

УДК 54(051)

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\)](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59))

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, проф. (Словенія); Григоренко Олександр, д-р хім. наук, доц. (Україна); Давиденко Юлія, канд. хім. наук, (відп. секр.) (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); Неділько Сергій, д-р хім. наук, проф. (Україна); Нестеров Дмитро, канд. хім. наук (Португалія); Олексенко Людмила, д-р хім. наук, проф. (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 23.10.24 (протокол № 3)
Зареєстровано	Національною радою України з питань телебачення і радіомовлення Рішення № 1089 від 28.03.24 Ідентифікатор друкованого медіа: R30-03802
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(59)/2024

Established in 1958

UDK 54(051)

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\)](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59))

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); Davydenko Yuliia, PhD (Chem.) (Executive Secretary) (Ukraine); Domasevitch Kostiantyn, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Fritsky Igor, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Goreshnik Yevhen, PhD, Prof. (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); Nedilko Serhii, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Nesterov Dmytro, PhD (Chem.) (Portugal); Oleksenko Liudmyla, DSc (Chem.), Prof. (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); Strutyńska Nataliia, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Tananaiko Oksana, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Terebilenko Kateryna, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Titov Yuriy, 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 23.10.24 (protocol № 3)
Registered by	the National Council of Television and Radio Broadcasting of Ukraine Decision № 1089 of 28.03.24 Identifier of printed media: R30-03802
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

МЕЛЬНИКОВ Костянтин, ПІДВИШЕННИЙ Олексій, СМІРНОВ Олег, ГРИГОРЕНКО Олександр Флуоровані сульфоксими́ни жирноароматичного ряду: масштабований синтез і вплив структурних елементів на ліпофільність	5
ПИВОВАРЕНКО Василь Кількісні шкали структурної жорсткості та конформаційної обмеженості сегментів і молекул у цілому на основі обчислених ентальпій утворення конформерів: алгоритм побудови та характерні приклади	10
МОСЕНДЗ Анастасія, ЗУЙ Марина Порівняння дериватизації і твердофазної мікроекстракції ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів для ГХ/ПІД визначення у водних зразках	19
ТЕРЕБІЛЕНКО Катерина, САЄНКО Лілія, ЗОЗУЛЯ Валерія, СЛОБОДЯНИК Микола Синтез, будова й оптичні властивості скла на основі фосфато-боратів натрію, модифікованих оксидом молібдену(VI) та оксидом європію(III)	26
СТРУТИНСЬКА Наталія, ТІТОВ Юрій, СЛОБОДЯНИК Микола Особливості ізо- та гетеровалентного заміщення атомів у структурі змішаноаніонного фосфату	31
АДРІАНОВА Софія, ТАНАНАЙКО Оксана Спектрофотометричні та вольтамперометричні характеристики еозину Y та алізаринового червоного C у розчинах під час дії різних типів окисників	35
КОНОПЛИЦЬКА Олена, ІЩЕНКО Микола, ДОРОЩУК Володимир Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Cu(II), Cd(II), Ni(II) і Pb(II) у винах	43
АНЦИБОРА Єлизавета, МОСКВІНА Вікторія, ШОКОЛ Тетяна, ХИЛЯ Володимир Функціоналізація похідних кумарину на основі 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону	48
СОКОЛЬСЬКИЙ Володимир, РОЇК Олександр, КАЗІМІРОВ Володимир, ПРУТСКОВ Дмитро, ГОНЧАРОВ Ігор Про будову багатокомпонентних оксидних розплавів	54
ДІЮК Віталій Фізико-хімічні властивості активованого вугілля, модифікованого 2-фенілпропеном	59
ЗАХАРЧЕНКО Борис, СТАРОВА Вікторія, ХОМЕНКО Дмитро, ДОРОЩУК Роман, ЛАМПЕКА Ростислав Взаємодія координаційних сполук паладію (II) на основі 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу з ДНК та овальбуміном	66
ЗАПОРОЖЕЦЬ Олександр, ДАВИДЕНКО Юлія, ПАВЛЕНКО Вадим, ФРИЦЬКИЙ Ігор Новий протокол синтезу розчинного флуоровмісного комплексу танталу	71

CONTENTS

MELNYKOV Kostiantyn, PIDVYSHENNYI Oleksii, SMYRNOV Oleh, GRYGORENKO Oleksandr Aromatic sulfoximines with fluorinated alkyl side chains: scalable synthesis and effects of structural elements on lipophilicity	5
PIVOVARENKO Vasyi Quantitative scales of structural rigidity and conformational restriction of segments and molecules as whole based on calculated enthalpies of conformer formation: construction algorithm and typical examples	10
MOSENDZ Anastasiia, ZUI Maryna Comparison of derivatization and solid-phase microextraction of a set of aromatic aldehydes and dialdehydes for GC/FID determination in aqueous samples	19
TEREBILENKO Kateryna, Liliia SAIENKO, Valeriia ZOZULIA, Mykola SLOBODYANIK Synthesis, structure and optical properties of glasses based on sodium phosphate-borates modified with molybdenum(VI) oxide and europium(III) oxide	26
STRUTYNSKA Nataliia, TITOV Yuriy, SLOBODYANIK Mykola Peculiarities of iso- and aliovalent substitutions of atoms in the structure of mixed anion phosphate.....	31
ADRIANOVA Sofia, TANANAIIKO Oksana Spectrophotometric and voltamperometrical characteristics of eosin Y and alizarin red S in solutions under the action of different types of oxidants	35
KONOPLITSKA Olena, ISHCENKO Mykola, DOROSHCHUK Volodymyr Sorption-atomic-absorption determination of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) in wines	41
ANTSYBORA Yelyzaveta, MOSKVINA Viktoriia, SHOKOL Tetyana, KHILYA Volodymyr Functionalization of coumarin derivatives based on 3-(5-hydroxybenzofuran-3-carbonyl)-2H-chromen-2-one	48
SOKOLSKII Volodymyr, ROIK Oleksandr, KAZIMIROV Volodymyr, PRUTTSKOV Dmytro, HONCHAROV Ihor On the structure of oxide melts	54
DIYUK Vitaliy Physico-chemical properties of the activated carbon modified with 2-phenylpropene	59
ZAKHARCHENKO Borys, STAROVA Viktoriia, KHOMENKO Dmytro, DOROSHCHUK Roman, LAMPEKA Rostyslav Interaction of palladium (II) coordination compounds based on 2-(3-methyl)-5-pyridyl-1,2,4-triazole with DNA and ovalbumin.....	66
ZAPOROZHETS Oleksandr, DAVYDENKO Yuliia, PAVLENKO Vadim, FRITSKY Igor Novel protocol of preparation of soluble tantalum fluoride complex	71

Костянтин МЕЛЬНИКОВ^{1,2}, канд. хім. наук
ORCID ID: 0009-0003-6522-681X
e-mail: kostiantyn.melnykov@knu.ua

Олексій ПІДВИШЕННИЙ^{1,2}, студ.
ORCID ID: 0009-0004-0396-1269
e-mail: o.pidvysennyi@enamine.net

Олег СМІРНОВ^{1,2}, асп.
ORCID ID: 0009-0001-4863-1456
e-mail: ol.smyrnov@enamine.net

Олександр ГРИГОРЕНКО^{1,2}, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-6036-5859
e-mail: gregor@univ.kiev.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
²ТОВ "НВП "Енамін", Київ, Україна

ФЛУОРОВАНІ СУЛЬФОКСІМІНИ ЖИРНОАРОМАТИЧНОГО РЯДУ: МАСШТАБОВАНИЙ СИНТЕЗ І ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЛІПОФІЛЬНІСТЬ

Вступ. Сульфоксими́ни нещодавно привернули значну увагу дослідників як біоізостерні аналоги сульфонового, амідного, сульфонамідного й інших споріднених структурних фрагментів. З іншого боку, введення атомів Флуору є відомим прийомом у медичній хімії, що дозволяє поліпшувати фармакокінетичні та фізико-хімічні параметри біологічно активних речовин. Отже, розробка ефективних методів синтезу флуорованих сульфоксими́нів, зокрема з додатковими функціональними групами, а також визначення впливу їхньої структури на основні фізико-хімічні властивості, є актуальним завданням. Мета цієї роботи – розробка масштабованих протоколів синтезу 1-бромо-4-(S-(флуороалкіл)сульфонімідоїл)бензенів і встановлення впливу атомів Флуору та сульфоксими́нового фрагменту на ліпофільність (порівняно з нефлуорованими аналогами та відповідними сульфонами).

Методи. Багатограмовий органічний синтез флуорованих сульфоксими́нів жирноароматичного ряду; доведення будови та характеристика синтезованих речовин за допомогою спектроскопії ЯМР на ядрах ¹H, ¹⁹F, ¹³C і хроматомас-спектрометрії; вимірювання ліпофільності методом рідинної екстракції в поєднанні з ВЕРХ.

Результати. На основі відомого підходу до синтезу сульфоксими́нів, що передбачає введення імінового фрагменту шляхом окиснення відповідного жирноароматичного сульфідів за участі фенілйодозодіацетату у присутності карбамату амонію, розроблено масштабовані протоколи синтезу 1-бромо-4-(S-(флуороалкіл)сульфонімідоїл)бензенів (флуороалкіл – CH₂F, CHF₂, CF₃). Методом рідинної екстракції в поєднанні з ВЕРХ (протокол "shake-flask") визначено ліпофільність одержаних сполук (а саме, логарифм коефіцієнту розподілу у системі 1-октанол – вода, LogP) і порівняно її зі значеннями для нефлуорованих аналогів, а також відповідних сульфонів.

Висновки. Показано, що підхід до синтезу сульфоксими́нів, що передбачає окиснення відповідного жирноароматичного сульфідів за участі фенілйодозодіацетату у присутності карбамату амонію, є ефективним для одержання флуорованих жирноароматичних похідних у багатограмових кількостях. Виявлено, що флуорування 1-бромо-4-(S-метилсульфонімідоїл)бензену за метильною групою поетапно підвищує ліпофільність молекули (у середньому приблизно на 0.6 одиниць LogP на кожен атом Флуору), тоді як перехід від сульфонів до сульфоксими́нів у досліджуваній серії сполук знижує її приблизно на 0.7 одиниць LogP.

Ключові слова: сульфурорганічні сполуки, флуороорганічні сполуки, сульфоксими́ни, сульфони, ліпофільність, коефіцієнт розподілу.

Вступ

Донедавна сульфоксими́ни були доволі екзотичним класом сульфурорганічних сполук, який нечасто привертав увагу дослідників у галузі створення лікарських засобів. Ситуація різко змінилася в останнє десятиліття, коли було показано, що сульфоксими́новий фрагмент є перспективним для біоізостерних замінів сульфонів, сульфонамідів, амідів

та інших споріднених угруповань (Mäder, & Kattner, 2020), (Frings et al., 2017) (рис. 1). Найбільш успішними прикладами втілення цієї концепції є розробка експериментальних протиракових препаратів Атувециклібу (BAY 1143572), Енітоциклібу (BAY 1251152) і Цераласертібу (AZD6738), що досягли стадії клінічних досліджень (Han et al., 2021).

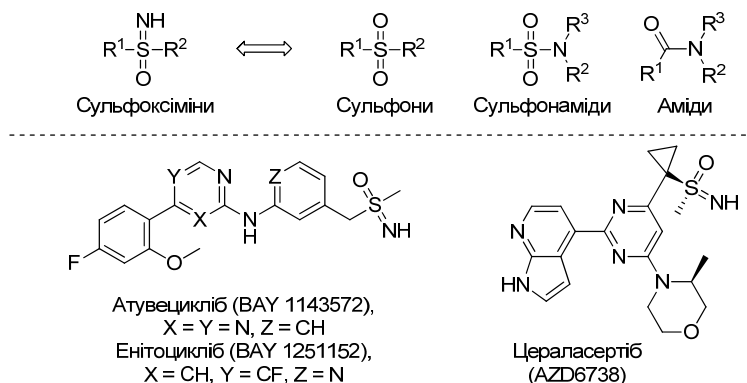
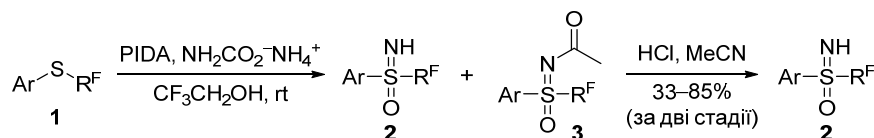


Рис. 1. Сульфоксими́ни – перспективний клас сполук для проведення біоізостерних замінів

Не дивно, що підвищений інтерес до сульфоксिमінів із боку фармацевтичної індустрії спонукав хіміків-органіків до розробки ефективних методів їхнього синтезу, а також вивчення фізико-хімічних і фармакокінетичних властивостей. Основним підходом до синтезу сульфоксिमінів є імінування сульфоксидів із використанням як метал-каталізованих (Miao, Richards, & Ge, 2014), (Yu, Li, & Bolm, 2018), так і безметалних методів (Wang et al., 2017), (Zenzola et al., 2016), (Bull, Degennaro, & Luisi, 2017). Так само, сульфоксиди можуть одержуватись із

відповідних сульфідів шляхом контрольованого окиснення, зокрема в одnoreакторному варіанті. Так, у 2018 р. групою вчених на чолі з Маньє та Ребулом було повідомлено про одностадійне окиснення флуорованих жирноароматичних сульфідів **1** до сульфоксिमінів дією феніліодозоацетату (PIDA) і карбамату амонію ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{-NH}_4^+$) у трифтороетанолі (Chaabouni et al., 2018). Спочатку утворювалась суміш цільових сульфоксимінів **2** та *N*-ацильних похідних **3**, яку було переведено в чисті продукти **2** шляхом кислотного гідролізу.



Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-BrC₆H₄ та ін.; R^F = CF₃, CHF₂, CH₂F та ін.

Схема 1. Синтез флуорованих жирноароматичних сульфоксимінів за Маньє–Ребулом

У межах цього дослідження ми звернули увагу на вищезгаданий метод з погляду його використання для одержання багатограмових кількостей флуорованих сульфоксимінів жирноароматичного ряду, зокрема, бромпохідних **2a–c**, що могли б потенційно використовуватись як будівельні блоки в реакціях метал-каталізованого крос-сполучення. Варто зазначити, що в роботі попередніх авторів повідомлялося про одержання сполуки **2a** (R^F = CF₃) у кількості 78 мг; на увагу заслуговує неповна конверсія вихідної речовини в умовах реакції (76 %), що

спостерігалася й для інших похідних з 4-бромфенільним замісником. Сполука **2b** (R^F = CHF₂) також була відома в літературі, однак її одержували іншими методами (Pégot et al., 2015). У цій роботі ми оптимізували методику Маньє та Ребула для одержання речовин **2a–c** у кількостях десятків грам, а також виміряли ліпофільність (а саме, коефіцієнт розподілу в системі 1-октанол – вода, Log*P*) для цих сульфоксимінів, нефлуорованого аналога **2d**, а також відповідних сульфонів **4a–d** (рис. 2).

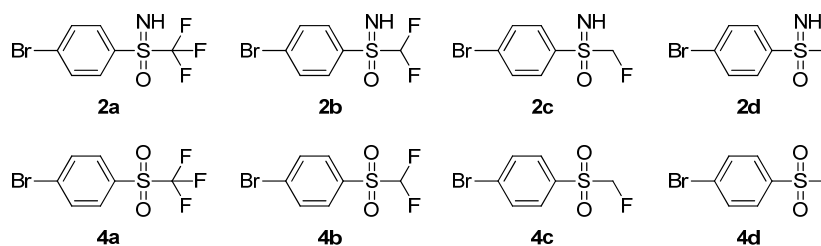


Рис. 2. Ключові сполуки цієї роботи – сульфоксими́ни **2a–d** і сульфони **4a–d**

Методи

Усі вихідні сполуки, реактиви й розчинники було одержано від ТОВ "НВП "УкрОргСинтез". ¹H, ¹³C і ¹⁹F ЯМР спектри було зареєстровано на спектрометрах Agilent ProPulse 600 (за 600 МГц для ¹H ЯМР, 151 МГц для ¹³C ЯМР), Bruker 170 Avance 500 (за 500 МГц для ¹H ЯМР, 126 МГц для ¹³C ЯМР і 470 МГц для ¹⁹F ЯМР) або Varian Unity Plus 400 (за 400 МГц для ¹H ЯМР, 101 МГц для ¹³C ЯМР і 376 МГц для ¹⁹F ЯМР). Хімічні зсуви (δ) наведено у м.ч.; як внутрішній стандарт використовували залишкові сигнали розчинника. Дані хроматомас-спектрометрії отримано на високоефективному рідинному хроматографі Agilent 1100 Series, обладнаному діодною матрицею з мас-селективним детектором Agilent LC/MSD SL, метод іонізації – хімічна іонізація за атмосферного тиску (APCI). Температури плавлення визначені на автоматичній установці MPA100 OptiMelt. Вимірювання ліпофільності (Log*P*) сульфоксимінів **2a–d** і сульфонів **4a–d** проводилося за описаною в літературі методикою (Holovach et al., 2022).

Загальна методика одержання сульфідів 1. До розчину вихідного 4-бромотіофенолу (0.266 моль) у ДМФА (200 мл) під час охолодження до 0 °C додавали порціями гідрід натрію (0.320 моль, 60 % суспензія в мінеральному маслі). Після цього реакційну суміш перемішували впродовж 30 хв за кімнатної температури. Потім суміш

охолоджували до 0 °C і краплинами додавали розчин флуоровмісного алкілгалогеніду (0.400 моль) у ДМФ (100 мл) упродовж 20 хв. Далі реакційну суміш залишали перемішуватися на ніч за кімнатної температури. Після проходження реакції реакційну суміш розбавляли водою (300 мл) і екстрагували *t*-BuOMe (700 мл). Органічну фазу промивали водою (4×200 мл), сушили над Na₂SO₄, концентрували на роторному випаровувачі. Унаслідок чого отримували маслянисті речовини жовтуватого кольору.

Загальна методика одержання сульфоксимінів 2. До розчину сульфану **1** (0.330 моль) у $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (500 мл) за 0 °C додали карбамат амонію (51.5 г, 0.660 моль), після чого порціями додавали діацетоксидобензен (212 г, 0.660 моль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 8 год, після чого знову додавали діацетоксидобензен (53.1 г, 0.165 моль) і карбамату амонію (25.7 г, 0.330 моль). Уведення вказаних додаткових кількостей реагентів повторювали 2–3 рази кожні 8 год до досягнення максимальної конверсії (близько 70 %). Після цього реакційну суміш концентрували на роторному випаровувачі, зтирали ацетонітрилом, маточний розчин концентрували у вакуумі. Після цього залишок фільтрували через шар SiO₂, елюювали спочатку гексаном (1 л), потім сумішшю *t*-BuOMe – гексан (1:1) (800 мл) і, нарешті, *t*-BuOMe (1 л), надалі фракцію

t-BuOMe концентрували на роторному випаровувачі. Унаслідок чого отримували маслянисті суміші світло-жовтого кольору, що містили *N*-ацильовані похідні **3** та цільові сульфоксिमін **2**. До утвореної суміші (близько 0.200 моль) додавали 6 М соляну кислоту (200 мл). Після цього реакційну суміш перемішували за 60 °С протягом 3 год. Після проходження реакції суміш концентрували у вакуумі, твердий залишок висушували за зниженого тиску. Унаслідок отримували безбарвні або жовтуваті тверді речовини.

Результати

Із використанням викладених у попередньому розділі методик було синтезовано багато сульфурорганічних похідних, характеристики яких наведено нижче.

(4-Бромовеніл)(трифторометил)сульфід (**1a**). Вихід 105.6 г, 81%. Жовтувате масло. Усі фізичні та спектральні характеристики відповідали літературним даним (Harsányi et al., 2011).

(4-Бромовеніл)(дифторометил)сульфід (**1b**). Вихід 28.3 г, 87%. Жовтувате масло. Усі фізичні та спектральні характеристики відповідали літературним даним (Bayarmagnai et al., 2015).

(4-Бромовеніл)(фторометил)сульфід (**1c**). Вихід 38.7 г, 90%. Жовтувате масло. Усі фізичні та спектральні характеристики відповідали літературним даним (Webb et al., 2020).

(4-Бромовеніл)(трифторометил)(іміно)- λ^6 -сульфанон (**2a**). Вихід 60.4 г, 51%. Жовтуваті кристали. Т. плав. 94–96 °С (літ. 92–93 °С). Усі інші фізичні та спектральні характеристики відповідали літературним даним (Zenzola et al., 2016).

(4-Бромовеніл)(дифторометил)(іміно)- λ^6 -сульфанон (**2b**). Вихід 17.9 г, 56%. Жовтуваті кристали. Т. плав. 67–69 °С (літ. – масло). Усі інші фізичні та спектральні характеристики відповідали літературним даним (Régot et al., 2015).

(4-Бромовеніл)(фторометил)(іміно)- λ^6 -сульфанон (**2c**). Вихід 27.4 г, 62%. Безбарвний порошок. Т. плав. 55–56 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO- d_6), δ 7.96 (d, J = 8.5 Гц, 2H, 3-CH_{аром}), 7.86 (d, J = 8.3 Гц, 2H, 2-CH_{аром}), 5.76 (d, J = 45.7 Гц, 2H, CH₂F). ^{19}F { ^1H } ЯМР (376 МГц, DMSO- d_6), δ –204.3. МС (APCI, m/z): 252/254 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Дані щодо ліпофільності (LogP) сульфоксिमін **2a–d** і сульфонів **4a–d** наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Коефіцієнт розподілу в системі 1-октанол – вода (LogP) сполук **2a–d** і **4a–d** за 22 °С

№ $\frac{3}{n}$	R ^F	Сульфоксिमін	LogP	Сульфон	LogP
1	CF ₃	2a	2.72±0.02	4a	3.28±0.08
2	CHF ₂	2b	1.72±0.01	4b	2.48±0.02
3	CH ₂ F	2c	1.14±0.02	4c	1.94±0.01
4	CH ₃	2d	0.82±0.01	4d	1.41±0.01

Дискусія і висновки

Синтез цільових сполук **2a–c** розпочинався алкілюванням 4-бромотіофенолу CF₃I, CHF₂Cl або CH₂FI у присутності гідриду натрію у ДМФА за кімнатної температури. Одержані флуоровані жирноароматичні сульфіді **1a–c** (вихід 81–90 %) було введено в реакцію з діацетоксидобензеном (PIDA) і карбаматом амонію у трифлуороетанолі за способом Маньє та Ребула (Схема 1) [10]. Під час масштабування вищезгаданої методики було виявлено багато проблем, зокрема неповна конверсія на стадії окиснення. За звичайних умов реакції (кімнатна температура, 24 год) конверсія сягала 40–50 %. Підвищення температури до 40 °С не сприяло суттєвому зростанню конверсії, а за більш інтенсивного нагрівання (70 °С, 6–18 год) спостерігалася поступова деградація продукту та проходження побічних процесів. У ході подальших досліджень було з'ясовано, що додаткове дво- або трикратне введення обох реагентів (PIDA – по 0.5 екв, карбамат амонію – по 1 екв) кожні 8 год сприяло підвищенню конверсії на 20–30 %. Водночас кількість утворених у реакції нецільових сольових продуктів також збільшувалася, проте це не впливало на чистоту продукту, оскільки вони кількісно відділялися під час обробки реакційної суміші. Після проведення стадії гідролізу цільові продукти було одержано в кількостях 17,92–60,4 г із виходом 51–62 %.

Визначення ліпофільності одержаних сульфоксिमін **2a–c**, нефлуорованого аналогу **2d**, а також сульфонів **4a–d** показало, що в серії сульфоксिमін флуорування приводило до підвищення значення LogP на 0.32±0.03, 0.58±0.03 і 1.00±0.03 одиниці для першого, другого та третього атома Флуору, відповідно (середнє значення 0.63±0.34) (рис. 3). У випадку сульфонів підвищення ліпофільності складало 0.53±0.02, 0.54±0.03 і 0.80±0.10 одиниці LogP , відповідно (середнє значення 0.62±0.15).

Можна констатувати, що монофлуоровані похідні є дещо більш гідрофільними, ніж можна очікувати на основі середнього інкременту LogP , а CF₃-заміщені – дещо більш ліпофільними, що можна пояснити частковою компенсацією дипольних моментів відповідних зв'язків. З іншого боку, середній інкремент атома Флуору є майже однако-вим для сульфонів і сульфоксिमін.

Порівняння значень LogP для серії сульфоксिमін **2a–d** та сульфонів **4a–d** показує, що відповідні сульфоксिमін є більш гідрофільними – на 0.59±0.02 (**2d/4d**), 0.80±0.03 (**2c/4c**), 0.76±0.03 (**2b/4b**) та 0.56±0.10 (**2a/4a**) одиниці LogP (середнє значення 0.68±0.12). Цікаво, що літературні дані щодо цього питання є суперечливими [3]; варто, однак, зазначити, що деякі попередні автори використовували різні методики визначення LogP для сульфоксिमін і сульфонів, і більшість дослідників погоджуються з даними щодо вищої гідрофільності сульфоксिमін.

Отже, у цій роботі показано, підхід до синтезу сульфоксिमін, що ґрунтується на окисному імінуванні відповідних сульфідів дією діацетоксидобензену та карбамату амонію з подальшим кислотним гідролізом, є придатним для одержання флуорованих жирноароматичних сульфоксिमін у багатограмових кількостях. Зокрема, метод є придатним для одержання будівельних блоків з арилбромідним фрагментом, що є перспективними для введення сульфоксिमінового фрагменту за реакціями метал-каталізованого крос-сполучення. Виявлено, що введення атомів Флуору підвищує ліпофільність як сульфоксिमін, так і відповідних сульфонів приблизно на 0.6 одиниць LogP ; водночас ефект є найнижчим для першого атома Флуору похідних і найвищим – для останнього. Також встановлено, що сульфоксिमін є приблизно на 0.7 одиниць LogP більш гідрофільними порівняно з аналогічними сульфонами для всієї досліджуваної серії.

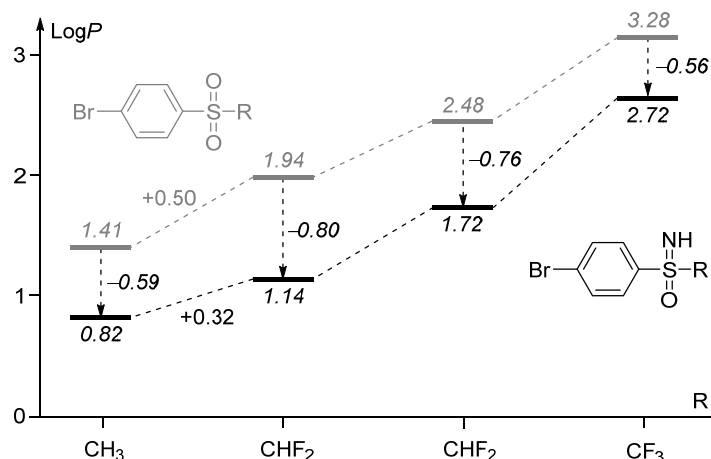


Рис. 3. Ліпофільність (LogP) сульфоксिमінів 2а-д і сульфонів 4а-д

Внесок авторів: Костянтин Мельников – концептуалізація, методологія, формальний аналіз; Олексій Підвищенний – методологія, формальний аналіз; Олег Смирнов – методологія, валідація даних; Олександр Григоренко – концептуалізація, формальний аналіз, написання – чернетка, написання – перегляд і редагування.

Цю роботу виконано за підтримки ТОВ "НВП "Єнамін", а також Міністерства освіти та науки України (гранти 0121U100387 (21БФ037-01М) і 0122U001962 (22БФ037-02)). Автори висловлюють вдячність А. Скремінському за вимірювання ліпофільності, проф. А. О. Толмачову за підтримку та натхнення, а також усім захисникам України, завдяки яким ця публікація стала можливою.

Список використаних джерел

- Bayarmagnai, B., Matheis, C., Jouvin, K., & Goossen, L. J. (2015). Synthesis of difluoromethyl thioethers from difluoromethyl trimethylsilane and organothiocyanates generated in situ. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5753–5756. <https://doi.org/10.1002/anie.201500899>
- Bull, J., Degennaro, L., & Luisi, R. (2017). Straightforward strategies for the preparation of NH-sulfoximines: a serendipitous story. *Synlett*, 28, 2525–2538. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1590874>
- Chaabouni, S., Lohier, J., Barthelemy, A., Glachet, T., Anselmi, E., Dagousset, G., Diter, P., Pégot, B., Magnier, E., & Reboul, V. (2018). One-pot synthesis of aryl- and alkyl S-perfluoroalkylated NH-sulfoximines from sulfides. *Chem. Eur. J.* 24, 17006–17010. <https://doi.org/10.1002/chem.201805055>
- Frings, M., Bolm, C., Blum, A., & Gnam, C. (2017). Sulfoximines from a medicinal chemist's perspective: physicochemical and in vitro parameters relevant for drug discovery. *Eur. J. Med. Chem.*, 126, 225–245. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.09.091>
- Han, Y., Xing, K., Zhang, J., Tong, T., Shi, Y., Cao, H., Yu, H., Zhang, Y., Liu, D., & Zhao, L. (2021). Application of sulfoximines in medicinal chemistry from 2013 to 2020. *Eur. J. Med. Chem.*, 209, 112885. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112885>
- Harsányi, A., Dorkó, É., Csapó, Á., Bakó, T., Peltz, C., & Rábai, J. (2011). Convenient synthesis and isolation of trifluoromethylthio-substituted building blocks. *J. Fluorine Chem.*, 132, 1241–1246. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.008>
- Holovach, S., Melnykov, K. P., Skreminskiy, A., Herasymchuk, M., Tavliu, O., Alosyn, D., Borysko, P., Rozhenko, A. B., Ryabukhin, S. V., Volochnyuk, D. M., & Grygorenko, O. O. (2022). Effect of gem-difluorination on the key physicochemical properties relevant to medicinal chemistry: the case of functionalized cycloalkanes. *Chem. Eur. J.*, 28, e202200331. <https://doi.org/10.1002/chem.202200331>
- Mäder, P., & Kattner, L. (2020). Sulfoximines as rising stars in modern drug discovery? Current status and perspective on an emerging functional group in medicinal chemistry. *J. Med. Chem.*, 63, 14243–14275. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c00960>
- Miao, J., Richards, N. G. J., & Ge, H. (2014). Rhodium-catalyzed direct synthesis of unprotected NH-sulfoximines from sulfoxides. *Chem. Commun.*, 50, 9687–9689. <https://doi.org/10.1039/C4CC04349A>
- Pégot, B., Urban, C., Bourne, A., Le, T. N., Bouvet, S., Marrot, J., Diter, P., & Magnier, E. (2015). Difluoromethyl and chlorofluoromethyl sulfoximines: synthesis and evaluation as electrophilic perfluoroalkylating reagents: difluoromethyl and chlorofluoromethyl sulfoximines. *Eur. J. Org. Chem.*, 3069–3075. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500201>
- Wang, J., Zhang, J., Miao, K., Yun, H., Shen, H. C., Zhao, W., & Liang, C. (2017). Eaton's reagent-mediated metal-free and efficient synthesis of NH-sulfoximines. *Tetrahedron Lett.*, 58, 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.12.031>
- NH-sulfoximines. *Tetrahedron Lett.*, 58, 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.12.031>
- Webb, E. W., Park, J. B., Cole, E. L., Donnelly, D. J., Bonacorsi, S. J., Ewing, W. R., & Doyle, A. G. (2020). Nucleophilic (radio)fluorination of redox-active esters via radical-polar crossover enabled by photoredox catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 9493–9500. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03125>
- Yu, H., Li, Z., & Bolm, C. (2018). Iron(II)-catalyzed direct synthesis of NH sulfoximines from sulfoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 324–327. <https://doi.org/10.1002/anie.201710498>
- Zenzola, M., Doran, R., Degennaro, L., Luisi, R., & Bull, J. A. (2016). Transfer of electrophilic NH Using convenient sources of ammonia: direct synthesis of nh sulfoximines from sulfoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 7203–7207. <https://doi.org/10.1002/anie.201602320>

References

- Bayarmagnai, B., Matheis, C., Jouvin, K., & Goossen, L. J. (2015). Synthesis of difluoromethyl thioethers from difluoromethyl trimethylsilane and organothiocyanates generated in situ. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5753–5756. <https://doi.org/10.1002/anie.201500899>
- Bull, J., Degennaro, L., & Luisi, R. (2017). Straightforward strategies for the preparation of NH-sulfoximines: a serendipitous story. *Synlett*, 28, 2525–2538. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1590874>
- Chaabouni, S., Lohier, J., Barthelemy, A., Glachet, T., Anselmi, E., Dagousset, G., Diter, P., Pégot, B., Magnier, E., & Reboul, V. (2018). One-pot synthesis of aryl- and alkyl S-perfluoroalkylated NH-sulfoximines from sulfides. *Chem. Eur. J.* 24, 17006–17010. <https://doi.org/10.1002/chem.201805055>
- Frings, M., Bolm, C., Blum, A., & Gnam, C. (2017). Sulfoximines from a medicinal chemist's perspective: physicochemical and in vitro parameters relevant for drug discovery. *Eur. J. Med. Chem.*, 126, 225–245. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.09.091>
- Han, Y., Xing, K., Zhang, J., Tong, T., Shi, Y., Cao, H., Yu, H., Zhang, Y., Liu, D., & Zhao, L. (2021). Application of sulfoximines in medicinal chemistry from 2013 to 2020. *Eur. J. Med. Chem.*, 209, 112885. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112885>
- Harsányi, A., Dorkó, É., Csapó, Á., Bakó, T., Peltz, C., & Rábai, J. (2011). Convenient synthesis and isolation of trifluoromethylthio-substituted building blocks. *J. Fluorine Chem.*, 132, 1241–1246. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.008>
- Holovach, S., Melnykov, K. P., Skreminskiy, A., Herasymchuk, M., Tavliu, O., Alosyn, D., Borysko, P., Rozhenko, A. B., Ryabukhin, S. V., Volochnyuk, D. M., & Grygorenko, O. O. (2022). Effect of gem-difluorination on the key physicochemical properties relevant to medicinal chemistry: the case of functionalized cycloalkanes. *Chem. Eur. J.*, 28, e202200331. <https://doi.org/10.1002/chem.202200331>
- Mäder, P., & Kattner, L. (2020). Sulfoximines as rising stars in modern drug discovery? Current status and perspective on an emerging functional group in medicinal chemistry. *J. Med. Chem.*, 63, 14243–14275. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c00960>
- Miao, J., Richards, N. G. J., & Ge, H. (2014). Rhodium-catalyzed direct synthesis of unprotected NH-sulfoximines from sulfoxides. *Chem. Commun.*, 50, 9687–9689. <https://doi.org/10.1039/C4CC04349A>
- Pégot, B., Urban, C., Bourne, A., Le, T. N., Bouvet, S., Marrot, J., Diter, P., & Magnier, E. (2015). Difluoromethyl and chlorofluoromethyl sulfoximines: synthesis and evaluation as electrophilic perfluoroalkylating reagents: difluoromethyl and chlorofluoromethyl sulfoximines. *Eur. J. Org. Chem.*, 3069–3075. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500201>
- Wang, J., Zhang, J., Miao, K., Yun, H., Shen, H. C., Zhao, W., & Liang, C. (2017). Eaton's reagent-mediated metal-free and efficient synthesis of NH-sulfoximines. *Tetrahedron Lett.*, 58, 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.12.031>

Webb, E. W., Park, J. B., Cole, E. L., Donnelly, D. J., Bonacorsi, S. J., Ewing, W. R., & Doyle, A. G. (2020). Nucleophilic (radio)fluorination of redox-active esters via radical-polar crossover enabled by photoredox catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 9493–9500. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03125>

Yu, H., Li, Z., & Bolm, C. (2018). Iron(II)-catalyzed direct synthesis of NH sulfoximines from sulfoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 324–327. <https://doi.org/10.1002/anie.201710498>

Zenzola, M., Doran, R., Degennaro, L., Luisi, R., & Bull, J. A. (2016). Transfer of electrophilic NH Using convenient sources of ammonia: direct synthesis of nh sulfoximines from sulfoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 7203–7207. <https://doi.org/10.1002/anie.201602320>

Отримано редакцією журналу / Received: 04.01.24

Прорецензовано / Revised: 14.01.24

Схвалено до друку / Accepted: 27.01.24

Kostiantyn MELNYKOV^{1,2}, PhD (Chem.)

ORCID ID: 0009-0003-6522-681X

e-mail: kostiantyn.melnykov@knu.ua

Oleksii PIDVYSHENNYI^{1,2}, Student

ORCID ID: 0009-0004-0396-1269

e-mail: o.pidvyshennyi@enamine.net

Oleh SMYRNOV^{1,2}, PhD Student

ORCID ID: 0009-0001-4863-1456

e-mail: ol.smyrnov@enamine.net

Oleksandr GRYGORENKO^{1,2}, DSc (Chem.), Prof.

