-активних речовин до аналітичних систем у методах молекулярної спектроскопії поліпшує параметри визначення і стабілізує колоїдно-хімічний стан розчинів. Метою пропонованої роботи було дослідити параметри кольорометричного сигналу водних розчинів бромтимолового синього (БТС) і бромфенолового червоного (БФЧ) у присутності поверхнево-активних речовин і оцінити подальші можливості розроблення методик кольорометричного визначення вмісту іонних ПАР із БТС чи БФЧ у лікарських засобах.

Методи. Дослідження проводили, використовуючи цифрову кольорометрію зі сканером і смартфоном. Для кількісного оцінювання інтенсивності кольору розчинів використовували RGB-характеристику.

Результати. Установлено, що протягом 90 хв зміна величини R-, G-, B-компонент не перевищує $\pm 1\%$ від середнього значення сигналу вимірних проб. Підвищення температури світла від 3000 до 5000 K практично не впливає на величину R- та G-компонент розчинів барвників, а інтенсивність сигналу B-компонента зростає. Дослідження впливу інтенсивності освітлення на RGB-характеристики показало, що при освітленні розчинів барвників 500 Lux і вище значення сигналів R-, G-, B-компонент є сталими. Зі збільшенням висоти шару розчину реагенту в діапазоні 0,5–5 см спостерігається зростання інтенсивності забарвлення розчину, що спричинює зменшення величин

R-, G-, B-компонент. Показано можливість кольорометричного визначення константи дисоціації органічних реагентів. Введення Triton X-100 у систему поліпшує лінійність градувальної залежності визначення БТС, знижує межу виявлення барвника, поліпшує чутливість визначення, забезпечує додаткову стабілізацію колоїдно-хімічного стану системи, що запобігає помутнінню при використанні високих концентрацій реагентів.

Висновки. Досліджено вплив основних параметрів на кольорометричний сигнал сульфоталеїнових барвників. Отримані в роботі дані можуть бути використані при розробленні методик кольорометричного визначення вмісту іонних ПАР у лікарських засобах.

Ключові слова: RGB-характеристика, кольорометрія, смартфон, сульфоталеїнові барвники, Triton X-100.

Вступ

Методи молекулярної спектроскопії розвиваються з удосконаленням параметрів вимірювань, розширенням діапазону визначення аналітів і сфер застосування. Наразі поширюється цифрова кольорометрія у поєднанні із цифровими фотокамерами, вебкамерами, сканерами, планшетами або смартфонами. Смартфони, завдяки сучасному розвитку технології виготовлення апаратного обладнання і програмного забезпечення, еквівалентні мікрокомп'ютерам (Rezazadeh et al., 2019; Roda, 2016). Кольорометрія характеризується конкурентоздатною чутливістю, простотою, низькою собівартістю, можливістю мініатюризації і портативністю обладнання, що дозволяє здійснювати швидкий аналіз на місці відбору проб (Fernandes et al., 2020).

Кількісне визначення виконується шляхом порівняння кольору розчину аналіту із градувальною залежністю. Для оцінювання інтенсивності кольору найчастіше використовують системи СМЯК (блакитний, пурпурний, жовтий і чорний), HSV/HSB (відтінок, насиченість, яскравість) і RGB (червоний, зелений і синій як основні кольори). Система RGB складається із трьох компонент: R, G і B, які можна застосовувати для встановлення зв'язку між концентрацією аналіту й компонентами кольору. Для оцінювання

RGB-характеристик використовують різне програмне забезпечення і вебдодатки (Adobe Photoshop, ImageJ, Color Code Picker), а також програми для смартфонів (напр. Colorometer для iPhone і ColorMeter Free, Color Picker для Android) (Fan et al., 2021; Capitán-Vallvey et al., 2015).

Зазвичай кольорометрію застосовують для оцінювання кольору твердих поверхонь сорбентів або реагентного паперу в методах тест-визначень (Hou et al., 2021).

Перспективним напрямом використання цифрової кольорометрії є аналіз забарвлених розчинів (Nelis et al., 2020; Monogarova et al., 2019). Однак кольорометрія розчинів має технічні проблеми й певну специфіку, які потребують детального вивчення.

Додавання поверхнево-активних речовин (ПАР) до аналітичних систем у методах молекулярної спектроскопії підвищує стабільність аналітичного сигналу, поліпшує лінійність градувальної залежності, знижує межу виявлення і стабілізує колоїдно-хімічний стан розчинів завдяки багатоцентровій взаємодії барвника з ПАР і сольолізаційним процесам (Caleb, Alshana 2021; Klovac et al., 2020). Оцінювання чинників впливу на аналітичний кольорометричний сигнал забарвлених розчинів у цифровій кольорометрії дозволить поліпшити метрологічні параметри й оптимізувати умови аналізу.

Мета дослідження. Метою роботи було дослідити параметри кольориметричного сигналу водних розчинів бромтимолового синього (БТС) і бромфенолового червоного (БФЧ) у присутності поверхнево-активних речовин і провести оцінювання подальшої можливості розроблення методик кольориметричного визначення вмісту іонних ПАР із БТС чи БФЧ у лікарських засобах.

Параметри кольориметричного сигналу досліджували на прикладі розчинів бромфенолового червоного та бромтимолового синього – органічних сульфогалогенових барвників аніонної природи. Бромтимоловий синій є реагентом на катіонні поверхнево-активні речовини (КПАР), а наявність ізопропільних замісників надає підвищену спорідненість реагенту до білка. БФЧ є структурним аналогом БТС меншої гідрофобності. Речовини катіонної природи, зокрема КПАР, є актуальними об'єктами аналізу, оскільки часто використовуються у складі лікарських засобів, у косметичній хімії та хімії миючих засобів (Myers 2020; Abdelkader et al., 2013).

Методи

Використовували бромфеноловий червоний і бромтимоловий синій кваліфікації "ч. д. а", додатково очищені перекристалізацією. Як неіонну ПАР (НПАР) брали препарат Triton X-100 (TX-100) фірми "Merck". Робочі розчини готували розчиненням відповідних точних наважок реагентів у дистильованій воді. Фосфатні буферні розчини готували згідно із (Kuster, Thiel, 2016).

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "pH-340" зі скляним електродом ЕСЛ 4307. Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра UV2401 PC Shimadzu. Оцінювання освітлення проводили за допомогою цифрового люксметра MT-30 Bautech із діапазоном вимірювань 0,1–200000 Lux. Для кількісного оцінювання інтенсивності кольору розчинів використовували RGB-характеристику. Детектування кольориметричного сигналу здійснювали за допомогою сканера "CanoScan LIDE 60" і камери смартфона Samsung Galaxy A30s, використовуючи програму "Color Picker". Оброблення відсканованих зображень здійснювали за допомогою програми "Adobe Photoshop 2021". Смарт-кольориметричне визначення проводили у білому фотобоксі, розробленому для отримання стабільного й відтворюваного сигналу. Знімали аналітичний сигнал розчинів у чашці Петрі ($l = 1$ см, $d = 3$ см) фотографуванням систем камерою смартфона зверху. Фотобокс був оснащений діодним освітленням (SMD 2835 3000–5000 K). У фотобоксі всі досліджувані розчини розміщуються на центральній геометричній осі в системі фотобокс – освітлення – камера смартфона (фотобокс був оснащений поворотним столом, що забезпечувало розміщення розчинів у заданій фіксованій точці).

Результати

У роботі дослідили стабільність RGB-характеристик водного розчину бромтимолового синього, отриманих за допомогою сканера. Використовували лужний розчин БТС ($C_{\text{БТС}} = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 10,0$) синього кольору, у якому реагент перебував у вигляді діаніону. На центральній осі сканера розміщували шість кювет на однаковій відстані відносно його країв і проводили сканування. Після оброблення зображень було оцінено прецизійність R-, G-, B-компонент для шести паралельних проб розчинів БТС. Отримані значення відносного стандартного відхилення (s_r , %) кольориметричного визначення інтенсивності сигналу водних розчинів БТС для R-, G- та B-компонент становили 0,84, 0,51 та 0,35 %, відповідно, що не перевищує 1 %. У ході дослідження виявили, що встановлення рН розчину за допомогою HNO_3 та NaOH

не є оптимальним. Через поглинання CO_2 з повітря кислотність розчинів змінюється, що зумовлює зміни їхніх R-, G-, B-характеристик, тому в роботі для фіксації рН використовували буферні розчини.

Для оцінювання стабільності аналітичного сигналу в часі шість паралельних зразків бромтимолового синього ($C_{\text{БТС}} = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 10,0$) сканували протягом 120 хв з інтервалом 10 хв. Дані на рис. 1 показують, що протягом 90 хв зміни величин R-, G-, B-компонент не перевищують ± 1 % від середнього значення вимірюваних проб. Подальше витримання розчинів спричинює поступове зменшення інтенсивності забарвлення. Зростання сигналу суми R-, G-, B-компонент протягом перших 20 хв вимірювань є незначним. Для окремих і паралельних вимірювань зміна значень R-, G-, B-компонент становила ± 1 одиниці у.о. та потрапляла в діапазон похибки ± 1 %.

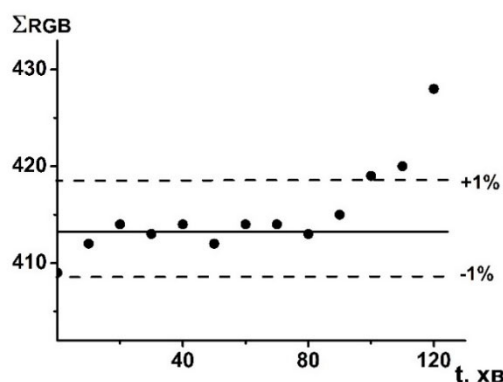


Рис. 1. Зміна сигналу суми R-, G-, B-компонент розчину БТС у часі. $C_{\text{БТС}} = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 10,0$

У роботі вивчено вплив добавок неіонної ПАР TX-100 на стабільність кольориметричного аналітичного сигналу досліджуваних розчинів у часі. Проведено статистичний аналіз шести паралельних вимірювань розчинів бромтимолового синього ($\text{pH} = 10$) у часі протягом 90 хв. Отримані дані (табл. 1) показують поліпшення надійності кольориметричного сигналу у присутності НПАР.

Таблиця 1
Відносне стандартне відхилення (s_r , %) RGB-характеристик розчинів БТС у часі за відсутності й у присутності TX-100. $C_{\text{БТС}} = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{TX-100}} = 1$ %, $t_{\text{max}} = 90$ хв, $\text{pH} = 10$, сканер

Канал	s_r , %	
	БТС-буфер	БТС-TX100-буфер
R	0,62	0,39
G	0,55	0,40
B	0,27	0,20

При реєстрації кольориметричних характеристик розчинів жовтої та синьої форм БТС за допомогою сканера спостерігали погіршення якості передавання сигналу, що може бути зумовлено наявністю прошарку повітря між розчином і робочою поверхнею сканера. Поверхня сканера має безпосередньо контактувати з поверхнею об'єкта, який сканують, що неможливо при роботі з розчинами. Тому колір розчину знімали з використанням камери смартфона й білого фотобоксу. Камера смартфона не має такої проблеми, оскільки її оптичні й сенсорні характеристики не потребують контактного знімання, а вимірювання у фотобоксі забезпечує рівномірне освітлювання. Для смарт-кольориметричного аналізу за допомогою фотобоксу проведено аналогічне оцінювання прецизійності.

Значення s_r , % кольориметричного визначення інтенсивності сигналу за допомогою фотобоксу у водних розчинах БТС для R-, G- та B-компонент становили 0,83, 0,47 і 0,38 %, відповідно. Отримані результати зіставні з результатами вимірювань за допомогою сканера. Крім цього, перевага вимірювань у фотобоксі полягає у швидкості отримання аналітичного сигналу.

Дослідили вплив температури світла й інтенсивності освітлення розчинів на їхні RGB-характеристики. Дослідження проводили з використанням розчинів барвників у діапазоні концентрацій $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л при контрольованому значенні кислотності. Барвник існував у відповідній протолітичній формі: БТС при pH = 2,0 (HR⁻) та pH = 11,0 (R⁻²) – жовтий і синій розчини, відповідно, БФЧ при pH = 7,5 (R⁻²) – пурпурний. Установлено, що підвищення температури світла від 3000 до 5000 K практично не впливає на величину R- та G-компонент. Водночас інтенсивність сигналу B-компоненти дещо зростає, що пояснюється зростанням інтенсивності синьої компоненти у спектрі світлодіодів із підвищенням температури кольору світла (рис. 2). На основі отриманих даних зроблено висновок про недоцільність використання світлодіодів із температурою світла вище 5000 K для освітлення розчинів. Далі в роботі визначення проводили з температурою світла 3000 K.

Оцінювання впливу інтенсивності освітлення на кольориметричні характеристики розчинів БТС та БФЧ проводили за допомогою цифрового люксметра у фото-

боксі для різних протолітичних форм барвників. Отримані дані показали, що збільшення інтенсивності освітлення спричинює зростання RGB-сигналу систем і після досягнення 500 Lux залежність виходить на плато (рис. 3). Отже, мінімальною для досягнення стабільних і відтворюваних результатів є інтенсивність освітлення розчинів на рівні 500 Lux.

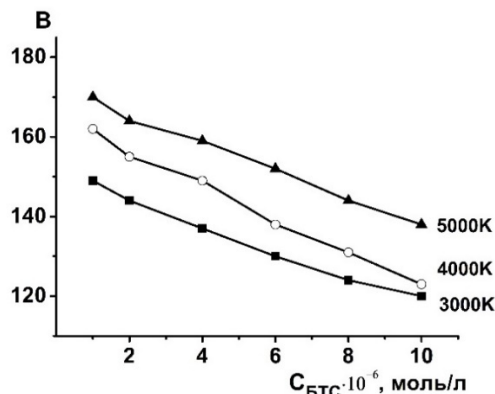


Рис. 2. Залежність B-компоненти RGB-сигналу розчину бромтимолового синього (pH = 2) від його концентрації

Дослідили також вплив висоти стовпа розчинів бромтимолового синього та бромфенолового червоного на інтенсивність RGB-сигналу (рис. 4).

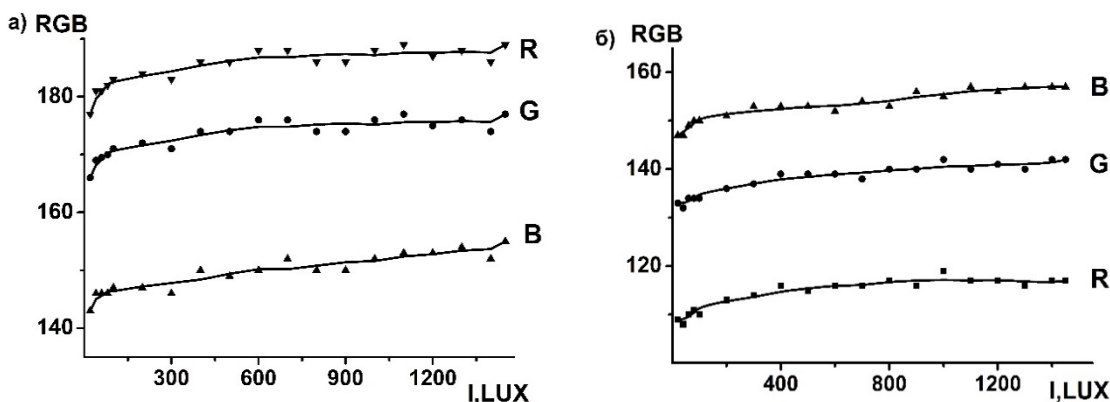


Рис. 3. Залежність RGB-сигналу розчину БТС від інтенсивності освітлення
 $C_{\text{БТС}} = 5,0 \times 10^{-6}$ моль/л; а – pH = 2,0, б – pH = 11,0

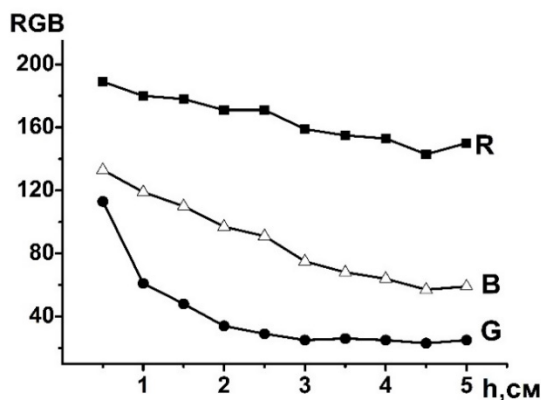


Рис. 4. Залежність RGB-сигналу розчину БФЧ від товщини шару рідин
 $C_{\text{БФЧ}} = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л (червоний колір), pH = 7,0

Установлено, що зі збільшенням висоти шару розчину реагенту в діапазоні 0,5–5 см спостерігається зростання інтенсивності кольору, що узгоджується із законом Бугера – Ламберта – Бера (табл. 2). Це дає можливість підвищити контрастність аналітичних систем шляхом

збільшення товщини поглинаючого шару досліджуваного розчину. Результати показують необхідність дотримання однакової висоти розчинів при визначенні їхніх RGB-характеристик.

Таблиця 2

Залежність RGB-сигналу розчину БТС та БФЧ від висоти шару; pH = 7, фотобокс

R	C _R , моль/л	h, см	R	G	B
БФЧ	1,0×10 ⁻⁵	0,5	189	113	133
	1,0×10 ⁻⁶	5,0	182	112	135
БТС	1,0×10 ⁻⁵	0,5	207	171	90
	1,0×10 ⁻⁶	5,0	202	166	90

У роботі показано можливість смарт-кольориметричного визначення константи дисоціації органічного реагенту. Так, бромтимоловий синій у кислому середовищі (pH = 2) існує в аніонній формі HR⁻, яка має жовте забарвлення. Підвищення pH розчину барвника зумовлює утворення діаніону R²⁻ синього кольору. Спектри поглинання розчинів БТС за різного значення кислотності наведено на рис. 5. Максимум поглинання жовтої та синьої форм реагенту спостерігається в діапазоні довжин хвиль 432–434 та 616 нм, відповідно, що узгоджується з даними літератури (Shimada et al., 2017; Klotz et al., 2014).

Для визначення константи дисоціації БТС проводили вимірювання величини RGB-сигналу його розчинів за різної кислотності (рис. 6а). У літературних джерелах наведено значення константи дисоціації БТС у діапазоні 6,88–7,5, тому для вимірювання експериментальної константи дисоціації обрано діапазон pH 6–10. Знайдене за положенням мінімуму на диференціальній залежності кольориметричного сигналу від pH значення pK_{7,2} узгоджується з диференційною залежністю, отриману спектрофотометричним методом, і

даними літератури (рис. 6) (Shimada et al., 2017). Аналогічно було визначено константу дисоціації БФЧ, що становила 6,42 одиниці.

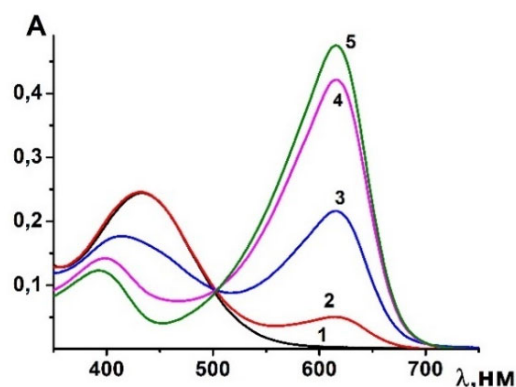


Рис. 5. Спектри поглинання розчину бромтимолового синього
C_{БТС} = 2×10⁻⁵ моль/л, ℓ = 1,0 см; 1 – pH = 2; 2 – pH = 6; 3 – pH = 7; 4 – pH = 8; 5 – pH = 10

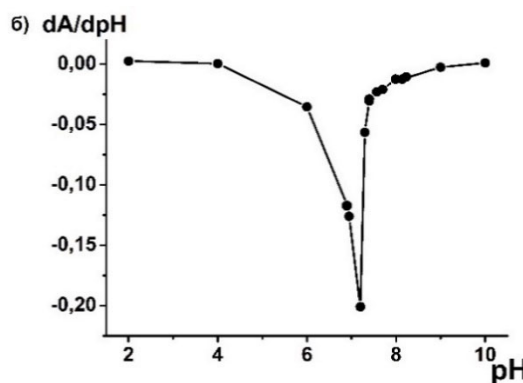
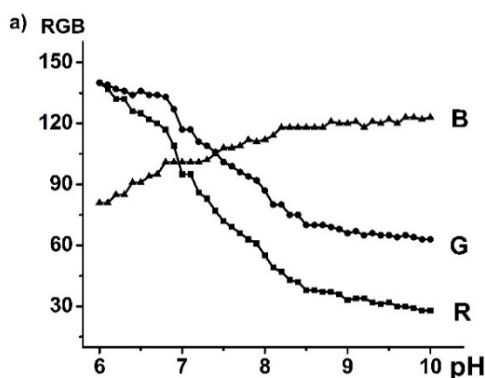


Рис. 6. Залежність RGB-сигналу БТС (а) і диференціальна залежність оптичної густини жовтої форми БТС у розчині (б) від кислотності розчинів. C_{БТС} = 2,0×10⁻⁵ моль/л

Дослідили також вплив концентрації барвника на величину RGB-сигналу його розчинів. Загалом при збільшенні концентрації барвника спостерігається зменшення величини RGB-компонент. Наприклад, при підвищенні концентрації БТС із 1,0×10⁻⁶ до 1,0×10⁻⁵ моль/л спостерігали поглиблення забарвлення, що відповідає поступовому зменшенню значень R- та G-компонент, причому сигнал B-компоненти практично не змінювався (рис. 7 а). Проте підвищення концентрації БФЧ до концентрації 1,0×10⁻⁵ моль/л спричиняло поступове зменшення усіх трьох кольориметричних компонент (рис. 7 б). Подальше підвищення концентрації барвників зумовлювало різке зменшення RGB-сигналу, що можна пояснити їхньою

агрегацією в розчині. Установлено, що для сульфоталеїнових барвників у різних діапазонах їхніх концентрацій чутливість RGB-каналів є різною.