ORCID ID: 0000-0002-6036-5859

e-mail: gregor@univ.kiev.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine

AROMATIC SULFOXIMINES WITH FLUORINATED ALKYL SIDE CHAINS: SCALABLE SYNTHESIS AND EFFECTS OF STRUCTURAL ELEMENTS ON LIPOPHILICITY

Background. Sulfoximines recently gained significant attention of researchers as bioisosteric analogs of sulfone, amide, sulfonamide, and other related structural fragments. On the other hand, incorporation of fluorine atoms is a well-known tool in medicinal chemistry allowing to improve pharmacokinetic and physicochemical parameters of biologically active compounds. Therefore, development of effective approaches towards fluorine-containing sulfoximines, in particular, with additional functional groups, as well as establishing effects of their structure on the main physicochemical properties, is an important task. The goal of this work is to develop scalable protocols for the synthesis of 1-bromo-4-(S-(fluoroalkyl)sulfonimidoyl)benzenes and to establish effect of the fluorine atoms and the sulfoximine fragment on lipophilicity (as compared to the non-fluorinated analogs and the corresponding sulfones).

Methods. Scalable organic synthesis of aromatic sulfoximines with fluorinated alkyl side chains; structure investigation and characterization of the synthesized compounds by ¹H, ¹⁹F, ¹³C NMR spectroscopy and chromatomass-spectrometry; lipophilicity measurement by liquid-liquid extraction in combination with HPLC.

Results. Based on the known approach to the sulfoximine synthesis that includes introduction of the imine fragment by oxidation of the corresponding aryl fluoroalkyl sulfide with phenyliodosodiacetate in the presence of ammonium carbamate, scalable protocols for the synthesis of 1-bromo-4-(S-(fluoroalkyl)sulfonimidoyl)benzenes were developed (fluoroalkyl – CH₂F, CHF₂, CF₃). Using liquid-liquid extraction in combination with HPLC ("shake-flask" protocol), lipophilicity of the obtained compounds (i.e., 1-octanol – water distribution coefficient logarithm, LogP) was determined and compared with the values for the non-fluorinated analogs and the corresponding sulfones.

Conclusions. It is shown that the approach to the synthesis of sulfoximines that includes oxidation of the corresponding alkyl aryl sulfide with phenyliodosodiacetate in the presence of ammonium carbamate, is efficient to obtain fluorinated derivatives in multigram quantities. It is found that fluorination of 1-bromo-4-(S-methylsulfonimidoyl)benzene at the methyl group leads to the stepwise increase the molecule's lipophilicity (by ca. 0.6 LogP units per each fluorine atom on average), while replacement of the sulfone moiety with sulfoximine in the studied series lowers it by ca. 0.7 LogP units.

Keywords: organosulfur compounds, organofluorine compounds, sulfoximines, sulfones, lipophilicity, distribution coefficient.

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

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

КІЛЬКІСНІ ШКАЛИ СТРУКТУРНОЇ ЖОРСТКОСТІ ТА КОНФОРМАЦІЙНОЇ ОБМЕЖЕНОСТІ СЕГМЕНТІВ І МОЛЕКУЛ У ЦІЛОМУ НА ОСНОВІ ОБЧИСЛЕНИХ ЕНТАЛЬПІЙ УТВОРЕННЯ КОНФОРМЕРІВ: АЛГОРИТМ ПОБУДОВИ ТА ХАРАКТЕРНІ ПРИКЛАДИ

Вступ. У хіміко-біологічних дослідженнях часто є потреба точнішого описання окремих властивостей молекулярних об'єктів, зокрема – порівняння їхніх просторових і механічних характеристик. Проте шкал для кількісного описання згаданих у назві параметрів досі не існує.

Методи. Квантово-хімічний розрахунок (AM1) ентальпій E утворення конформерів молекул.

Результати. На основі розрахованих різниць ентальпій ΔE запропоновано вдосконалений алгоритм і створено об'єднані логарифмічні шкали структурної жорсткості – гнучкості та конформаційної обмеженості – доступності молекул. Наведено приклади розрахунків для характерних структур і їхні результати для ланцюгових, циклічних і каркасних молекул. Розроблений алгоритм демонструє фізичну природу згаданих параметрів, експоненційно пов'язану з енергією й ентропією, а також зв'язок і відмінності між просторовою та силовою характеристиками молекул. Кількісно демонструється взаємозв'язок конформаційної доступності, безпосередньо пов'язаної з простором, із симетрією молекули, і структурної жорсткості, пов'язаної зі здатністю молекули до механічних деформацій. Додатково запропонований алгоритм дозволяє розраховувати числові індекси структурної гнучкості та конформаційної доступності як обернені до значень параметрів структурної жорсткості й конформаційної обмеженості. Такий підхід значно спрощує сприйняття всіх чотирьох шкал, бо в логарифмічному вимірі вони попарно розміщуються на одній осі координат симетрично до її початку.

Висновки. Запропонований алгоритм дозволяє кількісно порівняти вищезазначені розраховані параметри обраних молекул у цілому та їхніх окремих сегментів, а за потреби – і молекулярних комплексів.

Ключові слова: структурна жорсткість, структурна гнучкість, конформаційна обмеженість, конформаційна доступність, шкали, молекули.

Вступ

Сучасний розвиток актуальних наукових напрямів вимагає все більш точного, детального й багатогранного описання молекулярних об'єктів, зокрема – їхніх просторових і силових характеристик. Наприклад, у галузі розробки лікарських засобів, у пошуку сполуки-лідера є важливою молекула, що заселяє найменшу кількість конформацій, бо з білком-мішенню зв'язуватиметься коректно (так, щоб створювати лікувальний ефект) лише один конформер із усього числа можливих (de Sena et al., 2019; Fang et al., 2014; Grygorenko et al., 2011; Mikhailiuk et al., 2006). Відповідно до цього й концентрація впливу або лікувальна доза є залежною від кількості конформацій. У перерахованих роботах звертають увагу на конформаційну обмеженість молекул.

На противагу ситуації з лікарськими засобами, у функціях білків і ліпідних мембран клітини важливою є гнучкість ланцюгів пептидів або жирних кислот, тобто – число їхніх конформацій і величина енергетичного бар'єру переходу (Kulshrestha et al., 2023; Peng et al., 2020; Bhattarai, Emerson, 2020; Tanaka, Nishizaki, 2003; Feller, Gawrisch, MacKerell, 2002). Ця ознака забезпечує життєві процеси: максимальну швидкість дифузії речовин крізь ліпідну мембрану та найшвидшу зміну конформації білків – складових мембрани у всій її товщині. І тому стимулює споживання людством найбільш гнучких молекул ліпідів ыз ненасиченими жирними кислотами: ω -9, ω -6 і особливо – ω -3.

У галузі розробки каталізаторів застосування хіральних лігандів у металокомплексі з обмеженою кількістю конформерів приводить до збільшення його енантіоселективності в асиметричному синтезі. А збільшена структурна жорсткість лігандів сприяє прискоренню реакції та збільшенню виходу продукту (Jacobson, 1999).

Збільшена (порівняно з низькомолекулярним оточенням субстрату в розчині) структурна жорсткість складових активного центру ферменту – сегментів α -спіралей і

β -складчастих шарів забезпечує збільшені деформації валентних кутів і ковалентних зв'язків молекули субстрату, що сприяє його перетворенню у продукт. Цей аспект ферментативного каталізу досі перебуває у стані гіпотези внаслідок експериментальних складностей у його дослідженні, хоча потреби у з'ясуванні частки впливу механічних деформацій субстрату на швидкість ферментативної реакції стоїть вже давно, і лише нині з'являються підходи до його розв'язання (Chen, 2023).

З огляду на сказане, беручи до уваги загальні закономірності утворення міжмолекулярних комплексів, можна дійти висновку, що значна конформаційна обмеженість молекул багатьох коферментів, стероїдів, алкалоїдів, антибіотиків та інших сполук класу регуляторів біологічних процесів є першопричиною їхнього високого афінитету до молекули-мішені та передумовою їх впливу на мішень. Однак терміни "структурна жорсткість" і "конформаційна обмеженість" (а також їхні антоніми, відповідно "структурна гнучкість" і "конформаційна доступність") на рівні молекул нині мають лише якісне або ж напівкількісне описання, що інколи містять суперечливі наближення. Тож натеper не існує досконалих методів кількісного описання цих параметрів. Досі не розкрито аспектів фізичного зв'язку між поняттями структурної жорсткості та конформаційної обмеженості, хоча є очевидним, що такий зв'язок існує. Зокрема, для оцінювання структурної жорсткості в науковій літературі зроблено кілька спроб. Наприклад, напівкількісний метод оцінювання структурної жорсткості на основі аналізу класичних тривимірних обертальних схем вдало застосовувався для опису жорсткості алканів (Luisi, 1977), який надалі у зміненому вигляді вдалося застосувати до більш складних молекул (Clark, Willet, & Kenny, 1993). Також для алканів були розроблені QSAR-індекси, що є критерієм їхньої кінетичної гнучкості (Kier, & Hall, 2006; Fisanick, Cross, & Rusinko, 1992.). Індекси, пов'язані з топологією молекул (Kier, & Hall, 2006; Fisanick, Cross, &

Rusinko, 1992; Kier, 1985, 1986, 1989) стали найбільш вживаною характеристикою структурної гнучкості – жорсткості (не зважаючи на їхні очевидні вади!), оскільки вони просто й досить точно описують цей параметр. Для порівняння конформаційної обмеженості застосовувався метод ЯМР-спектроскопії (Law, Dietzsch, & Duffy, 2003; Stahl, & Schopfer, 1997; Yamamoto, et al., 1983), розраховувалася зміна ентропії молекули під час внутрішніх обертань (Mizutani, Ema, & Ogoshi, 1995), а для полімерних сполук розроблено і широко використовується характеристика жорсткості – сегмент Куна (Vologodskii et al., 1992; Tsvetkov et al., 1984). Проте найбільш вдалим підходом, на нашу думку, є застосування параметрів гіперповерхні потенціальної енергії молекули для описання її гнучкості. Цей підхід використовувався під час порівняння гнучкості насичених і полієнових жирних кислот за результатами, отриманими неемпіричними методами квантової хімії (Коца, 1993, 1998). Однак, у процитованих роботах параметри потенціальної енергії молекули використовуються нерационально, що зробило розрахунок гнучкості складним, трудомістким, і часто неможливим у застосуванні до молекул складної будови.

Уже у процесі початкового аналізу пари понять – структурної жорсткості та конформаційної обмеженості для окремих молекул стає зрозумілим, що їхні величини мають змінюватись симбатно – зі зростанням першої зростає і друга. Чи варто користуватись обома характеристиками, а чи лише однією з них, і якою? Як бути з оберненими поняттями структурної гнучкості та конформаційної доступності? Натепер не існує впорядкованого використання цих характеристик. Наприклад, у галузях хімічного та ферментативного каталізу, у розробці лікарських препаратів користуються терміном конформаційна обмеженість, а під час вивчення білків і ліпідних мембран – структурною гнучкістю.

Розроблений нами (Пивоваренко, 2011; Карпенко, 2012) порівняно простий метод кількісного розрахунку цих характеристик може застосовуватись не лише до алканів, а й до значно більш складних молекул, включаючи природні гетероцикли, пептиди, ліпіди, а за більш глибокого розвитку – і на молекули полімерів. Розроблений алгоритм демонструє фізичний взаємозв'язок між чотирма логічно пов'язаними просторово-силовими параметрами. Він дозволяє створити окремі шкали для кожного зі згаданих параметрів і розрахувати ці параметри для кожної органічної молекули, виразивши їх у вигляді окремих числових індексів. У цьому разі є можливість не лише кількісно розрахувати вказані параметри для обраної молекули чи її окремої частини, але й виконати порівняння пари молекул. Цей алгоритм також демонструє, що стру-

ктурна жорсткість і конформаційна обмеженість є характеристиками, що не завжди змінюються симбатно. В основу методу покладено квантово-хімічні розрахунки напівемпіричним методом (з параметризацією AM1) зміни ентальпії утворення молекули під час її деформації. Усі наведені розрахунки виконувались у середовищі пакету МОРАС-2007 (Stewart, 2007). Універсальність такого підходу полягає в тому, що з часом методи розрахунків удосконалюються, а з цим можна далі уточнити і просторово-силові характеристики окремих молекул.

Методи

Метою цієї роботи є представлення модифікованих шкал цих просторово-енергетичних характеристик молекул, завдяки чому спрощується їхнє сприйняття й кількісне порівняння, а також візуалізується простір, який стає спільним для всіх чотирьох шкал. Отримані ж результати демонструють, що навіть під час застосування менш точних методів розрахунку, аніж напівемпіричний AM1 (наприклад, молекулярної механіки) зберігається можливість порівняння просторових і силових характеристик двох молекул або їхніх сегментів. Така властивість є надзвичайно цінною під час вивчення макромолекул (наприклад, ферментів) і їх комплексів (наприклад, білок – РНК).

Наведемо логіку розрахунків (Пивоваренко, & Карпенко, 2011). Спочатку варто визначити найменш енергозатратний вид деформації. Саме він першочергово визначатиме набір можливих конформацій молекули. Для цього порівнюємо деформації валентних (ϕ), двогранних (ω) кутів і змін міжатомних відстаней і виразимо їх через відповідне лінійне зміщення атомів на прикладі молекули етану (рис. 1).

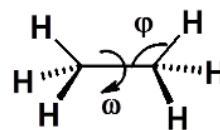


Рис. 1. Зміна валентних (ϕ) і двогранних (ω) кутів у молекулі етану

Для зміни валентного кута ϕ лінійна деформація має вигляд:

$$\Delta l = 2\pi r \Delta\phi / 360^\circ \quad (1)$$

де Δl – зміщення атома H, r – довжина зв'язку C-H, $\Delta\phi$ – зміна валентного кута. У випадку зміни двогранного кута ω лінійне зміщення Δl атома становить:

$$\Delta l = 2\pi r \Delta\omega \cdot \sin(180^\circ - \phi) / 360^\circ, \quad (2)$$

де $\Delta\omega$ – зміна двогранного кута, ϕ – оптимальне значення валентного кута, r – довжина міжатомного зв'язку

Розрахунки зміни ентальпії утворення молекули етану під час зміщення відповідного атома на 0.2 Å наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Енергетичні затрати під час деформації структурних елементів молекули етану

Вид деформації	Зміщення атома, Å	Значення деформації	Зміна енергії, ккал/моль
Валентний зв'язок C-H	0.2	0.2 Å	11.55
Валентний зв'язок C-C	0.2	0.2 Å	14.24
Валентний кут C-C-H	0.2	10.56°	3.71
Валентний кут H-C-H	0.2	10.56°	3.42
Двогранний кут H-C-C-H	0.2	11.29°	0.234

Згідно з отриманими даними, зміна енергії після деформації двогранного кута є як мінімум на один порядок нижчою, ніж після інших типів деформації. Тому саме зміною двогранного кута можна моделювати найменш енергозатратні деформації, тим паче, що за такої

деформації, коли під час оптимізації геометрії молекули фіксується двогранний кут, валентні кути та довжини зв'язків теж зазнаватимуть невеликих змін, особливо – у випадках більш напружених конформацій.

Результати

1. Розрахунок локального й загального індексів конформаційної доступності та структурної гнучкості. Алгоритм розрахунку локального індексу

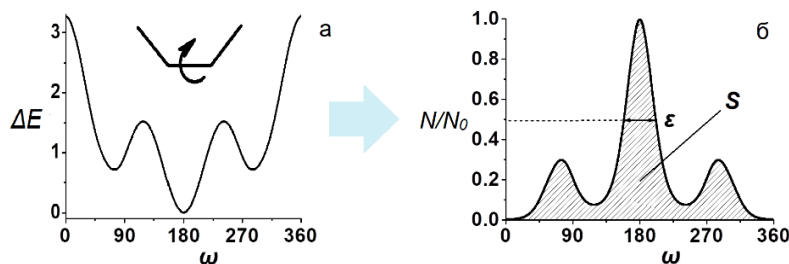


Рис. 2. Зміна ентальпії утворення (а, ккал/моль) і відносної заселеності конформаційних станів (б, $T=298^\circ\text{K}$) для середнього сегмента молекули бутану залежно від величини двогранного кута ω

На основі розрахованої зміни ентальпії утворення молекули зі зміною двогранного кута далі можна розрахувати заселеність кожного конформаційного стану за стандартних умов. Згідно з розподілом Максвелла – Больцмана заселеність N/N_0 кожного конформаційного стану має експоненційну залежність від його відносної енергії ΔE та температури T .

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (3)$$

де N – кількість молекул з енергією ΔE , N_0 – кількість молекул із найнижчою енергією, R – універсальна газова стала.

Трансформація кривої з координат $\Delta E - \omega$ (рис. 2а) у координати $N/N_0 - \omega$ (рис. 2б) дозволяє отримати залежність відносної заселеності N/N_0 конформаційного стану від значення двогранного кута ω за обраних умов (у нашому розгляді прийнято значення $T = 298 \text{ K}$). Площа S під отриманою кривою (рис. 2б) відтворюватиме всю множину конформацій, які заселяються сегментом молекули. Якщо цю площу порівняти з площею прямокутника $1 \cdot 360$, яка характеризує вільне обертання частин молекули навколо зв'язку, то ми отримаємо індекс конформаційної доступності для піддослідного сегменту молекули.

Величина ε кожної з отриманих смуг заселеності на рис. 2б є напівшириною бар'єру конформаційного переходу й може характеризувати здатність цього сегменту до деформації – його структурну гнучкість (Пивоваренко, & Карпенко, 2011). Проте за параметр гнучкості зручніше вважати ту ж саму площу під кривою заселеності, бо множина конформацій, які займає сегмент молекули більш адекватно характеризує його гнучкість. У такому разі індекс структурної гнучкості сегменту F дорівнюватиме індексу його конформаційної доступності A :

$$A = F = S/360, \quad (4)$$

де S – кількість конформацій піддослідного сегменту молекули, $1 \cdot 360$ – кількість конформацій ідеально гнучкого сегменту.

Якщо молекула складається з n сегментів, то за цим алгоритмом розрахунку її загальний індекс структурної гнучкості F_T буде сумою локальних індексів усіх її сегментів:

$$F_T = \sum_{i=1}^n F_i, \quad (5)$$

де F_i – індекс структурної гнучкості i -го сегмента молекули.

Проте за такого розрахунку індексу загальної конформаційної доступності A_T молекули втручається симетрія. Адже для симетричних молекул існує повторення конформацій під час операції у просторі, що відповідає групі

конформаційної доступності та структурної гнучкості для окремого сегмента молекули продемонструємо на прикладі молекули бутану. Розрахуємо цей індекс за двограним кутом ω (рис. 2).

симетрії: повороту навколо осі, дзеркальному відтворенню чи інверсії. Тому в розрахунок A_T варто ввести коефіцієнт k виродження конформацій згідно з типом симетрії: 2 для осей другого порядку та для площини симетрії, 3 – для осей третього порядку тощо:

$$A_T = \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^n A_i. \quad (6)$$

Отже, для симетричних молекул числові індекси силовової F_T та просторової характеристики A_T відрізняються, що вимагає побудови на їхній основі не однієї, а двох окремих шкал для кожного параметру.

Маючи такі визначення структурної гнучкості F_T і конформаційної доступності A_T молекул, буде просто перейти до математичного визначення протилежних понять структурної жорсткості R_T і конформаційної обмеженості L_T молекули. Тут є логічним за індекси R_T та L_T для окремого сегменту вважати обернені величини:

$$R = L = 1/F = 1/A = 360/S. \quad (7)$$

У такому разі загальна структурна жорсткість R_T молекули буде величиною, оберненою до її загальної структурної гнучкості F_T :

$$R_T = \frac{1}{F_T}, \quad (8)$$

а загальна конформаційна обмеженість L_T буде величиною, оберненою до її загальної конформаційної доступності A_T :

$$L_T = \frac{1}{A_T}. \quad (9)$$

На прикладах молекул бутану, циклопентану, циклогексану та бензену розглянемо розрахунки вищезначених параметрів.

Бутан. Площа під кривою заселеності конформацій сегменту C-C-C-C молекули бутану (рис. 2б) рівна $S_1 = 79.74$. Звідси індекси структурної гнучкості та конформаційної доступності сегменту C-C-C-C рівні $F_1 = A_1 = S_1/360 = 79.74/360 = 0.222$. Індеси структурної жорсткості та локальної конформаційної обмеженості сегменту C-C-C-C: $R_1 = L_1 = 1/A_1 = 4.51$. Для сегментів H-C-C-C і C-C-C-H (рис. 3.36): $S_2 = 160.65$; $F_2 = F_3 = A_2 = A_3 = S_2/360 = 160.65/360 = 0.446$; $R_2 = R_3 = L_2 = L_3 = 1/A_2 = 2.24$.

Індекс загальної структурної гнучкості молекули бутану дорівнює: $F_T = 0.222 + 0.446 + 0.446 = 1.222$. $\ln(F_T) = 0.200$. Індекс загальної структурної жорсткості молекули бутану дорівнює: $R_T = 1/1.222 = 0.818$, а його натуральний логарифм $\ln(R_T) = -0.200$.

Індекс загальної конформаційної доступності A_T молекули бутану є вдвічі меншим за індекс структурної гнучкості F_T , оскільки молекула має площину симетрії:

$A_T = 1/2F_T = 1.222/2 = 0.611$. $\ln(A_T) = -0.493$. Індекс загальної конформаційної обмеженості молекули бутану $L_T = 1/A_T = 1/0.611 = 1.637$. $\ln(L_T) = 0.493$.

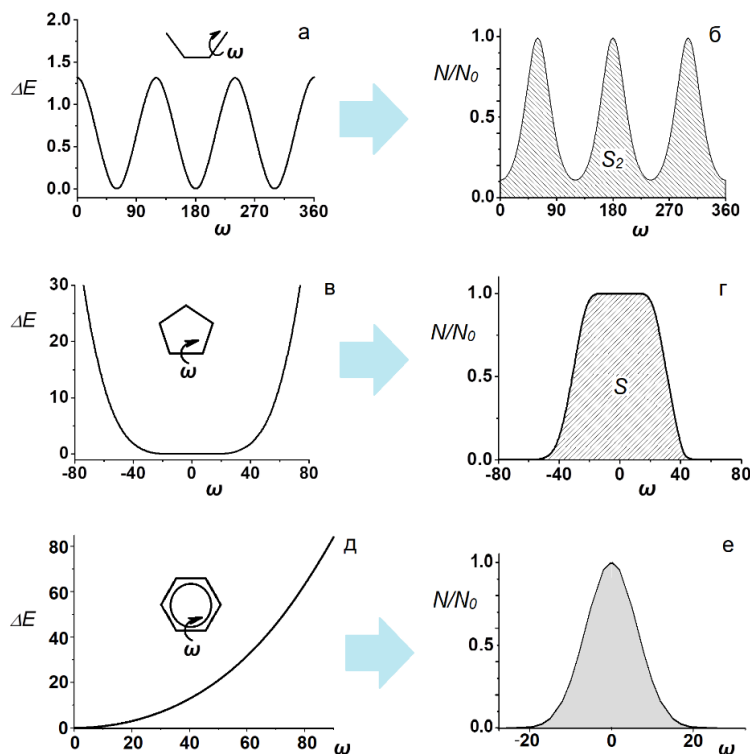


Рис. 3. Різниця потенціальних енергій (а, в, д) і відносна заселеність конформаційних станів (б, г, е) бокового сегмента бутану, сегмента циклопентану та бензену ($T = 298^\circ\text{K}$)

Циклопентан. Площа під кривою заселеності конформацій сегмента молекули циклопентану (рис. 3г) рівна $S = 62.76$. Звідси індекси його структурної гнучкості та конформаційної доступності: $F = A = S/360 = 62.76/360 = 0.174$. Індекс структурної жорсткості та конформаційної обмеженості сегменту: $R = L = 1/A = 5.736$.

Індекс загальної структурної гнучкості молекули циклопентану: $F_T = 5F = 0.872$. $\ln(F_T) = -0.137$. Індекс загальної структурної жорсткості молекули: $R_T = 1/0.872 = 1.147$. $\ln(R_T) = 0.137$.

Індекс загальної конформаційної доступності молекули циклопентану, що має вісь симетрії п'ятого порядку та площину симетрії ($k = 5 \cdot 2 = 10$): $A_T = F_T/10 = 0.872/10 = 0.0872$. $\ln(A_T) = -2.44$. Індекс загальної конформаційної обмеженості молекули циклопентану $L_T = 1/A_T = 1/0.0872 = 11.47$. $\ln(L_T) = 2.44$.

Бензен. Площа під кривою заселеності конформацій сегмента молекули бензену (рис. 3е) рівна $S = 15.7$. Звідси індекси його структурної гнучкості та конформаційної доступності: $F = A = S/360 = 15.7/360 = 0.0436$. Індекс структурної жорсткості та конформаційної обмеженості сегменту: $R = L = 1/A = 45.7$.

Індекс загальної структурної гнучкості молекули бензену: $F_T = 6F = 0.262$. $\ln(F_T) = -1.34$. Індекс загальної структурної жорсткості молекули: $R_T = 1/0.262 = 3.81$. $\ln(R_T) = 1.34$.

Індекс загальної конформаційної доступності молекули бензену, що має вісь симетрії шостого порядку та площину симетрії ($k = 6 \cdot 2 = 12$): $A_T = F_T/12 = 0.262/12 = 0.0218$. $\ln(A_T) = -3.82$. Індекс загальної конформаційної обмеженості молекули циклопентану $L_T = 1/A_T = 1/0.0218 = 45.9$. $\ln(L_T) = 3.82$.

Аналогічним способом можна обчислити вказані параметри для молекули циклогексану (табл. 2): $F_T = 0.584$, $\ln(F_T) = -0.537$, $R_T = 1.71$, $\ln(R_T) = 0.537$, $A_T = 0.0487$. $\ln(A_T) = -3.02$, $L_T = 20.55$, $\ln(L_T) = 3.02$.

Отже, за таким алгоритмом розрахунків, циклопентан, не зважаючи на меншу кількість атомів у циклі, має у півтора рази вищу структурну гнучкість порівняно з циклогексаном. Такий результат є кількісним уточненням гнучкості циклопентану, яка була раніше відомою й добре поясненою в літературі на якісному рівні як результат конкуренції двох ефектів: відштовхування віцинальних атомів Гідрогену у планарній конформації та сплюснення молекули для зменшення напруженості sp^3 -гібридизованих атомів Карбону (Пітцерівське та Байєрівське напруження (Ковтуненко, 2023)). Бензен удвічі менш гнучкий порівняно з циклогексаном. За індексом конформаційної доступності циклогексан і циклопентан, завдяки вищій симетрії молекули наближаються до лінійної молекули бутану. Проте менш симетричні похідні (наприклад, 1-дейтероциклопентан, 1-хлоро-2-бромциклогексан тощо) мають індекс загальної конформаційної доступності A_T у k разів менший унаслідок зниження симетрії молекули. Тобто, за однакового рівня симетрії бутан є більш конформаційно доступною молекулою, ніж 1-дейтероциклопентан тощо.

2. Шкали структурної гнучкості – жорсткості та конформаційної доступності – обмеженості. Застосований алгоритм дозволяє побудувати дві шкали просторових і силових характеристик молекул (рис. 4). Найзручнішим є логарифмічний варіант цих шкал, бо в такому форматі індекси конформаційної доступності – обмеженості, як і структурної гнучкості – жорсткості молекул збігатимуться за абсолютними значеннями (див.

приклади розрахунків) і, значить – симетричними відносно початку координати. Шкала конформаційної доступності починається у від'ємній частині логарифмів і

зростає у напрямі до нуля. Шкала конформаційної обмеженості починається біля нуля і зростає у напрямі $+\infty$. Аналогічну будову мають шкали структурної гнучкості та жорсткості молекул.

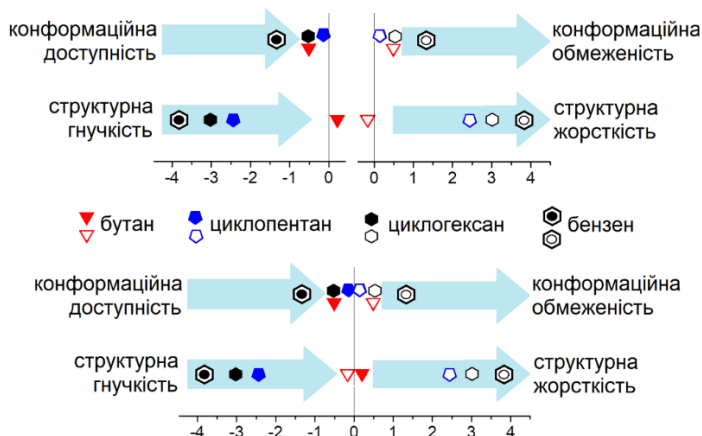


Рис. 4. Логарифмічні шкали ($\ln$) структурної гнучкості – жорсткості та конформаційної доступності – обмеженості молекул на окремих панелях (вверху) і їхнє суміщення (внизу)

Дискусія і висновки

Отримані нами індекси загальної гнучкості різних типів органічних сполук, кількісно характеризуючи цю властивість, на якісному рівні узгоджуються з уявленнями, вираженими у вживаних зараз алгоритмах (див. вступ). Так, сегмент алканів і власне молекули нерозгалужених алканів є одними з найбільш гнучких, і гнучкість їх збільшується зі зростанням довжини ланцюга. Дестабілізація π -зв'язку за його торсійної деформації робить сегменти з подвійним $C = C$ зв'язком менш гнучкими, особливо – в ароматичних сполуках. Найменш гнучкі сполуки – метан, ацетилен, циклопропан і каркасні молекули: тетраедран, [1.1.1]пропелан, призмат, кубан, адамантан тощо. Найбільш гнучкими сполуками є похідні ацетилену, пропену, толуену й інших арилметанів, оскільки бар'єр обертання навколо σ -зв'язку біля sp -гібридизованого атома дорівнює нулю, а біля sp^2 -гібридизованого атома він є меншим за 1 ккал/моль (Коца, 1993, 1998).

На додаток, розроблений нами алгоритм дозволяє усунути протиріччя, які досі існують у найбільш вживаних зараз алгоритмах розрахунків згаданих характеристик молекул, а також зробити більш точним кількісне порівняння гнучкості сегментів обраних сполук. Так, за розрахунками гнучкості циклопентану за іншими вживаними алгоритмами він виявляється менш гнучким ніж циклогексан, що протирічить стереохімічним уявленням про високу гнучкість цієї сполуки. Останні базуються на напруженості його планарної конформації, де контакт (затінення) відразу 10 атомів Гідрогену призводить до відомого ефекту – переходу в непланарні конформації конверту та напівкрісла, зі швидким обміном непланарною позицією між атомами в циклі. У розроблених раніше алгоритмах розрахунку гнучкості така властивість циклопентану і п'ятичленних насичених гетероциклів не могла бути врахованою, оскільки в них не враховувалась енергія стеричних взаємодій. Згідно з нашими розрахунками циклопентан є найбільш гнучкою циклічною сполукою, більш гнучкою навіть за пентан.

Отже, розроблений алгоритм усуває важливі протиріччя, які досі існували в питаннях силових (гнучкості – жорсткості) і просторових (конформаційної доступності – обмеженості) характеристик молекул. На додаток, логарифмічні шкали цих характеристик мають фізичне відношення до енергії та ентропії й цим набувають додаткового сенсу. Енергетична природа параметрів ви-

пливає з аналізу алгоритму формування шкал: експонування різниці енергій ΔE за заданої температури дає заселеності конформаційних станів. Порівняння заселеності станів окремого сегменту молекули із заселеністю абсолютно гнучкого сегменту під час логарифмування набуває природи ентропії. Отримана величина відтворює міру розупорядкованості молекули за заданої температури.

Обчислені значення структурної гнучкості та конформаційної доступності для окремих сегментів молекул характерної будови наведені в табл. 2. Важливим для науковців у аспекті практичного застосування є порівняння числових значень цих параметрів у них (рис. 5). Найменшу гнучкість має сегмент молекули циклопропану, для якого лише деформація валентного кута та довжини зв'язку є можливою. Після циклопропану, сегменти кубану та призмату найгірше піддаються деформації. За ними йде тетраедран, для якого деформація у квадрат виявилась найбільш імовірною. П'ятичленні ароматичні гетероцикли – фуран і тіофен є найбільш стійкими до деформацій серед планарних сполук (після циклопропану). За ними йде бензен і його похідні. Найбільш гнучкими сполуками є похідні алкенів та алкінів ланцюгового типу.

Отже, запропонований нами алгоритм базується на розрахунку енергії торсійної деформації окремого сегмента органічної молекули. Розгляд параметрів структурної гнучкості та конформаційної доступності через призму енергії торсійної деформації дозволив продемонструвати фізичний зв'язок і відмінності між цими характеристиками: лише конформаційна доступність безпосередньо пов'язана із симетрією молекули. Запропонований алгоритм дозволяє розрахувати числові індекси структурної гнучкості та конформаційної доступності не лише для окремих сегментів органічних молекул, але й надає можливість кількісно оцінити ці параметри для всієї молекули загалом. Він також уможливлює порівняння всіх розглянутих локальних і загальних параметрів для двох чи більше піддослідних молекул, завдяки чому ці параметри для органічних сполук утворюють чотири окремі шкали: структурної гнучкості, конформаційної доступності та протилежні їм – структурної жорсткості та конформаційної обмеженості. Для кращого сприйняття ці шкали варто попарно розмістити на одній логарифмічній осі, оскільки в логарифмічному вимірі вони є попарно симетричними.

Таблица 2

Індекси структурної гнучкості та конформаційної доступності органічних сполук і їхніх окремих сегментів*

**	Молекула	F	F_T	k	A_T
1	Етан	0.446	0.446	6	0.0743
2	Пропан ($\omega_1 = \omega_2$)	0.446	0.892	2	0.446
3	Бутан (ω_2)	0.222	1.114	2	0.557
4	Пентан ($\omega_2 = \omega_3$)	0.222	1.356	2	0.648
5	Хлоретан	0.124	0.124	2	0.0620
6	1,2-дихлоретан	0.115	0.115	4	0.0288
7	1-бром-1,2-дихлоретан	0.102	0.102	1	0.102
8	Етилен	0.0549	0.0549	4	0.0137
9	Пропен (ω_1) (ω_2)	0.0407 1	1.0407	2	0.520
10	Бутін-2 (ω_2)	1	1	6	0.167
11	Бензен	0.0436	0.262	12	0.218
12	Фуран (ω_1) (ω_2) (ω_3)	0.0173 0.0156 0.0162	0.0820	4	0.0205
13	Тіофен (ω_1) (ω_2) (ω_3)	0.0149 0.0162 0.0165	0.0787	4	0.0197
14	Циклопропан (ϕ)	0.0048	0.0144	6	0.0024
15	Циклобутан	0.0372	0.149	8	0.0186
16	Циклопентан	0.174	0.872	10	0.0872
17	Циклогексан	0.0973	0.584	12	0.0487
18	Кубан	0.0124	0.149	354	0.00042
19	Призман (ω_1) Призман (ω_2)	0.0139 0.0113	0.1095	6	0.0183
20	Тетраедран	0.0146	0.0876	12	0.0073
21	Адамантан	0.024	0.288	18	0.016
22	Дифеніл (ω_1)	0.429	—	4	—
23	2,6,2',6'-тетраметил-дифеніл (ω_1)	0.132	—	4	—
24	Хінуклідон (ω_1)	0.120	—	2	—
25	Азаадамантанон (ω_1)	0.0523	—	2	—
26	1,4-Гексадієн (ω_1) (ω_2)	1 0.0625	2.125	2	1.063

* Частина розрахунків торсійних енергій обрано з (Карпенко, & Пивоваренко, 2012)

** Номер сполуки відповідає формулі:



Рис. 5. Індeksi структурної гнучкості та конформаційної доступності сегментів органічних молекул (розташовані в порядку зростання їхнього числового значення)

Структурна жорсткість супрамолекулярних комплексів. Наведені вище розрахунки силових і просторових характеристик стосуються ізольованих у вакуумі молекул. Проте вже за таких умов можна помітити, що просторові перешкоди приводять до збільшення структурної жорсткості молекули, що є наслідком збільшеної дестабілізації молекули – деформації валентних кутів і збільшення міжатомних відстаней. Наприклад, просторовий конфлікт метильних груп у бутані та у 2,6,2',6'-тетраметилдифенілі в 2–3 рази збільшує структурну жорсткість відповідних сегментів (табл. 2).

Супрамолекулярні комплекси тримаються за рахунок міжмолекулярних взаємодій, які є слабшими за ковалентні зв'язки. Принцип комплементарності міжмолекулярних взаємодій приводить до утворення комплексу найбільшої міцності, коли зближені атоми двох молекул розташовуються на оптимальній відстані. Звідси наслідок: деформація комплексу приводить до збільшення окремих міжатомних відстаней, а з цим і до послаблення

міцності комплексу, аж до його повної дисоціації. Отже, енергія стабілізації міжмолекулярного комплексу є величиною, яка відповідає за збільшення його структурної жорсткості та конформаційної обмеженості (див. формулу 3). Звідси загальне правило: **усі міжмолекулярні комплекси мають вищу структурну жорсткість і конформаційну обмеженість, аніж окремі їхні компоненти у вакуумі.**

Таблиця 3 демонструє, як збільшується частка стабільнішого конформеру міжмолекулярного комплексу зі стехіометрією 1:1 із посиленням суми міжмолекулярних взаємодій на ΔE . За ΔE більше нуля в суміші домінує міцніший комплекс. Проте, якщо комплекс типу АВ має загальну міцність у 6 ккал/моль (як комплекси середньої міцності), то вже розрив одного водневого зв'язку у ньому (мінус 5 ккал/моль) призводить до розпаду 15 % популяції. Одночасно втрата міцності такого комплексу в розробленій шкалі означає зменшення його структурної жорсткості та конформаційної обмеженості.

Таблиця 3

Заселеність конформерів комплексу двох молекул

ΔE		$K_{\text{рівноваги}}$	Частка стабільного
ккал/моль	кДж/моль	($T = 298 \text{ K}$)	конформера ($T = 298 \text{ K}$)
0	0	1.0	0.5
0.24	1	1.5	0.6
0.48	2	2.2	0.69
0.72	3	3.5	0.77
0.96	4	5.0	0.83
1.2	5	7.5	0.88
2.4	10	57	0.98
3.6	15	430	0.998
4.8	20	3200	0.9997
12	50	$5.8 \cdot 10^8$	0.9999998

Структурна жорсткість і конформаційна обмеженість ланцюгових молекул. Аспекти зростання структурної жорсткості й конформаційної обмеженості у супрамолекулярному комплексі, які розглядалися вище, стосуються також ланцюгових молекул, коли їхні окремі сегменти є зближеними у просторі так, що працюють міжмолекулярні взаємодії. Особливо виразно ці аспекти проявляються для великих ланцюгів полімерних молекул, зокрема – білків, де водневі зв'язки й інші взаємодії між окремими сегментами цементують просторову будову. У зв'язку з цим для ланцюгових молекул можна стверджувати, що тут структурна жорсткість і конформаційна обмеженість кожного сегменту залежить від конформації ланцюга. Для випрямленого ланцюга ці параметри можна розрахувати на основі даних ізольованих сегментів, тоді як для структур із просторовим контактом сегментів розрахунок варто проводити для всієї ланцюгової молекули в цілому. Наочним прикладом різної жорсткості ланцюга є поведінка ниток: у розгорненому вигляді вони є надзвичайно пластичними. У вигляді клубка їхня пластичність змінюється і залежить від щільності пакування. Найбільшу структурну жорсткість має найщільніше впакований клубок. Спірально сформована нитка має різну жорсткість у напрямках скручування й розкручування. Така властивість є результатом хіральності конформації.

Урешті, якщо проаналізувати конформації молекул відомих полімерів, то можна дійти висновку, що більше 99.9 % з них є хіральними, тобто для них симетричні конформації не є заселеними. У такому разі параметри структурної жорсткості та конформаційної обмеженості молекули характеризуються однаковими числовими значеннями в розроблених шкалах ($k = 1$).

Отже, у роботі вдосконалено опубліковані раніше (Пивоваренко, & Карпенко, 2011) шкали параметрів структурної жорсткості та конформаційної обмеженості,

що базуються на аналізі числа заселених молекулою конформацій. Заселеність молекулою за заданої температури конформацій отримують з обчислених енергій торсійної деформації окремих сегментів молекули чи міжмолекулярного комплексу. Такий алгоритм дає найбільш точні кількісні характеристики вказаних параметрів. Зокрема він позбавлений похибок, які є характерними для нині найбільш поширених алгоритмів напівкількісного розрахунку (наприклад, Von der Lieth, Stumpf-Nothof, & Prior, 1996). До того ж, наш алгоритм розрахунку демонструє фізичну природу цих параметрів, експоненційно пов'язану з енергією та ентропією, а також зв'язок і відмінності між просторовою та силовою характеристиками молекул. Зокрема, конформаційна доступність безпосередньо пов'язана із простором, із стехіометрією молекули, тоді як структурна жорсткість – зі здатністю молекули протистояти механічним деформаціям. Додатково запропонований алгоритм дозволяє розрахувати числові індекси структурної гнучкості та конформаційної доступності як обернені до значень параметрів структурної жорсткості та конформаційної обмеженості. Такий підхід значно спрощує сприйняття всіх чотирьох шкал, бо в логарифмічному вимірі вони попарно розміщуються на одній осі координат симетрично до її початку. Показано, що за таким алгоритмом розрахунку структурна жорсткість і конформаційна обмеженість окремих сегментів молекули зростає під час утворення міжмолекулярних комплексів та в оточенні полімеру.

Подяки, джерела фінансування. Автор висловлює подяку PhD пані Юлії Карпенко – за участь у виконанні квантово-хімічних розрахунків.

Список використаних джерел

Карпенко, Ю. А., & Пивоваренко, В. Г. (2012). Числові індекси структурної гнучкості – жорсткості та конформаційної доступності – обмеженості органічних молекул. *Ж. Орг. Фарм. Хім.*, 10, 60–65.

- Ковтуненко, В. О. (2023). *Загальна стереохімія*. Кондор.
- Пивоваренко, В. Г., & Карпенко, Ю. А. (2011). Метод кількісного описання структурної гнучкості – жорсткості та конформаційної доступності – обмеженості органічних молекул. *Ж. Орг. Фарм. Хім.*, 9, 78–83.
- Bhattacharai, A., & Emerson, I. A. (2020). Dynamic conformational flexibility and molecular interactions of intrinsically disordered proteins. *J. Biosci.*, 45, 29. <https://doi.org/10.1007/s12038-020-0010-4>
- Chen, X., Bayard, F., Gonzalez-Sanchis, N., Pamungkas, K. K. P., Sakai, N., & Matile, S. (2023). Fluorescent Flippers: Small-Molecule Probes to Image Membrane Tension in Living Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202217868. <https://doi.org/10.1002/anie.202217868>
- Clark, D., Willet, P., & Kenny, P. (1993). Pharmacophoric pattern matching in files of three-dimensional chemical structures: Implementation of flexible searching. *J. Mol. Graphics*, 11, 146–156. <https://doi.org/10.1021/ci00017a026>
- de Sena, M. Pinheiro, P., Rodrigues, D. A., do Couto Maia, R., Thota, S., & Fraga, C. A. M. (2019). The Use of Conformational Restriction in Medicinal Chemistry. *Curr. Top. Med. Chem.*, 19(19), 1712–1733. <https://doi.org/10.2174/1568026619666190712205025>
- Fang, Z., Song, Y., Zhan, P., Zhang, Q., & Liu, X. (2014). Conformational restriction: an effective tactic in 'follow-on'-based drug discovery. *Future Med. Chem.*, 6(8), 885–901. <https://doi.org/10.4155/fmc.14.50>
- Feller, S. E., Gawrisch, K., & MacKerell, A. D. (2002). Polyunsaturated Fatty Acids in Lipid Bilayers: Intrinsic and Environmental Contributions to Their Unique Physical Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 318–326. <https://doi.org/10.1021/ja0118340>
- Fisanick, W., Cross, K., & Rusinko, A. (1992). Similarity Searching on CAS Registry Substances. 1. Global Molecular Property and Generic Atom Triangle Geometric Searching. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 32, 664–674. <https://doi.org/10.1021/ci00010a013>
- Grygorenko, O. O., Radchenko, D. S., Volochnyuk, D. M., Tolmachev, A. A., & Komarov, I. V. (2011). Bicyclic conformationally restricted diamines. *Chem. Rev.*, 111(9), 5506–68. <https://doi.org/10.1021/cr100352k3>
- Jacobsen, E. N. (Ed.). (1999). *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Heidelberg, Springer. <https://link.springer.com/book/9783540005544>
- Karpenko, Y. A., & Pivovarenko, V. G. (2012). Numerical indices of structural flexibility – rigidity and conformational accessibility – limitation of organic molecules. *J. Org. Pharm. Chem.*, 10, 60–65.
- Kier, L. B. (1985). Shape Index from Molecular Graphs. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 4, 109–116. <https://doi.org/10.1002/qsar.19850040303>
- Kier, L. B. (1986). Shape Indexes of Orders One and Three from Molecular Graphs. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1002/qsar.19860050102>
- Kier, L. B. (1989). An Index of Molecular Flexibility from Kappa Shape Attributes. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 8, 218–221. <https://doi.org/10.1002/qsar.19890080307>
- Kier, L. B., & Hall, L. H. (2006). Structural Information and a Flexibility Index from the Molecular Connectivity χ_p Index. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 2, 55–59. <https://doi.org/10.1002/qsar.19830020202>
- Koča, J. (1993). Potential energy hypersurface and molecular flexibility. *J. Mol. Struct.*, 291, 255–269. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)85049-Z](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)85049-Z)
- Koča, J. (1998). Travelling through conformational space: an approach for analyzing the conformational behaviour of flexible molecules. *Progr. Biophys. Molec. Biol.*, 70, 137–173. [https://doi.org/10.1016/s0079-6107\(98\)00029-7](https://doi.org/10.1016/s0079-6107(98)00029-7)
- Kulshrestha, A., Maurya, S., Gupta, T., Roy, R., Punathanam, S. N., & Ayappa, K. G. (2023). Conformational Flexibility Is a Key Determinant for the Lytic Activity of the Pore-Forming Protein, Cytolysin A. *J. Phys. Chem. B*, 127(1), 69–84. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05785>
- Law, N. A., Dietzsch, W., & Duffy, N. V. (2003). A multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{15}N) NMR study of cis-halonitrosylbis(dithiocarbamate)iron(II) complexes: effect of replacement of S by Se. *Polyhedron*, 22, 3423–3432.
- Luisi, P. (1977). Molecular Conformational Rigidity: An Approach to Quantification. *Naturwissenschaften* 64, 569–574. <https://doi.org/10.1007/BF00450635>
- Mikhailuk, P. K., Afonin, S., Chernega, A. N., Rusanov, E. B., Platonov, M. O., Dubinina, G. G., Berditsch, M., Ulrich, A. S., & Komarov, I. V. (2006). Conformationally rigid trifluoromethyl-substituted α -amino acid designed for peptide structure analysis by solid state ^{19}F -NMR. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 5659–5661. <https://doi.org/10.1002/anie.200600346>
- Mizutani, T., Ema, T., & Ogoshi, H. (1995). Restricted Internal Rotation of Amino Acid Esters. Quantitative Evaluation of Rigidity of a Molecule in terms of Internal Rotational Entropy. *Tetrahedron*, 51, 473–484. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(94\)00909-E](https://doi.org/10.1016/0040-4020(94)00909-E)
- Peng, C., Zhu, Z., Shi, Y., Wang, X., Mu, K., Yang, Y., Zhang, X., Xu, Z., & Zhu, W. (2020). Computational Insights into the Conformational Accessibility and Binding Strength of SARS-CoV-2 Spike Protein to Human Angiotensin-Converting Enzyme. *J. Phys. Chem. Lett.*, 11, 10482–10488.
- Jaenicke, R. (2020). Computational Insights into the Conformational Accessibility and Binding Strength of SARS-CoV-2 Spike Protein to Human Angiotensin-Converting Enzyme 2. *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(24), 10482–10488. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02958>
- Pivovarenko, V. G., & Karpenko, Y. A. (2011). A Method of Quantitative characterization of structural flexibility – rigidity and conformational accessibility – limitation of organic molecules. *J. Org. Pharm. Chem.*, 9, 78–83.
- Stahl, M., & Schopfer, U. (1997). Understanding conformer equilibria in solution with the aid of calculated ^{13}C NMR spectra. A density functional and molecular mechanics study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 905–908.
- Stewart, J. J. P. MOPAC2007. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs. <http://OpenMOPAC.net>
- Tanaka, A., & Nishizaki, T. (2003). The Newly Synthesized Linoleic Acid Derivative FR236924 Induces a Long-Lasting Facilitation of Hippocampal Neurotransmission by Targeting Nicotinic Acetylcholine Receptors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 1037–1040. [https://doi.org/10.1016/s0960-894x\(03\)00089-1](https://doi.org/10.1016/s0960-894x(03)00089-1)
- Tsvetkov, V. N., Andreeva, L. N., Bushin, S. V., Mashoshin, A. I., Cherkasov, V. A., Edlinski, Z., & Sek, D. (1984). Conformational properties of aromatic polyesters of terephthalic acid. *Eur. Polym. J.*, 20, 371–376. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(84\)90062-4](https://doi.org/10.1016/0014-3057(84)90062-4)
- Von der Lieth, C.-W., Stumpf-Nothof, K., & Prior, U. (1996). A Bond Flexibility Index Derived from the Constitution of Molecules. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 36, 711–716. <https://doi.org/10.1021/ci9501204>
- Vologodskii, A. V., Levene, S. D., Klenin, K. V., Frank-Kamenetskii, M., & Cozzarelli, N. R. (1992). Conformational and thermodynamic properties of supercoiled DNA. *J. Mol. Biol.*, 227, 1224–1243. <https://doi.org/10.1146/annurev.bb.23.060194.003141>
- Yamamoto, Y., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Watanabe, K., & Higuchi, T. S. (1983). NMR analyses on the molecular mechanism of the conformational rigidity of 2-thioribothymidine, a modified nucleoside in extreme thermophile tRNAs. *FEBS Lett.*, 157, 95–99.

References

- Bhattacharai, A., & Emerson, I. A. (2020). Dynamic conformational flexibility and molecular interactions of intrinsically disordered proteins. *J. Biosci.*, 45, 29. <https://doi.org/10.1007/s12038-020-0010-4>
- Chen, X., Bayard, F., Gonzalez-Sanchis, N., Pamungkas, K.K.P., Sakai, N., & Matile, S. (2023). Fluorescent Flippers: Small-Molecule Probes to Image Membrane Tension in Living Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202217868. <https://doi.org/10.1002/anie.202217868>
- Clark, D., Willet, P., & Kenny, P. (1993). Pharmacophoric pattern matching in files of three-dimensional chemical structures: Implementation of flexible searching. *J. Mol. Graphics* 11, 146–156. <https://doi.org/10.1021/ci00017a026>
- de Sena, M. Pinheiro, P., Rodrigues, D. A., do Couto Maia, R., Thota, S., & Fraga, C. A. M. (2019). The Use of Conformational Restriction in Medicinal Chemistry. *Curr. Top. Med. Chem.*, 19(19), 1712–1733. <https://doi.org/10.2174/1568026619666190712205025>
- Fang, Z., Song, Y., Zhan, P., Zhang, Q., & Liu, X. (2014). Conformational restriction: an effective tactic in 'follow-on'-based drug discovery. *Future Med. Chem.*, 6(8), 885–901. <https://doi.org/10.4155/fmc.14.50>
- Feller, S. E., Gawrisch, K., & MacKerell, A. D. (2002). Polyunsaturated Fatty Acids in Lipid Bilayers: Intrinsic and Environmental Contributions to Their Unique Physical Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 318–326. <https://doi.org/10.1021/ja0118340>
- Fisanick, W., Cross, K., & Rusinko, A. (1992). Similarity Searching on CAS Registry Substances. 1. Global Molecular Property and Generic Atom Triangle Geometric Searching. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 32, 664–674. <https://doi.org/10.1021/ci00010a013>
- Grygorenko, O. O., Radchenko, D. S., Volochnyuk, D. M., Tolmachev, A. A., & Komarov, I. V. (2011). Bicyclic conformationally restricted diamines. *Chem. Rev.*, 111(9), 5506–68. <https://doi.org/10.1021/cr100352k3>
- Jacobsen, E. N. (Ed.). (1999). *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Heidelberg, Springer. <https://link.springer.com/book/9783540005544>
- Karpenko, Y. A., & Pivovarenko, V. G. (2012). Numerical indices of structural flexibility – rigidity and conformational accessibility – limitation of organic molecules. *J. Org. Pharm. Chem.*, 10, 60–65.
- Kier, L. B. (1985). Shape Index from Molecular Graphs. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 4, 109–116. <https://doi.org/10.1002/qsar.19850040303>
- Kier, L. B. (1986). Shape Indexes of Orders One and Three from Molecular Graphs. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1002/qsar.19860050102>
- Kier, L. B. (1989). An Index of Molecular Flexibility from Kappa Shape Attributes. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 8, 218–221. <https://doi.org/10.1002/qsar.19890080307>
- Kier, L. B., & Hall, L. H. (2006). Structural Information and a Flexibility Index from the Molecular Connectivity χ_p Index. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 2, 55–59. <https://doi.org/10.1002/qsar.19830020202>
- Koča, J. (1993). Potential energy hypersurface and molecular flexibility. *J. Mol. Struct.*, 291, 255–269. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)85049-Z](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)85049-Z)
- Koča, J. (1998). Travelling through conformational space: an approach for analyzing the conformational behaviour of flexible molecules. *Progr. Biophys. Molec. Biol.*, 70, 137–173. [https://doi.org/10.1016/s0079-6107\(98\)00029-7](https://doi.org/10.1016/s0079-6107(98)00029-7)
- Kulshrestha, A., Maurya, S., Gupta, T., Roy, R., Punathanam, S. N., & Ayappa, K. G. (2023). Conformational Flexibility Is a Key Determinant for the Lytic Activity of the Pore-Forming Protein, Cytolysin A. *J. Phys. Chem. B*, 127(1), 69–84. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05785>
- Law, N. A., Dietzsch, W., & Duffy, N. V. (2003). A multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{15}N) NMR study of cis-halonitrosylbis(dithiocarbamate)iron(II) complexes: effect of replacement of S by Se. *Polyhedron*, 22, 3423–3432.
- Luisi, P. (1977). Molecular Conformational Rigidity: An Approach to Quantification. *Naturwissenschaften*, 64, 569–574. <https://doi.org/10.1007/BF00450635>
- Mikhailuk, P. K., Afonin, S., Chernega, A. N., Rusanov, E. B., Platonov, M. O., Dubinina, G. G., Berditsch, M., Ulrich, A. S., & Komarov, I. V. (2006). Conformationally rigid trifluoromethyl-substituted α -amino acid designed for peptide structure analysis by solid state ^{19}F -NMR. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 5659–5661. <https://doi.org/10.1002/anie.200600346>

Mizutani, T., Ema, T., & Ogoshi, H. (1995). Restricted Internal Rotation of Amino Acid Esters. Quantitative Evaluation of Rigidity of a Molecule in terms of Internal Rotational Entropy. *Tetrahedron*, 51, 473–484. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(94\)00909-E](https://doi.org/10.1016/0040-4020(94)00909-E)

Peng, C., Zhu, Z., Shi, Y., Wang, X., Mu, K., Yang, Y., Zhang, X., Xu, Z., & Zhu, W. (2020). Computational Insights into the Conformational Accessibility and Binding Strength of SARS-CoV-2 Spike Protein to Human Angiotensin-Converting Enzyme 2. *J. Phys. Chem. Lett.*, 11, 10482–10488.

Jaenicke, R. (2020). Computational Insights into the Conformational Accessibility and Binding Strength of SARS-CoV-2 Spike Protein to Human Angiotensin-Converting Enzyme 2. *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(24), 10482–10488. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02958>

Pivovarenko, V. G., & Karpenko, Y. A. (2011). A Method of Quantitative characterization of structural flexibility – rigidity and conformational accessibility – limitation of organic molecules. *J. Org. Pharm. Chem.*, 9, 78–83.

Stahl, M., & Schopfer, U. (1997). Understanding conformer equilibria in solution with the aid of calculated ^{13}C NMR spectra. A density functional and molecular mechanics study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 905–908.

Stewart, J. J. P. MOPAC2007. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs. <http://OpenMOPAC.net>

Tanaka, A., & Nishizaki, T. (2003). The Newly Synthesized Linoleic Acid Derivative FR236924 Induces a Long-Lasting Facilitation of Hippocampal

Neurotransmission by Targeting Nicotinic Acetylcholine Receptors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 1037–1040. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(03\)00089-1](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(03)00089-1)

Tsvetkov, V. N., Andreeva, L. N., Bushin, S. V., Mashoshin, A. I., Cherkasov, V. A., Edlinski, Z., & Sek, D. (1984). Conformational properties of aromatic polyesters of terephthalic acid. *Eur. Polym. J.*, 20, 371–376. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(84\)90062-4](https://doi.org/10.1016/0014-3057(84)90062-4)

Von der Lieth, C.-W., Stumpf-Nothof, K., & Prior, U. (1996). A Bond Flexibility Index Derived from the Constitution of Molecules. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 36, 711–716. <https://doi.org/10.1021/ci9501204>

Vologodskii, A. V., Levene, S. D., Klenin, K. V., Frank-Kamenetskii, M., & Cozzarelli, N. R. (1992). Conformational and thermodynamic properties of supercoiled DNA. *J. Mol. Biol.*, 227, 1224–1243. <https://doi.org/10.1146/annurev.bb.23.060194.003141>

Yamamoto, Y., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Watanabe, K., & Higuchi, T. S. (1983). NMR analyses on the molecular mechanism of the conformational rigidity of 2-thioribothymidine, a modified nucleoside in extreme thermophile tRNAs. *FEBS Lett.*, 157, 95–99.

Отримано редакцію журналу / Received: 11.02.24
Прорецензовано / Revised: 21.02.24
Схвалено до друку / Accepted: 23.02.24

Vasyl PIVOVARENKO, DSc(Chem.), Prof.

ORCID ID: 0000-0002-6652-2333

e-mail: vpyvovarenko@knuu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

QUANTITATIVE SCALES OF STRUCTURAL RIGIDITY AND CONFORMATIONAL RESTRICTION OF SEGMENTS AND MOLECULES AS A WHOLE BASED ON CALCULATED ENTHALPIES OF CONFORMER FORMATION: CONSTRUCTION ALGORITHM AND TYPICAL EXAMPLES

Background. In chemical and biological research, there is often a need for a more accurate description of individual properties of molecular objects, in particular, a comparison of their spatial and mechanical characteristics. However, scales for the quantitative description of the parameters mentioned in the title still do not exist.

Methods. Quantum-chemical calculation (AM1) of enthalpies E of formation of conformers of molecules.

Results. Based on the calculated enthalpy differences ΔE , an improved algorithm was proposed and combined logarithmic scales of structural rigidity – flexibility and conformational restriction – accessibility of molecules were created. Examples of calculations for characteristic structures and their results for chain, cyclic and skeleton molecules are given. The developed algorithm demonstrates the physical nature of the mentioned parameters, exponentially related to energy and entropy. It also demonstrates connection and differences between the spatial and force characteristics of molecules. The relationship of conformational accessibility, directly related to space, with the symmetry of the molecule, and structural rigidity, related to the ability of the molecule to undergo mechanical deformations, is quantitatively related. In addition, the proposed algorithm allows to calculate the numerical indices of structural flexibility and conformational accessibility as the inverse of the values of the parameters of structural stiffness and conformational restriction. This approach greatly simplifies the perception of all four scales, because in the logarithmic dimension they are placed in pairs on one coordinate axis symmetrically to its origin.

Conclusions. The proposed algorithm makes it possible to quantitatively compare the above-mentioned calculated parameters of selected molecules as a whole and their individual segments, and, if necessary, molecular complexes.

Keywords. structural rigidity, structural restriction, conformational flexibility, conformational limitation, conformational accessibility, scales, molecules

Автор заявляє 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 author 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 543.544.3+54.056]:547.571

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).3)

Анастасія МОСЕНДЗ, асп.

ORCID ID: 0009-0003-9135-3011

e-mail: anastasiiamosendz@knu.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

ПОРІВНЯННЯ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ І ТВЕРДОФАЗНОЇ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ РЯДУ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ І ДІАЛЬДЕГІДІВ ДЛЯ ГХ/ПІД ВИЗНАЧЕННЯ У ВОДНИХ ЗРАЗКАХ

Вступ. Серед основних переваг хроматографії є можливість розділення й одночасного визначення великої кількості сполук. У випадку аналізу альдегідів, окрім оптимізації хроматографічного розділення та детектування, задля проведення аналізу розробляються методики, що включають пробопідготовку і дериватизацію з вибором оптимальних умов. Серед літературних методик наявні такі, що включають визначення від кількох до 80 і більше карбонільних сполук одночасно, а чутливість методик суттєво відрізняється. Мета роботи – дослідити відмінності в дериватизації з використанням О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламіну і у твердофазній мікроекстракції ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів під час газохроматографічного визначення.

Методи. Використано методи твердофазної мікроекстракції та газової хроматографії (з полуменево-іонізаційним детектором). Під час вимірювань, для яких було необхідно уникнути можливого впливу умов твердофазної екстракції на результати, було використано рідинну екстракцію гексаном.

Результати. За результатами дослідження доведено, що такі параметри дериватизації як рН і час реакції незначно відрізняються для ароматичних альдегідів і діальдегідів, тоді як вплив іонної сили на твердофазної мікроекстракції може приводити як до підвищення, так і до зменшення аналітичного сигналу залежно від структури (природи) альдегіду та його деривату. Наведені в роботі гістограми та графічні залежності площ піків аналітів від параметрів дериватизації і твердофазної мікроекстракції наочно характеризують вплив різних умов пробопідготовки на аналітичний сигнал альдегідів і, відповідно, на чутливість визначення.

Висновки. У роботі досліджено вплив параметрів дериватизації та твердофазної мікроекстракції альдегідів різної природи, а саме ароматичних і діальдегідів, на визначення з використанням газової хроматографії з полуменево іонізаційним детектором. Встановлено, що оптимальна температура за твердофазної мікроекстракції для більшості альдегідів становить 80 °С, для 2-фуральдегіду аналітичний сигнал знижується на 30 % від максимального при підвищенні температури від 50 до 80 °С, а перехід від 1 до 10 % вмісту хлориду натрію у водному розчині знижує аналітичний сигнал на 40 % для діальдегідів. Ураховуючи вищезазначене, під час хроматографічного визначення суміші досліджуваних альдегідів спостерігається суттєва втрата у чутливості для деяких альдегідів. Тому у процесі визначення аналітів необхідно диференціювати умови дериватизації і твердофазної мікроекстракції ароматичних альдегідів і діальдегідів, а пробопідготовка зразків, що містять 2-фуральдегід має проводитися індивідуально за інших умов.

Ключові слова: твердофазна мікроекстракція, пробопідготовка, газова хроматографія, дериватизація, сорбція, мікроекстракція.

Вступ

Альдегіди належать до сполук, які проявляють високу реакційну здатність, окиснюються киснем повітря й переважно є леткими сполуками з низькими температурами кипіння. Незважаючи на таку нестійкість і легкість переходу в інші сполуки, альдегіди досить поширені в довкіллі й об'єктах що нас оточують, від повітря до біологічних зразків. Така їхня поширеність обумовлена тим, що альдегіди є проміжною ланкою в багатьох реакціях, а їх джерела можуть бути як техногенного, так і природного походження. Прикладами альдегідів природного походження є альдегіди, що зумовлюють запахи деяких продуктів чи є похідними запахних речовин: бензальдегід у складі олій мигдалю, похідні бензальдегіду в паприці, коричний альдегід у кориці. Ті ж продукти можуть містити альдегіди вже внаслідок їхньої спеціальної обробки: 2-фуральдегід формується під час обсмаження кави внаслідок нагрівання полісахаридів (у кількостях 55–255 мг/кг), крім того 2-фуральдегід може слугувати смаковою добавкою до м'ясних продуктів (O'Brien et al., 2005), а у процесі смаження олії може утворюватися акролеїн.

Особливим джерелом утворення альдегідів є дезінфекція питних і стічних вод із використанням хлоровмісних окисників, озонування. Це важливо враховувати під час оцінювання якості питної води, а також продуктів харчування, які потребують водної обробки. Відомі дослідження (Lee, & Huang, 2019), мета яких – оцінити, які

засоби обробки утворюють найменшу кількість таких побічних продуктів у листях салату та промивних водах. Глутаровий альдегід та орто-фталевий альдегід використовуються в медицині як реагенти для високоефективної та швидкої дезінфекції і стерилізації приладів і матеріалів непридатних для нагрівання (Wang et al., 2021). Контроль за вмістом альдегідів у робочих зонах – важлива умова безпечної праці робітників, для чого успішно розробляються методики проведення аналізу. Ці методики цікаві тим, що вони є вузьконаправленими, наприклад, розроблені так, щоб достовірно кількісно визначати лише орто-фталевий альдегід на робочих поверхнях за певних чітко визначених умов (Rogers et al., 2023).

У деяких випадках для утворення альдегідів зі спиртів достатньо впливу кисню повітря. Зокрема в бензильовому спирті, що використовується як розчинник для ін'єкцій, Американською та Європейською фармакопеями встановлено граничний вміст для бензальдегіду 0.05 % (Zhang et al., 2015).

Присутність альдегідів у повітрі також є наслідком антропогенного впливу. Слідові кількості таких сполук утворюються під час фотохімічного окиснення вуглеводнів, дещо більші – у процесі згорання деревини, палива, сміття чи навіть тютюну. У повітрі приміщень можливе накопичення альдегідів, здебільшого формальдегіду, ацетальдегіду та гліоксалу, які випаровуються з матеріалів меблів і фарбованих металевих, полімерних і дерев'яних поверхонь.

© Мосендз Анастасія, Зуй Марина, 2024

Вплив карбонільних сполук на організм переважно негативний, але ефекти на організм залежать безпосередньо від конкретної сполуки. Так, доволі поширені у використанні, саліциловий альдегід і ванілін здатні викликати дерматити й алергічні прояви, тоді як акролеїн є мутагеном, що може бути причиною ракових захворювань, некрозу нирок і легень (O'Brien et al., 2005). Виходячи з цього необхідним є ідентифікація й кількісне визначення альдегідів у питних водах, повітрі робочих і житлових приміщень, і в певних продуктах харчування.

В організм людини альдегіди не лише потрапляють із довкілля, а й перебувають унаслідок їхнього утворення у процесі метаболізму. Визначення цих сполук необхідне для виявлення хвороби чи під час відстеження перебігу лікування. Такий аналіз у процесі діагностики передбачає проведення визначення аналітів присутніх на рівні домішок у обмежених за об'ємом багатокомпонентних пробах, що є непростою завданням для дослідників. Карбонільні сполуки можуть бути присутні в біологічних рідинах на рівні мкмоль/л і нижче, наприклад у сечі рівень гліоксалу може складати близько 41 мкмоль/л, а метилгліоксалу 1,5 мкмоль/л, діацетилю 1,2 мкмоль/л;

у крові гліоксалу 0,21 мкмоль/л і метилгліоксалу 0,08 мкмоль/л. Їхній вміст підвищується в пацієнтів з діабетом і захворюваннями нирок, через процеси глікування та ліпоокиснення (O'Brien et al., 2005).

Особливо доцільним є визначення одного з кінцевих продуктів ліпідного перокиснення – малондіальдегіду (МДА), що вказує на окисний стрес. Водночас його визначення під час досліджень проводять для тканин організму, плазми крові, сечі (Tsikas, 2017; Weitner et al., 2016).

Така поширеність альдегідів у об'єктах і діапазон завдань, які потребують їхнього визначення зумовила появу різноманітних методик визначення. Серед них доволі актуальним залишаються методи з використанням хроматографії, а для підготовки зразків використовують метод твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ). Це метод має безумовні переваги: зручність, зменшення чи уникнення використання розчинників, можливість автоматизації. У літературі наявні (табл. 1) методики визначення для різних матриць, повітря, води, харчових продуктів, сечі, крові. Водночас у багатьох випадках оптимізація параметрів проводилась для широкого ряду сполук, які об'єднують наявність однієї чи більше альдегідних груп.

Таблиця 1

Методики визначення альдегідів із використанням дериватизації за участі ПФБГА, ТФМЕ та ГХ

Метод	Альдегіди	Зразок	Умови	МВ*, мкг/л	Лінійний діапазон, мкг/л	Джерело
ТФМЕ-ГХ/МС	бензальдегід 2-фуральдегід	вино	ПФБГА**; ТФМЕ 50 °C; 40 хв	0,020 0,044	0,41–320 1,44–466	(Zhou, 2011)
ТФМЕ-ГХ/МС	бензальдегід	сеча	ПФБГА; ТФМЕ 52 °C; 51 хв	0,01	–	(Rodigast et al., 2015)
ТФМЕ-ГХ/МС	бензальдегід 2-фуральдегід	пиво	ПФБГА; ТФМЕ 60 °C; 40хв; NaCl 0 %	–	0,26–64 5–1280	(Saison et al., 2009)
ТФМЕ-ГХ/МС	2-фуральдегід	пиво, оцет	ПФБГА 20 хв; pH 4,0; ТФМЕ 80 °C; 20 хв; NaCl 40 %	3,09	23–2787	(Tsai, & Kao, 2012)
ТФМЕ-ГХ/ПІД	бензальдегід 2-фуральдегід	чай, кава	ПФБГА 20 хв; pH 4,0; ТФМЕ 60 °C; 10 хв; NaCl 10 %	12,8 24,9	40–500 80–900	(Mosendz et al., 2021)
ТФМЕ-ГХ/ПІД	гліоксаль, метилгліоксаль, МДА	водні розчини	ПФБГА 20хв; pH 3,5–4,5; ТФМЕ 80 °C; 20хв;	8 16 5	30–300 60–400 20–400	(Mosendz et al., 2024)
ГХ/МС	гліоксаль, метилгліоксаль, МДА та інші	сеча	ПФБГА вортекс; pH 10; 85 °C;	0,015 0,010 0,010	0,05–50 0,03–30 0,03–30	(Serrano et al., 2016)
ТФМЕ-ГХ/МС	44 карбонільні сполуки	сеча	ПФБГА6 хв; ТФМЕ 62 °C; 51 хв;	МКВ*** 0,029– 1,66	–	(Calejo et al., 2016)
ТФМЕ-ГХ/ПІД	гліоксаль, метилгліоксаль	повітря	ПФБГА; ТФМЕ 15 хв;	–	11–222 мкг/м³	(Pacolay et al., 2006)
ТФМЕ-ГХ/МС	гліоксаль, метилгліоксаль	водні розчини	ПФБГА 2 год; pH 4; ТФМЕ 80 °C; 30хв;	–	5,7–150 7,3–100	(Beránek, & Kubátová, 2008)

* МКВ – межа виявлення;

** ПФБГА – О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламін;

*** МКВ – межа кількісного визначення.

Оскільки у хроматографії досить часто розробляють уніфіковані методики для визначення великих груп сполук як одного, так і різних класів, а в реальних зразках можуть бути присутніми одночасно декілька підкласів органічних сполук з однією або декількома карбонільними групами, постає питання про доцільність хроматографічного визначення складних сумішей карбонільних сполук під час збереження достатньої чутливості і правильності результатів аналізу. Як модельна суміш використовувалась суміш ароматичних альдегідів і діальдегідів. Мета роботи – дослідити відмінності в дериватизації із використанням О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламіну (ПФБГА) і у твердофазній мікро-

екстракції ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів під час газохроматографічного визначення з полуменево-іонізаційним детектором.

Методи

Для досліджень використовувались такі реактиви: розчини бензальдегіду, метилбензальдегіду, 2,4-метоксибензальдегіду, 2-фуральдегіду в метанолі, розчини малондіальдегіду (одержаного гідролізом тетраетоксипропану чистоти 99,0 %), гліоксалу, метилгліоксалу, декафлуоробіфенілу, бензилгідроксиламіну (БГА), О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламін гідрохлориду чистоти 99,0 % фірми "Sigma Aldrich". Вихідні та концентровані водно-метанольні розчини летких сполук

зберігались за +4 °С. Розбавлені робочі розчини було приготовлено в день проведення досліджень. Для приготування розчинів та екстракції використовували хлорид натрію чистоти 99,0 % і ряд розчинників: гексан, метанол чистоти для газової хроматографії, деіонізована та дистильована вода. Для створення заданого рН було приготовано буферні розчини з використанням дигідрофосфату натрію, гідрофосфату натрію, ацетату натрію, тетраборату натрію, гідроксиду калію, оцтової та хлоридної кислот (кваліфікації "х.ч.").

Твердофазна мікроекстракція проводилась із волокон з кополімеру полідиметилсилоксан-дивінілбензолу (ПДМС/ДВБ) фірми "Supelco". Газова хроматографія проводилась на хроматографі "Agilent Technologies 6890 N" з полумєново-іонізаційним детектором на колонці HP-5 (довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина нерухомої фази 0,25 мкм).