Дослідили вплив неіонної ПАР Triton X-100 на параметри точності й відтворюваності кольориметричного сигналу БТС. В експерименті використовували розчин Triton X-100 із концентрацією 4,0×10⁻⁵ моль/л, що відповідає доміцелярним концентраціям. Виміряли залежності RGB-сигналу розчинів від концентрації барвника за відсутності й у присутності неіонної ПАР. Отримали метрологічні характеристики таких градувальних залежностей (табл. 3).

Дані табл. 3 показують, що введення Triton X-100 поліпшує лінійність градувальної залежності визначення БТС, знижує межу виявлення барвника, чутливість визначення при цьому також поліпшується.

У роботі встановлено стехіометрію взаємодії у системі БТС – TX-100 у доміцелярних розчинах НПАР. Дані рис. 8 показують утворення асоціатів із співвідношенням БТС : TX-100 = 1 : 2.

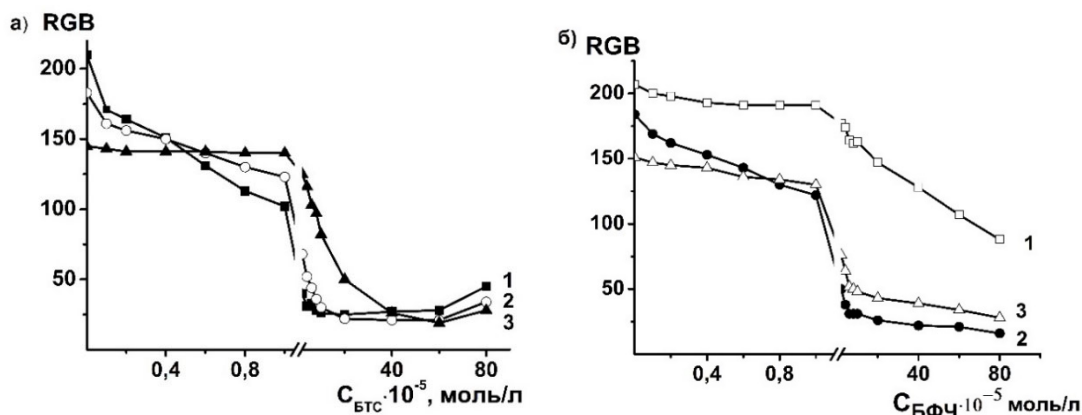


Рис. 7. Залежність RGB-сигналу розчину барвника від його концентрації: 1 – R, 2 – G, 3 – B, фотобокс; а) БТС, pH = 11; б) БФЧ, pH = 7

Таблиця 3

Метрологічні характеристики градувальних залежностей $\sum \Delta I_{RGB} = f(C_{BТС})$ за відсутності й у присутності TX-100. $C_{TX-100} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{BТС} = (0-6) \times 10^{-6}$ моль/л

Параметр	Буфер – БТС	Буфер – БТС – TX-100
r^2	0,97	0,98
LOD, моль/л	$5,8 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-6}$
Рівняння градувального графіка	$\sum \Delta I_{RGB} = (9,3 \pm 10,7) + (5,5 \times 10^6 \pm 0,4 \times 10^6) \cdot C_{BТС}, \text{ моль/л}$	$\sum \Delta I_{RGB} = (4,6 \pm 9,2) + (5,6 \times 10^6 \pm 0,3 \times 10^6) \cdot C_{BТС}, \text{ моль/л}$

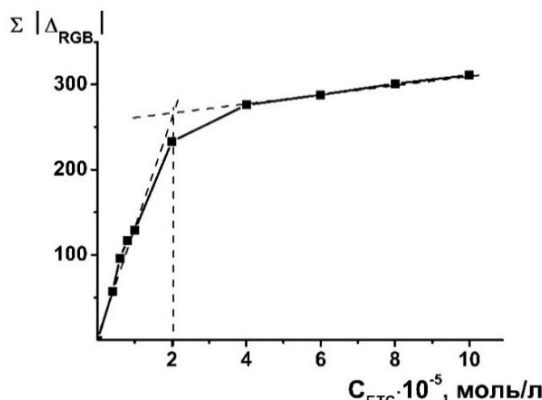


Рис. 8. Залежність аналітичного сигналу $\sum |\Delta I_{R,G,B}|$ розчину БТС – TX-100 – буфер від концентрації БТС: $C_{TX-100} = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, pH = 8,1, фосфатний буфер, фотобокс

Дискусія і висновки

Під час реєстрації кольориметричних характеристик розчинів жовтої та синьої форм БТС за допомогою сканера виникли проблеми з передаванням сигналу, які можуть бути спричинені наявністю повітряного прошарку між розчином і сканером. Оскільки поверхня сканера має безпосередньо контактувати з поверхнею об'єкта, що сканується, то робота з розчинами стала неможливою. Із цієї причини для фіксування кольору розчину використовували камеру смартфона й білий фотобокс. Використання камери смартфона не потребує контакту з об'єктом, оскільки її оптичні та сенсорні характеристики дозволяють знімати з відстані, а вимірювання у фотобоксі забезпечує рівномірне освітлення.

Досліджено метрологічні параметри аналітичного кольориметричного сигналу бромтимолового синього та бромфенолового червоного у водних розчинах. Показано стабільність аналітичного сигналу розчинів реагентів

протягом 90 хв (зміна сигналу R-, G-, B-компонент становить <1 %). Установлено, що зі збільшенням висоти шару розчину реагенту в діапазоні 0,5–5 см сигнали R-, G-, B-компонент поступово зменшуються. Мінімальною для досягнення стабільних і відтворюваних результатів є інтенсивність освітлення розчинів на рівні 500 Lux. При цьому недоцільно використовувати для освітлення розчинів світлодіоди з температурою світла вище 5000 K. Показано можливість смарт-кольориметричного визначення константи дисоціації органічного реагенту й вибору оптимального кольориметричного каналу для побудови градувальних залежностей. Додавання неіонної ПАР Triton X-100 поліпшує лінійність градувальної залежності й чутливість визначення. Отримані дані можуть бути використані при розробленні умов кольориметричного визначення гідрофобних речовин катіонної природи за реакцією із БТС у лікарських засобах.

Внесок авторів: Людмила Коржан – виконання експериментальних досліджень, формальний аналіз, написання статті; Валерія Титович – виконання експериментальних досліджень; Сергій Куліченко – концептуалізація, постановка задачі, обговорення одержаних результатів, перегляд і редагування; Сергій Лелюшок – постановка задачі, обговорення одержаних результатів, перегляд і редагування.

Список використаних джерел

- Abdelkader, H., Alani, A. W. G., & Alany, R. G. (2013). Recent advances in non-ionic surfactant vesicles (niosomes): self-assembly, fabrication, characterization, drug delivery applications and limitations. *Drug delivery*, 21(2), 87–100. <https://doi.org/10.3109/10717544.2013.838077>
- Caleb, J., & Alshana, U. (2021). Supramolecular solvent-liquid-liquid microextraction followed by smartphone digital image colorimetry for the determination of curcumin in food samples. *Sustainable chemistry and pharmacy*, 21, 100424. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100424>
- Capitán-Vallvey, L. F., López-Ruiz, N., Martínez-Olmos, A., Erenas, M. M., & Palma, A. J. (2015). Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 899, 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
- Fan, Y., Li, J., Guo, Y., Xie, L., & Zhang, G. (2021). Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: a review. *Measurement*, 171, 108829. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108829>
- Fernandes, G. M., Silva, W. R., Barreto, D. N., Lamarca, R. S., Lima Gomes, P. C. F., Flávio da S. Petrucci, J., & Batista, A. D. (2020). Novel approaches to colorimetric measurements in analytical chemistry – A review. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.030>
- Hou, P., Deng, R., Guo, J. et al. (2021). A WiFi scanner in conjunction with disposable multiplex paper assay for the quantitation of disease markers in blood plasma. *Anal Bioanal Chem*, 413, 4625–4634. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03234-6>
- Klotz, E., Doyle, R., Gross, E., & Mattson, B. (2011). The Equilibrium Constant for Bromothymol Blue: A General Chemistry Laboratory Experiment Using Spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 88(5), 637–639. <https://doi.org/10.1021/ed1007102>
- Klovak, V., Kulichenko, S., Lelyushok, S. (2020). Influence of colloidal-chemical state of solutions on fluorescence and spectrophotometric analytical signals of surfactants in reaction with eosin Y. *Chem. Pap.*, 74(12), 4337–4344. <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-020-01245-8>
- Kuster, F. W., Thiel, A. (2016). Analytik – Daten, Formeln, Übungsaufgaben. Auflage. Berlin, De Gruyter.
- Monogarova, O. V., Chaplenko, A. A., & Oskolok, K. V. (2019). Multisensory digital colorimetry to identify and determination of active substances in drugs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126909. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126909>
- Myers, D. (2020). Surfactant Science and Technology, 4th ed; Wiley: Hoboken, N.J.
- Nelis, J. L. D., Tsagkaris, A. S., Dillon, M. J., Hajslova, J., & Elliott, C. T. (2020). Smartphone-based optical assays in the food safety field. *Trac trends in analytical chemistry*, 115934. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115934>
- Rezazadeh, M., Seidi, S., Lid, M., Pedersen-Bjergaard, S., & Yamini, Y. (2019). The Modern Role of Smartphones in Analytical Chemistry. *Trac Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.019>
- Roda, A., Michelini, E., Zangheri, M., di Fusco, M., Calabria, D., & Simoni, P. (2016). Smartphone-based biosensors: a critical review and perspectives. *Trac trends in analytical chemistry*, 79, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.019>
- Shimada, T., & Hasegawa, T. (2017). Determination of equilibrium structures of bromothymol blue revealed by using quantum chemistry with an aid of multivariate analysis of electronic absorption spectra. *Spectrochimica*

Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 185, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.040>

References

- Abdelkader, H., Alani, A. W. G., & Alany, R. G. (2013). Recent advances in non-ionic surfactant vesicles (niosomes): self-assembly, fabrication, characterization, drug delivery applications and limitations. *Drug delivery*, 21(2), 87–100. <https://doi.org/10.3109/10717544.2013.838077>
- Caleb, J., & Alshana, U. (2021). Supramolecular solvent-liquid-liquid microextraction followed by smartphone digital image colorimetry for the determination of curcumin in food samples. *Sustainable chemistry and pharmacy*, 21, 100424. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100424>
- Capitán-Vallvey, L. F., López-Ruiz, N., Martínez-Olmos, A., Erenas, M. M., & Palma, A. J. (2015). Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 899, 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
- Fan, Y., Li, J., Guo, Y., Xie, L., & Zhang, G. (2021). Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: a review. *Measurement*, 171, 108829. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108829>
- Fernandes, G. M., Silva, W. R., Barreto, D. N., Lamarca, R. S., Lima Gomes, P. C. F., Flávio da S. Petrucci, J., & Batista, A. D. (2020). Novel approaches to colorimetric measurements in analytical chemistry – A review. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.030>
- Hou, P., Deng, R., Guo, J. et al. (2021). A WiFi scanner in conjunction with disposable multiplex paper assay for the quantitation of disease markers in blood plasma. *Anal Bioanal Chem*. 413, 4625–4634. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03234-6>
- Klotz, E., Doyle, R., Gross, E., & Mattson, B. (2011). The Equilibrium Constant for Bromothymol Blue: A General Chemistry Laboratory Experiment Using Spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 88(5), 637–639. <https://doi.org/10.1021/ed1007102>
- Klovak, V., Kulichenko, S., Lelyushok, S. (2020). Influence of colloidal-chemical state of solutions on fluorescence and spectrophotometric analytical signals of surfactants in reaction with eosin Y. *Chem. Pap.*, 74 (12), 4337–4344. <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-020-01245-8>
- Kuster, F. W., Thiel, A. (2016). Analytik – Daten, Formeln, Übungsaufgaben. Auflage. Berlin, De Gruyter.
- Monogarova, O. V., Chaplenko, A. A., & Oskolok, K. V. (2019). Multisensory digital colorimetry to identify and determination of active substances in drugs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126909. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126909>
- Myers, D. (2020). Surfactant Science and Technology, 4th ed; Wiley: Hoboken, N.J.
- Nelis, J. L. D., Tsagkaris, A. S., Dillon, M. J., Hajslova, J., & Elliott, C. T. (2020). Smartphone-based optical assays in the food safety field. *Trac trends in analytical chemistry*, 115934. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115934>
- Rezazadeh, M., Seidi, S., Lid, M., Pedersen-Bjergaard, S., & Yamini, Y. (2019). The Modern Role of Smartphones in Analytical Chemistry. *Trac Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.019>
- Roda, A., Michelini, E., Zangheri, M., Di Fusco, M., Calabria, D., & Simoni, P. (2016). Smartphone-based biosensors: a critical review and perspectives. *Trac trends in analytical chemistry*, 79, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.019>
- Shimada, T., & Hasegawa, T. (2017). Determination of equilibrium structures of bromothymol blue revealed by using quantum chemistry with an aid of multivariate analysis of electronic absorption spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 185, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.040>

Отримано редакцією журналу / Received: 13.06.23

Прорецензовано / Revised: 16.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 28.06.23

Ljudmyla KORZHAN¹, PhD Student

ORCID ID: 0009-0007-0170-9600

e-mail: ludakorzhan99@gmail.com

Valeriia TYTOVYCH¹, Student

ORCID ID: 0009-0002-8765-5693

e-mail: lera.titovich07@gmail.com

Sergey LELYUSHOK¹, PhD (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0002-8549-5254

e-mail: lelyushok@ukr.net

Sergey KULICHENKO¹, PhD (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0002-8150-6497

e-mail: skulichenko@ukr.net

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

PARAMETERS OF THE COLORIMETRIC SIGNAL OF BROMOTHYMOL BLUE AND BROMOPHENOL RED SOLUTIONS

Background. The analysis of colored solutions is a promising direction for using digital colorimetry. Bromothymol blue is a reagent for cationic surface-active substances, which are actually objects of study, as they are often used in the composition of medicines, cosmetic chemistry, and the chemistry of detergents. The addition of surface-active substances to analytical systems in molecular spectroscopy methods improves the determination parameters and stabilizes the colloidal-chemical state of the solutions. The work aimed to investigate the parameters of the colorimetric

signal of aqueous solutions of bromothymol blue (BTB) and bromophenol red (BPR) in the presence of surface-active substances and to evaluate the further possibility of developing methods for colorimetric determination of the content of ionic surfactants with BTB or BPR in medicinal products.

Methods. The research was conducted using digital colorimetry with a scanner and smartphone. The RGB characteristic was used to quantitatively assess the color intensity of the solutions.

Results. It was established that within 90 minutes, the change in the value of the R-, G-, and B-components does not exceed $\pm 1\%$ of the average value of the signal of the measured samples. An increase in the light temperature from 3000 to 5000 K practically does not affect the value of the R- and G-components of dye solutions, while the signal intensity of the B-component increases. The study of the influence of lighting intensity on RGB characteristics showed that when lighting dye solutions of 500 Lux and higher, the R-, G-, and B-component signal values are constant. With an increase in the height of the layer of the reagent solution in the range of 0,5 – 5 cm, an increase in the intensity of the color of the solution is observed, which causes a decrease in the values of R-, G-, and B-components. The possibility of smart colorimetric determination of the dissociation constant of organic reagents is shown. The introduction of Triton X-100 into the system improves the linearity of the graduation dependence of BTB determination, lowers the detection limit of the dye, improves the sensitivity of the determination, and leads to additional stabilization of the colloidal chemical state of the system, which prevents turbidity when using high concentrations of reagents.

Conclusions. The influence of the main parameters on the colorimetric signal of sulfophthalein dyes was studied. The data obtained in the work can be used to develop methods for colorimetric determination of the content of ionic surfactants in medicinal products.

Keywords: RGB color model, colorimetry, smartphone, sulfophthalein dyes, Triton X-100.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 541.64+541.65+541.67

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).9)

Сергій СТУДЗИНСЬКИЙ¹, д-р хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0003-2497-7409
e-mail: studzynski@knu.ua

Ірина ДАВИДЕНКО¹, д-р фіз.-мат. наук, ст. дослідник
ORCID ID: 0000-0002-9200-7693
e-mail: irynadavydenko@gmail.com

Ірина САВЧЕНКО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-2269-4280
e-mail: irassavchenko@knu.ua

Ганна СОЛОДУХА¹, асп.
ORCID ID: 0009-0001-5561-059X
e-mail: hanna.solodukha@gmail.com

Олена МОКРИНСЬКА¹, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-3798-5475
e-mail: olena.mokrinska@knu.ua

Валерій ПАВЛОВ¹, пров. інж.
ORCID ID: 0000-0003-2466-9713
e-mail: vapavlov@ukr.net

Микола ЧУПРИНА¹, канд. фіз.-мат. наук,
ORCID ID: 0000-0002-0409-3721
e-mail: ngchuprina@ukr.net

Віктор КРАВЧЕНКО², д-р хім. наук, голов. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-8732-7502
e-mail: O.V.Kravchenko@nas.gov.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

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

ФОТОТЕРМОПЛАСТИЧНІ ГОЛОГРАФІЧНІ РЕЄСТРУВАЛЬНІ СЕРЕДОВИЩА НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИХ ОЛІГОМЕРІВ І КООЛІГОМЕРІВ, СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ КАТІОННИМ ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ

Вступ. Одним із важливих напрямів реалізації реверсивних голографічних реєструвальних середовищ (ГРС) є їхнє застосування в голографічній інтерферометрії, зокрема для неруйнівного контролю і моніторингу фізико-хімічних і біологічних процесів (оборонна тематика, медицина тощо). Недоліком існуючих ГРС у деяких випадках є поліхроматичність, через яку виникає необхідність захисту від зовнішньої експозиції. Тому ведуться дослідження, спрямовані як на розширення спектрального діапазону фоточутливості таких ГРС, так і на створення селективних ГРС шляхом структурної модифікації відповідних хромофорів, що спричинює зміни електронної будови системи та збільшення загальної молекулярної рухливості хромофорних груп. Метою дослідження було одержання ефективних реєструвальних середовищ для інформаційних технологій, розроблення і створення мультифункціональних фоточутливих плівкових полімерних композитів різної архітектури та складу як ефективних матеріалів фотоніки, зокрема матеріалів сенсорних систем у високих технологіях із застосуванням голографічних методів, а також дослідження їхніх спектральних та інформаційних властивостей. Об'єктами дослідження є олігомерні композиції на основі карбазоліл-, флуореніл-, нафтил- та антраценілемісних олігомерів і коолігомерів, допованих іонним органічним барвником-сенсibilізатором.

Методи. Для визначення інформаційних характеристик голографічних реєструвальних середовищ використовували УФ-спектроскопію, досліджували фотопровідність плівок олігомерних композицій на основі, зокрема кінетику фотоструму в умовах змінного електричного поля.

Результати. Установлено, що фотопровідність і фоточутливість створених плівкових реєструвальних середовищ є вищою у випадку коолігомерів, що містять ланки з різною електронодонорністю. Доведено, що у плівках коолігомерів наявність термінальних груп, які мають різну електронодонорність, зменшує імовірність утворення молекулами олігомерів фізичних димерів і переддимерних станів, які є ефективними центрами захоплення (пастками) фотогенерованих носіїв заряду, що зумовлює збільшення фотопровідності відповідних плівкових композицій і поліпшення їхніх інформаційних властивостей як реєструвальних середовищ.

Висновки. Створено плівкові реверсивні фототермопластичні голографічні реєструвальні середовища на основі плівок карбазоліл-, флуореніл-, нафтил- та антраценілемісних олігомерів і коолігомерів, допованих іонним органічним барвником-сенсibilізатором.

Ключові слова: голографічні реєструвальні середовища, фотогенерація носіїв заряду, електрон-діркові пари, фізичні димери, транспортування носіїв заряду, пастки заряду.

Вступ

Актуальність дослідження. Фототермопластичний спосіб широко використовується для запису та зберігання оптичної інформації, архівування цінних документів і художньої голографії, а також голографічної інтерферометрії і неруйнівного контролю завдяки високій роздільній здатності та швидкому запису й сухому прояву відповідних голограм, що здійснюються без зміни положення голографічного реєструвального середовища (ГРС) (Blanche, 2019; Samui, 2019; Davidenko et al.,

2019). Зазвичай ГРС готують у вигляді тонких полімерних плівок, які наносять на прозорі електропровідні підкладки. Найчастіше такі плівки є олігомерними композитами (що дозволяє забезпечити низькі температури розм'якшення) з дірковим типом провідності, що містять органічні добавки-сенсibilізатори (Davidenko et al., 2007). Сенсibilізатор забезпечує поглинання світла й фотогенерацію носіїв заряду в потрібному спектральному діапазоні, а саме на довжинах хвилі випромінювання лазерів, що використовуються для запису

© Студзинський Сергій, Давиденко Ірина, Савченко Ірина, Солодуха Ганна, Мокринська Олена, Чуприна Микола, Кравченко Віктор, 2023

голограм, а в деяких випадках – також транспортування заряду (Davidenko et al., 2019). Як сенсibilізатори фотопровідності часто застосовують органічні барвники (Balzani, 2001; Devadiga et al., 2021).

Мета та завдання дослідження. Об'єкт дослідження. У пропонуваній роботі нами виконано порівняльні дослідження фотопровідності плівок олігомерних композицій (ПОК) на основі карбазоліл-, флуореніл-, нафтил- та антраценілвмісних олігомерів і коолігомерів, у яких як центр поглинання світла й фотогенерації носіїв заряду використовувався іонний органічний барвник. Також досліджено основні інформаційні характеристики відповідних голографічних реєструвальних середовищ на основі цих олігомерних композицій для фототермопластичного способу запису голограм.

Методи

Зразки для досліджень готували згідно з методиками, описаними в (Davidenko et al., 2007), у вигляді структур з вільною поверхнею ПОК (кварцова підкладка – плівка олігомерного композиту), а також зразків сендвіч-структури (скляна підкладка – прозорий електропровідний шар $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) – плівка олігомерного композиту – Ag-електрод). Концентрація SPD у досліджуваних олігомерних композитах становила 1 мас. %. У зразках із вільною поверхнею ПОК вимірювали спектри оптичного поглинання в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 400\text{--}1000$ нм.