Дериватизація проводилась за попередньо встановленою процедурою (Mosendz et al., 2021). Для цього у віалі на 10 мл додавали за певним порядком: буферний розчин, розчин хлориду натрію, розчин альдегіду та внутрішнього стандарту, останнім додавали розчин дериватизуючого реагенту ПФБГА. Водночас сумарний об'єм розчину складав 5 мл, і об'єм газової фази у віалі становив 5 мл відповідно. Після витримування часу відведення на дериватизацію, аналіти вилучали або рідинною екстракцією, або за методом ТФМЕ.

Процедуру й оптимальні умови для проведення ТФМЕ для різних класів альдегідів було встановлено в попередніх дослідженнях (Mosendz et al., 2021). Для проведення ТФМЕ з газової фази спершу вміст віалі під час перемішування і термостатування за визначеної температури залишали для врівноваження на 5 хв, після чого для сорбції фایбер з обраною сорбційною фазою опускали в газову фазу, що в цьому дослідженні було ПДМС/ДВБ, на встановлений проміжок часу (1–60 хв). Після цього проводили десорбцію в інжекторі газового хроматографа впродовж 2 хв. Параметри хроматографічного розділення: газ-носії гелій; швидкість потоку газу-носія 1,0 см³/хв; режим без ділення потоку. Температурна програма: 50 °С (1 хв), 50–150 °С (за 10 °С/хв), 150–300 °С (за 20 °С/хв), 300 °С (3 хв); температура випарника

250 °С; температура детектора 300 °С. Під час введення рідких проб – об'єм інжекції 1 мкл.

Величиною для порівняння одержаних результатів було обрано $S/S_{\max}$ – відносна величина площі хроматографічного піку (відносно до максимальної одержаної площі піку для конкретного альдегіду під час поточного дослідження), щоб уникнути впливу різниці чутливості полумєново-іонізаційного детектора до різних сполук.

Результати

Було досліджено умови дериватизації ряду ароматичних альдегідів: бензальдегіду, метилбензальдегіду, 2,4-метоксибензальдегіду, 2-фуральдегіду й діальдегідів: гліоксалу, метилгліоксалу та малонового діальдегіду. Дериватизацію проводили за різних рН і за різної тривалості реакції з подальшою рідинною екстракцією гексаном і ГХ/ПІД визначенням, як було описано вище. Порівняння впливу параметрів під час проходження реакції дериватизації зображено на рис. 1, рис. 2 і рис. 3. Можна зазначити, що для всіх досліджуваних аналітів найбільш повне проходження реакції відбувається за рН 4 за 10–20 хв. Дериватизація альдегідів за допомогою ПФБГА проходить достатньо повно й за рН 5, а за рН 3 і в нейтральному середовищі дериватизація відбувається неповністю. Зниження аналітичного сигналу при рН 7–8 може обумовлюватись низькою концентрацією протонів, необхідних для реакції дериватизації з ПФБГА. У кислому середовищі пришвидшується окиснення альдегідів до карбонових кислот, що унеможливорює утворення дериватів (Zhang et al, 2017).

Дослідили вплив рН на дериватизацію гліоксалу та метилгліоксалу за допомогою ПФБГА й іншого дериватизуючого агента – БГА. За отриманими результатами (рис. 2) бачимо, що максимальний аналітичний сигнал спостерігається за рН 3–4 для ПФБГА і за рН 4–5 для БГА. Різниця в інтервалі рН для двох дериватизуючих реагентів обумовлена відмінністю у структурі та відповідних властивостях сполук: припускаємо, що ПФБГА-деривати стійкіші в кислому середовищі, ніж БГА-деривати. Оскільки ПФБГА-деривати є більш леткими порівняно з БГА-похідними й мають значно вищі аналітичні сигнали, подальше дослідження проводили лише з використанням ПФБГА.

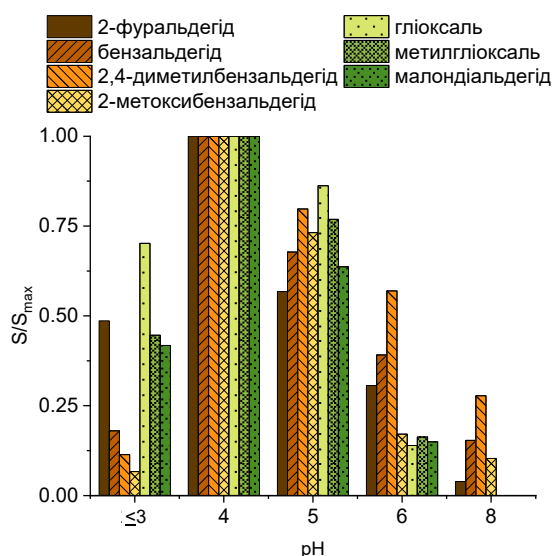


Рис. 1. Відносна величина площі піку за різного рН розчину під час дериватизації за участі ПФБГА. Деривати альдегідів для ГХ/ПІД визначення екстрагували 2 мл гексану. С (ароматичних альдегідів) 0,25 ммоль/л, С (діальдегідів) 0,3 ммоль/л, дериватизація 30 хв

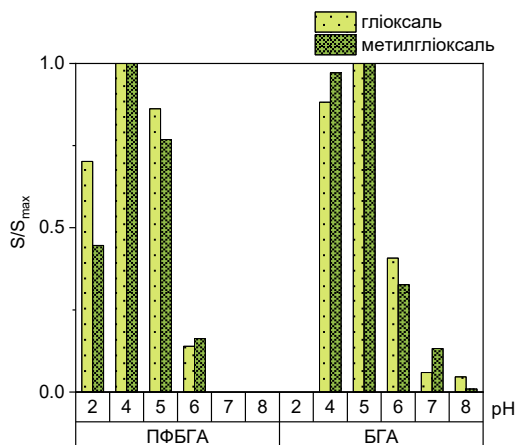


Рис. 2. Відносна величина площі піку на хроматограмі за різного pH розчину при дериватизації за участі ПФБГА та БГА. Деривати альдегідів для ГХ/ПІД визначення екстрагували 2 мл гексану. С (ПФБГА) 3,0 ммоль/л, С (БГА) 3,0 ммоль/л, дериватизація 30 хв

Була отримана залежність від часу проходження реакції дериватизації (рис. 3). Зазвичай реакцію проводять від декількох хвилин до 24 год. З нашими дослідженнями для визначуваних сполук реакція повністю відбувається за 15–20 хв. Причинами різниці в часі проходження реакції можуть бути стеричні ускладнення за взаємної орієнтації досить великої молекули дериватизуючого

реагенту ПФБГА з різними за величиною молекулами альдегідів, а також суттєво нижча реакційна здатність кето-групи. Можна відзначити зменшення сигналу (близько 30 %) для малондальдегіду та гліоксалу зі зростанням часу проведення дериватизації до 30 хв. Тому проведення дериватизації більше 20 хв небажано, для уникнення втрати на етапі пробопідготовки.

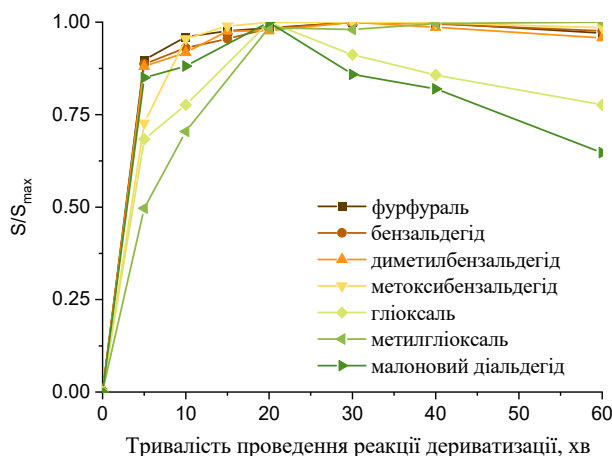


Рис. 3. Залежності нормованої величини площі хроматографічного піку від тривалості дериватизації за участі ПФБГА для ароматичних альдегідів і діальдегідів. Деривати альдегідів для ГХ/ПІД визначення екстрагували 2 мл гексану. С (ароматичних альдегідів) 0,5 ммоль/л, С (діальдегідів) 0,01 ммоль/л

ТФМЕ альдегідів проводили з газової фази після перетворення аналітів у ПФБГА-похідні у водному розчині. Спочатку досліджували вплив температури і тривалості сорбції на повноту вилучення альдегідів з розчину на покриття фایбера. За даними рис. 4, для переважної більшості альдегідів максимальне вилучення спостерігалось за найвищої досліджуваної температури 80 °С. Подальше підвищення температури наближало систему до температури кипіння розчинника – води, і може провокувати надмірний вміст води в газовій фазі й конденсацію крапель води на поверхні волокна. З-поміж цих результатів виділяється характер залежності від температури для 2-фуральдегіду, який має максимум сигналу за 50 °С і на 30 % менше сигнал за 80 °С. Можна припустити, що це пов'язано з термодесорбцією ПФБГА-похідного 2-фуральдегіду внаслідок високої леткості.

Для методу ТФМЕ далеко не завжди досягається сорбційна рівновага, і в таких випадках пробопідготовку проводять у визначених умовах, чітко дотримуючись

встановленого часу сорбції для повторюваних результатів. Так і наші дослідження показали (рис. 5), що й у випадку ароматичних альдегідів і для досліджуваних діальдегідів поступовий вихід на стабільний сигнал спостерігається лише за годину сорбції. Близько 50 % від можливого максимального вилучення (можливої площі хроматографічного піку) досягається через 15–30 хв, що дозволяє обрати 30 хв для досягнення достатньої чутливості за менших витрат часу, а отже менших затрат на проведення аналізу.

Під час проведення ТФМЕ з газової фази, усі параметри які впливають на рівновагу між кількістю речовини в розчині та в газовій фазі значно змінюють величину сигналу. Найбільш помітний ефект дає температура, тому важливо контролювати й підтримувати сталу температуру системи. Підвищення температури приводить до підвищення частки летких сполук, зокрема альдегідів (їхніх дериватів), у газовій фазі, а отже й до підвищення вилучення під час сорбції та збільшення сигналу. Це

підтверджується експериментально, для всіх досліджуваних альдегідів окрім 2-фуральдегіду. Можна припустити, що для найбільш летких сполук, яким є 2-фуральдегід, має

місце термодесорбція чи характерна менша спорідненість 2-фуральдегіду до ПДМС-ДВБ поверхні порівняно з іншими дериватами.

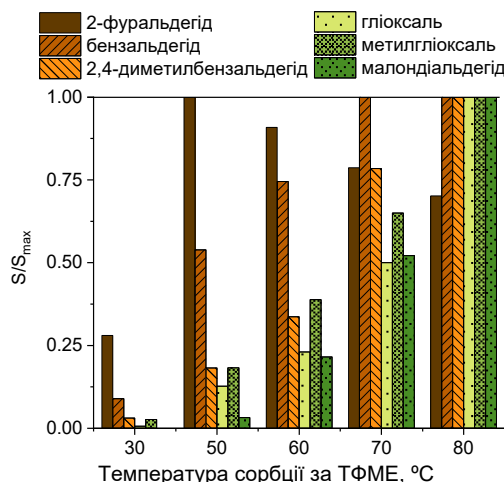


Рис. 4. Відносна величина площі піку на хроматограмі за температури системи від 30 °C до 80 °C під час сорбції за ТФМЕ з газової фази альдегідів після дериватизації з ПФБГА. С (ароматичних альдегідів) 50 мкмоль/л, С (діальдегідів) 1 мкмоль/л, дериватизація 20 хв, сорбція 30 хв

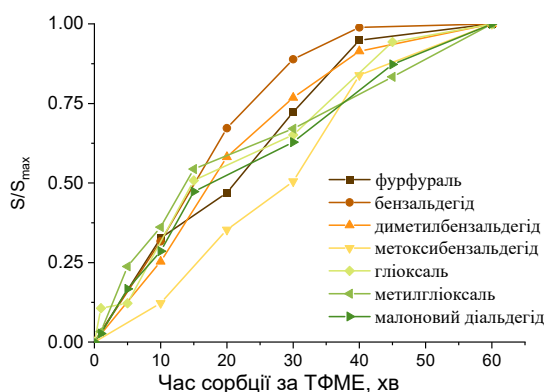


Рис. 5. Залежності нормованих величин площ хроматографічних піків від часу сорбції після ПФБГА дериватизації і ТФМЕ. С (ароматичних альдегідів) 5 мкмоль/л, С (діальдегідів) 1 мкмоль/л, дериватизація 20 хв

Додавання надлишку солей до проб застосовують, щоб створити йонну силу розчину й уникнути можливої відмінності між розчинами зразків і модельними та калібрувальними розчинами. До того ж під час екстракції, як рідинний, так і за ТФМЕ, додавання висолювачів дозволяє вплинути на екстракційну рівновагу, у більшості випадків збільшуючи ступінь екстракції. Було виявлено відмінності під час варіації кількості доданого висолювача (розчину хлориду натрію) до розчину за ТФМЕ альдегідів, що представлено на рис. 6. За додавання хлориду натрію площа піку сигналу дериватів зростає, порівняно з ТФМЕ без висолювача, але для представників ароматичних альдегідів максимальний сигнал досягається за найбільшого (у зв'язку з обмеженнями розчинності й уникненням утворення небажаного осаду) вмісті хлориду натрію – 10 %. За високого вмісту хлориду натрію – 10 % спостерігається зменшення сигналу дериватів малондіальдегіду, гліоксалу та метилгліоксалу приблизно на 40 %, а за 1 % вмісту хлориду натрію навпаки, зменшується сигнал від дериватів 2-фуральдегіду (на 40 %), бензальдегіду (на 25 %), 2,4-диметилбензальдегіду (на 10 %) і 2-метоксибензальдегіду (на 50 %). Спроби "усереднити" оптимальні умови й обрати проміжне значення вмісту хлориду натрію

призводять до втрат від 10 до 30 % величини сигналу залежно від аналіту.

Дискусія і висновки

Отже, показано, що оптимальні параметри дериватизації за допомогою ПФБГА і БГА ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів є достатньо близькими – рН водного розчину становить 4–5 і час реакції перетворення аналітів у деривати – до 20 хв. Під час проведення ТФМЕ з газової фази певні оптимальні параметри сорбції ароматичних альдегідів і діальдегідів, а саме температура, час також становлять досить близькі величини. Водночас є суттєва різниця у впливі висолювача хлориду натрію на ТФМЕ ароматичних альдегідів і діальдегідів із водних розчинів. За отриманими даними, високий вміст хлориду натрію підвищує аналітичний сигнал ароматичних альдегідів, однак суттєво зменшує сигнал діальдегідів під час концентрації висолювача вище за 1 %. Можна припустити, що додавання висолювача значно впливає на розчинність ароматичних альдегідів і полегшує їхній перехід у газову фазу. Для більш полярних ПФБГА-дериватів діальдегідів підвищений вміст висолювача NaCl не збільшує, а зменшує аналітичний сигнал, що може пояснюватись утворенням нерозчинних дериватів або утворенням певних асоціатів дериватів діальдегідів із висолювачем.

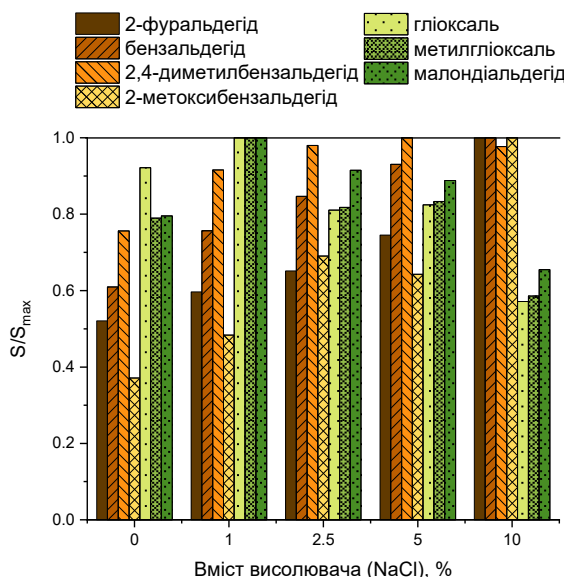


Рис. 6. Залежність відносної площі хроматографічного піку від вмісту хлориду натрію за ПФБГА-derivatизації і ТФМЕ альдегідів із водних розчинів. С (альдегідів) 1 ммоль/л, derivatизація 20 хв, сорбція 30 хв

Визначення альдегідів під час використання внутрішнього стандарту чи побудови калібрувального графіка за чіткого витримування однакових умов ТФМЕ (зовнішній стандарт) можуть давати правильний, відтворений результат у широкому діапазоні "оптимальних" параметрів, однак чутливість такого вилучення відрізнятиметься. Оскільки бажано досягнути мінімального часу витраченого на аналіз проби, зрозумілим і необхідним є визначення кількох компонентів одночасно. Недоцільним є розробка "універсальних" методик для широкого ряду сполук, для яких не характерна одночасна присутність в однакових типах проб. Ураховуючи вищезазначене, допустимі втрати чутливості під час розробки методу пробопідготовки для сполук присутніх у зразку одночасно. Однак вибір однієї сполуки як аналіту дозволяє за необхідності одержати методику з вищою чутливістю на більш доступному обладнанні.

Отже, для підвищення чутливості ГХ визначення ароматичних альдегідів і діальдегідів бажано визначати їх за диференційованих умов ТФМЕ з урахуванням властивостей утворених ПФБГА-derivatів. Також для підвищення правильності отриманих результатів під час ГХ/ПД визначення аналітів доцільним є використання внутрішнього або зовнішнього стандарту з використанням оптимальних параметрів derivatизації і ТФМЕ.

Внесок авторів: Анастасія Мосендз – формальний аналіз, валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Марина Зуй – концептуалізація, написання – перегляд і редагування.

Список використаних джерел

- Beránek, J., & Kubátová, A. (2008). Evaluation of solid-phase microextraction methods for determination of trace concentration aldehydes in aqueous solution. *Journal of Chromatography A*, 1209(1–2), 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.013>
- Calejo, I., Moreira, N., Araújo, A. M., Carvalho, M., De Lourdes Bastos, M., & De Pinho, P. G. (2016). Optimisation and validation of a HS-SPME-GC-IT/MS method for analysis of carbonyl volatile compounds as biomarkers in human urine: Application in a pilot study to discriminate individuals with smoking habits. *Talanta*, 148, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.070>
- Lee, W., & Huang, C. (2019). Formation of disinfection byproducts in wash water and lettuce by washing with sodium hypochlorite and peracetic acid sanitizers. *Food Chemistry*, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100003>
- Mosendz, A., Levchyk, V., & Zui, M. (2021). The preconcentration of aromatic aldehydes on polydimethylsiloxane-divinylbenzene fiber. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 719(1), 71–83. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862462>
- Mosendz, A., Levchyk, V., & Zui, M. (2024). Derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography for determination of dialdehydes–

biomarkers of oxidative stress. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1–14. <https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2368109>

O'Brien, P. J., Siraki, A. G., & Shangari, N. (2005). Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Critical Reviews in Toxicology*, 35(7), 609–662. <https://doi.org/10.1080/10408440591002183>

Pacalay, B. D., Ham, J. E., & Wells, J. R. (2006). Use of solid-phase microextraction to detect and quantify gas-phase dicarbonyls in indoor environments. *Journal of Chromatography A*, 1131(1–2), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.069>

Rodigast, M., Mutzel, A., Iinuma, Y., Haferkorn, S., & Herrmann, H. (2015). Characterisation and optimisation of a sample preparation method for the detection and quantification of atmospherically relevant carbonyl compounds in aqueous medium. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6), 2409–2416. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2409-2015>

Rogers, C. A., Gaskin, S. E., Thredgold, L. D., & Pukala, T. L. (2023). An approach to quantify ortho-phthalaldehyde contamination on work surfaces. *Annals of Work Exposures and Health*, 67(7), 886–894. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxad039>

Saison, D., De Schutter, D. P., Delvaux, F., & Delvaux, F. R. (2009). Determination of carbonyl compounds in beer by derivatisation and headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(26), 5061–5068. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.077>

Serrano, M., Gallego, M., & Silva, M. (2016). Analysis of endogenous aldehydes in human urine by static headspace gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1437, 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.056>

Tsai, S., & Kao, K. (2012). Determination of furfural in beers, vinegars and infant formulas by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(1), 76–84. <https://doi.org/10.1080/03067319.2010.496050>

Tsikak, D. (2017). Assessment of lipid peroxidation by measuring malondialdehyde (MDA) and relatives in biological samples: Analytical and biological challenges. *Analytical Biochemistry*, 524, 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.10.021>

Wang, Y., Wu, Q., Muskhelishvili, L., Davis, K., Wynne, R., Tripathi, P., Bryant, M. S., Rua, D., & Cao, X. (2021). Toxicity of Ortho-phthalaldehyde Aerosols in a Human in Vitro Airway Tissue Model. *Chemical Research in Toxicology*, 34(3), 754–766. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00379>

Weitner, T., Inić, S., Jablan, J., Gabričević, M., & Domijan, A.-M. (2016). Spectrophotometric Determination of Malondialdehyde in Urine Suitable for Epidemiological Studies. *Croatica Chemica Acta*, 89(1), 133–139. <https://doi.org/10.5562/cca2902>

Zhang, H., Chen, D., Ma, H., & Cheng, P. (2015). Real-Time detection of traces of benzaldehyde in benzyl alcohol as a solvent by a flexible lanthanide microporous Metal–Organic framework. *Chemistry*, 21(44), 15854–15859. <https://doi.org/10.1002/chem.201502033>

Zhang, Y., Cheng, Y., Cai, H., He, S., Shan, Q., Zhao, H., Chen, Y., & Wang, B. (2017). Catalyst-free aerobic oxidation of aldehydes into acids in water under mild conditions. *Green Chemistry*, 19(23), 5708–5713. <https://doi.org/10.1039/c7gc02983g>

Zhou, Q. (2011). *Development of New Analytical Methods for Aroma Analysis and Investigation of Impact of Native Yeasts on Wine Aroma*. [Doctoral dissertation, Oregon State University]. <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/handle/1957/61619>

References

- Beránek, J., & Kubátová, A. (2008). Evaluation of solid-phase microextraction methods for determination of trace concentration aldehydes in aqueous solution. *Journal of Chromatography A*, 1209(1–2), 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.013>
- Calejo, I., Moreira, N., Araújo, A. M., Carvalho, M., De Lourdes Bastos, M., & De Pinho, P. G. (2016). Optimisation and validation of a HS-SPME-GC-IT/MS method for analysis of carbonyl volatile compounds as biomarkers in human urine: Application in a pilot study to discriminate individuals with smoking habits. *Talanta*, 148, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.070>
- Lee, W., & Huang, C. (2019). Formation of disinfection byproducts in wash water and lettuce by washing with sodium hypochlorite and peracetic acid sanitizers. *Food Chemistry*, X, 1, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100003>
- Mosendz, A., Levchik, V., & Zui, M. (2021). The preconcentration of aromatic aldehydes on polydimethylsiloxane-divinylbenzene fiber. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 719(1), 71–83. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862462>
- Mosendz, A., Levchik, V., & Zui, M. (2024). Derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography for determination of dialdehydes–biomarkers of oxidative stress. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1–14. <https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2368109>
- O'Brien, P. J., Siraki, A. G., & Shangari, N. (2005). Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Critical Reviews in Toxicology*, 35(7), 609–662. <https://doi.org/10.1080/10408440591002183>
- Pacolay, B. D., Ham, J. E., & Wells, J. R. (2006). Use of solid-phase microextraction to detect and quantify gas-phase dicarbonyls in indoor environments. *Journal of Chromatography A*, 1131(1–2), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.069>
- Rodigast, M., Mutzel, A., Iinuma, Y., Haferkorn, S., & Herrmann, H. (2015). Characterisation and optimisation of a sample preparation method for the detection and quantification of atmospherically relevant carbonyl compounds in aqueous medium. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6), 2409–2416. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2409-2015>
- Rogers, C. A., Gaskin, S. E., Thredgold, L. D., & Pukala, T. L. (2023). An approach to quantify ortho-phthalaldehyde contamination on work surfaces. *Annals of Work Exposures and Health*, 67(7), 886–894. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxad039>
- Saison, D., De Schutter, D. P., Delvaux, F., & Delvaux, F. R. (2009). Determination of carbonyl compounds in beer by derivatisation and headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(26), 5061–5068. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.077>
- Serrano, M., Gallego, M., & Silva, M. (2016). Analysis of endogenous aldehydes in human urine by static headspace gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1437, 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.056>
- Tsai, S., & Kao, K. (2012). Determination of furfural in beers, vinegars and infant formulas by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(1), 76–84. <https://doi.org/10.1080/03067319.2010.496050>
- Tsikas, D. (2017). Assessment of lipid peroxidation by measuring malondialdehyde (MDA) and relatives in biological samples: Analytical and biological challenges. *Analytical Biochemistry*, 524, 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.10.021>
- Wang, Y., Wu, Q., Muskhelishvili, L., Davis, K., Wynne, R., Tripathi, P., Bryant, M. S., Rua, D., & Cao, X. (2021). Toxicity of Ortho-phthalaldehyde Aerosols in a Human in Vitro Airway Tissue Model. *Chemical Research in Toxicology*, 34(3), 754–766. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00379>
- Weitner, T., Inić, S., Jablan, J., Gabričević, M., & Domijan, A.-M. (2016). Spectrophotometric Determination of Malondialdehyde in Urine Suitable for Epidemiological Studies. *Croatica Chemica Acta*, 89(1), 133–139. <https://doi.org/10.5562/cca2902>
- Zhang, H., Chen, D., Ma, H., & Cheng, P. (2015). Real-Time detection of traces of benzaldehyde in benzyl alcohol as a solvent by a flexible lanthanide microporous Metal–Organic framework. *Chemistry*, 21(44), 15854–15859. <https://doi.org/10.1002/chem.201502033>
- Zhang, Y., Cheng, Y., Cai, H., He, S., Shan, Q., Zhao, H., Chen, Y., & Wang, B. (2017). Catalyst-free aerobic oxidation of aldehydes into acids in water under mild conditions. *Green Chemistry*, 19(23), 5708–5713. <https://doi.org/10.1039/c7gc02983g>
- Zhou, Q. (2011). *Development of New Analytical Methods for Aroma Analysis and Investigation of Impact of Native Yeasts on Wine Aroma*. [Doctoral dissertation, Oregon State University]. <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/handle/1957/61619>

Отримано редакцією журналу / Received: 20.03.24
Прорецензовано / Revised: 27.03.24
Схвалено до друку / Accepted: 03.04.24

Anastasiia MOSENDZ, PhD Student
ORCID ID: 0009-0003-9135-3011
e-mail: anastasiamosendz@knu.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

COMPARISON OF DERIVATIZATION AND SOLID-PHASE MICROEXTRACTION OF A SET OF AROMATIC ALDEHYDES AND DIALDEHYDES FOR GC/FID DETERMINATION IN AQUEOUS SAMPLES

Background. One of the main advantages of chromatography is the ability to separate and simultaneously determine a large number of compounds. In the case of the analysis of aldehydes, in addition to the optimization of chromatographic separation and detection, methods are designed to include sample preparation and derivatization with the selection of optimal conditions. Among the methods available in the literature, there are some that enable the determination ranging from a few to 80 or more carbonyl compounds simultaneously, with varying sensitivity. The aim of this work was to investigate the differences in derivatization using O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine and in the solid-phase microextraction of a number of aromatic aldehydes and dialdehydes during determination using gas chromatography.

Methods. The methods of solid-phase microextraction and gas chromatography (with a flame ionization detector) were used in this work. For measurements that required avoiding the possible impact of solid-phase extraction conditions on the results, liquid extraction with hexane was used.

Results. The study has shown that derivatization parameters such as pH and reaction time differ slightly for aromatic aldehydes and dialdehydes, while the effect of ionic strength during solid-phase microextraction can lead to both an increase as well as a decrease in the analytical signal depending on the structure (nature) of the aldehyde and its derivative. The histograms and graphical dependences of the peak areas of analytes on the parameters of derivatization and solid-phase microextraction presented in this paper illustrate the effect of different sample preparation conditions on the analytical signal of aldehydes and, therefore, on the sensitivity of the determination.

Conclusions. In this work, the effect of parameters of derivatization and solid-phase microextraction of aldehydes of different nature, aromatic and dialdehydes, on gas chromatography with flame ionization detection determination was investigated. It was found that the optimum temperature for solid-phase microextraction for most aldehydes is 80 °C; for 2-furaldehyde the analytical signal decreases by 30 % from the maximum when the temperature increases from 50 to 80 °C, and the transition from 1 to 10 % sodium chloride content in aqueous solution reduces the analytical signal by 40 % for dialdehydes. Considering the above, a significant loss in sensitivity is observed for some of the aldehydes studied in the determination of a mixture of aldehydes. Therefore, when determining the analytes, it is necessary to differentiate the conditions of derivatization and solid-phase microextraction of aromatic aldehydes and dialdehydes, and sample preparation of samples containing 2-furaldehyde should be carried out individually under different conditions.

Keywords: solid-phase microextraction, sample preparation, gas chromatography, derivatization, sorption, microextraction.

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 546.3+549.7

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).4)

Катерина ТЕРЕБІЛЕНКО¹, д-р хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0003-2403-4347
e-mail: kateryna_terebilenko@knu.ua

Лілія САЄНКО¹, студ.
ORCID ID: 0009-0007-6613-7463
e-mail: saenko_liliya@ukr.net

Валерія ЗОЗУЛЯ¹, д-р філософії з хімії, пров.інж.
ORCID ID: 0000-0002-8930-681X
e-mail: zozuliauniv@gmail.com

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, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛА НА ОСНОВІ ФОСФАТО-БОРАТІВ НАТРІЮ, МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДОМ МОЛІБДЕНУ(VI) ТА ОКСИДОМ ЄВРОПІЮ(III)

Вступ. Дизайн нових люмінесцентних матеріалів на основі ізотропних оксидних систем є одним із ключових завдань для оптимізації оптичних властивостей сучасних світлодіодних джерел освітлення. Особливої уваги заслуговує скло на основі фосфато-боратів, до складу якого введено модифікатори оптичних властивостей. Серед них оксид європію(III) відповідає за люмінесцентні властивості, а оксид молибдену(VI) є частково склотвірним і сенсibiliзуючим агентом.

Методи. Використано метод швидкого охолодження сольового розплаву для одержання фосфатно-боратного скла з подальшим гартуванням одержаних зразків на мідному листі. Скло схарактеризовано методами ІЧ і люмінесцентної спектроскопії, спектроскопією дифузного відбиття та рентгенофазовим аналізом.

Результати. Встановлено закономірності одержання фосфатно-боратного скла, що модифіковано оксидом молибдену(VI), наведеного складу: $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10.0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20.0-60.0$) і показано, що збільшення концентрації B_2O_3 від 45 до 60 % мол. супроводжується збільшенням гігроскопічності отриманих аморфних матеріалів і зниженням розчинності щодо Eu_2O_3 під час ізотермічної витримки за 1000 °C протягом 2 год. Уперше показано вплив B_2O_3 на будову оксидного скла на основі фосфато-молибдатів, а саме під час досягнення $x = 45$ % мол B_2O_3 густина скла збільшується з $\rho = 2,20$ г/см³ до $\rho = 2,45-2,50$ г/см³, що відповідає формуванню додаткових ланцюгів завдяки більшій координаційній ємності боратних тетраедрів порівняно із фосфатними.

Висновки. Показано, що найбільш перспективним для моделювання червоних люмінофорів є скло $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$, яке ефективно збуджується УФ випромінюванням. Ширина забороненої зони для отриманого люмінесцентного скла встановлена як 3,65 еВ.

Ключові слова: оксидне скло; розплавний метод; оксид бору; люмінесценція; європій.

Вступ

Натепер розробка нових оксидних ізотропних матеріалів є актуальною, зокрема, під час створення сучасних люмінесцентних покриттів, що мають високу термічну та хімічну стійкість у комбінації з порівняно невисоким вмістом люмінофорів і низьким енергоспоживанням (Awang et al., 2023). Як аморфний матеріал у таких системах можуть використовуватись різноманітні склотвірні оксиди (Hu et al., 2023), що є основою для дизайну комбінованих оксидних стекл (B_2O_3 , P_2O_5 , MoO_3 , WO_3), серед яких, завдяки своїй хімічній стійкості, найбільш популярним залишається SiO_2 (Deng et al., 2024; Ravi Teja et al., 2024; Zhang et al., 2023).

У зв'язку з енергетичною кризою, що стала особливо гострою в Україні останній рік, стався якісний стрибок у застосуванні додаткових люмінесцентних покриттів для полікристалічних кремнієвих сонячних панелей (Mayavan, 2024). Роль таких покриттів полягає у використанні змішаних стекл як аморфної основи й часточок люмінофорів як конверторів ультрафіолетового світла до видимого діапазону. Таким чином вдається підвищити ККД полікристалічних кремнієвих сонячних панелей на 2–4 % (Roh et al., 2018).

Підвищення ККД напівпровідникових панелей на основі силіцію досягається введенням люмінофорів, які ефективно збуджуються в ділянці, ультрафіолетового світла, і випромінюють у видимому діапазоні. Уведення комплексів європію(III) у полімерні покриття виявилось

малоефективним завдяки значній фотодеградації отриманого композитного покриття (González-Pérez et al., 2015; Brito-Santos et al. 2023), тому вектор сучасних досліджень зосередився на вивченні саме оксидних систем складу люмінофор – скло, композити такого складу в літературі часто згадуються як "Phosphor-in-Glass" (Satpute et al., 2022).

Серед ефективних систем – конверторів УФ світла у видиме світло визначальну роль прийнято віддавати власне часточкам люмінофору, водночас очевидним є зниження ефективності конвертування світла отриманого покриття у зв'язку з "розбавленням" активного компоненту в аморфній матриці. Розглядається можливість виготовлення скла, склад якого модифіковано оксидом молибдену як можливого сенсibiliзатора люмінесценції для іонів європію(III).

Мета роботи – синтезувати методом високотемпературного розплавного методу фосфатно-боратні стекла, модифіковані оксидом молибдену(VI) і дослідити їх як матеріали для створення покриттів – конверторів УФ у видиме світло.

Методи

Скло $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10.0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20.0-60.0$) отримували методом плавлення високотемпературного розплаву з подальшим швидким його охолодженням на мідному листі для загартування. Як вихідні речовини використовували NaH_2PO_4 (х.ч.), MoO_3 (о.с.ч.), B_2O_3 (х.ч.) та Eu_2O_3 (х.ч.). Синтез нелегова-

ного фосфатно-боратного скла відбувався за такою схемою: вихідні речовини поміщалися у платиновий тигель і витримувалися у плавильній печі за 1000 °C протягом 45 хв до повного виділення води та гомогенізації розплаву. Далі отриманий розплав виливали на мідний лист та аналізували. Скло $(44,95-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,95-0.5x)Na_2O-0,1Eu_2O_3$ ($x = 20,0-60,0$) отримували за аналогічною схемою, однак час гомогенізації був збільшений із 45-хв до 2 год.

Густину (ρ) зразків скла визначено методом Архімеда з точністю $\rho = 0,2$ г/см³. Аморфність отриманих матеріалів підтверджували на основі дифрактограм, отриманих на дифрактометрі LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання $CuK\alpha$) у дискретному режимі (крок 0,02°, діапазон кутів $2\theta = 5,0-60,0$). Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer BX (США). Спектри дифузного відбиття реєстрували для подрібнених до стану порошків стекол на спектрофотометрах UV-2600i SHIMADZU. Спектри фотолюмінесценції записано на спектрофлуориметрі SHIMADZU RF-6000.

Результати

На першому етапі дослідження визначали ділянку існування гомогенного скла у системі $(44,5-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,5-0.5x)Na_2O$, а введення активатора проводили для вузького діапазону стабільних стекол із найнижчою гідрофільністю. Вибір компонентів для одержання скла обумовлений такими чинниками:

1) P_2O_5 та B_2O_3 є відомими склотвірними оксидами, водночас поодиночі вони характеризуються значною гідрофільністю та високими температурами склування.

2) MoO_3 – модифікатор, який, за літературними даними, знижує температуру склоутворення, підвищує механічну стійкість і стійкість до води.

3) Na_2O – модифікатор, який дозволяє змінювати властивості скла, тобто співвідношення Na/B та Na/P визначають ступінь полімеризації фосфатних і боратних груп у склі.

Для модифікування оптичних властивостей скла до його складу вводилося 10 % мол. оксиду молібдену(VI), оскільки за більшого вмісту цього модифікатора ймовірним є окисно-відновні процеси $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$ із втратою прозорості отриманого скла (Poirier et al., 2008). Вміст оксиду бору в дослідженні варіювався від 20 до 60 % мол. (табл. 1), а характер взаємодії в аморфній системі вивчали ІЧ спектроскопією (рис. 1а). Так, для усіх досліджених стекол в ділянці 510–540 см⁻¹ спостерігається розширена смуга, що відповідає деформаційним коливанням $\delta(PO_4^{3-})$. Смуга низької інтенсивності за 740–760 см⁻¹ належить до коливань $\nu_s(P-O-P)$. Інтенсивна смуга, у межах якої виділено три максимуми за 902, 1012 і 1260 см⁻¹ належать до коливань $\nu_s(PO_4^{3-}) + \nu_{as}(PO_4^{3-})$ у фосфатному тетраедрі з низьким ступенем полімеризації. Характеристична смуга за 1385 см⁻¹, що відповідає за $\nu_{as}(BO_3^{3-})$, характеризується поступовим збільшенням інтенсивності зі зростанням вмісту оксиду бору до 40 % мол. Такий розподіл смуг в ІЧ-спектрі має місце у випадку $x = 20,0-40,0$ % мол. B_2O_3 і свідчить на користь того, що оксид бору в цьому концентраційному проміжку вбудовується в існуючі фосфатні ланцюги та не створює додаткових сіток. Роль оксиду бору змінюється із досягненням значень $x = 45-60$ % мол. B_2O_3 . Про утворення додаткової щільної мережної сітки на основі оксиду бору як склотвірного агента свідчить поява смуг за 1440 см⁻¹, що відповідають $\nu_{as}(B-O-B)$ у боратних тетраедрах (Hidi et al., 2013). Зміна ролі оксиду бору у складі скла відбувається стрибкоподібно за 45 % мол. B_2O_3 і для цієї точки відмічено суттєву гідрофільність отриманого скла. Так, смуга поглинання за 1632 см⁻¹, яка належить до деформаційних коливань адсорбованої води та широка смуга поглинання в ділянці 3000–3600 см⁻¹ відповідають загальному внеску валентних коливань поверхневих гідроксильних груп і адсорбованої на поверхні води.

Таблиця 1

Склад скла $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$), отриманого за 1000°C

Код зразку	Склад скла, % мол.				Співвідношення	
	P_2O_5	Na_2O	B_2O_3	MoO_3	Na/B	B/Mo
SA1	35,00	35,00	20,00	10,00	1,75	2,00
SA2	30,00	30,00	30,00	10,00	1,00	3,00
SA3	27,50	27,50	35,00	10,00	0,79	3,50
SA4	25,00	25,00	40,00	10,00	0,63	4,00
SA5	22,50	22,50	45,00	10,00	0,50	4,50
SA6	20,00	20,00	50,00	10,00	0,40	5,00
SA7	17,50	17,50	55,00	10,00	0,32	5,50
SA8	15,00	15,00	60,00	10,00	0,25	6,00

Про вплив оксиду бору на будову скла $(44,5-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,5-0.5x)Na_2O$ також вказує значення густини отриманих стекол (рис.1б): за $x = 20-40$ % мол. значення залишаються в межах $\rho = 2,22-2,23$ г/см³, а із досягненням $x = 45$ % мол B_2O_3 густина стрімко досягає значень $\rho = 2,45-2,50$ г/см³, що відповідає за формування додаткових ланцюгів у склі завдяки більшій координаційній ємності боратних тетраедрів порівняно із фосфатними (Hidi et al., 2013).

З метою дизайну люмінесцентних покриттів, що ефективно поглинають в УФ ділянці спектру до складу стекол $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ було введено активатор 0,1 % мол. Eu_2O_3 за умови $x = 20-40$ % мол. Таке обмеження за кількістю оксиду бору обумовлено тим, що скла з високим вмістом B_2O_3 мають підвищену гігроскопічність. Унаслідок дослідження

встановлено, що за умови витримки розплавів складу $(44,95-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,95-0.5x)Na_2O-0,1Eu_2O_3$ ($x = 20,0-60,0$) розчинність оксиду Європію знижується зі збільшенням вмісту B_2O_3 . Оптично прозоре скло вдалося отримати для системи складу $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$. Спектр дифузного відбиття та спектр люмінесценції якого наведено на рис. 2.

Спектр дифузного відбиття легованого скла наведено на рис. 2а. Варто зазначити, що навіть за незначного вмісту Eu_2O_3 у спектрі присутня смуга низької інтенсивності за 464 нм, що належить до ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ електронного переходу. Ширина забороненої зони для скла оцінювалась на основі спектрів дифузного відбиття, які перераховано у спектри поглинання згідно з перетворенням Кубелки – Мунка. На вставці до рис. 2а

наведено залежності $(\alpha h\nu)/r=f(h\nu)$, де α – показник поглинання, а r – константа, яка залежить від характеристик поглинального переходу й електронної будови напівпровідника, $h\nu$ – енергія фотона, що поглинається. Під час розрахунку було взято значення r до прямозонних напівпровідників із дозволеними поглинальними переходами.

Ширина забороненої зони для отриманого люмінесцентного скла встановлена як 3,65 еВ.

Рентгенограми отриманих стекл характеризуються відсутністю рефлексів від кристалічних компонентів в ділянці 5,0–60,0 кутів 2 θ . Характеристичне для фосфатно-боратних стекл гало розміщується в ділянці 25–35° 2 θ .

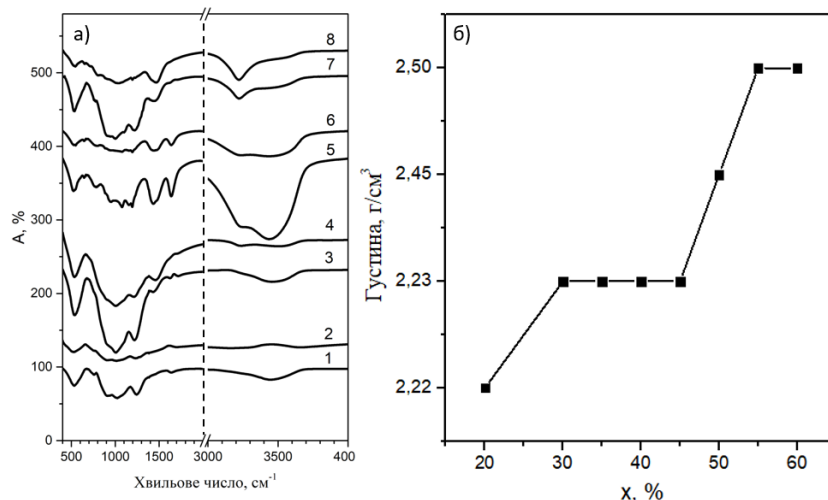


Рис. 1. ІЧ спектри стекл $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3-10,0\text{MoO}_3-(45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 20,0-60,0$), де номер кривої відповідає коду зразка (1– SA1) (а); (б) вплив концентрації оксиду бору x на густину отриманих аморфних матеріалів

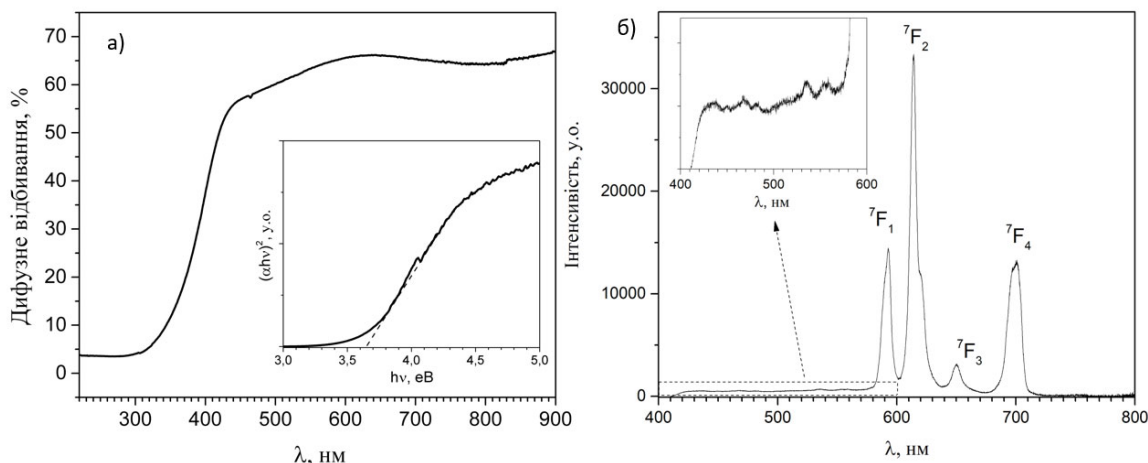


Рис. 2. Спектр дифузного відбиття (а) і спектр люмінесценції за $\lambda_{\text{зб}} = 395 \text{ нм}$ і $T = 300 \text{ К}$ скла $34,95\text{P}_2\text{O}_5-20,0\text{B}_2\text{O}_3-10,0\text{MoO}_3-34,95\text{Na}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$

У спектрі люмінесценції скла $34,95\text{P}_2\text{O}_5-20,0\text{B}_2\text{O}_3-10,0\text{MoO}_3-34,95\text{Na}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$, отриманого під час збудження 395 нм і кімнатної температури найбільш інтенсивними є смуги з максимумом за 593, 614, 650 і 701 нм, що належать до випромінювальних електронних переходів іона європію(III). Найвищу інтенсивність має смуга за 614 нм, що відповідає електрон-дипольного переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. До магнітно-дипольного переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ належить смуга 593 нм. Оскільки електрон-дипольний електронний перехід є чутливим

до найближчого координаційного оточення центру світіння, співвідношення інтегральної інтенсивності ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ до ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ прийнято вважати кількісним параметром, який показує ступінь асиметрії кисневого оточення у матриці, у якій іон європію(III) розташований (Deng et.al., 2021). У випадку дослідженого скла величина $R = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ визначена як 2,4. Це значення близьке до таких, що визначались для боратних стекл складу $89,5\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-0,5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (Reisfeld et al., 2004).

Таблиця 2

Аналіз спектру люмінесценції скла $34,95\text{P}_2\text{O}_5-20,0\text{B}_2\text{O}_3-10,0\text{MoO}_3-34,95\text{Na}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$				
Електронний перехід	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
Положення максимуму емісії, нм	593	614	650	701
Область інтегрування, нм	580–600	605–630	640–660	685–710
Нормована інтегральна інтенсивність, в.о.	100	240	25	135

Дискусія і висновки

Серед спектральних особливостей отриманого люмінесцентного скла варто відзначити такі особливості:

- в ділянці 500–600 нм (вставка на рис. 2б) демонструє низькоінтенсивні смуги електронних переходів $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (530 нм) і $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (555 нм), прояв яких є нетиповим для боратного скла;
- смуги електронних переходів $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ і $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ характеризуються значною асиметрією в будові.
- відсутність штарківського розщеплення відповідних електронних переходів у діапазоні 550–750 нм є типовим для спектрів люмінесценції європію(III) в аморфних матрицях.
- максимум випромінювання отриманого скла лежить в ділянці 614 нм, що вказує на перспективу застосування отриманих стеклов у складі червоних люмінофорів.

Отже, на основі встановлених закономірностей одержання фосфатно-боратного скла що модифіковано оксидом молібдену(VI) $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$) показано, що збільшення концентрації B_2O_3 від 45 до 60 % мол призводить до збільшення густини отриманого скла від 2,2 до 2,5 г/см³, збільшення гігроскопічності отриманих аморфних матеріалів і зниження розчинності щодо Eu_2O_3 під час ізотермічної витримки 1000 °С. Показано, що найбільш перспективним для моделювання червоних люмінофорів є скло $34,95P_2O_5-20,0B_2O_3-10,00MoO_3-34,95Na_2O-0,1Eu_2O_3$, який ефективно збуджується УФ випромінюванням. Встановлені закономірності можуть використовуватись для розробки композитних матеріалів – конверторів УФ випромінювання у видиме світло для полікристалічних сонячних батарей.

Внесок авторів: Катерина Теребіленко – концептуалізація, методологія, написання; Лілія Саєнко – синтез скла, оформлення та опис ІЧ-спектрів; Валерія Зозуля – вимірювання густини скла, інтерпретація оптичних властивостей; Микола Слободяник – перегляд і редагування.

Подяки, джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант 0122U001959). Автори статті вдячні канд. хім. наук О. Ю. Васильєвій і д-ру хім. наук І. О. Гуральському за допомогу у проведенні спектральних досліджень.

Список використаних джерел

- Awang, A., Ghoshal, S. K., & Samavati, A. (2023). Spectroscopic Studies of Rare-Earth-Doped Glasses for LED Applications. In *Advanced Materials for Solid State Lighting* (pp. 225–252). Singapore: Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-4145-2_9
- Brito-Santos, G., Gil-Hernández, B., Hernández-Rodríguez, C., González-Díaz, B., Guerrero-Lemus, R., & Sanchiz, J. (2023). Degradation analysis of highly UV-resistant down-shifting layers for silicon-based PV module applications. *Materials Science and Engineering: B*, 288, 116207. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116207>
- Deng, C. B., Zhang, M., Lan, T., Zhou, M. J., Wen, Y., Zhong, J., & Sun, X. Y. (2021). Spectroscopic investigation on Eu³⁺-doped TeO₂-Lu₂O₃-WO₃ optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 554, 120565. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120565>
- Deng, L., Li, J., Chen, J., & He, J. (2024). Thermal reduction triggered red-orange to blue-violet color-tunable Eu doped bulk transparent nanoporous Al₂O₃-SiO₂ glass for LEDs. *Materials Science and Engineering: B*, 305, 117446. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117446>
- González-Pérez, S., Sanchiz, J., González-Díaz, B., Holinski, S., Borchert, D., Hernández-Rodríguez, C., & Guerrero-Lemus, R. (2015). Luminescent polymeric film containing an Eu (III) complex acting as UV protector and down-converter for Si-based solar cells and modules. *Surface and Coatings Technology*, 271, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.074>
- Hidi, I. J., Melinte, G., Stefan, R., Bindea, M., & Baia, L. (2013). The study of the structure and bioactivity of the B₂O₃•Na₂O•P₂O₅ system. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(8), 1187–1194. <https://doi.org/10.1002/jrs.4330>
- Hu, G., Liu, Q., Yang, Y., Yao, J., Zhou, Y., & Zeng, F. (2023). Regulation of luminescence properties of Gd₂O₃-B₂O₃-SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ glasses by

the content of Eu³⁺. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(12), 1018. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10342-9>

Mayavan, A. (2024). Comprehensive Review on Downconversion/Downshifting Silicate-Based Phosphors for Solar Cell Applications. *ACS omega*, 9(15), 16880–16892. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08806>

Poirier, G., Ottoboni, F. S., Castro Cassanjes, F., Remonte, Á., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2008). Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4481–4487. <https://doi.org/10.1021/jp711709r>

Ravi Teja, V., Sreenivasulu, M., & Chavan, V. K. (2024). Optical Applications of Europium Ion Doped Silicate Glasses: W-LED. *Silicon*, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02942-9>

Reisfeld, R., Zigansky, E., & Gaft, M. (2004). *Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. Molecular Physics*, 102(11–12), 1319–1330. <https://doi.org/10.1080/00268970410001728609>

Roh, H. S., Han, G. S., Lee, S., Kim, S., Choi, S., Yoon, C., & Lee, J. K. (2018). New down-converter for UV-stable perovskite solar cells: Phosphor-in-glass. *Journal of Power Sources*, 389, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.026>

Satpute, N. S., Mehare, C. M., Tiwari, A., Swart, H. C., & Dhoble, S. J. (2022). Synthesis and luminescence characterization of downconversion and downshifting phosphor for efficiency enhancement of solar cells: Perspectives and challenges. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(7), 3354–3391. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00595>

Zhang, F., Liang, X., Wei, R., Guo, H., & Hu, F. (2023). Tunable luminescence of Bi³⁺/Eu³⁺-doped SiO₂-Al₂O₃-MCO₃ (M= Ca, Sr, Ba) glasses for WLED. *Journal of Rare Earths*. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.09.012>

References

- Awang, A., Ghoshal, S. K., & Samavati, A. (2023). Spectroscopic Studies of Rare-Earth-Doped Glasses for LED Applications. In *Advanced Materials for Solid State Lighting* (pp. 225–252). Singapore: Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-4145-2_9
- Brito-Santos, G., Gil-Hernández, B., Hernández-Rodríguez, C., González-Díaz, B., Guerrero-Lemus, R., & Sanchiz, J. (2023). Degradation analysis of highly UV-resistant down-shifting layers for silicon-based PV module applications. *Materials Science and Engineering: B*, 288, 116207. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116207>
- Deng, C. B., Zhang, M., Lan, T., Zhou, M. J., Wen, Y., Zhong, J., & Sun, X. Y. (2021). Spectroscopic investigation on Eu³⁺-doped TeO₂-Lu₂O₃-WO₃ optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 554, 120565. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120565>
- Deng, L., Li, J., Chen, J., & He, J. (2024). Thermal reduction triggered red-orange to blue-violet color-tunable Eu doped bulk transparent nanoporous Al₂O₃-SiO₂ glass for LEDs. *Materials Science and Engineering: B*, 305, 117446. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117446>
- González-Pérez, S., Sanchiz, J., González-Díaz, B., Holinski, S., Borchert, D., Hernández-Rodríguez, C., & Guerrero-Lemus, R. (2015). Luminescent polymeric film containing an Eu (III) complex acting as UV protector and down-converter for Si-based solar cells and modules. *Surface and Coatings Technology*, 271, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.074>
- Hidi, I. J., Melinte, G., Stefan, R., Bindea, M., & Baia, L. (2013). The study of the structure and bioactivity of the B₂O₃•Na₂O•P₂O₅ system. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(8), 1187–1194. <https://doi.org/10.1002/jrs.4330>
- Hu, G., Liu, Q., Yang, Y., Yao, J., Zhou, Y., & Zeng, F. (2023). Regulation of luminescence properties of Gd₂O₃-B₂O₃-SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ glasses by the content of Eu³⁺. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(12), 1018. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10342-9>
- Mayavan, A. (2024). Comprehensive Review on Downconversion/Downshifting Silicate-Based Phosphors for Solar Cell Applications. *ACS omega*, 9(15), 16880–16892. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08806>
- Poirier, G., Ottoboni, F. S., Castro Cassanjes, F., Remonte, Á., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2008). Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4481–4487. <https://doi.org/10.1021/jp711709r>
- Ravi Teja, V., Sreenivasulu, M., & Chavan, V. K. (2024). Optical Applications of Europium Ion Doped Silicate Glasses: W-LED. *Silicon*, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02942-9>
- Reisfeld, R., Zigansky, E., & Gaft, M. (2004). *Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. Molecular Physics*, 102(11–12), 1319–1330. <https://doi.org/10.1080/00268970410001728609>
- Roh, H. S., Han, G. S., Lee, S., Kim, S., Choi, S., Yoon, C., & Lee, J. K. (2018). New down-converter for UV-stable perovskite solar cells: Phosphor-in-glass. *Journal of Power Sources*, 389, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.026>
- Satpute, N. S., Mehare, C. M., Tiwari, A., Swart, H. C., & Dhoble, S. J. (2022). Synthesis and luminescence characterization of downconversion and downshifting phosphor for efficiency enhancement of solar cells: Perspectives and challenges. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(7), 3354–3391. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00595>
- Zhang, F., Liang, X., Wei, R., Guo, H., & Hu, F. (2023). Tunable luminescence of Bi³⁺/Eu³⁺-doped SiO₂-Al₂O₃-MCO₃ (M= Ca, Sr, Ba) glasses for WLED. *Journal of Rare Earths*. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.09.012>

Отримано редакцією журналу / Received: 01.05.24

Прорецензовано / Revised: 10.05.24

Схвалено до друку / Accepted: 17.05.24

Kateryna TEREBILENKO¹, DSc (Chem), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0003-2403-4347
e-mail: kateryna_terebilenko@knu.ua

Liliia SAIENKO¹, Student
ORCID ID: 0009-0007-6613-7463
e-mail: saenko_liliya@ukr.net

Valeriia ZOZULIA¹, PhD (Chem)
ORCID ID: 0000-0002-8930-681X
e-mail: zozuliauniv@gmail.com

Mykola SLOBODYANIK¹, DSc (Chem), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF GLASSES BASED ON SODIUM PHOSPHATE-BORATES MODIFIED WITH MOLYBDENUM(VI) OXIDE AND EUROPIUM(III) OXIDE

Background. The design of new luminescent materials based on isotropic oxide glasses is one of the key tasks for optimizing the optical properties of modern LED lighting sources. Particularly noteworthy are glasses based on phosphate – borate system, which contain modifiers of optical properties. Among them, europium(III) oxide is responsible for luminescent properties, and molybdenum(VI) oxide is a partial glass-forming and sensitizing agent.

Methods. In this work, a method of rapid cooling of a salt melt was used to obtain phosphate-borate glasses, followed by quenching of the obtained samples on a copper sheet. The glasses were characterized by infrared and luminescence spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and X-ray diffraction analysis.

Results. The peculiarities of obtaining phosphate-borate glass modified with molybdenum(VI) oxide of the following composition have been established: $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10.0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20.0-60.0$) and it is shown that an increase in the concentration of B_2O_3 from 45 to 60 % mol is accompanied by an increase in the hygroscopicity of the obtained amorphous materials and a decrease in solubility relative to Eu_2O_3 at an isothermal holding of 1000 °C. For the first time, the influence of B_2O_3 on the structure of glasses is shown, namely, when $x = 45$ % mol B_2O_3 is reached, the density of glasses increases from $\rho = 2.20$ g/cm³ to $\rho = 2.45-2.50$ g/cm³, which is responsible for the formation of additional chains in glass due to the greater coordination capacity of borate tetrahedra compared to phosphate ones.

Conclusions. It has been shown that the most promising for modeling red phosphors is the glass $34.95P_2O_5 - 20.0B_2O_3 - 10.00MoO_3 - 34.95Na_2O - 0.1Eu_2O_3$, which is effectively excited by UV radiation. The band gap for the resulting luminescent glass is estimated as 3.65 eV.

Keywords: oxide glass, melt synthesis, boron oxide, luminescence, europium.

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 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).5)

Наталія СТРУТИНСЬКА, д-р хім. наук, ст. дослідник

ORCID ID: 0000-0001-9738-9689

e-mail: n.strutynska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

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

ORCID ID: 0000-0001-9900-3751

e-mail: yurii.titov@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

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

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ІЗО- ТА ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ У СТРУКТУРІ ЗМІШАНОАНІОННОГО ФОСФАТУ

Вступ. Одним зі способів впливу на функціональні властивості складних фосфатів лужних і полівалентних металів є часткове заміщення катіонів-компенсаторів заряду аніонної підґратки та атомів у каркасоформуючих позиціях. Значний інтерес на сьогодні привертають змішаноаніонні фосфати загального складу $\text{Na}_4\text{M}'_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, завдяки особливостям структури як перспективні катодні матеріали для натрій-іонних батарей.

Метою роботи є вивчення можливості часткового заміщення катіонів натрію на катіони літію чи калію, а також атомів у каркасоформуючих позиціях Co^{2+} на Fe^{3+} зі збереженням вихідної структури $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Методи. Використано метод розплавного синтезу для одержання фосфатів, методи порошкової рентгенівської дифракції та ІЧ спектроскопії для їхньої характеристики.

Результати. Показано можливість реалізації гетеровалентного заміщення Co^{2+} на Fe^{3+} до 16,6 мол% у структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ і синтезовано склокераміки фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0.1$ чи 0.5), що належать до орторомбічної сингонії, просторової групи $\text{Pn}2_1\text{a}$, параметри комірок для яких зменшуються по мірі збільшення ступеня заміщення атомів у каркасоформуючій позиції. Встановлено, що в результаті взаємодії за мольних співвідношень $\text{Na}:\text{M}':\text{Co}:\text{Fe}:\text{P}=3,0:0,5:2,5:0,5:4,0$ ($\text{M}' - \text{Li}^+, \text{K}^+$), що передбачало реалізацію комбінованого часткового заміщення у каркасоформуючих і порожнинних позиціях структури $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ формуються композити на основі фаз $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (понад 50 мас%), $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ і NaCoPO_4 .

Висновки. Одержані результати свідчать про можливість гетеровалентного заміщення катіонів кобальту на ферум (III) у структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, що передбачає формування до 12,5 % вакансій у порожнинних позиціях і в подальшому може використовуватись для регулювання іонпровідних властивостей матеріалів на основі змішаноаніонних фосфатів з аніонною підґраткою типу $[\text{M}'_{3-x}\text{M}''_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{4-x-}$ для розробки натрій-іонних батарей.

Ключові слова: розплавний метод синтезу, змішаноаніонні фосфати, кобальт, ферум, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Вступ

Складнооксидні фосфати лужних і полівалентних металів мають перспективи практичного використання завдяки наявності в них спектру корисних функціональних характеристик – електрофізичних, каталітичних, магнітних та ін. (Alloun et al., 2023; Hadouchi et al., 2021; Liu et al., 2012). Це зумовлено значним розмаїттям їхніх структурних типів, що забезпечується зв'язуванням оксигенових поліедрів двовалентних металів із різними типами фосфатних аніонів: PO_4 , P_2O_7 , а також їх комбінаціями. Особливого інтересу привертають клас сполук, каркаси яких побудовані з PO_4 тетраедрів і конденсованих P_2O_7 груп загального складу $\text{Na}_4\text{M}'_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}' - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}$), що проявляють ряд корисних властивостей (Sanz et al., 2001; Kim et al., 2013; Kumar et al., 2019; Senthilkumar et al., 2020; Liu et al., 2019) і є перспективними для розробки натрій-іонних батарей, гібридних суперконденсаторів. У випадку $\text{Na}_{3.85}\text{Co}_{2.85}\text{Al}_{0.15}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ показано, що легування вихідної матриці іонами алюмінію підвищує не лише іонну провідність, але також поліпшує структурну стабільність вихідної матриці (Liu et al., 2019).

Отже, натеper під час розробки ефективних функціональних матеріалів на основі зазначених фаз необхідним є з'ясування можливостей реалізації хімічного модифікування структури, встановлення зв'язку між ступенем і різними типами ізо- і гетеровалентного заміщення в матриці та функціональними характеристиками фосфатів.

Мета роботи – дослідження можливості часткового заміщення атомів у каркасоформуючих позиціях Co(II) на Fe(III) , а також катіонів натрію на катіони літію чи калію у вихідній структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ за принципом $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0,1$ чи $0,5$) і $\text{Na}_{3,0}\text{M}'_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, ($\text{M}' - \text{Li}^+, \text{K}^+$).

Методи

Можливості заміщення катіону-компенсатора заряду й атомів у каркасоформуючій позиції досліджували з використанням методу розплавного синтезу для мольних співвідношень у вихідній суміші $\text{Na} : \text{M}' : \text{Co} : \text{Fe}^{III} : \text{P} = (3,5-x) : x : (3-y) : y : 4,0$ ($x = 0$ чи $0,5$, $y = 0,1$ чи $0,5$). Як вихідні речовини використовували NaH_2PO_4 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , CoO , Fe_2O_3 , H_3PO_4 марок "х.ч.". Методика експерименту передбачала ретельне перетирання стехіометричних кількостей вихідних компонентів, додавання необхідних кількостей отофосфорної кислоти, видалення води на газовому пальнику та плавлення твердого залишку за температури 1273 К протягом 1 год. Гомогенні розплави виливали на мідний лист і в подальшому гомогенні стекла відпалювали за температури 873 К.

Рентгенівські дифрактограми одержаних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0\text{--}60,0^\circ$). Розрахунок параметрів елементарної комірки монофазних фосфатів здійснено з використанням програми FullProf. Розмір кристалітів для склокерамік фосфатів $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_3$

$y\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = (0.1 \text{ чи } 0.5)$ розраховано за формулою Шеррера (Langford, & Wilson, 1978): $L = k\lambda/(\beta \cos \theta_{hkl})$, де k – коефіцієнт, що залежить від кристаліту ($k = 0,9$), β – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), визначається як ширина максимуму на половині його висоти після попереднього вирахування фонового розсіяння, θ_{hkl} – кутове положення дифракційного максимуму. Тип аніона у складі монофазних фосфатів підтверджено з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровані на спектрометрі PerkinElmer Spectrum BX для зразків запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Результати

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків із мольними співвідношеннями $\text{Na} : \text{M}^I : \text{Co} : \text{Fe}^{III} : \text{P} = (3,5-x) : x : (3-y) : y : 4$ ($x = 0 \text{ чи } 0,5$ для $y = 0,5$, $y = 0,1 \text{ чи } 0,5$, для x

$= 0$) показав, що за значень $x = 0$ та $y = 0.1 \text{ чи } 0.5$ формуються монофазні фосфати загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0,1 \text{ чи } 0,5$), що належать до орторомбічної сингонії, просторової групи $Pn2_1a$ (рис. 1а,б), з параметрами комірок: $a = 17,947(8) \text{ \AA}$, $b = 6,487(2) \text{ \AA}$, $c = 10,416(8) \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{3,9}\text{Co}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ та $a = 17,655(6)$, $b = 6,476(2) \text{ \AA}$, $c = 10,386(9) \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{3,5}\text{Co}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, що є дещо меншими за відповідні значення для вихідного фосфату $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: ($a = 18,046(8) \text{ \AA}$, $b = 6,519(6) \text{ \AA}$, $c = 10,516(8) \text{ \AA}$) з літератури (Gezović et al., 2021). Розрахунок розмірів кристалітів для синтезованих склокерамік показав, що збільшення ступеня заміщення кобальту на ферум від 3,3 до 16,6 мол% призводить до зменшення середнього розміру частинок від 87 нм до 65 нм.

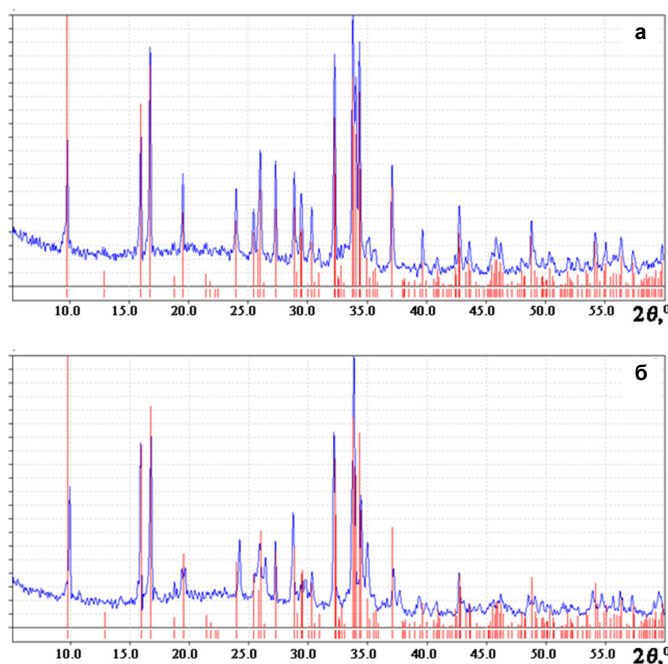


Рис. 1. Порошкові рентгенограми синтезованих склокерамічних фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = 0.1$ (а) чи 0.5 (б) (орторомбічна сингонія, пр. гр. $Pn2_1a$). Індексуювання здійснено з урахуванням даних для $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (# 01-089-0579)

У випадку комплексного заміщення за принципом $0.5\text{Co}^{2+} + \text{Na}^+ \rightarrow 0.5\text{Fe}^{3+} + 0.5\text{M}^I + 0.5\text{V}$ (V – вакансії у порожнинах каркасу, M^I – Li^+ , K^+) у вихідній структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ формуються багатокомпонентні суміші фосфатів вміст і склад яких залежить від природи лужного металу (рис. 2). Так, у випадку літєвмісної шихти основними є фази на основі фосфатів загального складу: $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (50 мас%) + $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ + NaCoPO_4 (рис. 2а), а у випадку калієвмісної шихти одержано суміш $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (65 мас%) + $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ (рис. 2б).

ІЧ-спектри монофазних склокерамічних фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = (0.1 \text{ чи } 0.5)$ наведені на рис. 3. Смуги в частотній ділянці $890\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ є суперпозицією симетричних та асиметричних валентних коливань $\nu(\text{P-O})$ у PO_4 -тетраєдрах і PO_3 -групи дифосфатного аніону. Коливальна мода близько 720 см^{-1} належить до коливань місткового P-O-P зв'язку у дифосфатному аніоні. Смуги в низькочастотній області $480\text{--}670 \text{ см}^{-1}$ віднесені до деформаційних коливань зв'язків O-P-O ($\delta(\text{O-P-O})$).

Дискусія і висновки

Формування монофазних фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = (0.1 \text{ чи } 0.5)$, що

належать до орторомбічної сингонії (пр. гр. $Pn2_1a$) вказує на можливість реалізації часткового гетеровалентного заміщення в каркасоформуючій позиції $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ з утворенням аніонної підгратки $[\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{(4-y)-}$ у порожнинах якої містяться катіони натрію й існують вакантні позиції. Наявність останніх матиме безпосередній вплив на іонну провідність таких матеріалів, як це було показано для фосфату $\text{Na}_{3.85}\text{Co}_{2.85}\text{Al}_{0.15}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, для якого продемонстровано можливість заміщення лише 5 % $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (Liu et al., 2019). У представленій роботі ступінь заміщення кобальту сягає 16 %, що дозволяє збільшити кількість вакансій у позиціях катіонів натрію з 3,37 % до 12,5 % порівняно з $\text{Na}_{3.85}\text{Co}_{2.85}\text{Al}_{0.15}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. У випадку часткової заміни катіонів натрію в дефектній структурі $\text{Na}_{3.5}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ на дещо менші чи більші за розмірами катіони літію чи калію, відповідно, призводить до руйнування каркасу з формуванням сумішей фаз, що на понад 50 мас% складається із фази на основі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, а також $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ і NaCoPO_4 . Останні фази також є перспективними катодними матеріалами, дослідження їхніх функціональних характеристик дозволить у подальшому оцінити перспек-

тиви їх практичного використання. Відомо, що присутність незначних кількостей катіонів літію чи калію у

складі фосфатів на основі двовалентних металів дозволяє поліпшувати іонну провідність матеріалів.

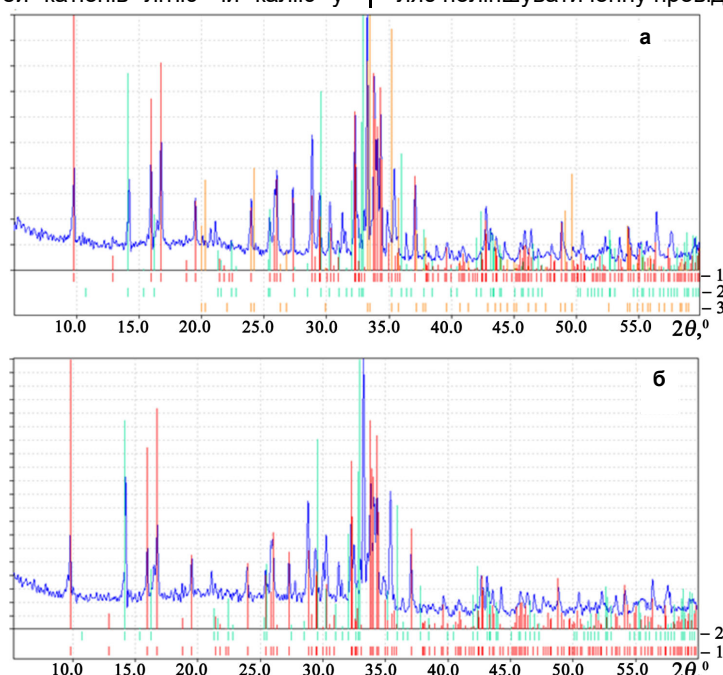


Рис. 2. Порошкові рентгенограми склокерамік, одержаних із вихідним мольним співвідношенням: Na : M' : Co : Fe^{III} : P = 3 : 0,5 : 2,5 : 0,5 : 4, M' – Li (а) і К (б). Індесування здійснено з урахуванням даних для 1 – Na₄Co₃(PO₄)₂P₂O₇ (# 01-089-0579), 2 – Na₂Fe₃(PO₄)₃ (# 01-086-1587); 3 – NaCoPO₄ (# 01-087-1016)

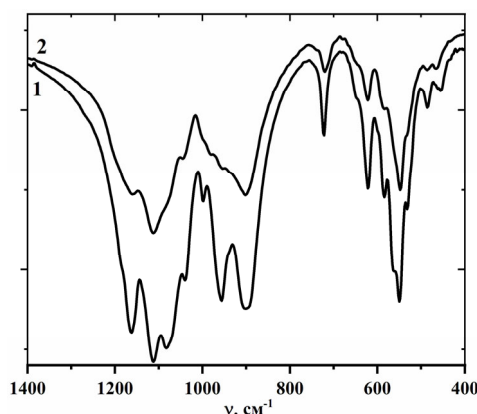


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих склокерамік загального складу Na_{4-y}Co_{3-y}Fe_y(PO₄)₂(P₂O₇) у = 0.1 (крива 1) чи 0.5 (крива 2)

Отже, досліджено можливості часткового заміщення катіонів натрію на катіони літію чи калію, а також Co(II) на Fe(III) у вихідній структурі Na₄Co₃(PO₄)₂(P₂O₇) за мольних співвідношень Na:M':Co:Fe:P=3,0:0.5:2.5:0.5:4 із використанням методу розплавного синтезу та показано, що за досліджених умов формування монофазних фосфатів реалізується лише у випадку часткового гетеровалентного заміщення атомів у каркасоформуючих позиціях (Co²⁺→Fe³⁺) з утворенням вакансій у позиціях катіонів натрію, а одночасне заміщення катіонів натрію на катіони літію чи калію 0.5Na→0.5M' (M' – Li, K) у порожнинах аніонної підґратки [Co_{2.5}Fe_{0.5}(PO₄)₂(P₂O₇)]^{3.5-} не забезпечує збереження тривимірного каркасу, а формуються композити, що на 50 мас% складаються із фази на основі Na₄Co₃(PO₄)₂(P₂O₇). Присутність ортофосфатного PO₄ та дифосфатного P₂O₇ типів аніона у складі монофазних склокерамік підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

Внесок авторів: Наталія Струтинська – концептуалізація, написання (оригінальна чернетка). Юрій Тітов – програмне

забезпечення, формальний аналіз; Микола Слободяник – написання (перегляд і редагування).