У зразках сендвіч-структури в режимі фотоопору вимірювали густину струму фотопровідності (j_{ph}) при їх опроміненні з боку ІТО-електрода світлом He – Ne лазера з довжиною хвилі $\lambda = 633$ нм. Величину напруженості зовнішнього електричного поля (E) варіювали в діапазоні $E = 2 \cdot 10^7\text{--}3 \cdot 10^8$ В/м. Для визначення інформаційних характеристик ГРС відповідні плівкові композити наносили на скляні підкладки розміром 30×40 мм, з нанесеним на них прозорим електропровідним підшаром ІТО з величиною електричного опору 20 Ом та із двома срібними контактами [Davidenko et al., 2007]. Робоча поверхня зразків ГРС становила 30×30 мм; товщина досліджуваних ПОК була 1,1 мкм. Контрольованим параметром при цьому була величина максимальної дифракційної ефективності (η) для записаної голограми плоского хвильового фронту, яку визначали у 1-му порядку дифракції. Для визначення максимальної досяжної величини η спостерігали за динамікою розвитку та стирання голограм у процесі запису. Для запису голограм використовували напівпровідниковий лазер із довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 650$ нм при співвідношенні інтенсивностей опороного й об'єктного променів 1 : 1.

Результати

Нами було досліджено плівки фотопровідних олігомерів PEPC, OGF, OAGE та коолігомерів соо-FGE-AGE, соо-AGE- β -NGE, сенсibilізованих симетричним катіонним поліметиновим барвником SPD (рис. 1):

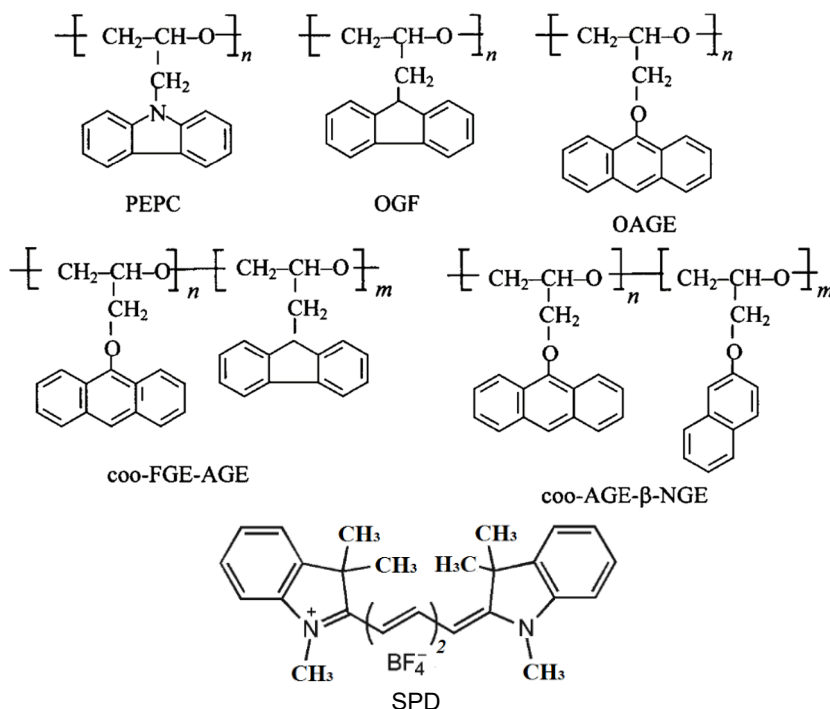


Рис. 1. Формули сполук, які використані в роботі

Плівки чистих олігомерів досліджуваного типу у видимій області світла прозорі й не виявляють фотопровідності. Оптичне поглинання ПОК з 1 мас. % SPD у видимій області обумовлене довгохвильовою смугою поглинання молекули барвника з максимумом біля $\lambda = 650\text{--}660$ нм, положення якого слабо залежить від природи олігомерної матриці. Як ілюстрацію на рис. 2 наведено

нормовані на максимум поглинання барвника SPD спектри оптичного поглинання деяких із досліджених ПОК.

У зразках сендвіч-структури з досліджуваними ПОК ми спостерігали наявність фотоструму при опроміненні світлом з області поглинання SPD, величина якого збільшувалася зі зростанням E . Залежності $j_{ph}(E)$ лінійні в координатах $\log j_{ph}$ та $E^{1/2}$ (рис. 3).

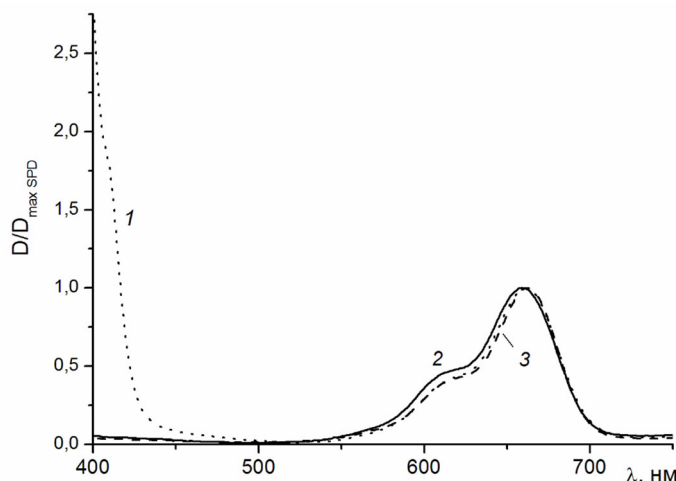


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання плівок ГПС на основі OAGE + 1 мас. % SPD (1), coo-OGF + 1 мас. % SPD (2) та PEPC + 1 мас. % SPD (3), нормовані на довгохвильовий максимум поглинання барвника

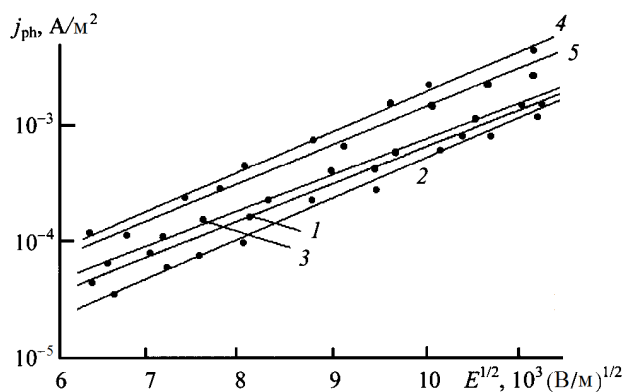


Рис. 3. Залежності j_{ph} від $E^{1/2}$ у зразках сендвіч-структури з плівками PEPC (1), OGF (2), OAGE (3), coo-FGE-AGE (4), coo-AGE-β-NGE (5), що містять 1 мас. % SPD. $I = 40 \text{ Вт/м}^2$; $\lambda = 633 \text{ нм}$

Залежність $j_{ph}(E)$ може бути зображена за допомогою аналітичного виразу

$$j_{ph}(E) \sim \exp\left(-\frac{(W_{0PH} - \beta E^{1/2})/k_B}{T^{-1} - T_0^{-1}}\right), \quad (1)$$

який зазвичай використовують при описанні процесів фотогенерації носіїв заряду із центрів фотогенерації в олігомерних композитах на основі PEPC та інших напівпровідних карбазолілвмісних олігомерів (Davidenko et al., 2019; Pope et al., 1999). Тут W_{0PH} – енергія активації

фотогенерації, близька за величиною до енергії кулонівського притягання між електроном і діркою у фотогеноерованій ЕДП; k_B – константа Больцмана; $T_0 = 480\text{--}520 \text{ К}$ – характеристична температура. Розрахована з експериментальних даних (рис. 2) величина параметра β становить $(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ еВ (В/м)}^{-1/2}$. Ця величина близька до теоретичного значення сталої Пула – Френкеля (Davidenko et al., 2019). Однак для різних ПОК абсолютні величини j_{ph} та η виявилися різними (рис. 3, 4).

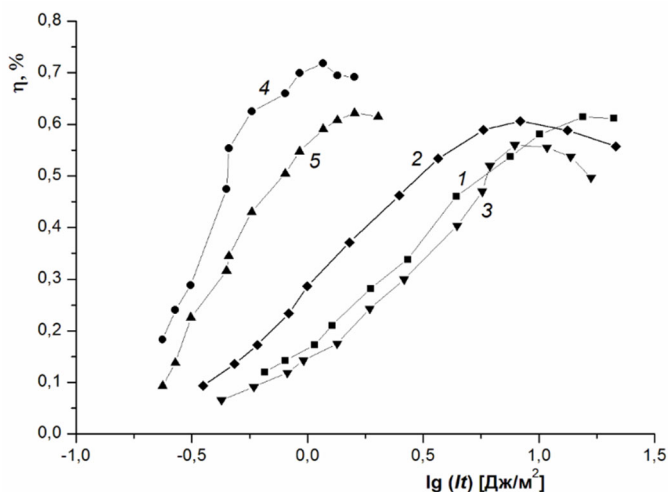


Рис. 4. Залежність η від енергії експозиції ($I t$) для просторової частоти $\omega = 450 \text{ мм}^{-1}$ та $\lambda = 655 \text{ нм}$ у ГПС на основі плівок PEPC (1), OGF (2), OAGE (3), coo-FGE-AGE (4), coo-AGE-β-NGE (5), що містять 1 мас. % SPD

Найбільші величини фотострумів j_{ph} та η спостерігалися для ГРС на основі плівок соо-FGE-AGE, соо-AGE- β -NGE. Для цих ГРС при використанні напівпровідникового лазера з довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 650$ нм і при співвідношенні інтенсивностей опорного й об'єктного променів 1:1 була досягнута голографічна чутливість $S = 0,2\text{--}3,3$ мДж та $\eta = 0,5$ %. Діапазон оптимальних просторових частот ($\Delta\omega$) було визначено з напівширини передаточної характеристики (Collier et al., 1973). Вели-

чини $\Delta\omega = 200\text{--}1500$ мм⁻¹ і оптимальної просторової частоти $\omega_{opt} = 350\text{--}1000$ мм⁻¹, визначені в цих експериментах, практично не відрізнялися для різних олігомерних композитів і були близькими до аналогічних величин для ГРС на основі PEPC (Davidenko et al., 2005). Таким чином, досліджувані ГРС дозволили нам здійснити фототермопластичний запис голограм реальних об'єктів та отримати їхні голографічні образи із задовільною для застосувань голографічної інтерферометрії якістю, що проілюстровано на конкретних прикладах нижче (рис. 5).

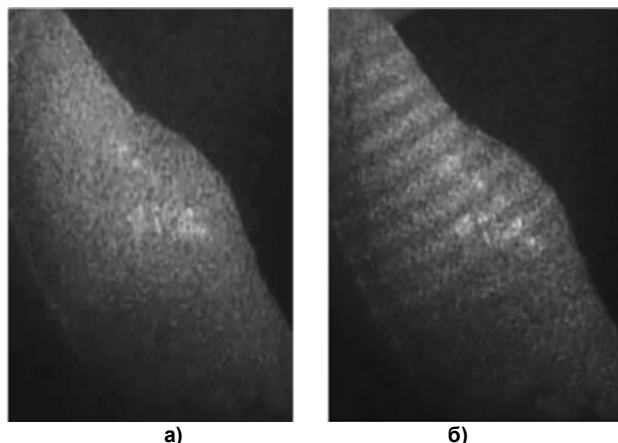


Рис. 5. Голографічне зображення (а) та інтерферограма (б), отримані для ділянки поверхні зуба тварини в умовах зовнішнього примусового механічного деформування до (а) та після (б) прикладання механічного тиску, відповідно (механічний вплив здійснювали у вертикальному напрямку – зверху).

Голограма й відповідна інтерферограма отримані з використанням ГРС на основі ПОК із соо-AGE- β -NGE + 1 мас. % SPD

Дискусія і висновки

Основні інформаційні характеристики досліджуваних ГРС суттєво не погіршуються після багатьох циклів записів /стирань голограми (більше ніж 1000 циклів). Останнє свідчить про можливість успішного практичного застосування таких ГРС.

Лінійність залежностей $\lg j_{ph}$ від $E^{1/2}$ (рис. 2), близькість коефіцієнта β в (1) до теоретичного значення сталої Пула – Френкеля, можливість використання співвідношення (1) для описання залежностей j_{ph} від E дозволяють застосовувати для плівок досліджуваних ПОК раніше розроблені модельні уявлення про процеси фотогенерації і транспортування у носіїв заряду (Davidenko et al., 2019; Balzani, 2001; Pope et al., 1999; Borsenberger et al., 1998). Фотогенерація заряду із центрів фотогенерації (якими є молекули барвника) здійснюється у дві стадії. На першій стадії після поглинання кванта світла молекулою барвника утворюється гемінальна електрон-діркова пара (ЕДП), що включає дірку, локалізовану на донорному фрагменті олігомеру ПОК, та електрон, що залишається молекулою SPD після народження у центрі фотогенерації дірки. На другій стадії фотогенерації дірка або рекомбінує з електроном у тій самій молекулі SPD, з якої вона була "народжена" (гемінальна рекомбінація), або віддаляється від електрона шляхом переходів між сусідніми електронодононими ароматичними фрагментами олігомерної матриці (дисоціація ЕДП). Імовірність дисоціації ЕДП збільшується зі зростанням E і T відповідно до (1). Однак швидкість розділення зарядів в ЕДП суттєво залежить від рухливості дірок (μ_p), яка є різною в різних олігомерних композиціях. Як відомо, величина μ_p зменшується зі зростанням концентрації рівнів захоплення нерівноважних дірок енергетичними пастками (Pope et al., 1999; Borsenberger et al., 1998), при цьому величина j_{ph} теж зменшується. Також відомо, що в полімерних композиціях

на основі полімерів та олігомерів з електронодононими бічними групами пастки для нерівноважних дірок створюються, зокрема, за рахунок так званих "фізичних" димерів, які утворюються переважно термінальними донорними групами полімерних або олігомерних ланцюгів, а також переддимерних станів, які є "недовернутими" (некопланарними) фізичними квазідимерними структурами (Davidenko et al., 2019; Pope et al., 1999). Остання обставина, наприклад, частково обумовлює той факт, що полімерні композиції на основі полімеру полі-N-вінілкарбазолу характеризуються більшими величинами μ_p порівняно з аналогічними ПОК на основі PEPC (Pope et al., 1999) завдяки нижчій концентрації термінальних карбазолільних фрагментів у перших унаслідок значно більшого ступеня полімеризації полі-N-вінілкарбазолу порівняно з олігомерним PEPC. Молекули коолігомерів соо-FGE-AGE та соо-AGE- β -NGE містять донорні бічні групи з різними π -електронними системами, що чергуються, у той час як молекулярні маси цих ко- та гомоолігомерів PEPC, OGF, OAGE приблизно однакові. Таким чином, ми можемо дійти висновку, що в ПОК на основі соо-FGE-AGE та соо-AGE- β -NGE концентрація фізичних димерів донорних ароматичних фрагментів більше ніж удвічі менша за таку для аналогічних ПОК на основі PEPC, OGF і OAGE. Останнє означає, що зростання величини j_{ph} та η в олігомерних композитах при заміні гомоолігомерних матриць PEPC, OGF, OAGE на коолігомерні соо-FGE-AGE та соо-AGE- β -NGE (рис. 2, 3) відбувається переважно внаслідок зменшення концентрації пасток для основних носіїв заряду (дірок) і, відповідно, зменшення внеску процесу захоплення заряду пастками.

Для створення ГРС із високою величиною голографічної чутливості на основі ПОК, сенсibilізованих органічними барвниками за тих самих умов, кращі інформаційні характеристики досягаються при застосуванні коолігомерів

із ланками різної електронодонорності (або акцепторності). При використанні таких коолігомерних матриць на основі мономерів із різними π -електронними системами концентрація фізичних димерних станів, тобто рівнів захоплення основних носіїв заряду, зменшується. Останнє забезпечує високі густини струмів фотопровідності та, як наслідок, високу фоточутливість створених ГРС.

Внесок авторів: Сергій Студзинський – концептуалізація, написання початкового варіанта (чернетки) статті; Ірина Давиденко – методологія; Ірина Савченко – перегляд і редагування, підготовка теоретичних засад дослідження; Ганна Солодуха – збирання емпіричних даних та їхня валідація; Олена Мокринська – емпіричне дослідження; Валерій Павлов – аналіз джерел, підготовка огляду літератури; Микола Чуприна – емпіричне дослідження; Віктор Кравченко – програмне забезпечення.

Подяки, джерела фінансування. Автори висловлюють подяку завідувачу відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України академіку НАН України Іщенко О. О. за надання катіонного поліметинового барвника для досліджень.

Список використаних джерел

- Balzani, V. (Ed.) (2001). *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH.
 Blanche, P.-A. (2019). *Holographic recording media and devices. Encyclopedia of Modern Optics*, 4, 87–101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09610-7>
 Borsenberger, P. M. and Weiss, D. S. (1998). *Photoreceptors for Xerography*, Marcel Dekker.
 Collier, R. J., Burckhart, C. B. and Lin, L. H. (1973). *Optical Holography*, Academic Press.
 Davidenko, I., Davidenko, N. (2019). *Photosensitive Polymeric Composites for Information Technologies*. Cambridge Scholars Publishing.
 Davidenko, N. A., Derzhipol'skii, A. G., Melenevskii, D. A., Gnatovskii, A. N., Ishchenko, A. A., Mysyk, D. D. and Mysyk, R. D. (2005). Holographic recording media based on oligomers and co-oligomers with organic dye additives. *Opt. Zh.*, 72(10), 25–32. <https://doi.org/10.1007/s10812-007-0022-y>
 Davidenko, N. A., Ishchenko, A. A., Pavlov, V. A., Chuprina, N. G., and Kuranda, N. N. (2007). Holographic Recording in the Thermoplastic Mediums

with Organic Dyes of Different Polarity. *Ferroelectrics*, 352(1), 100–105. <https://doi.org/10.1080/00150190701358183>

Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P., Santosh, M., Chandrabose, R. S., Karazhanov, S. (2021). Recent developments in metal-free organic sensitizers derived from carbazole, triphenylamine, and phenothiazine for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, 45(5), 6584–6643. <https://doi.org/10.1002/er.6348>

Pope, M. Swenberg, C. E. (1999). *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press.

Samui, A. (2019). Holographic Recording Medium. *Recent Patents on Materials Science*, 1, 74–94.

References

- Balzani, V. (Ed.) (2001). *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH.
 Blanche, P.-A. (2019). *Holographic recording media and devices. Encyclopedia of Modern Optics*, 4, 87–101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09610-7>
 Borsenberger, P. M. and Weiss, D. S. (1998). *Photoreceptors for Xerography*, Marcel Dekker.
 Collier, R. J., Burckhart, C. B. and Lin, L. H. (1973). *Optical Holography*, Academic Press.
 Davidenko, I., Davidenko, N. (2019). *Photosensitive Polymeric Composites for Information Technologies*. Cambridge Scholars Publishing.
 Davidenko, N. A., Derzhipol'skii, A. G., Melenevskii, D. A., Gnatovskii, A. N., Ishchenko, A. A., Mysyk, D. D. and Mysyk, R. D. (2005). Holographic recording media based on oligomers and co-oligomers with organic dye additives. *Opt. Zh.*, 72(10), 25–32. <https://doi.org/10.1007/s10812-007-0022-y>
 Davidenko, N. A., Ishchenko, A. A., Pavlov, V. A., Chuprina, N. G., and Kuranda, N. N. (2007). Holographic Recording in the Thermoplastic Mediums with Organic Dyes of Different Polarity. *Ferroelectrics*, 352(1), 100–105. <https://doi.org/10.1080/00150190701358183>
 Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P., Santosh, M., Chandrabose, R. S., Karazhanov, S. (2021). Recent developments in metal-free organic sensitizers derived from carbazole, triphenylamine, and phenothiazine for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, 45(5), 6584–6643. <https://doi.org/10.1002/er.6348>
 Pope, M. Swenberg, C. E. (1999). *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press.
 Samui, A. (2019). Holographic Recording Medium. *Recent Patents on Materials Science*, 1, 74–94.

Отримано редакцією журналу / Received: 17.06.23

Прорецензовано / Revised: 20.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 01.07.23

Sergiy STUDZINSKY¹, DSc (Chem.)

ORCID ID: 0000-0003-2497-7409

e-mail: studzynskiy@knu.ua

Irina DAVIDENKO¹, DSc (Phys. & Math.)

ORCID ID: 0000-0002-9200-7693

e-mail: irynadavydenko@gmail.com

Irina SAVCHENKO¹, DSc (Chem.), Prof.

ORCID ID: 0000-0002-2269-4280

e-mail: irassavchenko@knu.ua

Hanna SOLODUKHA¹, PhD Student

ORCID ID: 0009-0001-5561-059X

e-mail: hanna.solodukha@gmail.com

Olena MOKRINSKAYA¹, PhD (Chem.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0003-3798-5475

e-mail: olena.mokrinska@knu.ua

Valeriy PAVLOV¹, Senior Engenier

ORCID ID: 0000-0003-2466-9713

e-mail: vapavlov@ukr.net

Mykola CHUPRINA¹, PhD (Phys. & Math.)

ORCID ID: 0000-0002-0409-3721

e-mail: ngchuprina@ukr.net

Viktor KRAVCHENKO², DSc (Chem.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0002-8732-7502

e-mail: O.V.Kravchenko@nas.gov.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

PHOTOTHERMOPLASTIC HOLOGRAPHIC RECORDING MEDIA BASED ON ELECTRON DONOR OLIGOMERS AND CO-OLIGOMERS SENSITIZED BY CATIONIC POLYMETHINE DYE

Background. One of the important areas of implementation of reversible holographic recording mediums (RMS) is their use in holographic interferometry, in particular, for non-destructive control and monitoring of physico-chemical and biological processes (defense topics, medicine, etc.). In some cases, the disadvantage of existing GRS is polychromaticity, which is why there is a need for protection from external exposure. Therefore, research is being conducted aimed both at expanding the spectral range of photosensitivity of such HMS and at creating selective HMS by structural modification of the corresponding chromophores, which leads to a change in the electronic structure of the system and an increase in the overall molecular mobility of chromophore groups. The purpose of the research was to obtain effective recording media for information technologies, development and creation of multifunctional photosensitive film polymer composites of various architectures and compositions, as effective photonics materials, in particular, materials of sensor systems in high technologies using holographic methods, as well as research of their spectral

and informational properties. The objects of research are oligomeric compositions based on carbazoyl-, fluorenyl-, naphthyl- and anthracenyl-containing oligomers and co-oligomers doped with an ionic organic dye-sensitizer.