Подяки, джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (номер гранту 0122U001959).

Список використаних джерел

- Alloun, F., Hadouchi, M., Assani, A., Saadi, M., Lahmar, A., Marssi, M., & Ammari, L. (2023). Synthesis, structural characterization and magnetic behavior of a novel phosphate: K₄(Co_{0.25}Fe_{0.75})₄(PO₄)₅. *Solid State Sciences*, 139, 107–170. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107170>
- Gezović, A., Vujković, M. J., Milović, M., Grudić, V., Dominko, R., & Mentus, S. (2021). Recent developments of Na₄M₃(PO₄)₂(P₂O₇) as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook. *Energy Storage Materials*, 37, 243–273. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011>
- Hadouchi, M., Yaqoob, N., Kaghazchi, P., Tang, M., Liu, J., Sang, P., Fu, Y., Huang, Y., & Ma J. (2021). Fast sodium intercalation in Na_{3.41}Fe_{0.59}V(PO₄)₃: a novel sodium-deficient NASICON cathode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater*, 35, 92–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.010>
- Langford, J.I., & Wilson, A.J.C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr*, 11, 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>

Liu, Y., Wang, H., Lin, D., Liu, C., Hsu, P., Liu, W., Chen, W., & Cui, Y. (2012). Electrochemical tuning of olivine-type lithium transition-metal phosphates as efficient water oxidation catalysts. *Energy Environ. Sci.* 8, 1719–1724. <https://doi.org/10.1039/C5EE01290B>

Liu, X., Tang, L., Li, Z., Zhang, J., Xu, Q., Liu, H., Wang, Y., Xia, Y., Cao, Y., & Ai, X. (2019). An Al-doped high voltage cathode of $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ enabling highly stable 4 V full sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 7, 18940–18949. <https://doi.org/10.1039/C9TA04450G>

Kim, H., Park, I., Lee, S., Kim, H., Park, K.-Y., Park, Y.-U., Kim, H., Kim, J., Lim, H.-D., Yoon, W.-S., & Kang, K. (2013). Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na Rechargeable Battery. *Chem. Mater.*, 25, 3614–3622. <https://doi.org/10.1021/cm4013816>

Kumar, P. R., Yahia, H. B., Belharouak, I., Sougrati, M. T., Passerini, S., Amin, R., & Essehli, R. (2019). Electrochemical Investigations of High voltage $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Cathode for Sodium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(1), 17–24. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04448-6>

Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M., & Ruiz-Valero, C. (2001). Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$). *Chem. Mater.*, 13, 1334–1340. <https://doi.org/10.1021/cm001210d>

Senthilkumar, B., Rambabu, A., Murugesan, C., Krupanidhi, S. B., & Barpanda, P. (2020). Iron-Based Mixed Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Thin Films for Sodium-Ion Microbatteries. *ACS Omega*, 5(13), 7219–7224. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03835>

References

Alloun, F., Hadouchi, M., Assani, A., Saadi, M., Lahmar, A., Marssi, M., & Ammari, L. (2023). Synthesis, structural characterization and magnetic behavior of a novel phosphate: $\text{K}_4(\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_4(\text{PO}_4)_5$. *Solid State Sciences*, 139, 107–170. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107170>

Gezović, A., Vujković, M. J., Milović, M., Grudić, V., Dominko, R., & Mentus, S. (2021). Recent developments of $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook. *Energy Storage Materials*, 37, 243–273. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011>

Hadouchi, M., Yaqoob, N., Kaghazchi, P., Tang, M., Liu, J., Sang, P., Fu, Y., Huang, Y., & Ma J. (2021). Fast sodium intercalation in $\text{Na}_{3.41}\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$: a novel sodium-deficient NASICON cathode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 35, 92–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.010>

Langford, J.I., & Wilson, A.J.C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>

Liu, Y., Wang, H., Lin, D., Liu, C., Hsu, P., Liu, W., Chen, W., & Cui, Y. (2012). Electrochemical tuning of olivine-type lithium transition-metal phosphates as efficient water oxidation catalysts. *Energy Environ. Sci.* 8, 1719–1724. <https://doi.org/10.1039/C5EE01290B>

Liu, X., Tang, L., Li, Z., Zhang, J., Xu, Q., Liu, H., Wang, Y., Xia, Y., Cao, Y., & Ai, X. (2019). An Al-doped high voltage cathode of $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ enabling highly stable 4 V full sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 7, 18940–18949. <https://doi.org/10.1039/C9TA04450G>

Kim, H., Park, I., Lee, S., Kim, H., Park, K.-Y., Park, Y.-U., Kim, H., Kim, J., Lim, H.-D., Yoon, W.-S., & Kang, K. (2013). Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na Rechargeable Battery. *Chem. Mater.*, 25, 3614–3622. <https://doi.org/10.1021/cm4013816>

Kumar, P. R., Yahia, H. B., Belharouak, I., Sougrati, M. T., Passerini, S., Amin, R., & Essehli, R. (2019). Electrochemical Investigations of High voltage $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Cathode for Sodium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(1), 17–24. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04448-6>

Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M., & Ruiz-Valero, C. (2001). Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$). *Chem. Mater.*, 13, 1334–1340. <https://doi.org/10.1021/cm001210d>

Senthilkumar, B., Rambabu, A., Murugesan, C., Krupanidhi, S. B., & Barpanda, P. (2020). Iron-Based Mixed Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Thin Films for Sodium-Ion Microbatteries. *ACS Omega*, 5(13), 7219–7224. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03835>

Отримано редакцією журналу / Received: 01.05.24

Прорецензовано / Revised: 07.05.24

Схвалено до друку / Accepted: 13.05.24

Nataliia STRUTYNSKA, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-9738-9689
e-mail: n.strutynska@knu.ua,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Yuriy TITOV, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-9900-3751
e-mail: yurii.titov@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mykola SLOBODYANIK, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

PECULIARITIES OF ISO- AND ALIOVALENT SUBSTITUTIONS OF ATOMS IN THE STRUCTURE OF MIXED ANION PHOSPHATE

Background. The partial substitution of charge-compensating cations of the anionic sublattice as well as atoms in the framework-forming positions are main ways for influence on the functional properties of complex phosphates of alkali and polyvalent metals. Today, mixed-anion phosphates with the general composition $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ attract considerable interest as promising cathode materials for sodium-ion batteries due to their structural features.

The purpose of the work is to study the possibility of partial substitution of sodium cations by lithium or potassium cations, as well as atoms in the framework-forming positions of Co(II) by Fe(III) with preserving of initial type of structure $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Methods. The melting method was used for synthesis of phosphates, while the methods of powder X-ray diffraction and IR spectroscopy were used for characterization of phosphates.

Results. The possibility of aliovalent replacement of Co^{2+} by Fe^{3+} up to 16.6 mol% in the structure of $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ was established, and glass-ceramics of phosphates with the general composition $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0.1$ or 0.5) which belong to orthorhombic system, space group $\text{Pn}2_1a$ were synthesized. The cell parameters for obtained phosphates decrease as the degree of substitution of atoms in the framework-forming position increases. The composites based on phases $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (over 50wt%), $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ and NaCoPO_4 were obtained as a result of the interaction at the molar ratio $\text{Na:M}^{\text{II}}:\text{Co}:\text{Fe}:\text{P}=3.0:0.5:2.5:0.5:4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Li}^+, \text{K}^+$), which provided for the implementation of combined partial substitution in the framework-forming and in the cavity positions of the $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ structure.

Conclusions. The obtained results indicate the possibility of aliovalent substitution of Co^{2+} by Fe^{3+} in the $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ structure, which provided the formation of up to 12.5 % vacancies in cavity positions and can be used in the future for regulation of the ion-conducting properties of materials based on mixed anion phosphates with an anionic sublattice $[\text{M}^{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{(4-x)-}$ type for the development of sodium-ion batteries.

Keywords: melting method, mixed anion phosphates, cobalt, ferrum, 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 543.4:544.6:544.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).6)Софія АДРІАНОВА, студ.
e-mail: sofia.adrianova@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Оксана ТАНАНАЙКО, д-р хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-5109-3823
e-mail: tananaiko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕОЗИНУ Y ТА АЛІЗАРИНОВОГО ЧЕРВОНОГО C У РОЗЧИНАХ ПІД ЧАС ДІЇ РІЗНИХ ТИПІВ ОКИСНИКІВ

Вступ. Дослідження деградації органічних барвників під дією хімічних і фізичних чинників є важливим для вивчення стійкості фарб на полотнах картин і тканин. Актуальним завданням є вибір оптимальної методики оцінки стабільності барвника у фарбі до дії окисників і мінімального часу його розкладу. Відмінності в хімічній будові обумовлюють різну стійкість барвників під час контакту з окисниками різного типу. Досліджувалися барвники еозин Y (EOS Y) і алізариновий червоний C (ARS), що входять до складу художніх фарб і фарб для тканин, і є представниками ксантенового та антрахінонового типу. Мета – дослідження спектрофотометричних і вольтамперометричних характеристик водних розчинів EOS Y та ARS після їхнього хімічного та фотохімічного окиснення, оцінювання ступеня їх розкладу та порівняння отриманих результатів.

Методи. Використано методи спектрофотометрії, циклічної вольтамперометрії; фотохімічне окиснення барвників проводили під дією сонячного світла.

Результати. На основі спектрофотометричних вимірювань отримано залежності ступеня розкладу EOS Y та ARS від часу контакту барвника з реактивом Фентона. За перші дві хвилини реакції EOS Y розкладається на 87 %, за 30 хв відбувається розклад 90 % барвника. За перші 2 хв ARS розкладається на 25 %, а за 30 хв – на 70 %. Отримано циклічні вольтамперограми розчинів EOS Y та ARS на вуглецевому електроді. Електрохімічне окиснення EOS Y відбувається необоротно в одну стадію в кислому й нейтральному середовищах. ARS окиснюється оборотно за першою і необоротно за другою стадіями в кислому середовищі за pH 2–3. Дисоційована форма ARS за pH > 4 окиснюється при менших потенціалах, ніж його молекулярна форма. Порівняння спектрів поглинання розчинів барвників після електрохімічного та хімічного окиснення свідчить про подібність продуктів окиснення EOS Y, отриманих вольтамперометричним і хімічним методами. Продукти хімічного та електрохімічного окиснення ARS відрізняються. Отримано градувальні графіки для визначення концентрацій барвників у розчинах після їхнього окиснення реактивом Фентона та вольтамперометричним методом. Зміна спектрів поглинання розчинів EOS Y та ARS, що перебували на денному світлі, корелює зі зміною спектрів поглинання відповідних барвників під час хімічного окиснення реактивом Фентона. Ступінь розкладу барвників під впливом фотохімічних реакцій менша. Під дією сонячного світла EOS Y найбільш інтенсивно розкладається протягом першого дня опромінення (ступінь розкладу 56,4 %). За 36 днів контакту з денним світлом барвник розкладається на 93 %. На відміну від нього антрахіноновий барвник ARS розкладається лише на 10 %, що свідчить про його вищу фотостабільність.

Висновки. Спектрофотометричним методом показано, що ксантеновий барвник EOS Y ефективніше окиснюється хімічним методом із реактивом Фентона порівняно з антрахіноновим барвником ARS: за 30 хв реакції ступінь розкладу барвників становить 90 та 70 % відповідно. Під час фотохімічного окиснення барвників різниця між ступенями розкладу EOS Y та ARS за 36 днів контакту з денним світлом становить 93 та 10 % відповідно. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що обидва барвники окиснюються на поверхні вуглецевого електрода. У кислому середовищі EOS Y окиснюється в одну, а ARS – у дві стадії. Розроблено методики визначення концентрацій барвників після їхнього окиснення реактивом Фентона та вольтамперометричним методом. Для обох барвників хімічний метод із використанням спектрофотометричного детектування чутливіший порівняно з вольтамперометричним ($LOD = 10^{-6}$ та 10^{-5} моль/л відповідно). Спектрофотометрична методика визначення ступеня розкладу антрахінонового барвника з використанням реактива Фентона може використовуватись у подальшому для передбачення деградації барвника такого типу під дією сонячного світла.

Ключові слова: хімічне окиснення, фотохімічне окиснення, спектрофотометрія, вольтамперометрія, еозин Y, алізариновий червоний C.

Вступ

Аналітичні методи широко використовуються у сфері консервації та реставрації об'єктів культурної спадщини, особливо в пігментному аналізі фарб на різних поверхнях (Molari et al., 2020). Це актуальне завдання, оскільки залежно від хімічної будови вони можуть по-різному реагувати на процес консервації, а це, у свою чергу, може вплинути на збереження чи зміну кольору витвору мистецтва. Тому дослідження характеристик пігментів і барвників, що є складовими фарб, є важливим завданням.

Дослідження деградації барвника з часом дає можливість визначити ступінь його розкладу і, відповідно, оцінити час, протягом якого барвник піддавався дії окисників. Відмінності в хімічній будові обумовлюють різну стабільність барвників до дії окисників. Порівняння різних методів окиснення та умов їхнього застосування важливо для вибору оптимального методу дослідження деградації барвника певного типу. Серед барвників, що широко застосовуються у фарбах для картин і текстилю, можна

виділити представників ксантенового та антрахінонового типів (Sabatini et al., 2020; Ramavandi et al., 2019).

Еозин Y (2,4,5,7–тетрабромфлуоресцеїн) (EOS Y) – ксантеновий барвник, бромопохідний флуоресцеїну, водорозчинний і розчинний в етанолі. Етанольний розчин EOS Y має більш яскраво-червоний колір, ніж водний. За рахунок осадження водорозчинного EOS Y з іонами металів, можна отримати нерозчинні у воді пігменти. Залежно від природи металу можна варіювати колір фарби від рожевого до червоного. Починаючи з XIX-го ст., художники активно використовували EOS Y у своїх фарбах. Однак унаслідок здатності EOS Y до швидкої деградації під дією світла, виникла проблема, пов'язана з ідентифікацією вказаного барвника у картинах (Álvarez-Martín et al., 2017). У водних розчинах у слабкокислому і нейтральному середовищах EOS Y має максимум поглинання за $\lambda = 516\text{--}520$ нм (Kathiravan et al., 2008). Логарифми констант дисоціації EOS Y становлять $pK_{a1}=2,0$ і $pK_{a2}=3,8$ (Batistela et al., 2011).

© Адріанова Софія, Тананайко Оксана, 2024

Алізариновий червоний С (натрієва сіль 9,10-дигідро-3,4-дигідрокси-9,10-діоксо-2-антраценсульфокислоти) (ARS) – антрахіноновий барвник, розчинний у воді та етанолі. У давнину природні антрахінони використовувалися як компоненти у фарбах для тканин, манускриптів, картин. Водорозчинний ARS, що був синтезований у 1871 р., замінив водонерозчинний алізарин, який добували з коренів Марени фарбувальної, і розширив межі його застосування. Натепер ARS використовують в аналітичній практиці як рН-індикатор і як реагент для визначення іонів металів, наприклад, кальцію та алюмінію (Legan et al., 2016). Колір розчину ARS поступово змінюється від блідо-жовтого ($\lambda_{\max}=425$ нм, рН=2,0) до жовто-оранжевого (рН=5,0), а потім до червоного ($\lambda_{\max}=510$ нм, рН>10,0), що відповідає одно-, дво- і трикратно дисоційованим протолітичним формам барвника. За рН < 2,0 переважає молекулярна форма (Olivier et al., 2022; Niazi et al., 2006).

Загальна класифікація методів деградації органічних сполук включає в себе хімічні, фізичні та біологічні методи (Al-Sakkaf et al., 2020). Хімічні методи: озонування, застосування реактиву Фентона, фотокаталітичні реакції.

Серед хімічних методів окиснення найбільш перспективним є метод з використанням реакції Фентона. Це пов'язано з високою швидкістю окиснення органічних сполук і низькою токсичністю компонентів реакції. Реактив Фентона – розчин пероксиду водню та солі Fe^{2+} . Активні компоненти реакції, такі як гідроксильний радикал ($\bullet\text{OH}$), що утворюються в ході взаємодії компонентів реакційної суміші, можуть швидко окиснювати та розкладати органічні сполуки (Zhang et al., 2023). Окрім рН на ефективність окиснення барвників реактивом Фентона також впливають концентрації самого барвника та складових реактиву (Hossain et al., 2016). За окисненням барвника можна легко стежити спектрофотометрично.

Електрохімічні методи, зокрема вольтамперометрія, ідеально підходять для in-situ генерації окисників, зокрема, гідроксильних радикалів ($\bullet\text{OH}$), завдяки простій експериментальній установці та відносно невисокій вартості обладнання. На поверхні електродів барвники можуть окиснюватись безпосередньо у процесі перенесення електронів на аноді або частіше за рахунок непрямого окиснення через утворення активних радикалів або ініціювання процесу Фентона, який, у свою чергу, окиснює ці барвники до біорозкладних продуктів, неорганічних іонів і CO_2 . Однак схильність анодних матеріалів до корозії або значної пасивації обмежує електрохімічні методи у використанні (Sarfo et al., 2023). Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) є важливим аналітичним методом, що використовується для аналізу електроактивних молекул. Форма і положення максимумів струмів окиснення-відновлення на ЦВА може надати необхідну інформацію про механізм і кінетику реакції, а також у деяких випадках ідентифікацію побічних і кінцевих продуктів електрохімічних реакцій (Shamsuzzaman et al., 2013).

Фотодеградація. Барвники можуть взаємодіяти зі світлом різними способами. Після поглинання молекулою фотона і переходу у збуджений стан, вона може втратити надлишок енергії. Ця втрата відбувається за різними механізмами. До них належать фізичні процеси, які викликають релаксацію молекули на основний стан, а також фотохімічні реакції, що призводять до деградації молекули й утворення нових продуктів. Розрізняють два основних класи фотохімічних реакцій залежно від молекули, що поглинає фотон: прямі і непрямі (Groeneveld et al., 2022). Для отримання даних про кінетику або характеристики продуктів фотохімічного розкладу органічних барвників перспективними є методи спектрофотометрії та

люмінесценції. Хімічний, вольтамперометричний і фотохімічний методи окиснення є перспективними для дослідження деградації барвників різного типу в розчинах.

Мета – дослідження спектрофотометричних і вольтамперометричних характеристик водних розчинів EOS Y та ARS після їх хімічного та фотохімічного окиснення, оцінки ступеня їх розкладу та порівняння отриманих результатів.

Методи

Для проведення досліджень було використано водні розчини барвників еозину Y (EOS Y), та алізаринового червоного С (ARS) (Merck, Німеччина) концентрації $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, які отримували з наважок, що зважувалися на аналітичних вагах. Наважки кількісно переносили в колби на 100 мл і доводили дистильованою водою до мітки. Вихідні розчини зберігалися у темному місці. Розчини меншої концентрації отримували шляхом розбавлення вихідних розчинів водою в день проведення експерименту.

Усі інші реактиви були кваліфікації "хч". Кислотність розчинів встановлювали за допомогою $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчинів HNO_3 , H_2SO_4 та NaOH і контролювали лабораторним рН-метром рН-150 МИ.

Спектри поглинання розчинів барвників записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-VIS 2401 PC (Японія) в УФ і видимій діапазонах із використанням кварцових кювет з товщиною шару 1,0 см, розчин порівняння – вода. Вольтамперометричні вимірювання проводили з використанням портативного потенціостату PalmSens EmStat2 (Нідерланди): діапазон потенціалів: (–2,000 В) – (+2,000 В); роздільна здатність – 1 мВ; точність $\leq 0,2$ %; діапазон струму: 1 нА – 10 мА; роздільна здатність – 1 нА; точність $\leq 0,2$ %. Використовували триелектродну комірку на основі друкованого планарного вуглецевого електрода OrionHT (Іспанія), що складалася з робочого плівкового вуглецевого електрода, діаметром 5,0 мм, хлорид-срібного електрода порівняння і вуглецевого допоміжного електрода, нанесених на полімерну основу. Перед початком вимірювання електрода промивали $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчином нітратної кислоти та бідистильованою водою. Для отримання циклічних вольтамперограм розчинів барвників 0,05 мл дослідженого розчину, що містив $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л калій нітрату, за допомогою мікропіпетки з автоматичним дозатором наносили на поверхню електродів. Проводили сканування потенціалів у діапазоні –1,2 – +1,2 В зі швидкістю 0,1 В/с. Фотохімічне окиснення проводили за умов, наближених до умов виставкових залів музеїв, із використанням свіже отриманих розчинів EOS Y та ARS з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=3,5. Для цього щільно закриті скляні колби з розчинами барвників тримали на денному світлі на підвіконні в лабораторії протягом 36 днів. Періодично записували спектри поглинання досліджених розчинів в УФ і видимому діапазонах спектру. Температура в лабораторії коливалася в межах 18–20 °С.

Ступінь розкладу барвників розраховували, використовуючи початкову й залишкову концентрації відповідного барвника в розчині до та після окиснення. Залишкову концентрацію визначали за градувальними графіками, отриманими методом спектрофотометрії.

Розрахунок ступеня розкладу барвника проводили за формулою:

$$\frac{C_R^0 - C_R^t}{C_R^0} \cdot 100 \%$$

де C_R^0 – початкова концентрація барвника, моль/л; C_R^t – концентрація барвника після певного часу контакту (t) із реактивом Фентона, моль/л.

Результати

Окиснення барвників реактивом Фентона. Спектри поглинання EOS Y у присутності реактиву Фентона наведено на рис. 1а. Після контакту з реактивом форма спектру барвника не змінюється, проте спостерігається суттєве зменшення максимуму поглинання при 518 нм. Зменшення оптичної густини залежить від молярного співвідношення $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}(\text{II})$. Залежність зміни оптичної густини EOS Y у максимумі поглинання від співвідношення концентрацій компонентів реактиву Фентона ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}}$) наведена на рис. 16.

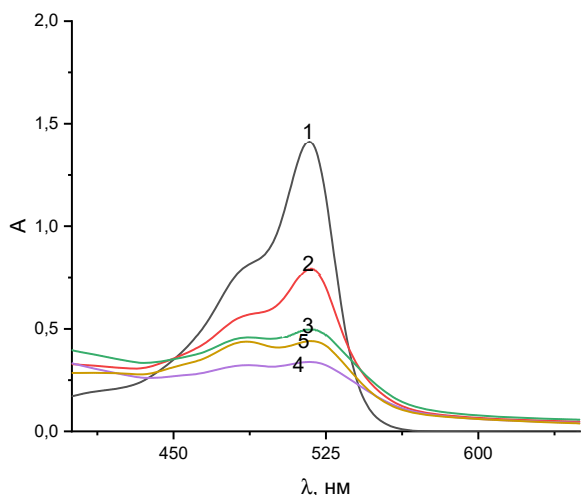


Рис. 1а. Спектри поглинання водних розчинів EOS Y (1) і у присутності реактиву Фентона (2–5) з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{EOS Y}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0$ моль/л (2), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (5). pH=3,5. Час контакту: 15 хв

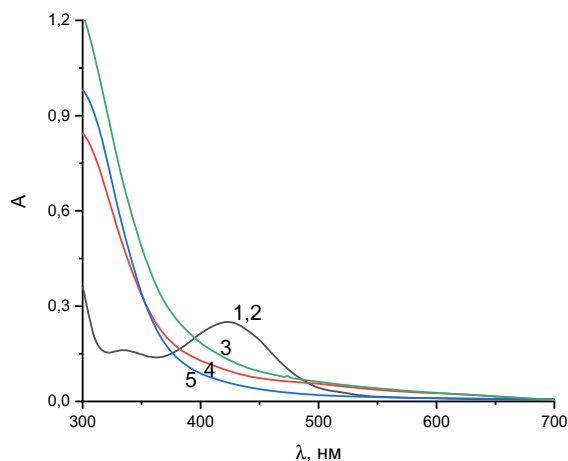


Рис. 2а. Спектри поглинання водних розчинів ARS (1) і у присутності реактиву Фентона (2–5) з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{ARS}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0$ моль/л (2), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (5). pH=3,5. Час контакту: 15 хв

Згідно з даними на рис. 16 і 26 найбільша зміна оптичної густини в максимумі поглинання досліджених барвників спостерігається для молярного співвідношення $C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}}=10:1$, що збігається з наведеними в літературі даними (Zheng et al., 2007). Для найбільш ефективного окиснення EOS Y та ARS були обрані такі концентрації компонентів реактиву Фентона: $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

Спектри поглинання водних розчинів ARS після контакту з реактивом Фентона за різних молярних співвідношень $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}(\text{II})$ наведено на рис. 2а. Спостерігається зникнення максимуму поглинання барвника за 423 нм і суттєве зростання поглинання в УФ-області спектру. На основі отриманих результатів побудовано залежність зміни оптичної густини ARS у максимумі поглинання від молярного співвідношення компонентів реактиву Фентона ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}}$) (рис. 26).

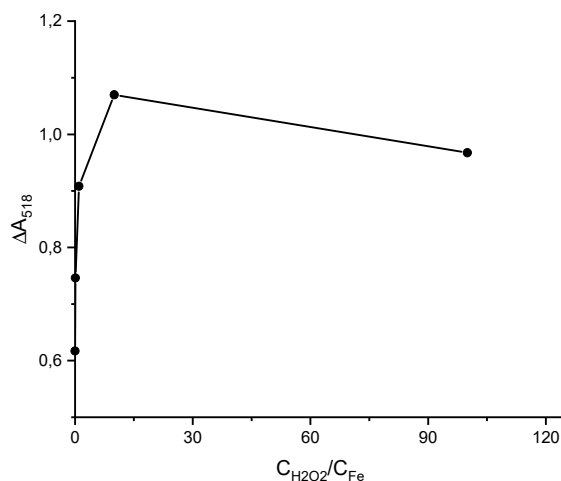


Рис. 16. Залежність $\Delta A_{518}=f(C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}})$ для водних розчинів EOS Y з реактивом Фентона з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{EOS Y}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH=3,5

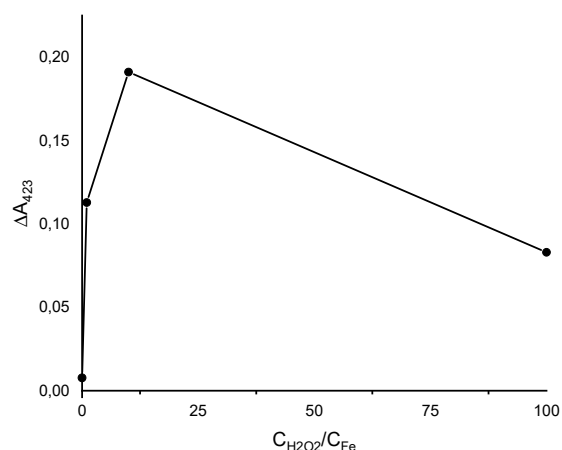


Рис. 26. Залежність $\Delta A_{423}=f(C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}})$ для водних розчинів ARS із реактивом Фентона з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{ARS}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH=3,5

$C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Молярне співвідношення барвник: $\text{Fe}(\text{II})$: $\text{H}_2\text{O}_2=1:10:100$.

Реакцію проводили у слабкокислому середовищі при pH=3,5 за якого за 30 хв досягався максимальний ступінь розкладу обох барвників. Отримано залежності ступеню розкладу EOS Y (рис. 3а) та ARS (рис. 3б) від часу контакту барвників з реактивом Фентона.

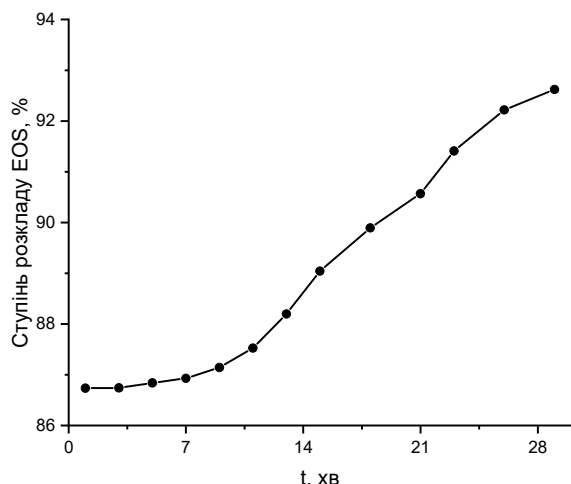


Рис. 3а. Залежність ступеня розкладу EOS Y від часу контакту барвника з реактивом Фентона. $C_{0(EOS Y)} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Fe} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda = 518$ нм, pH=3,5

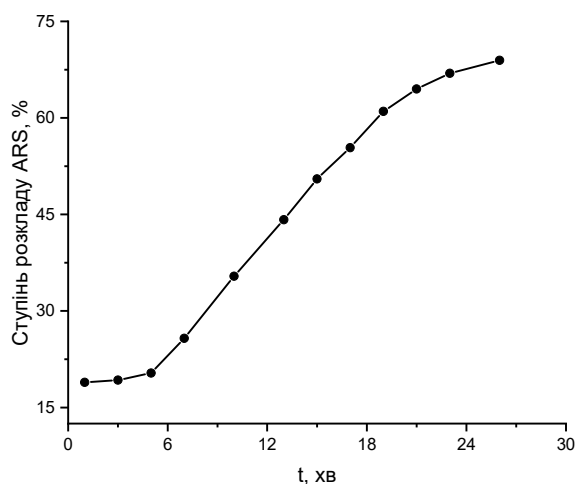


Рис. 3б. Залежність ступеню розкладу ARS від часу його контакту з реактивом Фентона. $C_{0(ARS)} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Fe} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda = 423$ нм, pH=3,5

Як бачимо з рис. 3а, EOS Y розкладається на 87 % за перші дві хвилини, а за 30 хв відбувається розклад дослідженого барвника більше, ніж на 90 %. Швидкість розкладу ARS реактивом Фентона суттєво нижча. Згідно з даними на рис. 3б у перші кілька хвилин барвник розкладається на 25 %, а за 30 хв ступінь його розкладу

сягає 70 %. Отже, антрахіноновий барвник ARS, є стійкішим до дії реактиву Фентона, порівняно з ксантеновим EOS Y. Порівняно відтворюваність результатів розрахунку ступенів розкладу досліджених барвників із використанням реактиву Фентона. Отримані результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Статистична обробка паралельних результатів визначення ступенів розкладу EOS Y та ARS після взаємодії з реактивом Фентона. $C_{\text{барвник}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Fe} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda_{EOS Y} = 518$ нм, $\lambda_{ARS} = 423$ нм, pH=3,5. Час контакту: 15 хв. n=3; P=0,95

Барвник	Ступінь розкладу, %	Ступінь розкладу (сеп), %	s, %	s _r , %	Δ, %
EOS Y	79,6	78,4	1,06	1,36	2,64
	77,8				
	77,7				
ARS	52,8	51,5	1,46	2,84	3,63
	49,9				
	51,7				

Примітка: Δ, % – відносна похибка результату

Як бачимо з результатів, відтворюваність методики є задовільною. Відносна похибка не перевищує похибку методу спектрофотометрії ($\leq 5\%$) (Skoog et al., 2013). Отже, реактив Фентона може використовуватися для вивчення розкладу барвників ксантенового та антрахінонового класу.

Електрохімічне окиснення барвників. Отримано циклічні вольтамперограми (ЦВА) розчинів EOS Y та ARS за різних pH їхніх водних розчинів (рис. 4,5). Згідно із ЦВА EOS Y на рис. 4а на анодній ділянці струму спостерігається поява максимуму за $E = 0,72$ В. Максимуму струму відновлення в цій ділянці потенціалів не спостерігається. Отримані результати свідчать, що окиснення EOS Y на вуглецевому електроді є необоротним. Зі збільшенням pH від 1,0 до 6,0 потенціал максимуму анодного струму зменшується (рис. 4б), а за $pH \geq 6$ залишається незмінним. Це свідчить, що окиснення EOS Y у кислому і слабкокислому середовищі відбувається з виділенням протонів. За $pH > 6$ у розчині превалює повністю дисоційована форма EOS Y ($pK_{a2} = 3,8$), яка окиснюється на електроді при меншому потенціалі.

На рис. 5а наведені ЦВА водних розчинів ARS за різних pH. За $pH = 1,0$ спостерігаються максимуми струмів відновлення й окиснення при $E = -0,43$ В і $-0,37$ В відповідно, а також другий максимум на анодній ділянці

струму за $E = 0,65$ В. Потенціали максимуму катодного й анодного струму за $E = -0,43$ В і $-0,37$ В зсуваються в бік менших значень зі збільшенням pH до 2, за подальшого зростання pH максимуми зникають. Потенціал другого максимуму на анодній ділянці вольтамперограми за $E = 0,65$ В також зсувається в бік менших значень зі збільшенням pH розчину до 4,0, а за подальшого зростання pH він не змінюється (рис. 5б).

Можна зробити висновок, що електрохімічне окиснення ARS у кислому середовищі ($pH = 1-2$) на поверхні вуглецевого електроду відбувається за двома стадіями. Перша стадія є оборотною, оскільки на циклічній вольтамперограмі спостерігаються два максимуми на анодній і катодній ділянці струму, різниця між якими становить 0,06 В (Wang, 2006). Друга стадія – необоротна. Окиснення ARS у кислому середовищі відбувається з виділенням протонів, як і для EOS Y. Із переходом до слабкокислого та нейтрального середовищ механізм окиснення змінюється. За $pH \geq 4,0$ на циклічній вольтамперограмі спостерігається лише один необоротний максимум на анодній ділянці струму за $E = 0,35$ В, потенціал якого не залежить від pH розчину. Окиснення двократно дисоційованої форми ARS ($pK_{a2} = 5,5$) відбувається в одну стадію, на відміну від молекулярної і однократно дисоційованої форм.

Записано спектри поглинання EOS Y та ARS до та після їхнього окиснення на вуглецевому електроді (10 сканувань потенціалів). На рис. 6а наведені спек-

три поглинання розчинів EOS Y до та після вольтамперометричного окиснення, і після контакту з реактивом Фентона.