M e t h o d s . *UV-spectroscopy was used to determine the information characteristics of holographic recording media, and photoconductivity of films of oligomeric compositions were studied based on, in particular, the kinetics of the photocurrent under conditions of an alternating electric field.*

R e s u l t s . *It was established that the photoconductivity and photosensitivity of the created film recording media is higher in the case of co-oligomers containing links with different electron donation. It was concluded that the presence of terminal groups with different electron donation in co-oligomer films reduces the probability of oligomer molecules forming physical dimers and pre-dimer states, which are effective capture centers (traps) of photogenerated charge carriers, which leads to an increase in the photoconductivity of the corresponding film compositions and improvement their informational properties as recording media.*

C o n c l u s i o n s . *Film-based reversible photothermoplastic holographic recording media based on films of carbazoyl-, fluore-nyl-, naphthyl-, and anthracenyl-containing oligomers and co-oligomers doped with an ionic organic sensitizer dye were created.*

K e y w o r d s : *holographic recording media, photogeneration of charge carriers, electron-hole pairs, physical dimers, charge carriers transport, charge traps.*

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 543.272.71

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).10)

Людмила ОЛЕКСЕНКО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-7970-6895
e-mail: olexludmil@ukr.net

Неллі МАКСИМОВИЧ¹, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-3053-5586
e-mail: n.maximovich@gmail.com

Георгій ФЕДОРЕНКО², канд. хім. наук
ORCID ID: 0000-0001-6704-7215
e-mail: georgf@ukr.net

Олександр РІПКО¹, пров. інженер
e-mail: riora@i.ua

Єлизавета СИМОНЕНКО¹, студ.
e-mail: simonenkoelizabetha51@gmail.com

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

НАНОРОЗМІРНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

Вступ. Для створення адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів, що мають високу чутливість і хороші динамічні характеристики у поєднанні з малою масою, габаритами й низьким енергоспоживанням, надзвичайно актуальним є розроблення нових оксидних нанорозмірних матеріалів на основі діоксиду олова.

Метою пропонованої роботи є підвищення чутливості напівпровідникових сенсорів на основі діоксиду олова, якого можна досягти, наприклад, зменшенням розміру частинок напівпровідникового матеріалу, що зумовлює збільшення частки атомів матеріалу на його поверхні щодо загальної кількості атомів в об'ємі, яка може обумовлювати розмірний ефект при формуванні чутливості сенсорів, а також синтезувати золь-гель-методом нанорозмірний діоксид олова й дослідити його як матеріал газочутливого шару сенсорів.

Методи. Фізико-хімічні властивості синтезованих матеріалів вивчали методами ТЕМ, РФА, ІЧ-спектроскопії, ДТА-ДТГ, теплової десорбції аргону й електрофізичним методом.

Результати. Золь-гель-методом синтезовано нанорозмірний вихідний напівпровідниковий матеріал на основі діоксиду олова й охарактеризовано його методами ІЧ-спектроскопії, РФА, ДТА-ДТГ, ТЕМ. Сенсорні наноматеріали, одержані із синтезованого діоксиду олова, було приготовано з паст, що містили різні кількості SnO₂ та карбоксиметилцелюлози й були сформовані за температур 400 та 600 °С. Установлено, що склад пасти значною мірою впливає на характеристики сенсорів, отриманих на їх основі. Найвищу чутливість до водню мають сенсори, що створені на основі пасти із 70 % SnO₂. Характеристики сенсорів різного складу пояснюються необхідністю наявності значної кількості контактів між частинками сенсорного матеріалу, що забезпечують електричну провідність сенсора. Екстремальний характер температурної залежності чутливості сенсорів, створених із синтезованого матеріалу, підтверджує внесок розмірного ефекту у формування чутливості.

Висновки. На основі нанорозмірного матеріалу, отриманого в ході золь-гель-синтезу, створено високочутливі напівпровідникові сенсори водню. Дослідження газочутливих властивостей до водню сенсорів, вироблених із синтезованого наноматеріалу, показали перспективність його використання для створення високочутливих напівпровідникових газових сенсорів.

Ключові слова: нанорозмірні матеріали, золь-гель-синтез, діоксид олова, напівпровідникові сенсори, чутливість до водню.

Вступ

Актуальність дослідження. На сьогоднішній день розроблення нових оксидних нанорозмірних матеріалів є актуальним, зокрема при створенні адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів, що мають високу чутливість і хороші динамічні характеристики в поєднанні з малою масою, габаритами й низьким енергоспоживанням. Для створення газочутливого шару сенсора можуть бути використані різноманітні оксидні напівпровідникові матеріали, наприклад TiO₂, ZnO, ZrO₂, WO₃ (Guidi et al., 2003; Yan et al., 2021; Chebanenko et al., 2023; Mirzaei et al., 2019; Kelp et al., 2016), проте, завдяки своїй хімічній стійкості, найбільш популярним залишається діоксид олова (Batzill, Diebold, 2005; Peng et al., 2011; Ponzoni, 2022; Cabot, et al., 2000; Oleksenko et al., 2013; Eranna et al., 2004; Oleksenko et al., 2014).

Підвищення чутливості напівпровідникових сенсорів на основі діоксиду олова можна досягти як введенням каталітично активних добавок у матеріал газочутливого шару сенсора (Peng et al., 2011; Ponzoni, 2022; Cabot et al., 2000; Oleksenko et al., 2013; Eranna et al., 2004,

Oleksenko et al., 2014), так і зменшенням розміру частинок напівпровідникового матеріалу (Geckeler, Rosenberg, 2006; Yamazoe, Shimanoe, 2009). Уведення каталізаторів обумовлює збільшення чутливості сенсорів за рахунок збільшення швидкості каталітичної реакції газу, що аналізується, хемосорбованим на поверхні сенсора киснем повітря. А зменшення розміру частинок матеріалу зумовлює збільшення частки його атомів на поверхні щодо загальної кількості атомів в об'ємі. Це збільшення викликає домінування у формуванні загальних властивостей матеріалу ролі поверхні, яка безпосередньо впливає на величину чутливості сенсорів, тобто виявляється так званий "розмірний ефект" (Yamazoe, Shimanoe, 2009). Таким чином, завдяки зменшенню розміру наночастинок можна досягти кращих газочутливих властивостей сенсорів. Дійсно, збільшення чутливості сенсора зі зменшенням розміру частинок було підтверджено як експериментально, так і теоретично, для багатьох газочутливих наноматеріалів (Geckeler, Rosenberg, 2006; Rounder, 2006).

Мета пропонованої роботи – синтезувати золь-гель-методом нанорозмірний діоксид олова й дослідити його як матеріал газочутливого шару сенсорів.

© Олексенко Людмила, Максимович Неллі, Федоренко Георгій, Ріпко Олександр, Симоненко Єлизавета, 2023

Методи

Нанорозмірний діоксид олова отримували золь-гель-методом зі стадією виділення ксерогелю і його подальшим термічним обробленням. Для оптимізації умов термічного оброблення ксерогелю вивчали його термічне розкладання зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, яке проводили в атмосфері повітря (дериватограф DTG-60H, Shimadzu, Японія).

Морфологію синтезованого матеріалу вивчали методом трансмісійної електронної мікроскопії на приладі SELMI ПЕМ-125К (Україна) із прискорювальною напругою 100 кВ.

Фазовий склад матеріалів досліджували за допомогою дифрактометра LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання $\text{CuK}\alpha$).

Питому поверхню продуктів термічного оброблення ксерогелю визначали методом теплової десорбції аргону.

Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer BX (США).

Сенсори виготовляли на основі керамічних плат (кераміка ВК 94), з одного боку яких містяться платинові контакти, між якими влікали газочутливий шар, а з іншого – платиновий нагрівач. Розміри сенсорів становили $2 \times 2 \times 0,5\text{ мм}$. Конструкція сенсора представлена у (Fedorenko et al., 2011).

Газочутливий шар сенсорів виготовляли з пасти, отриманої при змішуванні SnO_2 із 3 %-м розчином карбоксиметилцелюлози (КМЦ) у воді. Співвідношення компонентів пасти становило 50 мас. % SnO_2 – 50 мас. % КМЦ (50 % SnO_2), 60 мас. % SnO_2 – 40 мас. % КМЦ (60 % SnO_2), 70 мас. % SnO_2 – 30 мас. % КМЦ (70 % SnO_2). Для виготовлення сенсорів плати з нанесеним шаром пасти сушили при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ для видалення надлишку води, а потім нагрівали в атмосфері повітря протягом 7 год до $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ у термопрограмованому режимі із ізотермічними зупинками, які відповідали випаровуванню зв'язаної води і розкладанню КМЦ.

Для визначення параметрів сенсорів використовували спеціальний стенд, електрична схема якого представлена в (Gurlo, 2011). Для дослідження чутливості сенсорів за моделлю була обрана воднево-повітряна суміш із концентрацією 40 ppm H_2 . Для стабілізації величини електричного опору сенсори тренували протягом 3 днів при потужності нагрівача 0,5 Вт із періодичним подаванням на них воднево-повітряної суміші (40 ppm H_2). За міру чутливості сенсорів до водню брали відношення величини електричного опору сенсора в середовищі чистого повітря (R_0) до величини його електричного опору у воднево-повітряній суміші з концентрацією водню 40 ppm (R_r).

Результати

Для отримання нанорозмірного діоксиду олова з оксалату олова поступово, при неперервному перемішуванні, вносили в 10 мл 35 %-го розчину перекису водню у воді. Через 2 год отриманий золь швидко нагрівали для розкладання надлишку перекису водню і випаровування води. У результаті одержували прозорий гель на водній основі, який сушили при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 год до перетворення на напівпрозорий ксерогель.

Вивчення методом ДТА-ДТГ термічного розкладання одержаного ксерогелю показало, що втрата його маси відбувається ступінчасто. На першому етапі (до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) спостерігається втрата фізично сорбованої води ($\sim 10\text{ мас. \%}$), чому відповідає ендоефект на кривій ДТА при $43\text{ }^{\circ}\text{C}$. При

подальшому підвищенні температури до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається втрата маси ($\sim 8\text{ мас. \%}$), що відповідає видаленню міцно зв'язаної води. Слід зазначити, що в цьому інтервалі температур може відбуватися також часткова кристалізація отриманого діоксиду олова, про що може свідчити наявність уширеного екзоефекту на кривій ДТА.

В ІЧ-спектрах вихідного ксерогелю і матеріалів, одержаних при нагріванні його до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ з ізотермічним обробленням при цій температурі протягом заданого часу (1 год 20 хв і 2 год 20 хв), спостерігаються кілька смуг поглинання: смуга поглинання при 1632 см^{-1} належить до деформаційних коливань адсорбованої води; широка смуга поглинання в ділянці $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає загальному внеску валентних коливань поверхневих гідроксильних груп і адсорбованої на поверхні води; дві інтенсивні смуги поглинання в ділянці $550\text{--}600$ і $650\text{--}680\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням зв'язку олова з киснем для термінального й місткового фрагментів, відповідно (Fedorenko et al., 2020). При цьому смуга поглинання при 660 см^{-1} є характеристичною для зв'язку $\text{O} - \text{Sn} - \text{O}$ (Orel et al., 1994). Слід зазначити, що збільшення тривалості термічного оброблення ксерогелю зумовлює незначне зміщення (5 см^{-1}) смуги поглинання при $650\text{--}680\text{ см}^{-1}$ в ділянці більших хвильових чисел. При цьому смуга поглинання при 590 см^{-1} для вихідного ксерогелю зміщується до 616 см^{-1} за меншої тривалості його ізотермічного термооброблення і до 631 см^{-1} – за більшої тривалості, що, імовірно, пов'язано із процесами формування кристалічної структури наноматеріалу (Zhang, Liu, 1999). Про додаткове формування структури SnO_2 , що супроводжується перегрупуванням атомів олова і кисню при нагріванні матеріалу, свідчить також зміна співвідношення інтенсивності смуги поглинання термінальних груп $\text{Sn} - \text{O}$ до інтенсивності смуги місткових фрагментів. У матеріалі, прогрітому при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год 20 хв, переважна більшість термінальних фрагментів переходить у місткові, як і в матеріалах, отриманих в (Orel, 1994).

Згідно з даними рентгенофазового аналізу вихідного ксерогелю і матеріалами, одержаними при його нагріванні до температур $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, незалежно від часу їхнього ізотермічного оброблення (1 год 20 хв та 2 год 20 хв) дифрактограми зразків мають уширені рефлексії, що свідчить про їхню нанорозмірність. Установлено, що всі отримані матеріали мають структуру каситериту (ICDD PDF-2, Version 2,0602 (2006), card no. 00-041-1445).

Розрахунок розмірів частинок цих матеріалів за рівнянням Шеррера ($k = 0,9$) показав, що зі збільшенням температури прогрівання ксерогелю розміри частинок нанорозмірного SnO_2 збільшуються від 4,8 до 12,1 нм (табл. 1). Таке збільшення має спричинити зменшення поверхні матеріалу, що і спостерігається експериментально – величина питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) зменшується від 110 до $37\text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Слід зазначити, що, крім підвищення температури, зменшення питомої поверхні наноматеріалів зумовлює також збільшення тривалості нагрівання. Наприклад, збільшення часу ізотермічного оброблення ксерогелю при 450 і $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ з 1 год 20 хв до 2 год 20 хв викликає незначне зменшення питомої поверхні зразків з 85 до $81\text{ м}^2/\text{г}$ для $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ та із 60 до $58\text{ м}^2/\text{г}$ – для $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Як видно, збільшення тривалості нагрівання ксерогелю меншою мірою обумовлює зменшення питомої поверхні наноматеріалів, ніж підвищення температури (табл. 1).

Таблиця 1

Розміри частинок розраховані за формулою Шеррера, питома поверхня одержаних наноматеріалів – на основі SnO₂

Зразок	Умови формування наноматеріалу		Розмір частинок, нм	S _{питт} , м ² /г
	T, °C	Час ізотермічного оброблення		
SnO ₂	400	1 год 20 хв	4,8	
SnO ₂	400	2 год 20 хв	5,3	110
SnO ₂	450	1 год 20 хв	6,5	85
SnO ₂	500	1 год 20 хв	8,3	60
SnO ₂	550	1 год 20 хв	9,9	48
SnO ₂	600	1 год 20 хв	12,1	37

Дослідження методом TEM матеріалу, отриманого нагріванням ксерогелю при 400 °C протягом 2 год 20 хв, показало, що він містить індивідуальні наночастинки, розмір яких змінюється від 3 до 9 нм, а в середньому становить 5–6 нм (рис. 1, а). Наявність нанорозмірних кристалічних частинок для цього матеріалу підтверджує кільцева електроннограма, що зображена на вставці рис. 2, а. Питома поверхня отриманого нанорозмірного діоксиду олова (табл. 1) становить 110 м²/г.

До синтезованого нанорозмірного SnO₂ додавали різну кількість КМЦ і використовували отримані пасти для формування матеріалів газочутливого шару сенсо-

рів. Для цього пасти наносили на керамічні плати сенсорів і нагрівали їх відповідно до температурного режиму виготовлення сенсорів. Установлено, що склад пасти з різним вмістом діоксиду олова (50–70 % SnO₂) практично не змінює величину питомої поверхні наноматеріалів газочутливого шару сенсорів, яка становить 34–39 м²/г. Зменшення величини питомої поверхні таких сенсорних матеріалів пов'язане з укрупненням і агрегацією їхніх частинок, що підтверджується даними TEM (рис. 1, б). Однак склад пасти для одержання газочутливого шару сенсорів значною мірою впливає на характеристики сенсорів, отриманих на її основі.

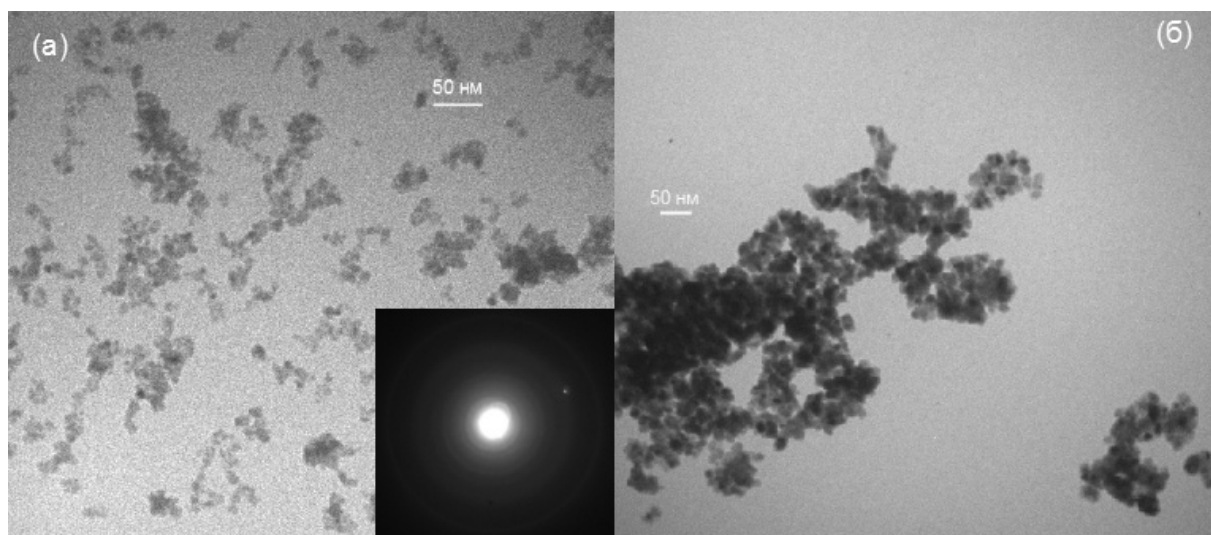


Рис. 1. ПЕМ мікрофотографії: (а) матеріалу, отриманого спіканням ксерогелю при 400 °C протягом 2 год 20 хв (на вставці – електроннограма); (б) матеріалу газочутливого шару, що містить 70 % SnO₂

Як видно з табл. 2, для сенсорів, отриманих на основі пасти з меншим вмістом SnO₂ (50 і 60 %), величини електричного опору на повітрі вищі, ніж для сенсорів, отриманих на основі пасти з більшим вмістом SnO₂ (70 %). Відомо (Oleksenko et al., 2014), що відносно більші величини електричного опору сенсорів можуть обумовлюватися великою кількістю хемосорбованого кисню на більш розвиненій пористій структурі тих матеріалів, що споча-

тку містили більшу кількість КМЦ, розкладання якої відбувається при високотемпературному формуванні сенсорів. Однак це не узгоджується з меншою чутливістю до водню, яка спостерігається експериментально (табл. 3). Для сенсора, створеного на основі пасти з більшим вмістом SnO₂, спостерігаються нижчі величини електричного опору на повітрі (табл. 2), але більш висока чутливість до водню (табл. 3).

Таблиця 2

Електричний опір на повітрі (R₀) сенсорів, що отримані з матеріалу на основі пасти з різним вмістом нанорозмірного SnO₂

Температура сенсора, °C	Електричний опір сенсора на повітрі (R ₀), кОм		
	Вміст діоксиду олова в пасти		
	50 % SnO ₂	60 % SnO ₂	70 % SnO ₂
225			16879
260		38284	11458
295	50554	16583	6021
325	26044	10072	3920
350	20366	9448	3697
380	16958	8063	5208
405	11822	5397	4130

Дискусія і висновки

Характеристики сенсорів, які спостерігаються, можна пояснити тим, що для виявлення сенсорних властивостей газочутливий шар напівпровідникового матеріалу має містити достатню кількість контактів між частинками сенсорного матеріалу, які забезпечують електричну провідність сенсора (Geckeler, Rosenberg, 2006), що, імовірно, досягається для тих сенсорів, які виготовлені з пасти, що містить більшу кількість SnO_2 . Подальше збільшення вмісту SnO_2 (>70 %) не дозволило отримати пасту з реологією, яка необхідна для формування міцного газочутливого шару на керамічній платі сенсора.

Зіставлення характеристик сенсорів, які створені в цій роботі, на основі наноматеріалу, що синтезований золь-гель-методом із використанням як прекурсорів SnCl_4 та етиленгліколю (Бувайло та ін., 2010), і сенсорів водню, що відомі з літератури (Wang et al., 2008; Xiuru et al., 2011; Hongnan et al., 2010), показало, що останні мають значно меншу чутливість до H_2 в інтервалі температур 260–340 °C порівняно з дослідженими в цій роботі сенсорами, що узгоджується з уявленнями щодо впливу зменшення розміру частинок наноматеріалу на збільшення чутливості сенсорів (Oleksenko et al., 2014; Geckeler, Rosenberg, 2006).

Таблиця 3

Чутливість до 40 ppm H_2 у повітрі (R_0/R_T) сенсорів з різним вмістом нанорозмірного SnO_2 в матеріалі газочутливого шару

T, °C	R_0/R_T		
	Вміст у газочутливому шарі сенсора		
	50 % SnO_2	60 % SnO_2	70 % SnO_2
225	5,4	5,9	6,3
260	7,4	7,7	8,7
295	7,6	7,8	10,1
325	7,2	7,5	9,7
350	6,6	6,6	8,6
380	5,0	5,1	6,8
405	2,8	2,9	3,8

Як видно з табл. 2, електричний опір сенсорів достатньо великий і величина його зменшується зі збільшенням температури сенсора, що є природним для n-напівпровідників (табл. 2). Однак чутливість усіх сенсорів, які отримані з пасти з різним вмістом SnO_2 , має максимальні значення (табл. 3). Це, імовірно, пов'язано із впливом на чутливість швидкості реакції окиснення водню, що відбувається на поверхні сенсорів. Дійсно, зі збільшенням температури кількість кисню, що хемосорбований із повітря на поверхні сенсора, спочатку збільшується і досягає максимальних значень, а потім зменшується, що обумовлено впливом температури на процеси хемосорбції та десорбції кисню на газочутливій поверхні. Зміна кількості саме цього кисню визначає швидкість реакції окиснення водню, яка, своєю чергою, обумовлює при збільшенні температури сенсора перехід через максимум величини його чутливості до водню, що спостерігається і в інших роботах (Ponzoni, 2022; Oleksenko et al., 2012).