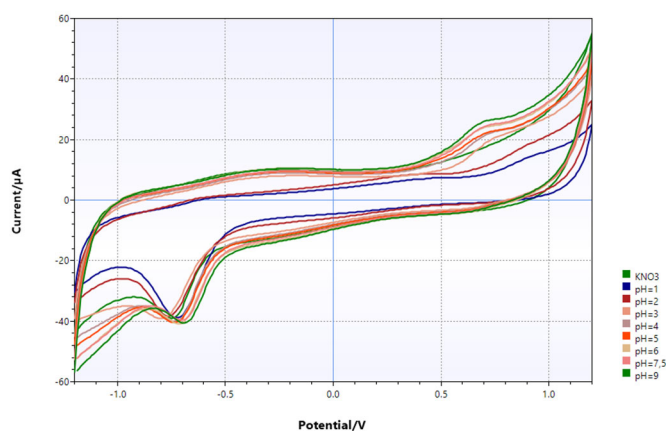


Рис. 4а. Циклічні вольтамперограми водних розчинів EOS Y за різних рН. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Швидкість сканування: 0,1 В/с

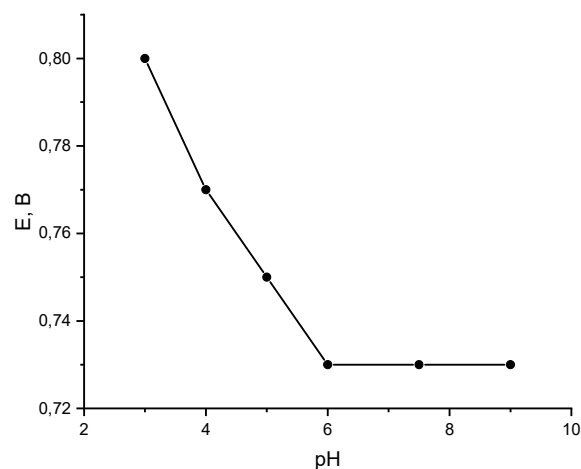


Рис. 4б. Залежність потенціалу максимуму струму окиснення EOS Y від рН розчину. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л

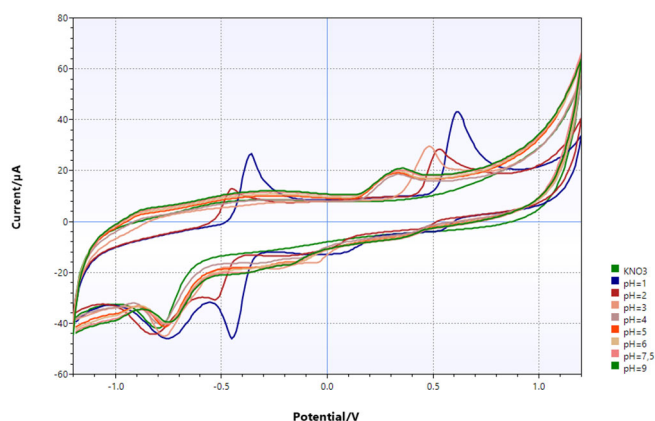


Рис. 5а. Циклічні вольтамперограми водних розчинів ARS за різних рН. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{ARS}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Швидкість сканування: 0,1 В/с

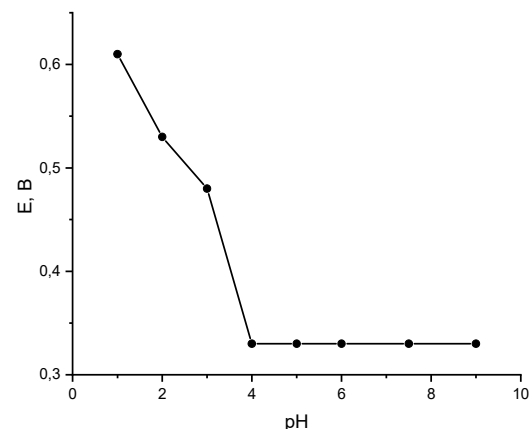


Рис. 5б. Залежність потенціалу максимуму струму окиснення ARS від рН розчину. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л

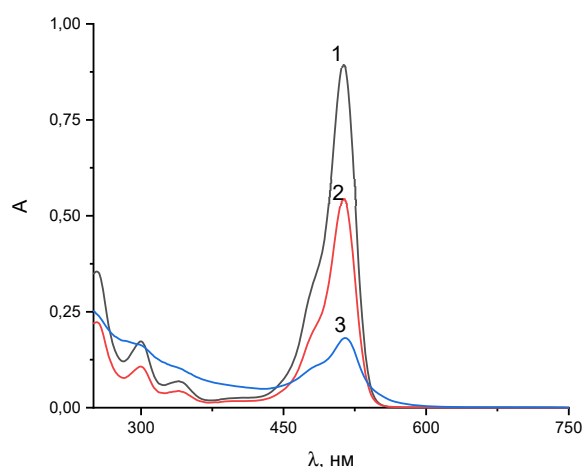


Рис. 6а. Спектри поглинання розчинів EOS Y до (1) і після (2) вольтамперометричного окиснення, а також після контакту з реактивом Фентона (3). $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{H_2O_2}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Fe(II)}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=3,5. Час контакту EOS Y з реактивом Фентона: 15 хв. Кількість сканів: 10

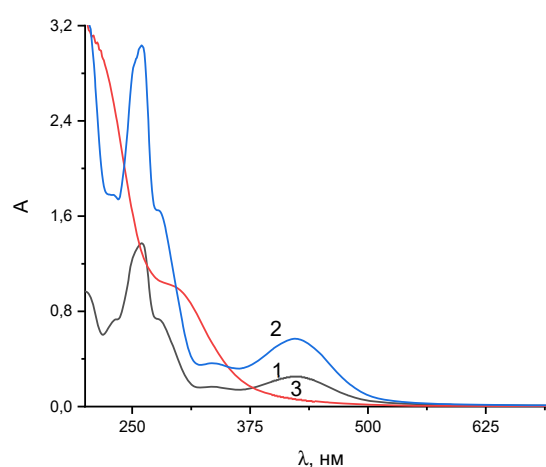


Рис. 6б. Спектри поглинання розчинів ARS до (1) і після (2) вольтамперометричного окиснення, а також після контакту з реактивом Фентона (3). $C_{ARS}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{H_2O_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Fe(II)}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН=3,5. Час контакту ARS із реактивом Фентона: 15 хв. Кількість сканів: 10

Згідно з рис. 6а після електрохімічного й хімічного окиснення EOS Y реактивом Фентона форма спектрів практично не змінюється порівняно з початковим спектром барвника, спостерігається лише зменшення оптичної густини в максимумі поглинання барвника. Це може свідчити про подібність продуктів окиснення EOS Y, отриманих вольтамперометричним і хімічним методами.

На рис. 6б наведені спектри поглинання розчинів ARS до та після вольтамперометричного окиснення, а також після контакту з реактивом Фентона. Згідно з рис. 6б після електрохімічного окиснення форма спектру поглинання ARS у близькій УФ і видимій ділянці не змінюється, а інтенсивність світлопоглинання за $\lambda = 423$ і 260 нм навіть дещо зростає порівняно з вихідним розчином барвника. Спостерігається збільшення смуги в УФ-області ($\lambda < 200$ нм), що може відповідати утворенню окисненої форми барвника, і поява невеликого плеча при $\lambda = 535$ нм. Останнє може пов'язуватись з утворенням двічі дисоційованої форми ARS. Під час хімічного окиснення ARS оптична густина розчинів за $\lambda = 423$ нм і $\lambda = 260$ нм суттєво зменшується. У ділянці УФ ($\lambda < 200$ нм) з'являється нова смуга поглинання продукту деградації барвника. Отже, продукти електрохімічного та хімічного окиснення ARS відрізняються.

Характеристики градувальних залежностей, отриманих під час окиснення різних концентрацій EOS Y та ARS хімічним із реактивом Фентона та вольтамперометричним методами, наведено в табл. 2. Під час хімічного окиснення детектування проводили спектрофотометрично,

при електрохімічному – методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Для обох барвників хімічний метод із використанням спектрофотометричного детектування є чутливішим, межа виявлення складає $n \cdot 10^{-6}$ моль/л. Метод циклічної вольтамперометрії може також використовуватись для визначення відновленої форми обох барвників за струмом окиснення за їхнього вмісту на рівні $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}$ моль/л, метод є чутливішим до ARS ($LOD = 3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л), ніж до EOS Y ($LOD = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Фотохімічне окиснення барвників. Спектри поглинання розчинів EOS Y та ARS ($pH=3,5$), що піддавалися впливу денного світла, наведені на рис. 7.

На спектрах поглинання EOS Y чітко видно зменшення максимуму поглинання зі збільшенням часу контакту барвника зі світлом (рис. 7а). На спектрах поглинання ARS зміни суттєво менші. За 21 день контакту з сонячним світлом спостерігається зменшення максимумів при 423 нм та 340 нм і поява нової невеликої смуги в довгохвильовій ділянці при 575 нм. Ступені розкладу барвників залежно від часу опромінення сонячним світлом наведені в табл. 3.

Найбільш інтенсивно EOS Y розкладається протягом першого дня опромінення (ступінь розкладу 56 %). За 36 днів перебування на денному світлі барвник розкладається на 93 %. На відміну від нього антрахіноновий барвник ARS розкладається лише на 10 %, що свідчить про його вищу фотостабільність.

Таблиця 2

Характеристика градувальних залежностей для визначення концентрації відновленої форми барвників EOS Y та ARS спектрофотометричним (хімічне окиснення з реактивом Фентона) і ЦВА (електрохімічне окиснення) методами. Час хімічного окиснення 15 хв

Параметр \ Окиснення	EOS Y		ARS	
	Хімічне	ЦВА	Хімічне	ЦВА
LOD, моль/л	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
LOQ, моль/л	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
pH_{opt}	3,5	6,0	3,5	3,5
Лінійний діапазон, моль/л	$(1,4-50,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,4-50,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,5-10,0) \cdot 10^{-5}$	$(1,0-50,0) \cdot 10^{-4}$

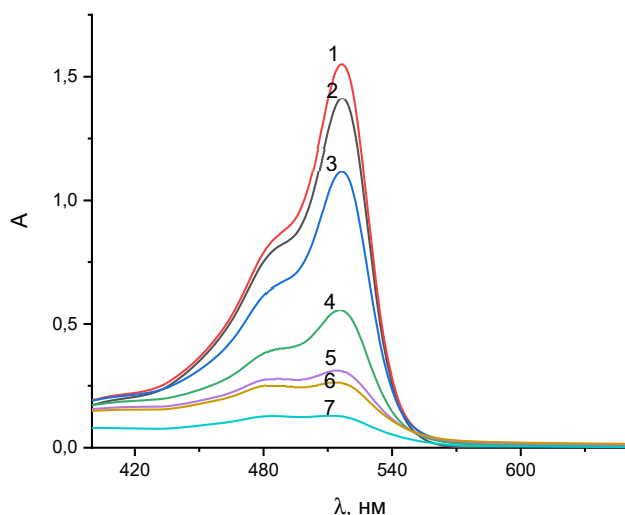


Рис. 7а. Спектри поглинання водного розчину EOS Y до (1) і після опромінення сонячним світлом через N днів: 1(2), 3(3), 8(4), 15(5), 21(6), 36(7). $C_{EOS Y} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $pH=3,5$

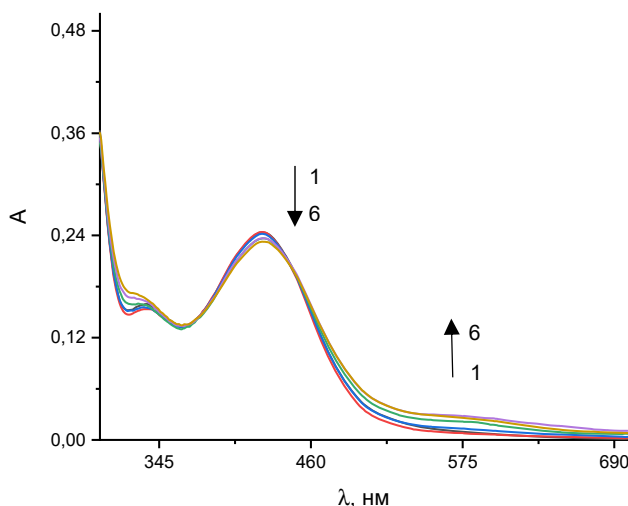


Рис. 7б. Спектри поглинання водного розчину ARS до (1) і після опромінення сонячним світлом через N днів: 1(2), 3(3), 8(4), 15(5), 21(6). $C_{ARS} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $pH=3,5$

Таблиця 3

Ступінь розкладу EOS Y та ARS від часу опромінення сонячним світлом.
Початкова концентрація барвника $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH = 3,5

Кількість днів	Ступінь розкладу, %	Кількість днів	Ступінь розкладу, %
EOS Y		ARS	
1	56,4	1	5,2
3	60,2	3	6,1
8	68,7	8	8,1
15	84,9	15	8,2
21	91,9	21	9,6
36	93,2	36	10,0

Дискусія і висновки

Порівняння отриманих результатів свідчить, що стійкість до хімічного та фотохімічного окиснення барвників збільшується від ксантенового (EOS Y) до антрахінонового (ARS). Для обох досліджених барвників більш ефективним є окиснення хімічним методом з реактивом Фентона. За оптимальних умов проведення реакції (молярне співвідношення компонентів $\text{Fe(II)} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 10$; pH=3,5) через 15 хв ступінь розкладу EOS Y у 1,5 рази більший, ніж ARS (78,4 і 51,5 % відповідно). Отримано градувальні залежності для визначення концентрації відновленої форми барвника. Мінімальну кількість барвника, яку можна зафіксувати спектрофотометричним методом через 15 хв його окиснення реактивом Фентона, складає $1,0 \cdot 10^{-6}$ і $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л для EOS Y і ARS відповідно. Нижча чутливість відносно до ARS пояснюється меншим молярним коефіцієнтом поглинання антрахінонового барвника порівняно з ксантеновим EOS Y.

Електрохімічне окиснення барвників досліджувалося методом циклічної вольтамперометрії. У кислому середовищі (pH = 1–2) барвники окиснюються з виділенням протонів, що може пов'язуватись із дисоціацією відповідної протолітичної форми барвника. Для EOS Y на циклічній вольтамперограмі фіксується один необоротний максимум струму окиснення ($E = 0,72$ В), а для ARS – простежується два максимуми струму окиснення ($E_1 = -0,37$ В, $E_2 = 0,65$ В), причому один з них (E_1) – оборотний. Отже, у кислому середовищі EOS Y окиснюється в одну, а ARS – у дві стадії. У нейтральному (EOS Y), або слабкокислому і нейтральному (ARS) середовищах барвники окиснюються необоротно в одну стадію (анодний струм ARS за $E = -0,37$ В зникає). Двократно дисоційована форма ARS за pH > 4 окиснюється в одну стадію при менших потенціалах, на відміну від молекулярної й однократно дисоційованої форм. Порівняння спектрів поглинання розчинів барвників після електрохімічного та хімічного окиснення свідчить про подібність продуктів окиснення EOS Y, отриманих вольтамперометричним і хімічним методами. Продукти хімічного та електрохімічного окиснення ARS відрізняються.

Під час фотохімічного окиснення барвників ступені розкладу EOS Y та ARS за 36 днів контакту з денним світлом становлять 93 % і 10 % відповідно.

Для обох барвників хімічний метод із використанням спектрофотометричного детектування чутливіший порівняно з вольтамперометричним ($\text{LOD} = n \cdot 10^{-6}$ та $n \cdot 10^{-5}$ моль/л відповідно). Спектрофотометрична методика визначення ступеня розкладу антрахінонового барвника з використанням реактива Фентона може в подальшому використовуватись для прогнозування деградації барвника такого класу під дією сонячного світла.

Внесок авторів: Софія Адріанова – отримання експериментальних даних, валідація даних, формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка); Оксана Тананайко – концептуалізація, методологія, написання (перегляд, редагування).

Список використаних джерел

- Al-Sakkaf, B., Nasreen, S., & Ejaz, N. (2020). Degradation Pattern of Textile Effluent by Using Bio and Sono Chemical Reactor. *Journal of Chemistry*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/8965627>
- Álvarez-Martín, A., Trashin, S., Cuykx, M., Covaci, A., De Wael, K., & Janssens, K. (2017). Photodegradation mechanisms and kinetics of Eosin-Y in oxic and anoxic conditions. *Dyes and Pigments*, 145, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.031>
- Batistela, V., Pellosi, D., Souza, F., Costa, W., Santin, S., Souza, V., Caetano, W., De Oliveira, H., Scarminio, I., & Hioka, N. (2011). pKa determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-Vis spectrophotometric data. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 79, 889–897. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.027>
- Groeneveld, I., Kanelli, M., Ariese, F., & Bommel, M. R. (2022). Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *Dyes and Pigments*, 210, 110999. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110999>
- Hossain, A., Rayhan, A., Raihan, Md., Nargis, A., Ismail, I., Habib, A., & Mahmood, A. (2016). Kinetics of Degradation of Eosin Y by One of the Advanced Oxidation Processes (AOPs)–Fenton's Process. *American J. of Analytical Chemistry*, 7(12), 863–879. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.712074>
- Kathiravan, A., Anbazhagan, V., Asha Jhonsi, M., & Renganathan, R. (2008). A Study on the Fluorescence Quenching of Eosin by certain Organic Dyes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 222(7), 1013–1021. <https://doi.org/10.1524/zpch.2008.5267>
- Legan, L., Retko, K., Ropret, P. (2016). Vibrational spectroscopic study on degradation of alizarin carmine. *Microchemical Journal*, 127, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.002>
- Molari, Rafael, & Appoloni, Carlos. (2020). Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF). *Radiation Physics and Chemistry*, 181, 109336. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109336>
- Niazi, A., Ghalei, M., Yazdanipour, A., & Ghasemi, J. (2006). Spectrophotometric determination of acidity constants of Alizarine Red S in water, water-Brij-35 and water-SDS micellar media solutions. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 64, 660–664. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.002>
- Olivier, T., & Marine, B. (2022). *Organic constituents. Chapter 4*. Ed. Olivier, T., & Burgess, C. UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils (3rd ed.). Elsevier.
- Ramavandi, B., Najafpoor, A., Alidadi, H., & Bonyadi, Z. (2019). Alizarin Red S removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae*: kinetic and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*, 144, 286–291. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23556>
- Sabatini, Francesca, Eis, Eva, Degano, Ilaria, Thoury, Mathieu, Bonaduce, Ilaria, & Lluveras, Anna. (2020). The issue of eosin fading: A combined spectroscopic and mass spectrometric approach applied to historical lakes. *Dyes and Pigments*, 180, 108436. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108436>
- Sarfo, D., Kaur, A., Marshall, D., & O'Mullane, A. (2023). Electrochemical degradation and mineralisation of organic dyes in aqueous nitrate solutions. *Chemosphere*, 316, 137821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137821>
- Seixas De Melo, J., Moura, A. P., Melo, M. J. (2004). Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their keto and leuco forms. *J. Phys. Chem. A*, 108, 6975–6981. <https://doi.org/10.1021/jp049076y>
- Shamsuzzaman, A., Subrata, P., & Swapan, K. S. (2013). Cyclic Voltammetric Investigations of Thiazine Dyes on Modified Electrodes. *International Scholarly Research Notices*. <https://doi.org/10.1155/2013/959128>
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical chemistry (9th ed)*. Mary Finch.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry (3rd ed.)*. John Wiley & Sons Inc.
- Zhang, W., Jiang, Xu., Ralston, J., Cao, J., Jin, X., Sun, W., & Gao, Zh. (2023). Efficient heterogeneous photodegradation of Eosin Y by oxidized pyrite using the photo-Fenton process. *Minerals Engineering*, 191, 107972. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107972>

References

- Al-Sakkaf, B., Nasreen, S., & Ejaz, N. (2020). Degradation Pattern of Textile Effluent by Using Bio and Sono Chemical Reactor. *Journal of Chemistry*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/8965627>
- Álvarez-Martín, A., Trashin, S., Cuykx, M., Covaci, A., De Wael, K., & Janssens, K. (2017). Photodegradation mechanisms and kinetics of Eosin-Y

in oxic and anoxic conditions. *Dyes and Pigments*, 145, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.031>

Batistela, V., Pellosi, D., Souza, F., Costa, W., Santin, S., Souza, V., Caetano, W., De Oliveira, H., Scarmínio, I., & Hioka, N. (2011). pKa determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-Vis spectrophotometric data. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 79, 889–897. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.027>

Groeneveld, I., Kanelli, M., Ariese, F., & Bommel, M. R. (2022). Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *Dyes and Pigments*, 210, 110999. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110999>

Hossain, A., Rayhan, A., Raihan, Md., Nargis, A., Ismail, I., Habib, A., & Mahmood, A. (2016). Kinetics of Degradation of Eosin Y by One of the Advanced Oxidation Processes (AOPs)–Fenton's Process. *American J. of Analytical Chemistry*, 7(12), 863–879. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.712074>

Kathiravan, A., Anbazhagan, V., Asha Jhonsi, M., & Renganathan, R. (2008). A Study on the Fluorescence Quenching of Eosin by certain Organic Dyes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 222(7), 1013–1021. <https://doi.org/10.1524/zpch.2008.5267>

Legan, L., Retko, K., Ropret, P. (2016). Vibrational spectroscopic study on degradation of alizarin carmine. *Microchemical Journal*, 127, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.002>

Molari, Rafael, & Appoloni, Carlos. (2020). Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF). *Radiation Physics and Chemistry*, 181, 109336. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109336>

Niazi, A., Ghalei, M., Yazdanipour, A., & Ghasemi, J. (2006). Spectrophotometric determination of acidity constants of Alizarine Red S in water, water-Brij-35 and water-SDS micellar media solutions. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 64, 660–664. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.002>

Olivier, T., & Marine, B. (2022). *Organic constituents. Chapter 4*. Ed. Olivier, T., & Burgess, C. UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils (3rd ed.). Elsevier.

Ramavandi, B., Najafpoor, A., Alidadi, H., & Bonyadi, Z. (2019). Alizarin Red S removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae*: kinetic and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*, 144, 286–291. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23556>

Sabatini, Francesca, Eis, Eva, Degano, Ilaria, Thoury, Mathieu, Bonaduce, Ilaria, & Lluveras, Anna. (2020). The issue of eosin fading: A combined spectroscopic and mass spectrometric approach applied to historical lakes. *Dyes and Pigments*, 180, 108436. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108436>

Sarfo, D., Kaur, A., Marshall, D., & O'Mullane, A. (2023). Electrochemical degradation and mineralisation of organic dyes in aqueous nitrate solutions. *Chemosphere*, 316, 137821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137821>

Seixas De Melo, J., Moura, A. P., Melo, M. J. (2004) Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their keto and leuco forms. *J. Phys. Chem. A*, 108, 6975–6981. <https://doi.org/10.1021/jp049076y>

Shamsuzzaman, A., Subrata, P., & Swapan, K. S. (2013). Cyclic Voltammetric Investigations of Thiazine Dyes on Modified Electrodes. *International Scholarly Research Notices*. <https://doi.org/10.1155/2013/959128>

Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical chemistry* (9th ed). Mary Finch.

Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons Inc.

Zhang, W., Jiang, Xu., Ralston, J., Cao, J., Jin, X., Sun, W., & Gao, Zh. (2023). Efficient heterogeneous photodegradation of Eosin Y by oxidized pyrite using the photo-Fenton process. *Minerals Engineering*, 191, 107972. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107972>

Отримано редакцією журналу / Received: 07.06.24

Прорецензовано / Revised: 14.06.24

Схвалено до друку / Accepted: 22.06.24

Sofia ADRIANOVA, Student

e-mail: sofia.adrianova@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Oksana TANANAİKO, DSc (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0001-5109-3823

e-mail: tananaiko@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SPECTROPHOTOMETRIC AND VOLTAMPEROMETRICAL CHARACTERISTICS OF EOSIN Y AND ALISARIN RED S IN SOLUTIONS UNDER THE ACTION OF DIFFERENT TYPES OF OXIDANTS

Background. The investigation of the degradation of organic dyes influenced by chemical and physical factors is important for the study of the stability of paints on the canvases of paintings and fabrics. A relevant task is to choose the optimal method of assessing the stability of the dye in the paint to the action of oxidants and the minimum time for its decomposition. Differences in the chemical structure cause different stability of dyes in contact with oxidants of different types. Eosin Y (EOS Y) and alizarin red S (ARS), which are used in artistic paints and dyes for fabrics and are the examples of the xanthene and anthraquinone types, were investigated. The aim of this work was to study the spectrophotometric and voltammetric characteristics of aqueous solutions of EOS Y and ARS after their chemical and photochemical oxidation; to assess the degree of their decomposition and to compare the obtained results.

Methods. Spectrophotometry and cyclic voltammetry were used in the work; photochemical oxidation of dyes was carried out under the exposure to sunlight.

Results. On the basis of spectrophotometric measurements the dependences of the degree of the decomposition of EOS Y and ARS on the time of contact of the dye with Fenton's reagent were obtained. EOS Y decomposes by 87 % in the first 2 min, in 30 min 90 % of the dye is decomposed. ARS decomposes by 25 % in the first few min, and by 70 % in 30 min. Cyclic voltammograms of EOS Y and ARS solutions on a carbon electrode were obtained. Electrochemical oxidation of EOS Y occurs irreversibly in one stage in acidic and neutral medium. ARS is oxidized reversibly according to the first stage and irreversibly according to the second one in an acidic medium at pH 2–3. The double dissociated form of ARS at pH > 4 is oxidized at lower potentials than its molecular form. A comparison of the absorption spectra of the solutions after electrochemical and chemical oxidation shows the similarity of EOS Y oxidation products obtained by voltammetric and chemical methods. The products of chemical and electrochemical oxidation of ARS are different. Graduation graphs were obtained to determine the concentrations of dyes left in solutions after their chemical oxidation with Fenton's reagent and by voltammetric method. The change in the absorption spectra of the EOS Y and ARS solutions that were exposed to daylight correlates with the change in the absorption spectra of the corresponding dyes during chemical oxidation with Fenton's reagent. The degree of decomposition of dyes under the influence of photochemical reactions is lower. EOS Y decomposes most intensively during the first day of exposure to sunlight (degree of decomposition is 56,4 %). In 36 days of contact with sunlight the dye decomposes by 93 %. In contrast the anthraquinone dye ARS decomposes by only 9,6 % in 21 days which indicates its higher photostability.

Conclusions. The spectrophotometric method shows that the xanthene dye EOS Y is more efficiently oxidized by the chemical method with Fenton's reagent compared to the anthraquinone dye ARS: in 30 min of reaction, the degrees of decomposition of the dyes are 90 and 70 %, respectively. In photochemical oxidation of dyes, the difference between the degrees of decomposition of EOS Y and ARS in 36 days of contact with daylight are 93 and 10 %, respectively. By the method of cyclic voltammetry, it was established that both dyes are oxidized on the surface of the carbon electrode. In an acidic medium, EOS Y is oxidized in one, and ARS – in two stages. Methods for determining the concentrations of dyes after their chemical oxidation with Fenton's reagent and voltammetric method have been developed. For both dyes, the chemical method using spectrophotometric detection is more sensitive than the voltammetric one ($LOD = n \cdot 10^{-6}$ and $n \cdot 10^{-5}$ mol/l, respectively). A spectrophotometric technique for determining the degree of decomposition of anthraquinone dye using Fenton's reagent may be perspective to predict the degradation of this type of dye under the exposure to sunlight.

Key words: chemical oxidation, photochemical oxidation, spectrophotometry, voltammetry, eosin Y, alizarin red S.

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 541.183.5:543.43:546.45

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).7)

Олена КОНОПЛИЦЬКА, канд. хім. наук, асист.

ORCID ID: 0000-0001-5763-2592

e-mail: okonopliiska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Микола ІЩЕНКО, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0002-0851-1679

e-mail: ischenko_mv@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Володимир ДОРОЩУК, д-р філософії, мол. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0002-4401-5998

e-mail: Volodymyr.Doroshchuk@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СОРБЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II), Cd(II), Ni(II) І Pb(II) У ВИНАХ

Вступ. Складність і багатостадійність процесу виробництва вина зумовлює ризики його забруднення іонами металів. Тому розробка надійних, швидких і дешевих методів визначення вмісту токсичних важких металів у вині є актуальним завданням. Метод атомної абсорбційної спектроскопії має всі вказані переваги, однак його чутливість є недостатньою. Тому для визначення вмісту важких металів у винах на рівні ГДК необхідно є стадія попереднього концентрування іонів металів на етапі пробопідготовки. Мета дослідження – розробка методики атомно-абсорбційного визначення іонів купруму, кадмію, нікелю та свинцю у винах через їхнє селективне концентрування на кремнеземах, хімічно модифікованих імінодіацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та групами етилендіамінтетраацетатної кислоти ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$).

Методи. Сорбційні характеристики хімічно модифікованих кремнеземів досліджували по відношенню до іонів Cu(II), Cd(II), Ni(II) і Pb(II) у динамічному режимі, рівноважні концентрації іонів металів визначали атомно-абсорбційним методом.

Результати. Вивчено оптимальні умови сорбції іонів Cu(II), Cd(II), Ni(II) і Pb(II) на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення цих іонів металів із водних розчинів і показано можливість її застосування для аналізу червоних і білих вин. Отримані результати показали задовільну правильність і прецизійність.

Висновки. Показано, що сорбент $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ малоєфективний для концентрування іонів металів у динамічних умовах, а кількісне вилучення всіх досліджуваних іонів металів і $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ відбувається за pH у межах 4–5. Кількісне елюювання іонів Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) з поверхні $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ досягається обробкою сорбента розчином 1 % Thio в 0,1 М HCl. Оптимальний об'єм елюенту 2 мл на 0,1 г сорбенту. Запропонований підхід успішно використано для концентрування та подальшого атомно-абсорбційного визначення іонів металів у зразках червоного та білого вина.

Ключові слова: хімічно модифіковані кремнеземи, концентрування, важкі метали, вино.

Вступ

Вміст іонів металів у різних алкогольних напоях, зокрема у винах, є важливим параметром, який впливає як на їх органолептичні характеристики, так і на здоров'я людини (Некос, & Мальчук, 2015; Plotka-Wasylyk et al., 2017). Іони металів можуть потрапляти до алкогольних напоїв на різних етапах їхнього виробництва та з різних джерел, включаючи сировину, обладнання, що використовується в процесі виробництва та розливання напоїв, під час їх старіння та зберігання, а також у разі фальсифікації (Fabani et al., 2010). Вміст іонів металів у винах визначається їхнім накопиченням протягом зростання винограду, складом ґрунту, кліматом, умовами культивування (ґрунтові та листяні підгодівлі), метаболізмом клітин виноградної ягоди та рослини загалом, і, звичайно, забрудненням повітря, води та ґрунту, а також технологічним процесом виробництва та зберігання вина (Durguti et al., 2020).

Визначення вмісту токсичних металів у продуктах харчування на рівні та нижче ГДК вимагає застосування чутливих методів аналізу, зокрема, методів атомно-емісійної спектроскопії та мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (Dadfarnia, 2016; Plotka-Wasylyk et al., 2018). Однак, використання цих методів аналізу обмежується високою вартістю обладнання й обслуговування. Альтернативою цим методам є комбіновані методи, що

включають у себе попереднє концентрування аналітів у фазі адсорбенту, наприклад, на основі кремнезему, хімічно модифікованого різними органічними групами, подальше елюювання аналіту та його наступне визначення менш чутливими і більш дешевими методами, такими, як атомна абсорбційна спектроскопія.

У цій роботі як адсорбенти запропоновано кремнеземи, хімічно модифіковані імінодіацетатними ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та етилдіамінтетраацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$). Вибір даних лігандів зумовлений тим, що N-вмісні комплексонати є селективними до іонів перехідних металів, а кремнеземи із закріпленими комплексонатами знайшли широке використання для вилучення та наступного визначення іонів металів у водах різного походження (Kumar et al., 2013; Stolyarchuk et al., 2022). У зв'язку з цим представляло інтерес дослідити адсорбційні властивості $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ та $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ відносно до іонів важких металів із метою їхнього селективного концентрування та їх визначення у алкогольних напоях.

Методи

У дослідженнях використовували кремнеземи, хімічно модифіковані групами імінодіацетатної кислоти ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та етилдіамінтетраацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$), будова яких представлена на рис. 1.



Рис. 1. Будова поверхні хімічно модифікованих кремнеземів

© Коноплицька Олена, Микола Іщенко, Дорошук Володимир, 2024

Використовували сорбент $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ промислового виробництва (Кооператив "Діагностикум" при Львівському НДІ гематології та переливання крові). Сорбент $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ синтезували в лабораторії за методикою, близькою до описаної в (Ohshima, & Naraguch, 1986). Для цього використовували вихідний силікагель 60 фірми Merck, розмір частинок 0,063–0,200 мм, питома площа поверхні 480–540 $\text{м}^2/\text{г}$ і кремнійорганічну сполуку $\text{N-}[(3\text{-триметоксисілїл)пропіл}]\text{етилєндіамінтриацетат натрію}$ (45 % водний розчин, Fluorochem Ltd Unit). До 18 г прогрітого 8 год за 450 °C силікагелю додавали під час постійного перемішування 30 мл водно-метанольної суміші (1:1) і залишали на 30 хв. Кремнійорганічну сполуку (5,0 мл 45 % розчину) розчиняли в 50 мл водно-метанольної суміші та поступово вводили у суспензію силікагелю. Отриману суміш обробляли ультразвуком, а потім залишали кип'ятитись із зворотним холодильником за постійного перемішування на механічній мішалці на 1 добу. Далі тверду фазу відфільтровували, промивали дистильованою водою та сушили у вакуумі за 80–90 °C. З метою переведення функціональних груп сорбента з Na-форми в кислотну форму, висушений зразок обробляли 100 мл 0,1 М розчину HCl за постійного перемішування впродовж однієї доби на механічній мішалці за кімнатної температури. Тверду фазу відфільтровували, ретельно промивали дистильованою водою до нейтрального значення pH промивних вод і висушували спочатку на повітрі, а потім у вакуумі за 110 °C. За даними елементного аналізу на азот концентрація закріплених груп становила 0,24 ммоль/г для $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ і 0,36 ммоль/г для $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$.

Сорбційні властивості немодифікованого кремнезему (SiO_2) і кремнеземів, хімічно модифікованих імінодіацетатними ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та етилдiamiнотетраацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$), відносно до іонів деяких важких металів досліджували в динамічному режимі. У всіх дослідках використовували колонки з параметрами $h = 5$ мм і $d = 3$ мм, заповнені 0,1 г сорбенту $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$, $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ або SiO_2 , відповідно. Дані колонки із сорбентом попередньо кондиціювали пропускаючи 5 мл 0,1 моль/л нітратної кислоти зі швидкістю 1 мл/хв, після чого – 10 мл дистильованої води. Після кондиціювання крізь колонку пропускали холостий розчин (без вмісту визначуваних іонів металів) із тим значенням pH, що відповідало значенню pH досліджуваного розчину, доки pH вихідного та вихідного розчинів не співпадало.

Для дослідження були обрані деякі іони важких металів – Cu (II), Pb (II), Cd (II) і Ni (II), вміст яких регламентується Державним стандартом України щодо вимог якості продукції, що забезпечують її нешкідливість і безпечність для життя населення й охорони довкілля (ДСТУ 4807:2007, 2007)

Рівноважні концентрації іонів металів під час дослідження сорбційних властивостей сорбентів визначали на атомно-абсорбційному спектрометрі "AAS 1N" з використанням суміші ацетилен-повітря. Довжини хвиль вимірів становили: для іонів купруму – 324,7 нм, іонів кадмію – 228,8 нм, іонів нікелю – 232,0 нм та іонів плумбуму – 283,3 нм.

Вивчення залежності сорбції іонів металів від кислотності середовища проводили за сталих кількості сорбенту та концентрації солей металів у розчині, швидкості пропускання розчину та змінному значенні pH. Для цього крізь попередньо кондиціоновану колонку пропускали досліджуваний розчин іонів металу об'ємом 25,0 мл і концентрацією 10^{-4} моль/л із певним значенням pH зі швидкістю 1 мл/хв. Залишкову концентрацію іонів металу в розчині після пропускання через колонку визначали атомно-абсорбційним методом, а рівноважну концентрацію іону

металу у фазі сорбенту розраховували за різницею між вихідною та залишковою концентраціями іонів металів у водній фазі. Результати досліджень подавали у вигляді графічних залежностей $R, \% = f(\text{pH})$, де R – ступінь вилучення іонів металів.

Аналіз вина на вміст Cu (II), Cd (II), Pb (II) і Ni (II) проводили методом стандартних добавок. Для цього попередньо готували розчин суміші стандартів іонів металів, із вмістом кожного іону металу 1 ГДК (5,0 мг/кг (Cu^{2+}), 0,3 мг/кг (Pb^{2+}), 0,03 мг/кг (Cd^{2+}), 0,21 мг/кг (Ni^{2+})). 1 мл отриманої суміші іонів металів додавали до 10 мл розчину вина з попередньо встановленим $\text{pH} = 5,0$ перемішували та давали відстоятися отриманому розчину вина з добавкою іонів металів протягом 15 хв для встановлення рівноваги. Через заздалегідь кондиційовані колонки із сорбентом пропускали 10,0 мл проби вина та 11,0 мл проби вина з добавкою стандартів із швидкістю 1 мл/хв. Далі промивали колонки дистильованою водою та елювали сорбовані іони металів із фази сорбенту 2 мл 1 %-го розчину тіосечовини (Thio) у 0,1 М HCl . У отриманому елюаті визначали концентрацію іонів металів атомно-абсорбційним методом. Після десорбції колонки промивали дистильованою водою до встановлення нейтрального pH.