Природно, що такий перехід чутливості має бути для всіх сенсорів, що й встановлено експериментально (табл. 3). Разом із тим для сенсорів, що отримані з пасти, у якій вміст діоксиду олова становив 70 %, абсолютна величина чутливості за всіх досліджених температур є найбільшою (табл. 3). Це пояснюється впливом розмірного ефекту, який найбільш яскраво спостерігається саме для таких сенсорів, які мають найменші серед досліджених розміри частинок газочутливого наноматеріалу.

Отже, на основі нанорозмірного матеріалу, отриманого в ході золь-гель-синтезу, створено високочутливі напівпровідникові сенсори водню. Найвищу чутливість (до 40 ppm H_2) мають сенсори, що створені на основі пасти із 70 % SnO_2 за температури 295 °C. Дослідження властивостей газочутливих до водню сенсорів, отриманих на основі синтезованого наноматеріалу, показало перспективність його використання для створення високочутливих напівпровідникових сенсорів токсичних і вибухонебезпечних газів у повітрі.

Внесок авторів: Людмила Олексенко – концептуалізація, методологія, написання – перегляд і редагування; Неллі Максимович – валідація даних, написання – перегляд і редагування; Георгій Федоренко – валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Олександр Ріпко – валідація даних; Єлизавета Симоненко – валідація даних.

Подяки, джерела фінансування. Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант для перспективного розвитку наукового напрямку "Математичні науки та природничі науки" в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка).

Список використаних джерел

- Бувайло, А. І., Олексенко, Л. П., Максимович, Н. П. (2010). Сенсори водню на основі нанорозмірного діоксиду олова. *Наноструктурное материаловедение*, 2, 38–43.
- Batzill, M., Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, № 79(2–4), 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
- Cabot, A., Arbiol, J., Morante, J. R. et al. (2000). Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO_2 sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70, 87–100. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00565-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00565-7)
- Chebanenko, A., Filevska, L., Grinevich, V., Smyntyna, V. (2023). Electrical Characteristics of Nanosized ZnO Films, Obtained Using Polyvinyl Alcohol, in Different Atmospheres. *Springer Proceedings in Physics book series (SPPHY, vol. 279, 9 pages)*. https://doi.org/10.1007/978-3-031-18096-5_17
- Eranna, G., Joshi, B. C., Runthala, D. P., Gupta R. P. (2004). Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors. *A Comprehensive Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(3–4), 111–188. <https://doi.org/10.1080/10408430490888977>
- Fedorenko, G., Oleksenko, L., Maksymovych, N., Vasylenko, I. (2020). Cerium-doped SnO_2 nanomaterials with enhanced gas sensitive properties for adsorption semiconductor sensors intended to detect low H_2 concentrations. *Journal of Materials Science*, 55, 16612–16624. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05199-w>
- Geckeler, K. E., Rosenberg, E. (2006). *Functional Nanomaterials*. American Scientific Publishers.
- Guidi, V., Carotta, M. C., Ferroni, M., Martinelli, G., Sacerdoti, M. (2003). Effect of Dopants on Grain Coalescence and Oxygen Mobility in Nanostructured Titania Anatase and Rutile. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(1), 120–124. <https://doi.org/10.1021/jp013572u>
- Gurlo, A. (2011). Nanosensors: Towards Morphological Control of Gas Sensing Activity. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO and WO_3 Case Studies. *Nanoscale*, 3(1), 154–165. <https://doi.org/10.1039/C0NR00560F>
- Hongnan, Z., Zhenyu, L., Li, L. (2010). Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd- SnO_2 composite nanofibers. *Sensors and Actuators B. Chemical*, 147(1), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.056>

- Kelp, G., Tätte, T., Pikker, S., Mändar, H., Rozhin, A. G., Rauwel, P., Vanetsev, A. S., Gerst, A., Merisalu, M., Mäeorg, U., Natali, M., Persson, I., Kessler, V. G. (2016). Self-assembled SnO₂ micro- and nanosphere-based gas sensor thick films from an alkoxide-derived high purity aqueous colloid precursor. *Nanoscale*, № 8, 7056–7067. <https://doi.org/10.1039/C5NR07942J>
- Mirzaei, A., Kim, J. H., Kim, H. W., Kim, S. S. (2019). Gasochromic WO₃ Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview. *Applied Science*, 9(9), 1775. <https://doi.org/10.3390/app9091775>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Buvailo, A. I., Matushko, I. P., Dollahon, N. (2012). Adsorption-semiconductor hydrogen sensors based on nanosized tin dioxide with cobalt oxide additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.079>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Shuvar, L. V., Matushko, I. P. (2013). Nanosized semiconductor materials CoxOy/SnO₂ for sensors to carbon monoxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 49(5), 295–299. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9330-x>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Sokovykh, E. V., Matushko, I. P. (2014). Effect of Palladium Additives on the Functional Characteristics of Semiconductor Hydrogen Sensors Based on Nanosized SnO₂. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 50(2), 115–120. <https://doi.org/10.1007/s11237-014-9355-9>
- Orel, B., Lavrencic-Stangar, U., Crnjak-Orel, Z., Bukovec, P., Kosec, M. (1994). Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂/Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *J. Non-Cryst. Solids*, 167(3), 272–288. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90250-X)
- Peng, S., Yingshuo, Yu, Jing, X., Yanfeng, S., Jian, M., Geyu, L. (2011). One-step synthesis and gas sensing characteristics of hierarchical SnO₂ nanorods modified by Pd loading. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.043>
- Ponzoni, A. (2022). Metal Oxide Chemiresistors: A structural and functional comparison between nanowires and nanoparticles. *Sensors*, 22(9), 3351–3390. <https://doi.org/10.3390/s22093351>
- Rounder, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
- Wang, B., Zhu, L. F., Yang, Y. H., Xu, N. S., Yang, G. W. (2008). Fabrication of a SnO₂ Nanowire Gas Sensor and Sensor Performance for Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C*, № 112(17), 6643–6647. <https://doi.org/10.1021/jp8003147>
- Xiuru, X., Jinghui, S., Hongnan, Z. et al. (2011). Effects of Al doping on SnO₂ nanofibers in hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B*, 160, 858–863. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.072>
- Yamazoe, N., Shimanoe, K. (2009). New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.023>
- Yan, Y., Ma, Z., Sun, J., Bu, M., Huo, Y., Wang, Z., Li, Y., Hu, N. (2021). Surface microstructure-controlled ZrO₂ for highly sensitive room-temperature NO₂ sensors. *Nano Materials Science*, 3(3), 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>
- Zhang, G., Liu, M. (1999). Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *Journal of Materials Science*, 34, 3213–3219. <https://doi.org/10.1023/A:1004685907751>
- Fedorenko, G., Oleksenko, L., Maksymovych, N., Vasylenko, I. (2020). Cerium-doped SnO₂ nanomaterials with enhanced gas sensitive properties for adsorption semiconductor sensors intended to detect low H₂ concentrations. *Journal of Materials Science*, 55, 16612–16624. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05199-w>
- Geckeler, K. E., Rosenberg, E. (2006). *Functional Nanomaterials*. American Scientific Publishers.
- Guidi, V., Carotta, M. C., Ferroni, M., Martinelli, G., Sacerdoti, M. (2003). Effect of Dopants on Grain Coalescence and Oxygen Mobility in Nanostructured Titania Anatase and Rutile. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(1), 120–124. <https://doi.org/10.1021/jp013572u>
- Gurlo, A. (2011). Nanosensors: Towards Morphological Control of Gas Sensing Activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ Case Studies. *Nanoscale*, 3(1), 154–165. <https://doi.org/10.1039/C0NR00560F>
- Hongnan, Z., Zhenyu, L., Li, L. et al. (2010). Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd-SnO₂ composite nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(1), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.056>
- Kelp, G., Tätte, T., Pikker, S., Mändar, H., Rozhin, A. G., Rauwel, P., Vanetsev, A. S., Gerst, A., Merisalu, M., Mäeorg, U., Natali, M., Persson, I., Kessler, V. G. (2016). Self-assembled SnO₂ micro- and nanosphere-based gas sensor thick films from an alkoxide-derived high purity aqueous colloid precursor. *Nanoscale*, 8, 7056–7067. <https://doi.org/10.1039/C5NR07942J>
- Mirzaei, A., Kim, J. H., Kim, H. W., Kim, S. S. (2019). Gasochromic WO₃ Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview. *Applied Science*, 9(9), 1775. <https://doi.org/10.3390/app9091775>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Buvailo, A. I., Matushko, I. P., Dollahon, N. (2012). Adsorption-semiconductor hydrogen sensors based on nanosized tin dioxide with cobalt oxide additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.079>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Shuvar, L. V., Matushko, I. P. (2013). Nanosized semiconductor materials CoxOy/SnO₂ for sensors to carbon monoxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 49(5), 295–299. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9330-x>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Sokovykh, E. V., Matushko, I. P. (2014). Effect of Palladium Additives on the Functional Characteristics of Semiconductor Hydrogen Sensors Based on Nanosized SnO₂. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 50(2), 115–120. <https://doi.org/10.1007/s11237-014-9355-9>
- Orel, B., Lavrencic-Stangar, U., Crnjak-Orel, Z., Bukovec, P., Kosec, M. (1994). Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂/Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *J. Non-Cryst. Solids*, 167(3), 272–288. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90250-X)
- Peng, S., Yingshuo, Y., Jing, X., Yanfeng, S., Jian, M., Geyu, L. (2011). One-step synthesis and gas sensing characteristics of hierarchical SnO₂ nanorods modified by Pd loading. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.043>
- Ponzoni, A. (2022). Metal Oxide Chemiresistors: A structural and functional comparison between nanowires and nanoparticles. *Sensors*, 22(9), 3351–3390. <https://doi.org/10.3390/s22093351>
- Rounder, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
- Wang, B., Zhu, L. F., Yang, Y. H., Xu, N. S., Yang, G. W. (2008). Fabrication of a SnO₂ Nanowire Gas Sensor and Sensor Performance for Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(17), 6643–6647. <https://doi.org/10.1021/jp8003147>
- Xiuru, X., Jinghui, S., Hongnan, Z. et al. (2011). Effects of Al doping on SnO₂ nanofibers in hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B*, 160, 858–863. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.072>
- Yamazoe, N., Shimanoe, K. (2009). New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.023>
- Yan, Y., Ma, Z., Sun, J., Bu, M., Huo, Y., Wang, Z., Li, Y., Hu, N. (2021). Surface microstructure-controlled ZrO₂ for highly sensitive room-temperature NO₂ sensors. *Nano Materials Science*, 3(3), 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>
- Zhang, G., Liu, M. (1999). Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *Journal of Materials Science*, 34, 3213–3219. <https://doi.org/10.1023/A:1004685907751>

References

- Batzill, M., Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79(2–4), 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
- Buvailo, A. I., Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P. (2010). Sensors to hydrogen on the base of nanosized tin dioxide. *Nanostructured material science*, 2, 38–43 [in Ukrainian].
- Cabot, A., Arbiol, J., Morante, J. R. et al. (2000). Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70, 87–100. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00565-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00565-7)
- Chebanenko, A., Filevska, L., Grinevich, V., Smyntyna, V. (2023). Electrical Characteristics of Nanosized ZnO Films, Obtained Using Polyvinyl Alcohol, in Different Atmospheres. *Springer Proceedings in Physics book series (SPPHY*, vol. 279, 9 pages). https://doi.org/10.1007/978-3-031-18096-5_17
- Eranna, G., Joshi, B. C., Runthala, D. P., Gupta R. P. (2004). Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors. *A Comprehensive Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(3–4), 111–188. <https://doi.org/10.1080/10408430490888977>

Отримано редакцією журналу / Received: 17.05.23
Прорецензовано / Revised: 18.06.23
Схвалено до друку / Accepted: 22.06.23

Luidmila OLEKSENKO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID: 0000-0002-7970-6895
e-mail: olexludmil@ukr.net

Nelly MAKSYMОВYCH¹, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0003-3053-5586
e-mail: n.maximovich@gmail.com

George FEDORENKO², PhD (Chem.)
ORCID: 0000-0001-6704-7215
e-mail: georgf@ukr.net

Oleksandr RIPKO¹, Leading Engineer
e-mail: riora@i.ua

Elizavita SYMONENKO¹, Student
e-mail: simonenkoelizaveta51@gmail.com

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

NANOSIZED MATERIALS FOR CREATION OF HIGH SENSITIVE SEMICONDUCTOR GAS SENSORS

Background. *The development of new oxide nanosized materials based on tin dioxide is extremely relevant for creation of adsorption-semiconductor gas sensors that have high sensitivity and good dynamic characteristics in combination with small mass, dimensions and low energy consumption. An increase in the sensitivities of the semiconductor sensors based on tin dioxide can be achieved, in particular, by reducing the sizes of the particles of the semiconductor materials, which leads to an increase in the proportion of atoms of the material on its surface in relation to the total number of atoms in the volume, which can determine the size effect in the formation of the sensitivities of the sensors.*

Methods. *The physico-chemical properties of the synthesized materials were studied using TEM, XRF, IR spectroscopy, DTA-DTG, argon thermal desorption and electrophysical method.*

Results. *Nanosized initial semiconductor tin dioxide based sensor material has been synthesized by sol-gel technique and characterized by XRD, IR-spectroscopy, DTA-DTG and TEM-methods. Nanosized SnO₂-based sensor materials have been prepared from the pastes with different quantities of tin dioxide and carboxymethylcellulose and formatted at various temperatures 400 and 600 °C. It is found that the composition of the pastes significantly affects the characteristics of the sensors obtained on their base. The sensors created on the paste with 70 % SnO₂ have the higher sensitivities to hydrogen. The characteristics of the sensors of different compositions are explained by necessity of the presence of a sufficient number of contacts between the particles of the sensor material, which ensure the electrical conductivity of the sensor. Extreme nature of the temperature dependences of the sensitivities of the sensors based on the synthesized materials confirms the contribution of the size effect in the formation of the sensitivity.*

Conclusions. *High sensitive semiconductor sensors to hydrogen were created on the base of nanomaterial synthesized by a sol-gel method. Study of the gas-sensitive properties of hydrogen sensors created on the basis of the synthesized nanomaterial have shown the prospects of using it to create highly sensitive semiconductor gas sensors.*

Keywords: *nanosized materials, sol-gel synthesis, tin dioxide, semiconductor sensors, sensitivity to hydrogen.*

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 547.793.3

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).11)

Ольга ГОРДІЄНКО, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0002-4749-7195

e-mail: ov_hordiyenko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Анастасія СКАРУЛІС, студ.

e-mail: amaranta.skarulis@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Володимир ТКАЧУК, асп.

e-mail: vlad-tkachuk@ukr.net

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ПРОГНОЗУВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 2-ОКСАДІАЗОЛОНЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ ТА ЇХНІХ АНАЛОГІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ МЕТОДОМ SwissADME

Вступ. Гетероциклічні сполуки мають високу цінність для фармацевтичної галузі як численні структурні складники активних речовин лікарських засобів, оскільки, зокрема, виявляють антигіпертензивну дію. Представником таких препаратів є Азилсартан, що містить гетероциклічний оксадіазолоновий фрагмент.

Метою представленої роботи є аналіз *in silico* ряду модельних сполук, похідних 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти, що містять спільний із Азилсартаном оксадіазолоновий фрагмент, з використанням онлайн-інструменту SwissADME для оцінювання їхньої індивідуальної фармакокінетичної поведінки, і порівняльний аналіз впливу структури на потенційну фармакокінетику.

Методи. SwissADME – онлайн-інструмент, який дозволяє прорахувати фізико-хімічні якості, а також передбачити ADME-параметри сполуки, її фармакокінетичні властивості, біологічну дію і перспективи використання в медичній хімії при розробленні лікарських препаратів.

Результати. Сполуки, що були перевірені щодо їхніх фармакокінетичних характеристик, загалом задовольняють правило Ліпінські. Перехід від кислоти до її естеру позитивно впливає не лише на такі характеристики, як ліпофільність, але й зменшує площу полярної поверхні TPSA в середньому на 11 Å² для всіх типів досліджених сполук. Серед досліджених за допомогою SwissADME похідних 3-заміщених 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойних кислот наявні структури, які мають подібні до Азилсартану фармакокінетичні характеристики, що свідчить про перспективність пошуку серед структур такого типу речовин із потенційною біологічною активністю. Для усіх перевірених похідних із проліновим фрагментом, як кислот, так і естерів, виявлено задовільні фізико-хімічні характеристики, що свідчить про їхню роль як лідоподібних структур для подальшого розроблення аналогів. Незадовільні характеристики було отримано для похідних валіну й фенілаланіну. Згідно з розрахунками, перевірені сполуки придатні до всмоктування в кишечнику, але не здатні проходити крізь гематоенцефалічний бар'єр.

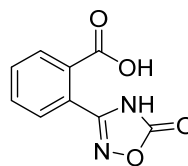
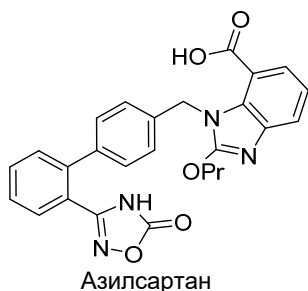
Висновки. Проаналізовано *in silico* ряд модельних сполук, структурних аналогів антигіпертензивного засобу Азилсартану – похідних 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти, що містять аміно-, морфоліно-, піперазино- та трифлуорометильні замісники у 3-положенні бензенового кільця, з використанням онлайн-інструменту SwissADME; оцінено їхню індивідуальну фармакокінетичну поведінку та проведено порівняльний аналіз впливу структури на потенційну фармакокінетику. Серед досліджених амінокислотних похідних наявні структури, які мають подібні до Азилсартану фармакокінетичні характеристики, що свідчить про перспективність пошуку серед структур такого типу речовин із потенційною біологічною активністю.

Ключові слова: Азилсартан, похідні 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти, фармакокінетичні характеристики, ADME.

Вступ

Гетероциклічні сполуки мають високу цінність для фармацевтичної галузі як численні структурні складники активних речовин лікарських засобів. Зокрема, вони можуть служити інструментом для варіювання ліпофільності, полярності, а також здатності утворювати водневі зв'язки, що може чинити позитивний вплив на фармакологічні, токсикологічні, фізико-хімічні властивості потенційних лікарських агентів і власне ліків (Gomtsyan, 2012).

Серед гетероциклічних сполук особливу увагу привертають такі, що виявляють антигіпертензивну дію (Katsi et al., 2018; Rakugi et al., 2012). Представником таких препаратів є Азилсартан, що містить гетероциклічний оксадіазолоновий фрагмент. Саме він робить Азилсартан менш кислотним і більш ліпофільним за інші сартани, що використовуються для лікування гіпертензії (Kurtz, Kajiya, 2013; Ladhari et al., 2021).



2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойна кислота

Методи

Нашою науковою групою було розроблено метод синтезу похідної бензойної кислоти, а саме 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти, що містить спільний із Азилсартаном бензеноксидадіазолоновий фрагмент (Ткачук та ін., 2020). Метою пропонованої роботи є аналіз *in silico* ряду модельних сполук, структурних аналогів і похідних 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти, з використанням онлайн-інструменту SwissADME (SwissADME, <http://www.swissadme.ch>), (Daina, Michielin, Zoete, 2017) для оцінювання їхньої індивідуальної фармакокінетичної поведінки, а також порівняльний аналіз впливу структури на потенційну фармакокінетику. Вибір потенційних кандидатів був визначений їхньою синтетичною доступністю.

У процесі розроблення лікарських препаратів медична хімія шукає сполуки, які не тільки мають виявляти високу активність і специфічність проти своєї мішені, а й мати відповідні фізико-хімічні властивості, щоб легко поглинатися, проходити через шари клітин або тканин, потрапляти до потрібних органів, безпечно виконувати свою функцію.

Кожна сполука, яка становить інтерес, ретельно перевіряється на поглинання, розподіл, метаболізм, виведення (скорочено ADME: Absorption – абсорбція, Distribution – розподіл, Metabolism – метаболізм, Excretion – виведення) і токсичність (ADME/Tox, або ADMET). Невідповідності хоча б до одного із цих критеріїв достатньо для припинення дії препарату (Wishart, 2007).

Провести аналіз фармакокінетичних властивостей молекул можна завдяки спеціально розробленим інструментам, що мають в основі алгоритм, який базується на попередніх дослідженнях фармакокінетики різних сполук і базах даних. Існує доволі велика кількість онлайн-інструментів і програмного забезпечення для розрахунку теоретичних фармакокінетичних властивостей сполук (Wishart, 2007; Boobis et al., 2002). Такі інструменти дозволяють дослідити різні теоретичні фармакокінетичні властивості сполук; крім ADME, також пропонують розрахунок токсичності ADMET. Ці програми розраховують

ліпофільність (логарифм коефіцієнта розподілу між октан-1-олом і водою LogP), водорозчинність (логарифм коефіцієнта розчинності речовини у воді LogS), розмір молекули, теоретичні можливості зв'язування із протеїнами та проникність крізь стінку тонкої кишки або гематоенцефалічний бар'єр (Wishart, 2007).

Одним із доступних методів є SwissADME – онлайн-інструмент, який дозволяє прорахувати фізико-хімічні якості, а також передбачити ADME-параметри сполуки, її фармакокінетичні властивості, біологічну дію та перспективи використання в медичній хімії при розробленні лікарських препаратів (Daina, Michielin, Zoete, 2017). Застосування фізико-хімічних фільтрів дозволяє визначити критерії лікоподібності, яка якісно оцінює імовірність достатньої біодоступності досліджуваної молекули для того, щоб стати препаратом для перорального застосування. Таке оцінювання здійснюється за допомогою кількох фільтрів, один із яких базується на правилі п'яти Ліпінські (Lipinski rule-of-five) (Lipinski et al., 2001). Важливим критерієм є також лідоподібність (leadlikeness) досліджуваної структури, тобто її придатність до подальшої хімічної модифікації з метою створення скринінгових бібліотек (Daina, Michielin, Zoete, 2017). Розрахунок теоретичних фармакокінетичних властивостей молекул є визначальним етапом у підбиранні й розробленні аналогів, оскільки дозволяє зберегти час і кошти на дослідження більш вдалих сполук, а також зменшити кількість досліджень на тваринах.

Результати

Аналіз фармакокінетичних характеристик було розпочато з Азилсартану, радар біодоступності якого показано на рис. 1. Рожева зона є оптимальним діапазоном для кожної із шести фізико-хімічних властивостей, серед яких ліпофільність (LIPO): XLOGP3 від -0,7 до +5,0; розмір (SIZE): молекулярна маса (M. M., MW) від 150 до 500 г/моль; полярність (POLAR): TPSA від 20 до 130 Å²; розчинність (INSOLU): log S не вище 6; насиченість (INSATU): частка карбону в *sp*³-гібридизації не менше 0,25; гнучкість (FLEX): не більше 9 обертових зв'язків (Daina, Michielin, Zoete 2017; Lovering, Bikker, Humblet, 2009).

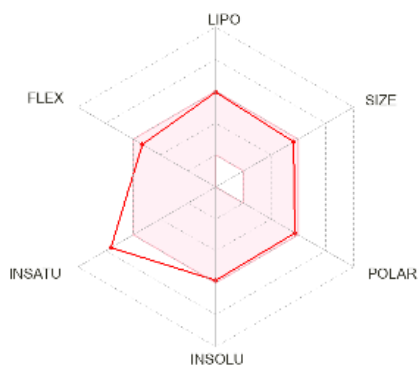
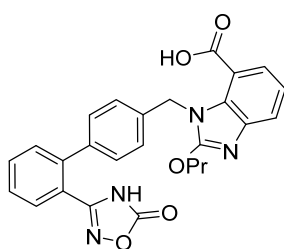


Рис. 1. Структура й радар біодоступності для Азилсартану

Азилсартан має оптимальні значення полярності, що визначаються топологічною площею полярної поверхні (TPSA) (123,24 Å²), ліпофільності (4,03), гнучкість у межах нормального діапазону (8 ротаційних зв'язків) і помірно задовільну розчинність. Водночас він має низьку насиченість – частка атомів карбону в *sp*³-гібридизації становить лише 0,15 при граничному значенні 0,25, а також велику масу – м. м. (MW) становить 470,48 г/моль, що значно перевищує оптимальне значення 350. У підсумку, Азилсартан відповідає правилу Ліпінські, але не

відповідає критеріям лідоподібності через наявні 3 порушення і має обмежену біодоступність при пероральному прийманні (0,56).

Для порівняльного аналізу було обрано кислоти **1-4a** та їхні амінокислотні похідні зі структурними фрагментами гліцину, аланіну, валіну, фенілаланіну й проліну, а також відповідні етилові естери **1-4aEt-fEt** (табл. 1).

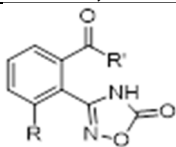
Усі перевірені сполуки виявили ліпофільність у межах оптимальних значень – від 0,43 для піперазинової похідної **3b** до найвищих значень для трифлуоро-

метилзаміщених похідних (3,46 для фенілаланінового естеру **4eEt**) – і достатню розчинність у воді, яка значно перевищує таку для Азилсартану.

Найкращі показники щодо лікоподібності продемонстрували відповідні кислоти **1-4a**, які задовольняють оптимальні значення для лікарських препаратів, зокрема

такі, як TPSA, частка атомів карбону в sp^3 -гібридації, ліпофільність. Однак амінозаміщена кислота **1a** та її естер **1aEt** не задовольняють вимоги лікоподібності через масу, меншу за 250 г/моль.

Таблиця 1

Кислоти 1-4a , їхні амінокислотні похідні та відповідні етилові естери 1-4a-f та 1-4aEt-fEt		
	R = NH ₂ (1), N(CH ₂ CH ₂) ₂ O (2), N(CH ₂ CH ₂) ₂ NH (3), OCF ₃ (4)	R' = OH (a), OEt (aEt) Gly-OH (b), OEt (bEt) Ala-OH (c), OEt (cEt) Val-OH (d), OEt (dEt) Phe-OH (e), OEt (eEt) Pro-OH (f), OEt (fEt)

Аналіз параметрів ADME у рядах сполук

1. 3-Аміно-2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойна кислота (**1a**) та її похідні **1b-f**, **1aEt-fEt**.

Сполуки цього ряду загалом задовольняють вимоги лікоподібності за Ліпінські, хоча й мають MW менше 350 г/моль (окрім похідної Phe **1e**) і частку атомів карбону в sp^3 -гібридації від 0,09 до 0,38, а їхнє значення TPSA становить 151,31 Å² для кислот і 140,31 Å² для естерів, що перевищує оптимальні значення. Найкраще поєднання характеристик спостерігається у похідних проліну, зокрема TPSA становить 142,52 Å² для кислоти **1f** та 131,52 Å² – для естеру **1fEt** із часткою атомів карбону в sp^3 -гібридації 0,29 та 0,38, відповідно.

2. 3-Морфоліно-2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойна кислота **2a** та її похідні **2b-f**, **2aEt-fEt**.

Морфолінозаміщені сполуки загалом мають кращі характеристики: частка карбону в sp^3 -гібридації становить не менше 0,27, TPSA не перевищує 137,76 Å², однак за відповідності до правила Ліпінські вони не є лікоподібними структурами через MW, що перевищує 350 г/моль, і наявність більше ніж 7 ротаційних зв'язків. Лише кислота **2a** та її етер **2aEt** повністю відповідають критеріям лікоподібності.

3. 2-(5-Оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)-3-(піперазин-1-іл)бензойна кислота **3a** та її похідні **3b-f**, **3aEt-fEt**.

Подібна ситуація наявна для похідних піперазиніламінозаміщеної кислоти: частка карбону в sp^3 -гібридації становить також не менше 0,27, але оптимальна TPSA для естерів амінокислот ($R' = AA-OEt$) 129,56 Å² збільшується при переході до кислот до 140,56 Å² ($R' = AA-OH$), але загалом такі речовини задовольняють правило Ліпінські. Однак MW більше 350 г/моль і більша за 7 кількість ротаційних зв'язків не надає їм лікоподібних характеристик. Із цього ряду лише сама кислота **3a** та її естер **3aEt** демонструють оптимальний набір параметрів.

4. 2-(5-Оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)-3-(трифлуорометокси)бензойна кислота **4a** та її похідні **4b-f**, **4aEt-fEt**.

Окрім самої кислоти **4a**, її естер **4aEt**, амінокислотні похідні **4b-f** та відповідні естери **4bEt-fEt** мають частку карбону в sp^3 -гібридації нижче, ніж в Азилсартану (0,15). MW перевищують оптимальні 350 г/моль, але не перевищують значення MW для Азилсартану. TPSA 134,52 Å² для кислот **4b-f** ($R' = AA-OH$) трохи перевищує 130 Å², однак для відповідних естерів **4bEt-fEt** TPSA набуває значення 123,52 Å² ($R' = AA-OEt$), що задовольняє вимоги ADME.

Ці сполуки характеризуються також найвищим вмістом акцепторів водневого зв'язку, якими є атоми фтору, – 10 проти 6–7 для інших аналогів, що містять аміно-, морфоліно- й піперазиновий замісники в бензеновому кільці.

Незважаючи на лікоподібність усіх структур, вони, за винятком кислоти **4a** та її гліцинової похідної **4b**, не задовольняють вимоги лікоподібності через більшу за оптимальну MW і наявність більше ніж семи ротаційних зв'язків. Похідна проліну **4f** та її естер **4fEt** не відповідають лікоподібності через MW, що перевищує 350 г/моль, але мають інші задовільні фізико-хімічні характеристики. Приклади радарів біодоступності для сполук наведено на рис. 2.

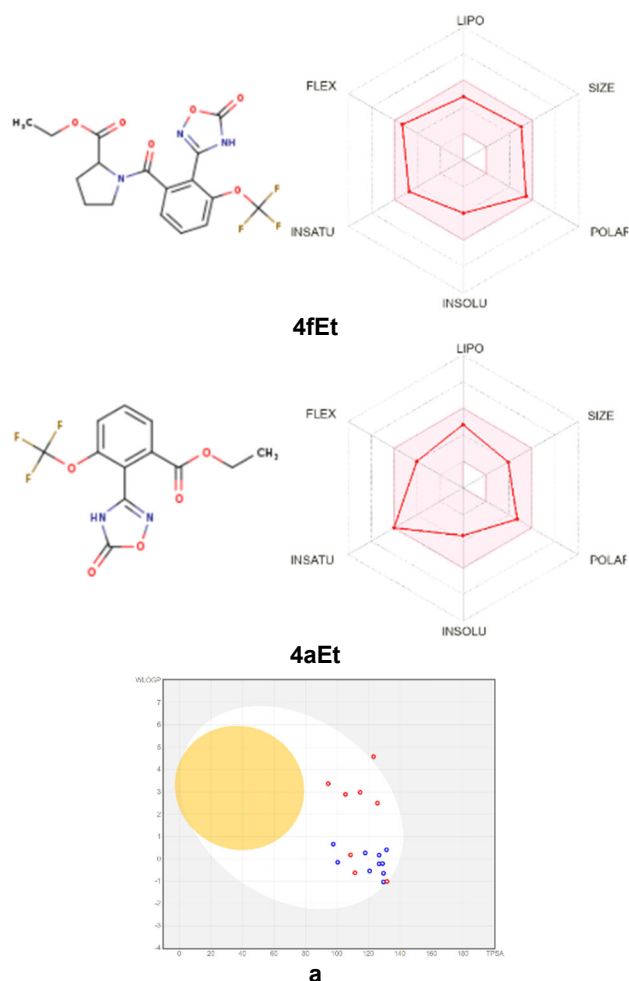


Рис. 2. Радари біодоступності для сполук **4aEt**, **4fEt**: а – "Boiled Egg" – модель засвоєння і всмоктування сполук, на якій жовта ділянка у формі кола містить сполуки, що проходять крізь гематоенцефалічний бар'єр; біла у формі еліпса – ті, що проходять крізь стінку кишечника. Точка, що виходить за межі цих зон, відповідає Азилсартану

Усі проаналізовані структури відповідають правилу Ліпінські, тому на завершальному етапі було відібрано ті, що найбільше відповідають критеріям лідоподібності та

схожі за характеристиками до Азилсартану, зокрема, мають TPSA порядку 130 Å² (або незначною мірою перевищують її) і не більше 8 ротаційних зв'язків (табл. 2, 3).

Таблиця 2

Розраховані фізико-хімічні характеристики Азилсартану та найбільш вдалих структур, R = NH₂ (1), R = N(CH₂CH₂)₂O (2)

Фізико-хімічні властивості	Азилсартан	1fEt	2a	2aEt	2bEt	2cEt	2f	2fEt
М. м., г/моль	470,48	346,34	291,26	319,31	376,36	390,39	388,37	416,43
Частка sp ³ -атомів С	0,15	0,38	0,31	0,40	0,41	0,44	0,44	0,50
Ротаційні зв'язки	8	6	3	5	8	8	5	7
Акцептори водневого зв'язку	7	6	6	6	7	7	7	7
Донори водневого зв'язку	2	2	2	1	2	2	2	1
TPSA, Å ²	123,24	131,52	108,66	97,66	126,76	126,76	128,97	117,97
Лікоподібність ¹⁾	ні ³⁾	так	так	так	так	так	так	так
Лідоподібність	ні ⁴⁾	так	так	так	ні ⁴⁾	ні ⁴⁾	ні ³⁾	ні ³⁾
Водорозчинність	-5,86	-2,56	-2,28	-2,73	-2,41	-2,74	-2,68	-3,14
Ліпофільність ²⁾	4,03	1,13	0,84	1,53	1,01	1,31	0,78	1,53

Примітки: 1) лікоподібність за Ліпінські; 2) Consensus log P_{ow}; 3) одне порушення: м. м. > 350 г/моль; 4) два порушення: м. м. > 350 г/моль, > 7 ротаційних зв'язків.

Таблиця 3

Розраховані фізико-хімічні характеристики найбільш вдалих структур, R = N(CH₂CH₂)₂NH (3), R = OCF₃ (4)

Фізико-хімічні властивості	3a	3aEt	3bEt	3cEt	3f	3fEt	4a	4aEt	4f	4fEt
М. м., г/моль	290,27	318,33	375,38	389,41	387,39	415,44	290,15	318,21	387,27	415,32
Частка sp ³ -атомів С	0,31	0,40	0,41	0,44	0,44	0,50	0,10	0,25	0,33	0,41
Ротаційні зв'язки	3	5	8	8	5	7	4	6	6	8
Акцептори водневого зв'язку	6	6	7	7	7	7	9	9	10	10
Донори водневого зв'язку	3	2	3	3	3	2	2	1	2	1
TPSA, Å ²	111,46	100,46	129,56	129,56	131,77	120,77	105,42	94,42	125,73	114,73
Лікоподібність ¹⁾	так	так	так	так	так	так	так	так	так	так
Лідоподібність	так	так	ні ⁴⁾	ні ⁴⁾	ні ³⁾	ні ³⁾	так	так	ні ³⁾	ні ⁴⁾
Водорозчинність	-0,66	-2,54	-2,23	-2,56	-1,06	-2,96	-3,13	-3,57	-3,53	-3,98
Ліпофільність ²⁾	0,12	1,25	0,60	1,02	0,02	1,17	1,89	2,51	1,86	2,52

Для досліджених сполук (табл. 2, 3) було розраховано також модель їхньої адсорбції в організмі та зв'язування із транспортними білками (рис. 2, а). Класифікаційний графік у формі яйця включає "жовток", умовний фізико-хімічний простір для високоефективного проникнення крізь гематоенцефалічний бар'єр (BBB), і "білок" – простір для високоймовірного пасивного шлунково-кишкового всмоктування (HIA). Усі сполуки придатні до всмоктування в кишечнику, але жодна не проходить крізь гематоенцефалічний бар'єр. Для порівняння – точка, що виходить за межі цих зон, відповідає Азилсартану.

Дискусія і висновки

Сполуки, що були перевірені щодо їхніх фармакокінетичних характеристик, загалом задовольняють правило Ліпінські.

Перехід від кислоти до її естеру позитивно впливає не лише на такі характеристики, як ліпофільність, а й зменшує площу полярної поверхні TPSA в середньому на 11 Å² для всіх типів досліджених сполук.

Серед досліджених за допомогою SwissADME похідних 3-заміщених 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойних кислот наявні структури, які мають подібні до Азилсартану фармакокінетичні характеристики, що свідчить про перспективність пошуку серед структур такого типу речовин із потенційною біологічною активністю. Для усіх перевірених похідних із проліновим фрагментом, як кислот, так і естерів, виявлено задовільні фізико-хімічні характеристики, що свідчить про їхню роль як лідоподібних структур для подальшого розроблення аналогів. Незадовільні характеристики було отримано для похідних валіну й фенілаланіну.

Згідно з розрахунками, перевірені сполуки придатні до всмоктування в кишечнику, але не здатні проходити крізь гематоенцефалічний бар'єр.

Внесок авторів: Ольга Гордієнко – концептуалізація, методологія, написання – перегляд і редагування; Анастасія Скаруліс – формальний аналіз, валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Володимир Ткачук – концептуалізація, валідація даних, написання – перегляд і редагування.

Список використаних джерел

- Ткачук, В., Любчук, Т., Ткачук, Т., Гордієнко, О. *Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія*, 2020, 1, 51–54.
- Boobis, A., Gundert-Remy, U., Kremers, P., Macheras, P., & Pelkonen, O. (2002). In silico prediction of ADME and pharmacokinetics: Report of an expert meeting organised by COST B15. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 17(4-5), 183–193.
- Daina, A., Michielin, O., & Zoete, V. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific reports*, 7(1), 42717.
- Gomtsyan, A. (2012). Heterocycles in drugs and drug discovery. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 48, 7–10.
- Katsi, V., Athanasadi, E., Tsioufis, C., & Tousoulis, D. (2018). Azilsartan and Chlorthalidone-new Powerful Fixed dose Antihypertensive Combination. *Current Hypertension Reviews*, 14(1), 15–20.
- Kurtz, T. W., & Kajiya, T. (2012). Differential pharmacology and benefit/risk of azilsartan compared to other sartans. *Vascular health and risk management*, 133–143.
- Ladhari, A., La Mura, G., Di Marino, C., Di Fabio, G., & Zarrelli, A. (2021). Sartans: what they are for, how they degrade, where they are found and how they transform. *Sustain Chem Pharm* 20: 100409.
- Lipinski, C. A., Lombardo, F., Dominy, B. W., & Feeney, P. J. (2001). Polar molecular surface properties predict the intestinal absorption of drugs in humans. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 46(1-3), 3–26.
- Lovering, F., Bikker, J., & Humblet, C. (2009). Escape from flatland: increasing saturation as an approach to improving clinical success. *Journal of medicinal chemistry*, 52(21), 6752–6756.
- Rakugi, H., Enya, K., Sugiura, K., & Ikeda, Y. (2012). Comparison of the efficacy and safety of azilsartan with that of candesartan cilexetil in Japanese patients with grade I–II essential hypertension: a randomized, double-blind clinical study. *Hypertension Research*, 35(5), 552–558.
- SwissADME. <http://www.swissadme.ch>.
- Wishart, D. S. (2007). Improving early drug discovery through ADME modelling: an overview. *Drugs in R & D*, 8, 349–362.

References

- Boobis, A., Gundert-Remy, U., Kremers, P., Macheras, P., & Pelkonen, O. (2002). In silico prediction of ADME and pharmacokinetics: Report of an

expert meeting organised by COST B15. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 17(4–5), 183–193.

Daina, A., Michielin, O., & Zoete, V. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific reports*, 7(1), 42717.

Gomtsyan, A. (2012). Heterocycles in drugs and drug discovery. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 48, 7–10.

Katsi, V., Athanasiadi, E., Tsioufis, C., & Tousoulis, D. (2018). Azilsartan and Chlorthalidone-new Powerful Fixed dose Antihypertensive Combination. *Current Hypertension Reviews*, 14(1), 15–20.

Kurtz, T. W., & Kajiya, T. (2012). Differential pharmacology and benefit/risk of azilsartan compared to other sartans. *Vascular health and risk management*, 133–143.

Ladhari, A., La Mura, G., Di Marino, C., Di Fabio, G., & Zarrelli, A. (2021). Sartans: what they are for, how they degrade, where they are found and how they transform. *Sustain Chem Pharm* 20: 100409.

Lipinski, C. A., Lombardo, F., Dominy, B. W., & Feeney, P. J. (2001). Polar molecular surface properties predict the intestinal absorption of drugs in humans. *Adv. Drug Delivery Rev*, 46(1-3), 3–26.

Lovering, F., Bikker, J., & Humblet, C. (2009). Escape from flatland: increasing saturation as an approach to improving clinical success. *Journal of medicinal chemistry*, 52(21), 6752–6756.

Rakugi, H., Enya, K., Sugiura, K., & Ikeda, Y. (2012). Comparison of the efficacy and safety of azilsartan with that of candesartan cilexetil in Japanese patients with grade I–II essential hypertension: a randomized, double-blind clinical study. *Hypertension Research*, 35(5), 552–558.

Tkachuk, V., Lyubchuk, T., Tkachuk, T., Hordiyenko, O. (2020). A development of an effective method for the synthesis of 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv, Chemistry*, 1, 51–54 [in Ukrainian].

SwissADME. <http://www.swissadme.ch>.

Wishart, D. S. (2007). Improving early drug discovery through ADME modelling: an overview. *Drugs in R & D*, 8, 349–362.

Отримано редакцією журналу / Received: 18.06.23

Прорецензовано / Revised: 19.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 28.06.23

Olgia HORDIYENKO, PhD (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0002-4749-7195

e-mail: ov_hordiyenko@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Anastasiya SKARULIS, Student

e-mail: amaranta.skarulis@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Volodymyr TKACHUK, PhD Student

e-mail: vlad-tkachuk@ukr.net

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

PREDICTION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF 2-OXADIAZOLONE SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS AND THEIR ANALOGUES AS POTENTIAL DRUGS USING THE SWISSADME METHOD

Background. Heterocyclic compounds have a high value for the pharmaceutical industry due to their numerous presence in the structural components of the active substances of drugs. In particular, they have an antihypertensive effect. Azilsartan, which contains a heterocyclic oxadiazolone fragment, is a representative of such drugs.

The aim of the present work is an in silico analysis of a series of model compounds derived from 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid containing an oxadiazolone fragment shared with Azilsartan using an online tool SwissADME to evaluate their individual pharmacokinetics and to conduct a comparative analysis of the effect of structure on potential pharmacokinetics.

Methods. SwissADME is an online tool that allows to calculate the physicochemical properties, as well as predict the ADME parameters of a compound, its pharmacokinetic properties, biological effects and prospects for use in medicinal chemistry in the drug development.

Results. The tested pharmacokinetic characteristics of the compounds generally correspond to Lipinski's rule. The transition from the acid to its ester has a positive effect on characteristics such as lipophilicity and decreases the polar surface area of TPSA by an average of 11 Å² for all types of investigated compounds. Among the 3-substituted 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid derivatives investigated by SwissADME are the structures that have similar pharmacokinetic characteristics to Azilsartan, which indicates the prospect of searching among the structures of this type of substances of potential biological activity. For all studied derivatives with a proline fragment, both acids and esters, satisfactory physicochemical characteristics have been found, which indicates their role as leadlikeness structures for the further development of analogues. Unsatisfactory characteristics were obtained for valine and phenylalanine derivatives. According to calculations, the studied compounds are suitable for absorption in the intestine, but cannot pass through the blood-brain barrier.

Conclusions. An in silico analysis of a number of model compounds, structural analogues of the antihypertensive agent Azilsartan - derivatives of 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid containing amino, morpholino, piperazine and trifluoromethyl substituents in the 3-position of the benzene ring was carried out using the SwissADME online tool; their individual pharmacokinetic behavior was evaluated and a comparative analysis of the effect of structure on potential pharmacokinetics was performed. Among the studied amino acid derivatives there are structures that have pharmacokinetic characteristics close to Azilsartan, which reveals the prospect of searching among the structures of this type of substances with potential biological activity.

Keywords: azilsartan, 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid derivatives, pharmacokinetic characteristics, ADME.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

УДК 547.814.5:547.787.1

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).12)

Олег ШАБЛИКІН, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-6810-9860

e-mail: shablykin@gmail.com

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України, Київ, Україна

Ольга ШАБЛИКІНА, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0002-5362-0831

e-mail: shablykina@ukr.net

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ПОХІДНІ 3-(5-АМІНО-4-ЦІАНООКСАЗОЛ-2-ІЛ)КУМАРИНІВ: СИНТЕЗ І БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Вступ. Практичне використання похідних 3-гетарилкумаринів обумовлене їхніми цінними спектральними й біологічними характеристиками, що визначаються характером замісників у базовій структурі. Раніше на основі 2-аміно-3,3-дихлороакрилонітрилу (ADAN) нами було розроблено метод синтезу нових похідних оксазолу, зокрема етеру (5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)оцтової кислоти, і показано можливість його циклізації у кумариновий цикл. Метою цього дослідження був синтез нових 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів, а також визначення їхньої можливості інгібувати ріст ракових клітин.

Об'єктами дослідження є гетероциклізація як метод одержання 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів, а також спектральні та біологічні характеристики синтезованих речовин.

Методи. Органічний синтез нових похідних (5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)оцтової кислоти та 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумарину; доведення будови й характеристика синтезованих речовин за допомогою спектроскопії ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C і хроматомаспектрометрії; одноступові випробування протиракової активності окремих похідних на 60 ліній ракових клітин.

Результати. На основі ADAN синтезовано ряд нових похідних 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумарину в різні способи: 1) утворення дією аміну на ADAN похідної (5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)оцтової кислоти та її подальша циклізація із саліциловим альдегідом у кумарин; 2) ацилювання аміногрупи ADAN хлороангідридом кумарин-3-карбонової кислоти й подальше утворення у положенні 3 кумарину оксазолного замісника дією аміну. Установлено, що середні показники протиракової активності 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів загалом дуже низькі та здатні дещо уповільнювати ріст лише окремих ліній.

Висновки. Показано, що для синтезу похідних 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів, зокрема сполук з активними функціональними групами (гідроксильна, етерна), однаково успішно можуть бути застосовані дві альтернативні послідовності сполучення реагентів, а завдяки зручності методик можна легко досягти великого різноманіття таких похідних. Низька протиракова активність окремих представників синтезованих похідних цілком узгоджується із припущенням більшості 3-гетарилкумаринів низькою токсичністю.

Ключові слова: 2-аміно-3,3-дихлороакрилонітрил, (2-іміно)кумарин, 5-аміно-4-ціанооксазол, гетероциклізація, вплив на ріст ракових клітин.

Вступ

Серед 3-гетарилкумаринів неважко знайти приклади речовин із корисними властивостями. Легкість синтезу сполук цього класу, хімічна стійкість кумаринового циклу в багатьох перетвореннях і переважно низька токсичність посприяли запровадженню їх у практику як, зокрема, флуоресцентних барвників для біологічних досліджень (Cellier-Rastit et al., 2019; Kuziv, Dubey, 2020); широко відомі також барвники для лазерів і оптичних сенсорних систем Coumarin 6 (Duong, Shin, Rhee, 2020), Coumarin 7 (Chen et al., 2021) та Coumarin 30 (Kobayashi et al., 2021). Активно досліджуються і біологічні властивості 3-гетарилкумаринів; серед останніх даних можна згадати гіполікемічну активність 3-(піразол-3-іл)кумаринів (Chaudhry et al., 2017), антиоксидантну та протигрибкову дію 1,3,4-тіадіазинових похідних (Čačić et al., 2014), дослідження протиракової активності 8-амінометильних похідних 3-((бензо)тіазол-2-іл)кумаринів (Frasinyuk et al.,

2022). Серед різноманіття варіацій структури 3-гетарилкумаринів нашу увагу привернули похідні оксазолу (Takechi et al., 2000), перелік яких, на нашу думку, міг би бути значно розширений за рахунок функціоналізації оксазолного ядра.

Більшість підходів до синтезу 3-гетарилкумаринів поділяються на дві групи згідно з порядком утворення гетероциклів: або побудова кумаринового циклу за участю функціональних груп іншого гетероциклу, або побудова останнього за рахунок активних функціональних груп у положенні 3 кумарину (Хиля та ін., 2021). Раніше нами було отримано низку функціоналізованих похідних 5-аміно-4-ціанооксазолів (Merzhuyevsky et al., 2021), серед яких були й етери 2-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)оцтових кислот **1a,b**. Метиленова ланка цих похідних виявилась достатньо активною для утворення кумаринового циклу конденсацією Кневенагеля із саліциловим альдегідом (**2a**, що було підтверджено синтезом похідних **3a,b** (рис. 1).

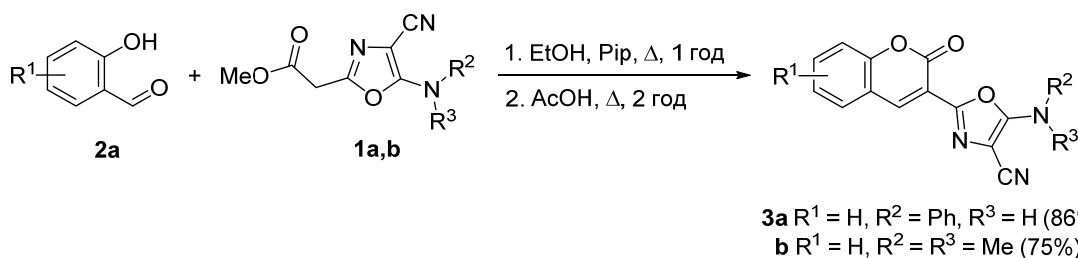


Рис. 1. Схема синтезу кумаринів **3a,b** (попередні дослідження)

Для одержання оксазолів типу **1** було використано 2-аміно-3,3-дихлороакрилонітрил (ADAN) (Matsumura, Saraie, Hashimoto, 1976), на який послідовно діяли ацилювальним агентом і активним аміном. Отже, у синтезі кумаринів **3** задіяні чотири ключові субстрати (рис. 2), із яких лише ADAN не допускає варіацій.

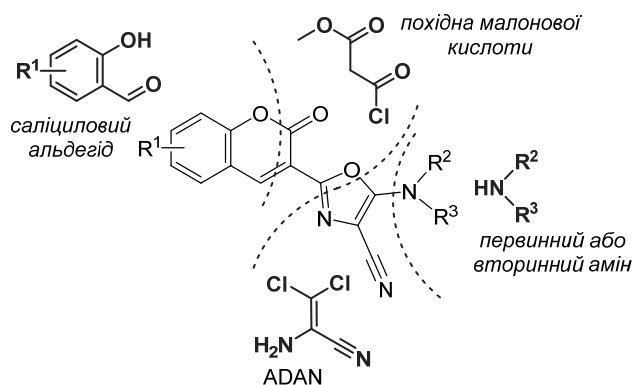


Рис. 2. Принцип побудови 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів **3**

Зацікавленість у розвитку цієї тематики поставила перед нами низку запитань: чи буде результативним застосування заміщених саліцилових альдегідів та інших амінів; чи можливо синтезувати й залучити в цю реакцію 2-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)ацетонітрили, отримавши імінокумарини; чи можливо змінити порядок сполучення чотирьох субстратів? Також для нас було важливим окреслити подальші напрями застосування 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів і провести первинне оцінювання їхньої протиракової активності.

Методи

Контроль за проходженням реакції, чистотою та ідентифікацією одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на пластинках Alugram Xtra-Sheets SIL G/UV254 з використанням як елюента системи розчинників CHCl_3 -MeOH, 19 : 1. Спектри ^1H ЯМР виміряні при частоті 400 та 500 МГц, спектри ^{13}C ЯМР – 100 та 126 МГц на спектрометрах Varian та Bruker, відповідно; залишкові сигнали розчинника використовували як внутрішній стандарт. Дані хроматомаспектрометрії отримано на вискоєфективному рідинному хроматографі Agilent 1100 Series, обладнаному діодною матрицею із мас-селективним детектором Agilent LC/MSD SL, метод іонізації – хімічна іонізація при атмосферному тиску (APCI). Дані елементного аналізу, проведеного в аналітичній лабораторії ІБОНХ НАН України ім. В. П. Кухаря, відповідають розрахованим. Температури топлення визначені на установці Fisher-Johns.

N-(2,2-дихлоро-1-ціановініл)-2-ціаноацетамід (**1e**) синтезовано ацилюванням ADAN (0,073 моль) хлороангідридом 2-ціанооцтової кислоти за методикою (Merzhyievsky et al., 2021). За тією самою методикою ацилюванням ADAN (0,073 моль) хлороангідридом кумарин-3-карбонової кислоти синтезовано *N*-(2,2-дихлоро-1-ціановініл)-2-оксо-2H-хромен-3-карбоксамід (**6**).

Загальна методика синтезу кумаринів **3** за реакцією Кневенегеля із саліцилових альдегідів і метилових етерів 2-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)оцтових кислот. Відповідний етер **1c-f** (4 ммоль) та альдегід **2** (4,4 ммоль) розчиняють (чи суспендують) у EtOH (25 мл), додають піперидин (1–2 краплини) і кип'ятять отриману суміш протягом 1 год. Після цього додають льодяної АсОН (1 мл) і продовжують кип'ятіння протягом

2 год. Після охолодження реакційної суміші утворений осад відфільтровують і промивають холодним EtOH, отримуючи спектрально чистий цільовий продукт.

Синтез 2-імінокумарину 5. Нітрил **1e** (0,87 г, 4 ммоль) та альдегід **2d** (0,61 г, 4,4 ммоль) розчиняють у EtOH (25 мл), додають піперидин (1–2 краплини) і кип'ятять отриману суміш протягом 1 год. Після охолодження реакційної суміші утворений осад відфільтровують і промивають холодним EtOH, отримуючи спектрально чистий цільовий продукт.

Синтез кумарину 3g. До 2-імінокумарину **5** (0,68 г, 2 ммоль) додають EtOH (5 мл) та АсОН (5 мл) і кип'ятять отриману суміш протягом 2 год. Після охолодження реакційної суміші утворений осад відфільтровують і промивають послідовно водою та холодним EtOH, отримуючи спектрально чистий цільовий продукт.

Кумарин **3g** був також отриманий однокольбовим методом за вищенаведеною загальною методикою з використанням еквівалентної кількості нітрилу замість етеру.

Первинний скринінг протиракової активності сполук **3b,c,f** було проведено в межах міжнародної програми DTP Національного інституту здоров'я США у Національному інституті раку (NCI, Бетезда, Меріленд, США) (<http://dtp.cancer.gov>) на 60 лініях ракових клітин (https://dtp.cancer.gov/discovery_development/nci-60/default.htm).

Результати

Із використанням викладених у попередньому розділі методик було синтезовано низку нових похідних оксазолу й кумарину, характеристики яких наведено нижче.

Метиловий етер 2-(5-((2-гідроксиетил)аміно)-4-ціанооксазол-2-іл)оцтової кислоти (1c). Вихід 88 %. $T_{\text{пл}}$ 77–78 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 3.27–3.32 (2H, м, NCH_2), 3.54 (2H, т, $J = 5.3$, OCH_2), 3.66 (3H, с, CH_3), 3.80 (2H, с, CH_2), 4.77 (1H, уш. с, OH), 8.18 (1H, т, $J = 5.3$, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч.: 33.5, 45.4, 52.4, 59.6, 81.9, 115.9, 146.1, 161.6, 167.9. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 226 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

Метиловий етер 2-(5-((1R,5S)-8-оксо-1,5,6,8-тетрагідро-2H-1,5-метанопіридо[1,2-a][1,5]діазоцин-3(4H)-іл)-4-ціанооксазол-2-іл)оцтової кислоти (1d). Вихід 81 %. Некристалічна склоподібна речовина. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.92–2.10 (2H, м, CH_2), 2.63 (1H, уш. с, CH), 3.27 (1H, уш. с, CH), 3.45 (1H, д, $J = 12.3$, NCH), 3.51 (1H, д, $J = 12.3$, NCH), 3.71–3.83 (4H, м, 2 NCH, CH_2), 3.90–4.02 (2H, м, 2 NCH), 3.65 (3H, с, OCH_3), 6.13–6.28 (2H, м, H-9', 11'), 7.32 (1H, т, $J = 7.9$, H-10'). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч.: 24.1, 26.2, 33.1, 33.3, 48.6, 52.3, 52.5, 53.6, 85.2, 104.7, 115.2, 116.4, 138.7, 147.1, 148.9, 160.4, 162.0, 167.2. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 355 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

5-Морфоліно-2-(ціанометил)оксазол-4-карбонітрил (1e). Вихід 89 %. $T_{\text{пл}}$ 108–109 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 3.41–3.50 (4H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3.68–3.77 (4H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 4.34 (1H, с, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч.: 17.4, 46.0, 64.9, 85.0, 114.7, 115.4, 144.5, 160.8. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 219 [$\text{M}+1$]⁺ (100).

5-((2-Гідроксиетил)аміно)-2-(2-оксо-2H-хромен-3-іл)оксазол-4-карбонітрил (3c). Вихід 74 %. $T_{\text{пл}}$ 239–240 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 3.41 (2H, уш. с, NCH_2), 3.60 (2H, уш. с, OCH_2), 4.92 (1H, уш. с, OH), 7.32–7.45 (2H, м, H-6,8), 7.65 (1H, т, $J = 7.4$, H-7), 7.84 (1H, д, $J = 7.4$, H-5), 8.49 (1H, с, H-4), 8.64 (1H, уш. с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч.: 45.5, 59.6, 84.1, 113.5, 115.7, 116.1, 118.4, 124.9, 129.3,

133.0, 141.3, 144.9, 153.3, 155.7, 161.3. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 298 $[M+1]^+$ (100).

5-((2-Гідроксиетил)аміно)-2-(6-метокси-2-оксо-2H-хромен-3-іл)оксазол-4-карбонітрил (**3d**). Вихід 68 %. $T_{\text{пл}}$ 267–268 °C. Спектр ^1H ЯМР (100 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 3.40–3.42 (2H, м, NCH_2), 3.61 (2H, уш. с, OCH_2), 3.82 (3H, с, OCH_3), 4.77 (1H, уш. с, OH), 7.15 (1H, уш. д, $J = 9.0$, H-7), 7.27 (1H, д, $J = 9.0$, H-8), 7.31 (1H, уш. с, H-5), 8.42 (1H, с, H-4), 8.51 (1H, уш. с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 45.5, 55.5, 59.5, 84.3, 110.6, 113.6, 115.3, 116.9, 118.7, 120.5, 141.0, 144.8, 147.7, 155.5, 155.7, 161.2. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 328 $[M+1]^+$ (100).

2-(7-Гідрокси-2-оксо-2H-хромен-3-іл)-5-морфолінооксазол-4-карбонітрил (**3e**). Вихід 87 %. $T_{\text{пл}}$ 277–278 °C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 3.53 (4H, уш. с, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3.76 (4H, уш. с, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 6.70 (1H, с, H-8), 6.81 (1H, д, $J = 8.4$, H-6), 7.57 (1H, д, $J = 8.4$, H-5), 8.43 (1H, с, H-4); сигнал 7-OH не спостерігається внаслідок обмінних процесів. Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 45.9, 65.0, 86.0, 102.0, 107.8, 110.6, 114.2, 115.9, 130.8, 142.8, 146.7, 155.8, 156.0, 159.8, 163.6. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 340 $[M+1]^+$ (100).

5-((1R,5S)-8-оксо-1,5,6,8-тетрагідро-2H-1,5-метанопіридо[1,2-а][1,5]діазоцин-3(4H)-іл)-2-(2-оксо-2H-хромен-3-іл)оксазол-4-карбонітрил (**3f**). Вихід 70 %. $T_{\text{пл}}$ 255–256 °C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 2.03 (2H, с, CH_2), 2.65 (1H, уш. с, CH), 3.55 (1H, д, $J = 12.8$, NCH), 3.63 (1H, д, $J = 12.4$, NCH), 3.76 (1H, дд, $J = 15.7$, 5.7, NCH), 3.93 (1H, д, $J = 12.4$, NCH), 4.05 (1H, д, $J = 15.7$, NCH), 4.16 (1H, д, $J = 12.8$, NCH), 6.19 (1H, д, $J = 8.6$, H-11'), 6.28 (1H, д, $J = 6.3$, H-9'), 7.31–7.46 (3H, м, H-6,8,10'), 7.68 (1H, т, $J = 8.0$, H-7), 7.85 (1H, д, $J = 7.2$, H-5), 8.60 (1H, с, H-4); сигнал одного з аліфатичних протонів збігається із сигналом води. Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 24.0, 26.3, 33.1, 48.6, 52.5, 53.6, 86.1, 105.0, 113.0, 116.1, 116.3, 118.3, 125.0, 129.3, 133.3, 139.1, 142.1, 145.6, 149.1, 153.4, 155.5, 160.0, 162.0, 172.0. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 427 $[M+1]^+$ (100).

2-(8-Гідрокси-2-іміно-2H-хромен-3-іл)-5-морфолінооксазол-4-карбонітрил (**5**). Вихід 68 %. $T_{\text{пл}}$ ~250 °C розкл. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 3.62 (4H, уш. с, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3.78 (4H, уш. с, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 6.95–7.02 (2H, м, H-6,7), 7.17 (1H, д, $J = 7.2$, H-5), 7.97 (1H, с, H-4),

9.50 (1H, уш. с, NH), 10.10 (1H, уш. с, OH). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 45.9, 65.0, 85.8, 115.2, 118.7, 119.1, 119.4, 123.5, 124.7, 134.4, 140.9, 144.2, 146.8, 155.3, 159.4. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 339 $[M+1]^+$ (100).

2-(8-Гідрокси-2-оксо-2H-хромен-3-іл)-5-морфолінооксазол-4-карбонітрил (**3g**). Вихід 98 % (унаслідок гідролізу імінокумарину **6**), 83 % (за загальною методикою із нітрилу **1e** та альдегіду **2e**). $T_{\text{пл}}$ 278–279 °C. Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 3.53–3.67 (4H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3.72–3.84 (4H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 7.12–7.22 (2H, м, H-6,7), 7.25 (1H, д, $J = 7.2$, H-5), 8.57 (1H, с, H-4), 10.22 (1H, уш. с, OH). Спектр ^{13}C ЯМР (126 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 45.9, 65.0, 86.3, 112.8, 115.6, 119.2, 119.2, 119.5, 124.9, 142.0, 142.6, 144.4, 146.0, 155.4, 160.0. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 340 $[M+1]^+$ (100).

Етиловий етер (2-(2-оксо-2H-хромен-3-іл)-4-ціанооксазол-5-іл)гліцина (**3h**). Вихід 76 %. $T_{\text{пл}}$ 211–212 °C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.23 (3H, т, $J = 6.2$, CH_3), 4.11–4.25 (4H, м, 2 CH_2), 7.35–7.48 (2H, м, H-6,8), 7.68 (1H, т, $J = 7.1$, H-7), 7.85 (1H, д, $J = 7.1$, H-5), 8.57 (1H, с, H-4), 9.04 (1H, уш. с, OH). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 14.1, 44.0, 61.2, 85.2, 113.4, 114.9, 116.1, 118.4, 1255.0, 129.4, 133.2, 142.0, 145.7, 153.4, 155.7, 161.2, 169.3. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 340 $[M+1]^+$ (100).

N-(2,2-дихлоро-1-ціановініл)-2-ціаноацетамід (**4**). Вихід 62 %. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 3.95 (2H, с, CH_2), 10.68 (1H, с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (126 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 25.7, 110.2, 112.2, 115.1, 132.3, 162.0. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 202 $[M-1]^-$ (100).

N-(2,2-дихлоро-1-ціановініл)-2-оксо-2H-хромен-3-карбоксамід (**6**). Вихід 84 %. $T_{\text{пл}}$ 203–204 °C. Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 7.48 (1H, т, $J = 7.2$, H-6), 7.54 (1H, д, $J = 8.2$, H-8), 7.81 (1H, т, $J = 7.6$, H-7), 8.02 (1H, д, $J = 7.6$, H-5), 8.99 (1H, с, H-1), 10.58 (1H, с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (126 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м.ч.: 110.4, 112.0, 112.1, 116.3, 117.0, 118.2, 125.4, 130.7, 135.1, 149.6, 154.2, 159.5, 160.4. LCMS, m/z ($I_{\text{відн.}}$, %): 309 $[M+1]^+$ (100).

Окремі дані щодо впливу сполук **3b,c,f** на ріст ракових клітин наведено у табл. 1: середній показник по усіх 60 лініях, діапазон значень і рекордні показники інгібування росту певних ліній ракових клітин; указані показники виражені у % порівняно з початковим значенням.

Таблиця 1

Кількісні параметри протиракової активності речовин **3b, c, f**, визначені на 60 лініях ракових клітин у ході однодозових випробувань ($C = 10^{-5}$ М)

Сполука / код NCI	Ріст ракових клітин, %		
	Середній показник	Діапазон значень	Найбільше інгібування росту (лінія клітин / тип раку)
3b / NSC 802729	96.6	33.8	79.1 (MCF7 / рак молочної залози) 81.9 (HS 578T / рак молочної залози) 82.7 (MDA-MB-468 / рак молочної залози)
3c / NSC 830702	99.4	41.2	77.7 (UO-31 / рак нирок) 85.5 (CAKI-1 / рак нирок) 87.8 (MCF7 / рак молочної залози)
3f / NSC 830703	100.8	40.1	85.7 (HOP-92 / недрібноклітинний рак легень) 86.4 (CAKI-1 / рак нирок)

Дискусія і висновки

Синтезовані нами в попередній роботі (Merzhyievsky et al., 2021) 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумарини **3a,b** не містили активних функціональних груп, і амінові замісники біля оксазольного кільця були досить простими – диметиламіновий та аніліновий. Проте нинішні експериментальні показали, що не менш успішними є реакції за участю саліцилових альдегідів із додатковими електронодонорними угрупованнями (гідроксильною та

метоксигрупами) і похідних оксазолілоцтових кислот, що містили залишки функціоналізованих амінів, таких як аміноетанол (етер **1c**) і природний алкалоїд цитизин (етер **1d**). Спектральний аналіз реакційної суміші, утвореної на першій стадії процесу внаслідок нагрівання вихідних сполук в етиловому спирті з каталітичною кількістю піперидину, показав наявність кількох речовин. Вочевидь, утворенню лактонового фрагмента перешкоджала основність середовища, тому на другій стадії синтезу необхідним

було додавання до реакційної суміші оцтової кислоти й додаткове нагрівання; що дозволило добути кумарини **3c,d,f** (рис. 3). Така методика утворення кумаринового циклу дозволяє без змін процедури використовувати не лише етери оксазоліацетонітрилів, але й нітрили, на зразок нітрилу **1e**. Варто нагадати, що зазвичай на другій стадії такої синтетичної схеми для циклізації кумаринової сис-

теми використовують сильні мінеральні кислоти – соляну (Belokon' et al., 1997) чи сірчану (Khilya et al., 2001). Однак така методика не рекомендується у випадку оксазолікумаринів **3**, адже у сильноокислому середовищі заміщений оксазол може зазнавати небажаних перетворень, наприклад розкриття (Zhao et al., 2001), отже, для одержання похідних типу **3** застосування оцтової кислоти є оптимальним варіантом.

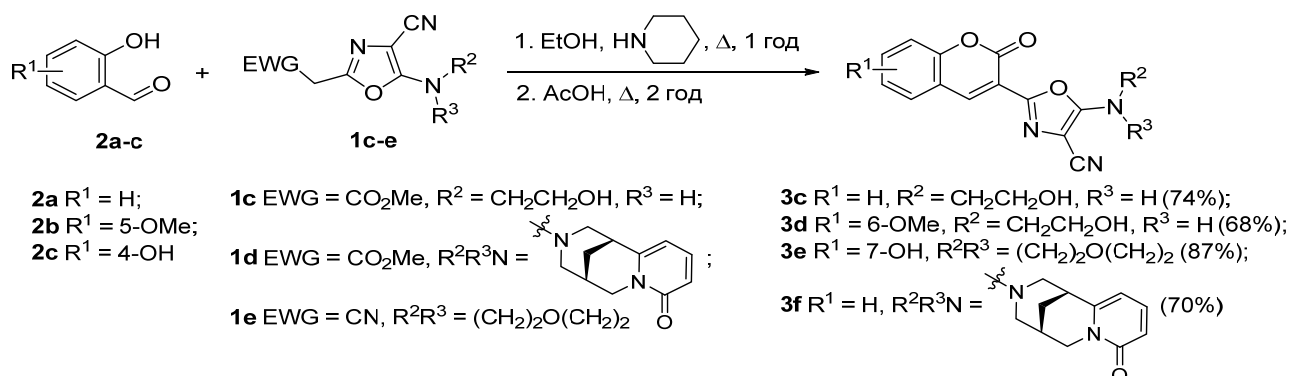


Рис. 3. Схема синтезу кумаринів 3с-ф за реакцією Кневенагеля із етерів 1с,д та нітрилу 1е

З використанням вищезгаданого оксазоліацетонітрилу **1e** ми досліджували можливість одержання 2-іміно-3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів (рис. 4). Синтез самого нітрилу **1e** не викликав жодних труднощів і, як викладено у розділі "Методи", відбувався з достатньо високим виходом за методикою, розробленою для синтезу 5-аміно-4-ціанооксазолів із фрагментами карбонових кислот та їхніх похідних у положенні 2 (Merzhyievsky et al., 2021). На жаль, наведений на рис. 4 імінокумарин **5** був єдиним, який вдалося вилучити з достатньою чистотою.

В усіх інших випадках, а саме внаслідок реакцій нітрилу **1e** із саліциловими альдегідами **2a-c**, утворенню чистого імінокумарину перешкоджали як уповільнена циклізація продукту конденсації Кневенагеля, так і швидкий гідроліз уже утвореного імінокумарину в реакційній суміші. Звісно, гідроліз вилученого імінокумарину **5** із майже кількісним виходом дозволяє отримати відповідний кумарин **3g**, хоча, якщо метою є одержання останнього, то кращим вибором буде однокольовий метод, проілюстрований на рис. 3.

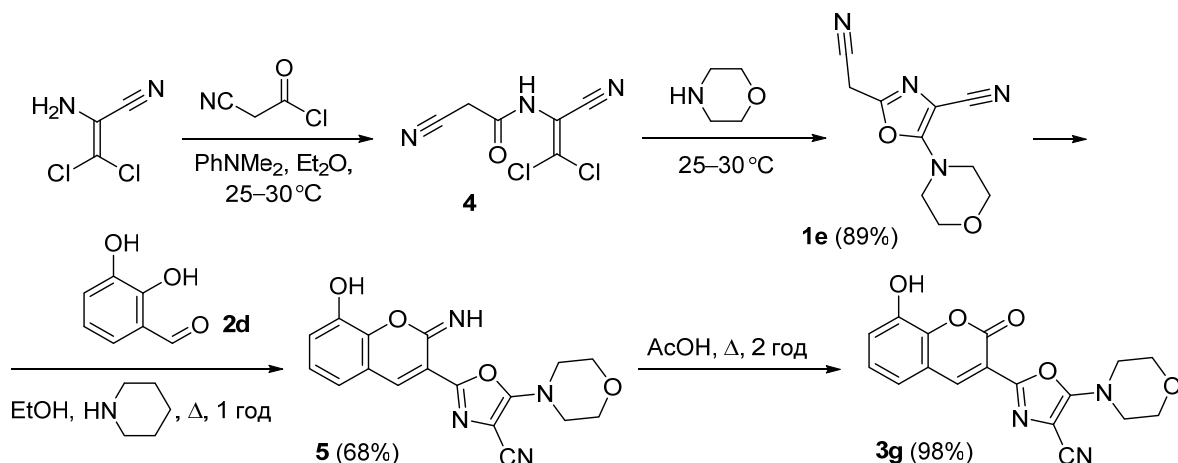


Рис. 4. Схема утворення імінокумарину 6 та його гідроліз у відповідний кумарин

Як показує приклад на рис. 4, досі ми розглядали таку послідовність сполучення чотирьох реагентів, які утворюють 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумарин: ADAN + ацилювальний агент + амін + саліциловий альдегід. Для дослідження можливості зміни цього порядку нами було здійснено ацилювання аміногрупи ADAN хлороангідридом кумарин-3-карбонової кислоти, після чого на амід **6** подіяли попередньо згенерованим із гідрохлориду етиловим етером гліцину, і за реакцією, характерною для

ацильованих похідних ADAN, сформувався оксазолний цикл речовини **3h** (рис. 5). Перевагою саме такої послідовності є легкість варіювання залишків амінів у положенні 5 оксазолу, а також можливість застосовувати аміни з гідролітично нестабільними групами; проте цей варіант не дозволяє отримати сполуки, наприклад із гідроксильною групою в кумариновому фрагменті, тобто групою, що не дає змоги отримати хлороангідрид.

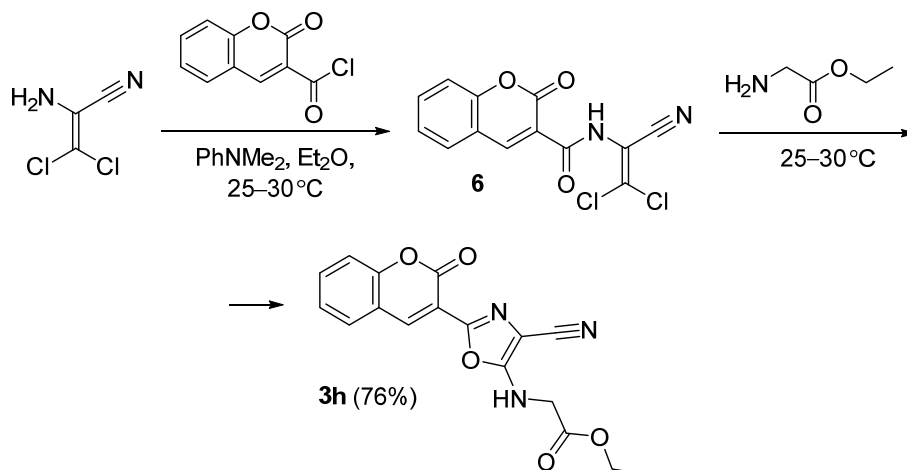


Рис. 5. ADAN, ацильований залишком кумарин-3-карбонової кислоти, і його циклізація в похідну оксазолу 3h

Як свідчить аналіз впливу окремих представників оксазолікумаринів **3** на ріст ракових клітин, помітною протиракровою активністю ці сполуки не володіють. Навіть речовина **3f** із залишком цитизину демонструвала за середнім показником відсутність інгібування росту клітин, і для усіх досліджених сполук найкращі показники уповільнення росту ракових клітин не перевищували 20 %. Це зайвий раз підтверджує загалом низьку токсичність більшості гетероциклічних похідних кумарину, отже, можливості практичного застосування оксазолікумаринів **3** варто шукати в напрямках, що не пов'язані із цитотоксичністю.

Таким чином, 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумарини є синтетично доступною групою речовин, і за рахунок видозмін замісників у бензеновому кільці кумарину й біля аміногрупи оксазолу можна легко досягти великого різноманіття таких похідних. Дві альтернативні послідовності сполучення реагентів є однаково успішними для синтезу 3-(5-аміно-4-ціанооксазол-2-іл)кумаринів, зокрема й сполук з активними функціональними групами (гідроксильна, етерна). Низька протиракрова активність окремих представників синтезованих похідних цілком узгоджується із притаманною більшості 3-гетарилкумаринів низькою токсичністю.

Внесок авторів: Олег Шабликін – концептуалізація, синтез і очищення речовин, редагування; Ольга Шаблікіна – аналіз джерел і спектральних даних, написання та оформлення рукопису.

Подяки, джерела фінансування. Автори висловлюють щирю подяку компанії "Єнамін" за фінансову підтримку роботи, а також Національному інституту раку США (NCI, Бетезда, Меріленд, США) за проведені в рамках міжнародної програми DTP Національного інституту здоров'я США *in vitro* дослідження протиракрової активності.

Цей матеріал не є вираженням погляду Департаменту охорони здоров'я та соціальних служб США, Національного інституту здоров'я або Національного інституту раку.

Список використаних джерел

- Хиля, В. П., Москвіна, В. С., Шаблікіна, О. В., Іщенко, В. В. (2021). Хімія флавоноїдів. Кумарини та ізокумарини. ВПЦ "Київ. ун-т".
- Belokon', Y. V., Kovalenko, S. N., Silin, A. V., & Nikitchenko, V. M. (1997). Ensembles of rings with a coumarin unit 1. Synthesis of 3-(2-R-thiazol-4-yl)- and 3-(4-R-thiazol-2-yl) coumarins. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 33(10), 1167–1176.
- Čačić, M., Pavić, V., Molnar, M., Šarkanji, B., & Has-Schon, E. (2014). Design and synthesis of some new 1,3,4-thiadiazines with coumarin moieties and their antioxidative and antifungal activity. *Molecules*, 19(1), 1163–1177.
- Cellier-Rastit, M., James, A. L., Oregana, S., Perry, J. D., Robinson, S. N., Turnbull, G., & Stanforth, S. P. (2019). Fluorogenic L-alanylaminopeptidase substrates derived from 6-amino-2-hetarylquinolines and 7-amino-3-

hetarylcoumarins and their potential applications in diagnostic microbiology. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 29(10), 1227–1231.

Chaudhry, F., Choudhry, S., Huma, R., Ashraf, M., Al-Rashida, M., Munir, R., Sohail, R., Jahan, B., Munawar, M. A., & Khan, M. A. (2017). Hetarylcoumarins: synthesis and biological evaluation as potent α -glucosidase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 73, 1–9.

Chen, P., Yin, X., Chen, W. H., Song, L., Du, P., Huang, Y., Li, N., & Xiong, J. (2021). Perovskite solar cells with PCE over 19% fabricated under air environment by using a dye molecule additive. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(8), 2266–2272.

Duong, H. D., Shin, Y., & Rhee, J. I. (2020). Development of novel optical pH sensors based on coumarin 6 and nile blue A encapsulated in resin particles and specific support materials. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110323.

Frasinyuk, M., Chhabria, D., Kartsev, V., Dilip, H., Sirakanyan, S. N., Kirubakaran, S., Petrou, A., Geronikaki, A., & Spinelli, D. (2022). Benzothiazole and chromone derivatives as potential ATR kinase inhibitors and anticancer agents. *Molecules*, 27(14), 4637.

Khilya, O. V., Frasinuk, M. S., Turov, A. V., & Khilya, V. P. (2001). Chemistry of 3-hetarylcoumarins. 1. 3-(2-Benzazoly)coumarins. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 37(8), 1029–1037.

Kobayashi, A., Muramatsu, E., Yoshida, M., & Kato, M. (2021). Two Excited State Collaboration of Heteroleptic Ir (III)-Coumarin Complexes for H₂ Evolution Dye-Sensitized Photocatalysts. *Energies*, 14(9), 2425.

Kuziv, I. B., & Dubey, I. Y. (2020). Direct labeling of nucleosides with 3-thiazolylcoumarin fluorescent dyes. *Biopolymers & Cell*, 36(1), 35.

Matsumura, K., Saraie, T., & Hashimoto, N. (1976). Studies of Nitriles. VII. Synthesis and Properties of 2-Amino-3,3-dichloroacrylonitrile (ADAN). *Chem. Pharm. Bull.*, 24(5), 912–923.

Merzhlyevskiy, D. O., Shablykin, O. V., Shablykina, O. V., Kozyskiy, A. V., Rusanov, E. B., Moskvina, V. S., & Brovarets, V. S. (2021). Functionalized 5-Amino-4-cyanoxazoles, their Hetero- and Macrocyclic Derivatives: Preparation and Synthetic Applications. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021(47), 6511–6523.

Takechi, H., Oda, Y., Nishizono, N., Oda, K., & Machida, M. (2000). Screening search for organic fluorophores: syntheses and fluorescence properties of 3-azolyl-7-diethylaminocoumarin derivatives. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 48(11), 1702–1710.

Zhao, G., Sun, X., Bienaymé, H., & Zhu, J. (2001). Activation of a terminal carboxylic acid by an internal oxazole: A novel synthesis of macrocyclic peptide. *Journal of the American Chemical Society*, 123(27), 6700–6701.

References

- Belokon', Y. V., Kovalenko, S. N., Silin, A. V., & Nikitchenko, V. M. (1997). Ensembles of rings with a coumarin unit 1. Synthesis of 3-(2-R-thiazol-4-yl)- and 3-(4-R-thiazol-2-yl) coumarins. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 33(10), 1167–1176.
- Čačić, M., Pavić, V., Molnar, M., Šarkanji, B., & Has-Schon, E. (2014). Design and synthesis of some new 1,3,4-thiadiazines with coumarin moieties and their antioxidative and antifungal activity. *Molecules*, 19(1), 1163–1177.
- Cellier-Rastit, M., James, A. L., Oregana, S., Perry, J. D., Robinson, S. N., Turnbull, G., & Stanforth, S. P. (2019). Fluorogenic L-alanylaminopeptidase substrates derived from 6-amino-2-hetarylquinolines and 7-amino-3-hetarylcoumarins and their potential applications in diagnostic microbiology. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 29(10), 1227–1231.
- Chaudhry, F., Choudhry, S., Huma, R., Ashraf, M., Al-Rashida, M., Munir, R., Sohail, R., Jahan, B., Munawar, M. A., & Khan, M. A. (2017). Hetarylcoumarins: synthesis and biological evaluation as potent α -glucosidase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 73, 1–9.

Chen, P., Yin, X., Chen, W. H., Song, L., Du, P., Huang, Y., Li, N., & Xiong, J. (2021). Perovskite solar cells with PCE over 19% fabricated under air environment by using a dye molecule additive. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(8), 2266–2272.

Duong, H. D., Shin, Y., & Rhee, J. I. (2020). Development of novel optical pH sensors based on coumarin 6 and nile blue A encapsulated in resin particles and specific support materials. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110323.

Frasinyuk, M., Chhabria, D., Kartsev, V., Dilip, H., Sirakanyan, S. N., Kirubakaran, S., Petrou, A., Geronikaki, A., & Spinelli, D. (2022). Benzothiazole and chromone derivatives as potential ATR kinase inhibitors and anticancer agents. *Molecules*, 27(14), 4637.

Khilya, O. V., Frasinuk, M. S., Turov, A. V., & Khilya, V. P. (2001). Chemistry of 3-hetarylcoumarins. 1. 3-(2-Benzazoly)coumarins. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 37(8), 1029–1037.

Khilya, V. P., Moskvina, V. S., Shablykina, O. V., Ishchenko, V. V. (2021). Flavonoid chemistry. Coumarins and isocoumarins. PPC "Kyiv University" [in Ukrainian].

Kobayashi, A., Muramatsu, E., Yoshida, M., & Kato, M. (2021). Two Excited State Collaboration of Heteroleptic Ir (III)-Coumarin Complexes for H₂ Evolution Dye-Sensitized Photocatalysts. *Energies*, 14(9), 2425.

Kuziv, I. B., & Dubey, I. Y. (2020). Direct labeling of nucleosides with 3-thiazolylcoumarin fluorescent dyes. *Biopolymers & Cell*, 36(1), 35.

Matsumura, K., Saraie, T., & Hashimoto, N. (1976). Studies of Nitriles. VII. Synthesis and Properties of 2-Amino-3,3-dichloroacrylonitrile (ADAN). *Chem. Pharm. Bull.*, 24(5), 912–923.

Merzhyievskiy, D. O., Shablykin, O. V., Shablykina, O. V., Kozytskiy, A. V., Rusanov, E. B., Moskvina, V. S., & Brovarets, V. S. (2021). Functionalized 5-Amino-4-cyanoxazoles, their Hetero- and Macrocyclic Derivatives: Preparation and Synthetic Applications. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021(47), 6511–6523.

Takechi, H., Oda, Y., Nishizono, N., Oda, K., & Machida, M. (2000). Screening search for organic fluorophores: syntheses and fluorescence properties of 3-azoly-7-diethylaminocoumarin derivatives. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 48(11), 1702–1710.

Zhao, G., Sun, X., Bienaymé, H., & Zhu, J. (2001). Activation of a terminal carboxylic acid by an internal oxazole: A novel synthesis of macrocyclodepsipeptide. *Journal of the American Chemical Society*, 123(27), 6700–6701.

Отримано редакцією журналу / Received: 18.06.23

Прорецензовано / Revised: 02.07.23

Схвалено до друку / Accepted: 23.07.23

Oleh SHABLYKIN, PhD (Chem.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-6810-9860

e-mail: shablykin@gmail.com

V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Olga SHABLYKINA, PhD (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0002-5362-0831

e-mail: shablykina@ukr.net

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

3-(5-AMINO-4-CYANOXAZOL-2-YL)COUMARINS DERIVATIVES: SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES

Background. The practical use of 3-hetarylcoumarin derivatives relates to their valuable spectral and biological characteristics, which are determined by the nature of the substituents in the basic structure. Earlier, on the base of 2-amino-3,3-dichloroacrylonitrile (ADAN), the method for the synthesis of new oxazole derivatives was developed by us, and the possibility of 5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)acetate's obtaining by its following cyclization into the coumarin cycle was shown. In this study, the synthesis of new 3-(5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)coumarins, as well as determination of their ability to inhibit the growth of cancer cells, were represented.

The objects of investigation are heterocyclization as a method for 3-(5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)coumarins obtaining, as well as spectral and biological characteristics of the synthesized substances.

Methods. Organic synthesis of new derivatives of (5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)acetic acid and 3-(5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)coumarin; characterization of the synthesized substances using ¹H, ¹³C NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry; single-dose tests of anticancer activity of three derivatives on 60 cancer cell lines.

Results. Based on ADAN, a number of new derivatives of 3-(5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)coumarin were synthesized in different ways: 1) formation of (5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)acetic acid derivatives and their subsequent cyclization with salicylic aldehydes into coumarins; 2) acylation of the ADAN amino group with coumarin-3-carboxylic acid chloroanhydride and subsequent formation of an oxazole substituent at the 3-position of coumarin under the action of amines. It has been established that the anticancer activity of 3-(5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)coumarins is generally very low, and they are able to slightly slow down the growth of only certain lines.

Conclusions. It is shown that for the synthesis of 3-(5-amino-4-cyanoxazol-2-yl)coumarins derivatives (in particular, compounds with active functional groups – hydroxyl, ester) two alternative synthetic schemes can be successfully applied, and due to the convenience of the techniques, it is possible to easily achieve a large variety of such derivatives. The low anticancer activity of some synthesized derivatives is consistent with the low toxicity inherent in the majority of 3-hetarylcoumarins.

Keywords: 2-amino-3,3-dichloroacrylonitrile, (2-imino)coumarin, 5-amino-4-cyanoxazole, heterocyclization, effect on cancer cell growth.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.

Наукове видання



ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ХІМІЯ

Випуск 1(58)

Редактор Н. Земляна

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"

Автори опублікованих матеріалів несуть повну відповідальність за підбір, точність наведених фактів, цитат, економіко-статистичних даних, власних імен та інших відомостей. Редколегія залишає за собою право скорочувати та редагувати подані матеріали. Рукописи та електронні носії не повертаються.

Responsibility for the opinions given, statements made, accuracy of the quotations, economical and statistical data, terminology, proper names and other information rests with the authors. The Editorial Board reserves the right to shorten and edit the submitted materials. Manuscripts will not be returned.



Формат 60x84^{1/8}. Ум. друк. арк. 8,37. Наклад 300. Зам. № 223-10789.
Гарнітура Arial. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № X1.
Підписано до друку 30.11.23

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"
Б-р Тараса Шевченка, 14, м. Київ, 01601, Україна
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 58; (38044) 239 31 28
e-mail: vpc@knu.ua; vpc_div.chief@univ.net.ua; redaktor@univ.net.ua
http: vpc.knu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02