Результати

Результати досліджень повноти вилучення металів від pH розчину наведено на рис. 2. Встановлено, що ступінь вилучення іонів купруму на немодифікованому SiO_2 не перевищує 1 %. Поверхню $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ іони купруму вилучаються лише на 27 % за $\text{pH} = 5,0$. Водночас на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ сорбція іонів купруму зростає починаючи з $\text{pH} = 1,0$, а за $\text{pH} \geq 2$ іони купруму вилучаються кількісно. Помітне вилучення іонів плумбуму, кадмію та нікелю (<50 %) спостерігається за $\text{pH} \geq 2$. До того ж, ефективність сорбції іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ зменшується в ряду: Cu (II) > Ni (II) > Pb (II) > Cd (II). Ці дані добре корелюють зі значеннями логарифмів констант стійкості комплексів металів з ЕДТА у розчині ($\lg K$: 18,80 (Cu^{2+}); 18,62 (Ni^{2+}); 18,04 (Pb^{2+}); 16,46 (Cd^{2+}) (Stability Constants, 1979). Максимальна сорбція всіх досліджуваних іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ спостерігається за $\text{pH} = 4\text{--}5$.

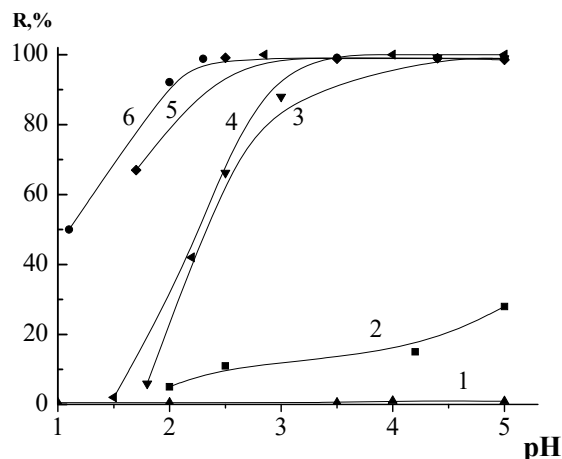


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення ($R, \%$) іонів Cu^{2+} (1,2,6), Ni^{2+} (5), Pb^{2+} (4) і Cd^{2+} (3) від pH розчину на SiO_2 (1), $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ (2) та $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ (3-6) ($m_c = 0,1$ г; $V_{\text{р-ну}} = 25,0$ мл; $C_0(\text{Me}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $u_{\text{сорбції}} = 1,0$ мл/хв)

Динамічну сорбційну ємність $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ вивчали відносно до іонів купруму за оптимальних значень pH розчину ($\text{pH} = 5,0$). Значення максимальної сорбційної

ємності $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ за оптимального значення pH становить 0,7 ммоль/г. Порівнюючи дані елементного аналізу на азот і значення максимальної сорбційної ємності можна припустити, що на поверхні утворюються комплекси співвідношення ліганд : $\text{Me} = 1:2$. Підтвердження складу утворених комплексів на поверхні потребує подальших досліджень.

З метою вивчення впливу об'єму аналізованого розчину на ступінь вилучення іонів металу, крізь попередньо кондиційовану колонку пропускали розчин Cu (II) із $\text{pH} = 5,0$ та концентрацією 10^{-4} моль/л об'ємом 5–50 мл зі швидкістю пропускання 1 мл/хв. Водний розчин збирали порціями по 5 мл і визначали в ньому залишкову концентрацію іонів Cu (II) атомно-абсорбційним методом. Встановлено, що зі збільшенням об'єму розчину до 50,0 мл вилучення іонів купруму на $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ лишається кількісним і становить $\geq 95\%$.

Для підтвердження хімізму процесу адсорбції та вивчення можливості багаторазового застосування $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ було досліджено оберненість процесу сорбції-десорбції іонів металів у динамічному режимі. Як елюент для десорбції іонів купруму використовували 0,1 М розчини HNO_3 та HCl . Було встановлено, що за таких умов, незалежно від природи кислоти, із поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ елюється лише 15 % іонів купруму, що можна пояснити утворенням ними міцних комплексів з іммобілізованими лігандами сорбенту. Елювання іонів купруму з поверхні сорбенту за $\text{pH} < 1,0$ недоцільне через руйнування кремнеземної матриці. Натомість було застосовано елювання сорбованих іонів металів з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ розчином тіосечовини (Thio), який утворює більш міцні комплекси з іонами металів у розчині, ніж EDTA. Результати наведено на рис. 3. Так, із рис. 3. бачимо, що 2 мл 1 % Thio в 0,1 М HCl елює з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ 80 % сорбованої Cu (II), тоді як під час використання 5 % Thio в 0,1 М HCl , за таких самих умов – елювання іонів купруму з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ кількісне більше 95 %. Однак, 5 % Thio в 0,1 М HCl суттєво впливає на сигнал атомно-абсорбційного вимірювання розчинів, що містять іони купруму. Тому для елювання іонів купруму з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ як елюент використовували 1 % Thio в 0,1 М HCl . Було встановлено, що під час проведення сорбції-десорбції розчинів із вмістом іонів металів у розчині на рівні ГДК, для кількісної десорбції достатньо 2 мл 1 % Thio в 0,1 М HCl .

Було досліджено можливість багаторазового використання $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ як адсорбент для вилучення іонів металів із розчинів. Для цього досліджували зміну сорбційної ємності цього сорбенту після проведення циклу сорбції-десорбції. Встановлено, що після проведення п'яти циклів такої обробки, сорбційні ємності $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ практично не змінюються. Отримані результати, вказують на оберненість процесу адсорбції й на можливість проведення десорбції іонів металів з фази сорбенту малими об'ємами елюенту з невисокою кислотністю. Це робить застосування $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ перспективним для концентрування іонів купруму (II), кадмію (II), свинцю (II) і нікелю (II) на стадії пробопідготовки в комбінованих методах їхнього визначення.

Заважаючий вплив одного з головних компонентів усіх алкогольних напоїв – етилового спирту, досліджували на прикладі іонів купруму. Встановлено, що наявність етилового спирту в об'єктах дослідження впливає на повноту вилучення іонів купруму: із вмістом етанолу

більше ніж 20 % спостерігається зниження ступеня вилучення іонів купруму до 90 %. А із вмістом етанолу 30 % ступінь вилучення не перевищує 80 %. Отже, для кількісного вилучення аналітів на $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ відсотковий вміст етанолу в об'єктах дослідження не повинен перевищувати 20 %. Ураховуючи порівняно низький (9–13 %) вміст етанолу у винах, можна вважати, що аналіз у них вмісту іонів металів із використанням $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ не потребує додаткової пробопідготовки, такої як вакуумне випарювання етанолу.

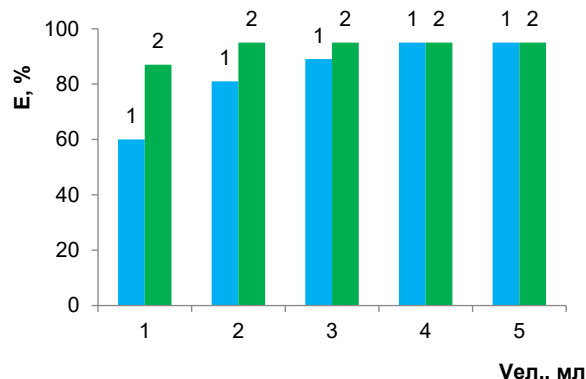


Рис. 3. Діаграма впливу об'єму елюента 1 % Thio (1) і 5 % Thio (2) на ступінь елювання іонів купруму з поверхні сорбенту $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ ($m_c = 0,1$ г; $\text{pH} = 5,0$; $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $u_{\text{сорбції}} = 1,0$ мл/хв)

Дискусія і висновки

З рис. 2 бачимо, що як немодифікований кремнезем, так і кремнезем, хімічно модифікований групами іміно-діацетатної кислоти, малоефективні для вилучення іонів Cu (II), Pb (II), Cd (II) і Ni (II) із водних розчинів у динамічних умовах. Найбільший ступінь вилучення цих іонів металів, а отже, і кращі сорбційні властивості, має кремнезем, хімічно модифікований етилдіамінотетраацетатними групами. Тому для подальших досліджень із метою ефективного вилучення та концентрування іонів металів було обрано $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ в оптимальних умовах адсорбції досліджуваних іонів металів за $\text{pH} = 5,0$, яке створювали ацетатним буфером.

Отримані результати концентрування іонів металів на $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ дозволяють застосувати його під час визначення вмісту іонів купруму, кадмію, свинцю та нікелю у зразках вин без попередньої пробопідготовки. Результати визначення цих іонів металів у зразках червоного вина наведено в табл. 1. Правильність методики перевірена методом "введено-знайдено". Ступінь повернення (R , %) розраховували за формулою:

$$R, \% = \frac{x_1 - x_2}{x_3} \cdot 100 \%$$

де x_1 – результат вимірювання після внесення добавки; x_2 – результати вимірювання до внесення добавки; x_3 – теоретичне значення добавки.

Згідно з вимогами AOAC (AOAC International, 2016), ступінь повернення для методик, що передбачаються для аналізу харчової продукції на рівні 0,1–10 мг/л (або мг/кг) має становити від 80 % до 120 %. Ця вимога не виконується під час визначення Cu (II) і Cd (II) у червоних винах, що потребує подальшої оптимізації методики. Для визначення Pb (II) і Ni (II) у червоних винах і для визначення Cu (II) у білих винах дана вимога виконується, що робить методику придатною для застосування.

Таблиця 1

Результати атомно-абсорбційного визначення вмісту іонів металів у вині (n = 5, P = 0,95)

Об'єкт	Аналіт	Добавка, мкг/мл	Знайдено, мкг/мл	R, %
Червоне вино "Каберне"	Cu (II)	0	0,42 ± 0,01	–
		0,64	1,42 ± 0,01	150
	Pb (II)	0	–	–
		4,10	4,00 ± 0,01	97
	Cd (II)	0	–	–
		0,76	0,50 ± 0,03	67
	Ni (II)	0	–	–
		5,30	5,10 ± 0,03	96
Біле вино Токал Furmint	Cu (II)	0	0,73 ± 0,01	–
		0,64	1,44 ± 0,01	110
		1,28	1,91 ± 0,01	92

Внесок авторів: Олена Коноплицька – концептуалізація, методологія, написання – оригінальна чернетка, перегляд і редагування; Микола Іщенко – атомно-абсорбційні виміри, написання – перегляд і редагування; Володимир Дорошук – формальний аналіз, написання – перегляд і редагування.

Список використаних джерел

- ДСТУ 4807:2007 (2008). *Вина. Загальні технічні умови*. Чинний від 01.01.2009. Держспоживстандарт України. <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0153774-20#Text>
- Некос, А. Н., & Мальчук, О. В. (2015). Особливості концентрації важких металів у винограді та продуктах його переробки. *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна, Серія Екологія*, 1147(12), 98–105
- AOAC International. (2016). *Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf
- Dadfarman, S., Haji Shabani, A. M., & Dehghanpoor Frashah, S. (2016). Synthesis and application of a nanoporous ion-imprinted polymer for the separation and preconcentration of trace amounts of vanadium from food samples before determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Sep Sci*, 39, 1509–1517. <https://doi.org/10.1002/jssc.201501301>
- Durguti, V. U., Aliu, S., Laha, F., & Feka, F. (2020). Determination of Iron, Copper and Zinc in the Wine by FAAS. *Emerging Science Journal*, 4(5). <https://doi.org/10.28991/esj-2020-01240>
- Fabani, M. P., Arrúa, R.C., Vázquez, F., Diaz, M. P., Baroni, M. V., & Wunderlin, D. A. (2010). Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.*, 119, 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.085>
- Kumar, R., Barakat, M. A., Daza, Y. A., Woodcock, H. L., & Kuhn, J. N. (2013). EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II), and Ni(II) from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 408(1), 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.019>
- Ohshima, K., Watanabe, H., & Haraguchi, K. (1986). Preconcentration of Trace Metal Ions by Complexation with Ethylenediaminetriacetate-Bonded Silica Gel. *Anal. Sci.*, 2(2), 131–135.
- Perrin, D. D. (1979). Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic Ligands. *IUPAC Chemical Data Series*, 22, Pergamon, Oxford.
- Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC*, 26(9), 941–949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- Plotka-Wasyłka, J., Rutkowska, M., Cieślak, B., Tyburcy, A., & Namieśnik, J. (2017). Determination of selected metals in fruit wines by spectroscopic techniques. *J. Anal. Meth. Chem.*, 2, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/5283917>
- Plotka-Wasyłka, J., Frankowski, M., Simeonov, V., Polkowska, Z., & Namieśnik, J. (2018). Determination of metals content in wine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Molecules*, 23(11). <https://doi.org/10.3390/molecules23112886>
- Stolyarchuk, N. V., Tomina, V. V., Mishra, B., Vachlavikova, M., Dudarko, O. A., & Melnyk, I.V. (2022). Direct synthesis of efficient silica – based adsorbents

carrying EDTA groups for the separation of Cu(II) and Ni(II) ions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 650(12), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129538>

References

- AOAC International. (2016). *Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf
- Dadfarman, S., Haji Shabani, A. M., & Dehghanpoor Frashah, S. (2016). Synthesis and application of a nanoporous ion-imprinted polymer for the separation and preconcentration of trace amounts of vanadium from food samples before determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Sep Sci*, 39, 1509–1517. <https://doi.org/10.1002/jssc.201501301>
- DSTU 4807:2007 (2008). *Wines sparkling. Specifications* Valid from 01.01.2009. Derzhspozhivstandart of Ukraine [in Ukrainian]. <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0153774-20#Text>
- Durguti, V. U., Aliu, S., Laha, F., & Feka, F. (2020). Determination of Iron, Copper and Zinc in the Wine by FAAS. *Emerging Science Journal*, 4(5). <https://doi.org/10.28991/esj-2020-01240>
- Fabani, M. P., Arrúa, R.C., Vázquez, F., Diaz, M. P., Baroni, M. V., & Wunderlin, D. A. (2010). Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.*, 119, 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.085>
- Kumar, R., Barakat, M. A., Daza, Y. A., Woodcock, H. L., & Kuhn, J. N. (2013). EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II), and Ni(II) from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 408(1), 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.019>
- Nekos, A. N., & Malchuk, O. V. (2015). Features of the concentration of heavy metals in grapes and their processing products. *Bulletin of V.N. Karazin KhNU, Series Ecology*, 1147(12), 98–105. [in Ukrainian].
- Ohshima, K., Watanabe, H., & Haraguchi, K. (1986). Preconcentration of Trace Metal Ions by Complexation with Ethylenediaminetriacetate-Bonded Silica Gel. *Anal. Sci.*, 2(2), 131–135.
- Perrin, D. D. (1979). Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic Ligands. *IUPAC Chemical Data Series*, 22, Pergamon, Oxford.
- Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC*, 26(9), 941–949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- Plotka-Wasyłka, J., Rutkowska, M., Cieślak, B., Tyburcy, A., & Namieśnik, J. (2017). Determination of selected metals in fruit wines by spectroscopic techniques. *J. Anal. Meth. Chem.*, 2, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/5283917>
- Plotka-Wasyłka, J., Frankowski, M., Simeonov, V., Polkowska, Z., & Namieśnik, J. (2018). Determination of metals content in wine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Molecules*, 23(11). <https://doi.org/10.3390/molecules23112886>
- Stolyarchuk, N. V., Tomina, V. V., Mishra, B., Vachlavikova, M., Dudarko, O. A., & Melnyk, I.V. (2022). Direct synthesis of efficient silica – based adsorbents carrying EDTA groups for the separation of Cu(II) and Ni(II) ions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 650(12), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129538>
- Отримано редакцією журналу / Received: 30.07.24
Прорецензовано / Revised: 10.08.24
Схвалено до друку / Accepted: 13.08.24

Olena KONOPLITSKA¹, PhD (Chem.), Assist.
ORCID ID: 0000-0001-5763-2592
e-mail: okonoplitska@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mykola ISHCENKO¹, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-0851-1679
e-mail: ischenko_mv@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Volodymyr DOROSHCHUK¹, PhD, Junior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-4401-5998
e-mail: Volodymyr.Doroshchuk@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SORPTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF CU(II), CD(II), NI(II) AND PB(II) IN WINES

Background. Complexity and multistage of wine technology increase risks of wine contamination by metal ions. That is why development of reliable, fast and cheap methods of toxic metals determination is actual task. The atomic absorption method possesses all above benefits; however, its sensitivity is not high enough. So, for the heavy metals determination in wines on the level of maximum permissible concentration requires

additional preconcentration at the probe pretreatment stage. The purpose of present work is the development of the procedure of atomic absorption determination of copper, cadmium, nickel and lead in wines through their selective preconcentration of silicas with chemically grafted iminodiacetic acid groups (SiO₂-IDA) and ethylenediaminetriacetic acid (SiO₂-EDTA)

M e t h o d s . Sorption characteristics of chemically modified silicas for Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) were studied in dynamic mode, equilibrium concentrations of metal ions were determined by atomic adsorption.

R e s u l t s . Optimal conditions of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) sorption were studied. Sorption – atomic absorption procedure of these metals quantification in aqueous solutions, was proposed. This procedure is suitable for analysis of red and white wines with satisfactory accuracy and precision.

C o n c l u s i o n s . The SiO₂-IDA adsorbent appeared low efficient for metals preconcentration in dynamic conditions. The quantitative extraction of all Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) on SiO₂-EDTA takes place at the pH = 4–5, while their quantitative elution can be achieved by adsorbent treatment with 1 % Thio in 0.1 mol/l HCl. The optimal volume of the eluate is 2 ml for 0.1 g of adsorbent. Proposed approach was successfully applied for preconcentration and following atomic absorption determination of metal ions in red and white wines samples.

K e y w o r d s : *modified silica gel, preconcentration, heavy metals, wine.*

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 547.814.1+547.816.3+547.793.4+547-311+547-372+547.304.2
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).8)

Єлизавета АНЦИБОРА^{1,2}, студ.
ORCID ID: 0009-0008-9595-3205
e-mail: elisantsybora@gmail.com

Вікторія МОСКВІНА¹, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-5556-9147
e-mail: v.moskvina@gmail.com

Тетяна ШОКОЛ¹, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-8483-703X
e-mail: shokoltv@ukr.net

Володимир ХИЛЯ¹, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України
ORCID ID: 0000-0001-9438-572X
e-mail: vpkhilya@gmail.com

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Університет Онтаріо Тех, Ошава, Онтаріо, Канада

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОХІДНИХ КУМАРИНУ НА ОСНОВІ 3-(5-ГІДРОКСИБЕНЗОФУРАН-3-КАРБОНІЛ)-2Н-ХРОМЕН-2-ОНУ

Вступ. Кумарини (бензопіран-2-они) та бензофурани відносяться до важливого класу природних сполук та ось вже тривалий час привертають значну увагу науковців завдяки своїм різноманітним біологічним властивостям та великим синтетичним потенціалом для проведення структурної модифікації. Введення функціональних груп та фармакофорних замінників до структури кумаринів із бензофурановим фрагментом є актуальною та практично-спрямованою задачею. Метою представленого дослідження було вивчення можливостей структурної модифікації 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-ону та введення до його структури додаткових функціональних груп - аміногрупи, гідроксильної групи, амідоксимального фрагменту та оксадіазольного циклу – важливих угруповань для створення нових лікарських засобів, агрохімікатів та функціональних матеріалів.

Об'єктами дослідження є алкілювання, амідування, гетероциклізація та розкриття оксиранового циклу як підхід до створення структурно-різноманітних похідних на основі 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)кумарину, а також спектральні характеристики синтезованих сполук.

Методи. Органічний синтез нових функціоналізованих похідних на основі 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)кумарину; доведення будови та характеристика синтезованих сполук за допомогою спектроскопії ЯМР на ядрах ¹H та ¹³C.

Результати. Використання 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-ону як модельної сполуки дозволило провести його структурну модифікацію та продемонструвати зручність його використання як реагента для введення додаткових функціональних груп, таких як аміногрупа, гідроксильна група, амідоксимальний фрагмент та оксадіазольний цикл. Використовуючи реакції алкілювання, амідування, гетероциклізації та ін., розроблено препаративні методики синтезу серії функціоналізованих похідних, зокрема: 2-((3-(2-оксо-2Н-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетонітрил, 3-(5-(оксиран-2-іл-метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он, N'-гідрокси-2-((3-(2-оксо-2Н-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетімідамід, 3-(5-((1,2,4-оксадіазол-3-іл)метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он та гідрокси-3-(алкіламіно)пропокси)-бензофуран-3-карбоніл)кумарини з високими виходами.

Висновки. Продемонстровано, що для синтезу структурно-різноманітних похідних кумаринів, зокрема сполук із такими групами, як аміногрупа, гідроксильна група, амідоксимальний фрагмент та оксадіазольний цикл, успішно може бути використаний 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-кумарин в якості зручного вихідного реагенту. Ефективність та зручність розроблених синтетичних процедур дозволяє отримати цільові продукти з високими виходами та у багатограмній кількості.

Ключові слова: кумарин, 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он, амідоксим, алкілювання, гетероциклізація.

Вступ

Кумарини (бензопіран-2-они) є важливим класом природних сполук, які привертають значну увагу науковців завдяки своїм різноманітним біологічним властивостям, включаючи антикоагулянтну, протипухлинну, протизапальну, антибактеріальну, протівірусну та антиоксидантну дію. Низка літературних оглядів, опублікованих нещодавно, систематизують існуючі підходи до отримання кумаринів, включаючи як класичні (реакції Пехмана та Кнєвенагеля), так і сучасні синтетичні методи (Gaudino et al., 2016; Gupta et al., 2024; Nazeri et al., 2024), а також узагальнює всі види біологічної дії, якою володіють сполуки даного класу (Wang et al., 2024; Tiwari et al., 2023; Patil, 2022; Akkol et al., 2020). Особлива увага до сполук кумаринового ряду обумовлена також і їх великим синтетичним потенціалом для проведення цілеспрямованої структурної модифікації. Зокрема, ряд досліджень демонструють, що модифікація бензопіран-2-онів може значно підвищити їхню біологічну активність,

поліпшити такі фармакокінетичні властивості, як стабільність, розчинність та біодоступність, а також зменшити побічні ефекти (Chen et al., 2015; Yao et al., 2017; Das et al., 2022), що підтверджує необхідність подальших наукових досліджень у цьому напрямку, спрямованих на розробку нових високоефективних лікарських препаратів та агрохімікатів. Так само, похідні бензофуранів, як і кумаринів, також всебічно розповсюджені в рослинному світі та володіють широким спектром біологічної активності (Miao et al., 2019). Тому проведення структурної модифікації та введення фармакофорних замінників до структури кумаринів із бензофурановим фрагментом є актуальною та практично-спрямованою задачею. Для визначення синтетичного потенціалу таких похідних в якості модельної сполуки було обрано 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он **1** (рис. 1). І хоча синтез цієї сполуки описаний (El Azab et al., 2016), хімічні властивості не вивчалися. Але досліджена біологічна активність зазначеної сполуки, в результаті чого виявлено,

що речовина **1** проявляє значну антибактеріальну активність проти грам-позитивних (*Staphylococcus aureus* і *Bacillus subtilis*) і грам-негативних бактерій (*Pseudomonas aeruginosa* і *Escherichia coli*), а також помірну протигрибкову активність проти двох видів грибів – *Aspergillus fumigatus* і *Candida albicans* (El Azab et al., 2016). Саме тому метою представленого дослідження було вивчення

можливостей структурної модифікації 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону та введення до його структури додаткових функціональних та/або фармакофорних груп – аміногрупи, гідроксильної групи, амідоксимного фрагменту та оксадіазольного циклу – важливих угруповань для створення нових лікарських засобів, агрохімікатів та функціональних матеріалів (рис. 1).

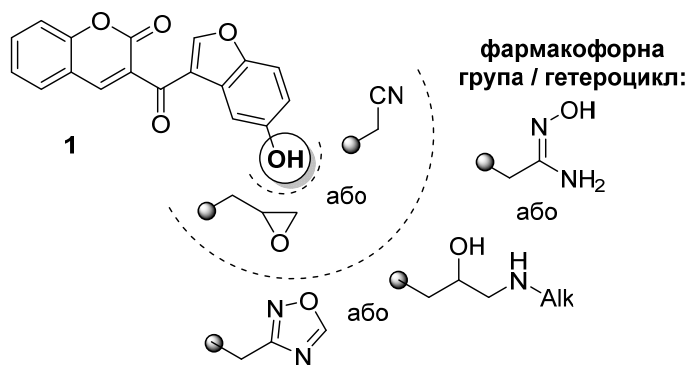


Рис. 1. Загальна схема проведення структурної модифікації 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)кумарину **1**

Методи

Контроль за перебігом реакції, чистотою та індивідуальністю одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Silufol UV-254 з використанням в якості елюента системи розчинників CHCl_3 –MeOH, 9:1. Спектри ^1H і ^{13}C ЯМР зареєстровані на приладі Varian Mercury 400 (при 400 МГц для ^1H ЯМР та 101 МГц для ^{13}C ЯМР) із використанням сигналу залишкового розчинника DMSO у якості внутрішнього стандарту. Температури плавлення вимірювали на блоці Кофлера. Мас-спектри зареєстровані на приладі Agilent 1100 Series, обладнаним діодною матрицею із мас-селективним детектором Agilent LC/MSD SL, з хімічною іонізацією при атмосферному тиску (APCI).

Синтез 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону (**1**) був проведений за методикою, опублікованою в роботі (El Azab et al., 2016).

Синтез 2-((3-(2-оксо-2H-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетонітрилу (**2**).

В плоскодонну колбу поміщають кумарин **1** (0,92 г, 3 ммоль), додають ацетон та при перемішуванні 2 екв. свіжопрожареного поташу (0,83 г, 6 ммоль), розтертого у ступці. До суміші прикапують хлорацетонітрил (0,57 мл, 9 ммоль) і кип'ятять впродовж 5-6 год. при інтенсивному перемішуванні. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, виливають у стакан з холодною водою та нейтралізують розбавленим водним розчином HCl. Одержаний осад відфільтровують, промивають пропан-2-олом та кристалізують з пропан-2-олу, отримуючи цільовий продукт.

Синтез 3-(5-(оксиран-2-ілметокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону (**3**).

В плоскодонну колбу поміщають кумарин **1** (0,92 г, 3 ммоль), додають ацетон та при перемішуванні 2 екв. свіжопрожареного поташу (0,83 г, 6 ммоль), розтертого у ступці. До суміші прикапують епіхлоргідрин (0,71 мл, 9 ммоль) і кип'ятять впродовж 5-6 год. при інтенсивному перемішуванні. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, виливають

у стакан з холодною водою та нейтралізують розбавленим водним розчином HCl. Одержаний осад відфільтровують, промивають пропан-2-олом та кристалізують з пропан-2-олу, отримуючи цільовий продукт.

Синтез N'-гідрокси-2-((3-(2-оксо-2H-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетамідаміду (**4**).

До розчину продукту **2** (0,35 г, 1 ммоль) в 20 мл EtOH додають свіжоприготовлений насичений водний розчин, що містить гідрохлориду гідроксиламіну (0,14 г, 2 ммоль) та NaHCO_3 (0,17 г, 2 ммоль) та кип'ятять одержану суміш зі зворотнім холодильником впродовж 4-6 годин. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, розчинник випаровують на ротаційному випарювачі. До залишку, отриманого після випаровування, доливають 10 мл води та відфільтровують осад, що утворився, отримуючи спектрально чистий продукт.

Синтез 3-(5-((1,2,4-оксадіазол-3-іл)метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону (**5**).

До продукту **4** (0,5 ммоль) додають 5 мл триетилортоформіату та кип'ятять зі зворотнім холодильником 6,5 год. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, розчинник випаровують на ротаційному випарювачі. До твердого залишку, отриманого після випаровування, розтирають з пропан-2-олом, осад відфільтровують та промивають пропан-2-олом, отримуючи спектрально чистий продукт.

Синтез 3-(5-(2-гідрокси-3-(пропіламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону (**7a**).

До продукту **3** (0,18 г, 0,5 ммоль) додають n-пропіламін (**6a**, 0,20 мл, 2,5 ммоль) та кип'ятять з дефлегматором впродовж 6 - 9 год. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури та випаровують на ротаційному випарювачі. Маслоподібний залишок, отриманий після випаровування, розчиняють в CHCl_3 , промивають водою (2 рази по 25 мл) та екстрагують. Органічну фазу збирають, сушать над безводним Na_2SO_4 , відфільтровують та випаровують розчинник на ротаційному випарювачі. Отриманий

маслоподібний залишок розтирають з МТБЕ, осад фільтрують, отримуючи цільовий продукт.

Синтез 3-(5-(2-гідрокси-3-(ізопропіламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-ону (7b).

До продукту **3** (0,18 г, 0,5 ммоль) додають ізо-пропіламін (**6b**, 0,21 мл, 2,5 ммоль) та кип'ятять з дефлегматором впродовж 6 - 9 год. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури та випаровують на ротаційному випарювачі. Маслоподібний залишок, отриманий після випаровування, розчиняють в CHCl_3 , промивають водою (2 рази по 25 мл) та екстрагують. Органічну фазу збирають, сушать над безводним Na_2SO_4 , відфільтровують та випаровують розчинник на ротаційному випарювачі. Отриманий маслоподібний залишок розтирають з МТБЕ, осад фільтрують, отримуючи цільовий продукт.

Синтез 3-(5-(2-гідрокси-3-(циклопентиламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-ону (7c).

До продукту **3** (0,18 г, 0,5 ммоль) додають циклопентиламін (**6c**, 0,20 мл, 2,5 ммоль) та кип'ятять з дефлегматором впродовж 6–9 год. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури та випаровують на ротаційному випарювачі. Маслоподібний залишок, отриманий після випаровування, розчиняють в CHCl_3 , промивають водою (2 рази по 25 мл) та екстрагують. Органічну фазу збирають, сушать над безводним Na_2SO_4 , відфільтровують та випаровують розчинник на ротаційному випарювачі. Отриманий маслоподібний залишок розтирають з МТБЕ, осад фільтрують, отримуючи цільовий продукт.

Синтез 3-(5-(2-гідрокси-3-(2-гідроксиетил)аміно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-ону (7d).

До продукту **3** (0,18 г, 0,5 ммоль) додають етаноламін (**6d**, 0,15 мл, 2,5 ммоль) та кип'ятять з дефлегматором впродовж 6 - 9 год. Контроль за перебігом реакції здійснюють методом ТШХ. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури та випаровують на ротаційному випарювачі. Маслоподібний залишок, отриманий після випаровування, розчиняють в CHCl_3 , промивають водою (2 рази по 25 мл) та екстрагують. Органічну фазу збирають, сушать над безводним Na_2SO_4 , відфільтровують та випаровують розчинник на ротаційному випарювачі. Отриманий маслоподібний залишок розтирають з МТБЕ, осад фільтрують, отримуючи цільовий продукт.

Результати

Використовуючи методики, що були розроблені в результаті роботи та наведені в попередньому розділі, були синтезовані функціоналізовані похідні на основі 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)кумарину, фізико-хімічні характеристики яких наведено нижче.

3-(5-Гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он (1). Вихід 95 % (0.91 г). $T_{\text{пл}}$ 251 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.56 (с, 1H), 8.88 (1H, с), 8.50 (1H, с), 7.85 (1H, дд, $J = 7.7, 1.6$ Гц), 7.75 (1H, ддд, $J = 8.7, 7.4, 1.6$ Гц), 7.57 – 7.49 (3H, м), 7.45 (1H, Гц, $J = 7.5, 1.1$ Гц), 6.89 (1H, дд, $J = 8.9, 2.6$ Гц). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 185.75, 158.36, 157.57, 155.51, 154.43, 149.64, 144.80, 133.93, 130.28, 127.35, 125.34, 125.18, 121.31, 118.79, 116.76, 115.09, 112.73, 106.73.

2-((3-(2-Оксо-2Н-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетонітрил (2). Вихід: 88 % (0.91 г). $T_{\text{пл}}$ 210–211 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.76

(1H, с), 8.51 (1H, с), 7.84 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.75 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.59– 7.46 (3H, м), 7.45 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.11 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 4.91 (2H, с). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 186.8, 159.6, 158.2, 156.7, 154.3, 149.4, 141.6, 129.3, 128.2, 127.6, 125.3, 124.6, 125.7, 118.6, 116.3, 115.4, 113.1, 112.7, 105.3, 61.2. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 346 [MH^+] (100).

3-(5-(Оксиран-2-іл-метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он (3). Вихід: 72 % (0.78 г). $T_{\text{пл}}$ 228–229 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.74 (1H, с), 8.52 (1H, с), 7.86 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.73 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.59– 7.45 (3H, м), 7.41 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.12 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 4.23 (2H, м), 3.26 (1H, м), 3.14 (1H, м). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 186.6, 159.7, 158.3, 156.8, 154.2, 149.6, 141.5, 129.3, 128.1, 127.4, 125.4, 124.8, 125.9, 118.5, 116.4, 113.3, 112.8, 105.2, 70.4, 52.3, 45.1. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 363 [MH^+] (100).

N'-Гідрокси-2-((3-(2-оксо-2Н-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетімідамід (4). Вихід: 95 % (0.36 г). $T_{\text{пл}}$ 187–188 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 10.64 (1H, с, OH), 8.78 (1H, с), 8.72 (2H, уш. с, NH_2), 8.54 (1H, с), 7.86 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.72 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.58– 7.46 (3H, м), 7.39 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.09 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 4.82 (2H, с). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 186.7, 159.6, 158.4, 156.7, 157.3, 154.4, 149.6, 141.6, 129.4, 128.3, 127.7, 125.4, 124.6, 125.8, 118.6, 116.5, 113.3, 112.8, 105.6, 81.2. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 379 [MH^+] (100).

3-(5-((1,2,4-Оксадіазол-3-іл)метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он (5). Вихід: 57 % (0.11 г). $T_{\text{пл}}$ 236–237 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.48 (1H, с), 8.76 (1H, с), 8.56 (1H, с), 7.84 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.73 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.56– 7.42 (3H, м), 7.37 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.12 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 5.24 (2H, с). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 186.8, 159.4, 159.9, 158.7, 156.4, 154.1, 153.3, 149.2, 141.3, 128.6, 127.1, 127.9, 125.6×2, 124.4, 118.3, 116.5, 113.1, 112.7, 105.2, 74.6. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 389 [MH^+] (100).

3-(5-(2-Гідрокси-3-(пропіламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он (7a). Вихід: 85 % (0.18 г). $T_{\text{пл}}$ 178–179 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.73 (1H, с), 8.54 (1H, с), 7.87 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.74 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.56– 7.43 (3H, м), 7.38 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.12 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 5.62 (1H, с), 4.12 (1H, м), 3.89 (2H, м), 3.65 (1H, м), 2.81 (2H, м), 2.53 (2H, м), 1.39 (2H, м), 0.91 (3H, т). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 186.4, 160.3, 159.6, 154.3, 154.5, 148.4, 141.3, 128.1, 128.6, 127.8, 125.9, 125.3, 123.8, 118.4, 116.3, 112.8, 112.2, 105.1, 71.3, 69.4, 52.6, 52.1, 26.2, 13.6. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 422 [MH^+] (100).

3-(5-(2-Гідрокси-3-(ізопропіламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он (7b). Вихід: 76 % (0.16 г). $T_{\text{пл}}$ 186–187 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.76 (1H, с), 8.58 (1H, с), 7.85 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.63 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 7.58– 7.43 (3H, м), 7.36 (1H, д, $J = 7.4$ Гц), 7.14 (1H, д, $J = 7.6$ Гц), 5.74 (1H, с, OH), 4.37 (1H, м), 3.98 (2H, м), 3.86 (1H, м), 2.84 (1H, м), 2.54 (2H, м), 1.14 (6H, т). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 186.2, 160.1, 159.8, 154.1, 153.6, 148.1, 141.2, 128.4, 128.7, 127.6, 125.9, 125.6, 124.3, 118.5, 116.4, 112.9, 112.3, 104.8, 71.1, 69.6, 51.7, 26.2×2. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 422 [MH^+] (100).

3-(5-(2-Гідрокси-3-(циклопентиламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2Н-хромен-2-он (7c). Вихід: 85 % (0.19 г). $T_{\text{пл}}$ 206–207 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-$

$d_6\text{-CCl}_4$) δ 8.75 (1H, c), 8.59 (1H, c), 7.84 (1H, d, $J=7.6$ Гц), 7.61 (1H, d, $J=7.6$ Гц), 7.56–7.41 (3H, m), 7.32 (1H, d, $J=7.4$ Гц), 7.13 (1H, d, $J=7.6$ Гц), 5.76 (1H, c), 5.24 (1H, m), 3.96 (2H, m), 2.58 (2H, m), 2.67 (1H, m), 1.63–1.74 (8H, m). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$) δ 186.1, 160.2, 159.6, 153.7, 153.3, 148.2, 141.6, 128.3, 127.7, 127.2, 125.9, 125.5, 124.1, 118.6, 116.3, 112.9, 112.4, 104.9, 71.4, 69.7, 59.4, 51.2, 36.3 $\times$ 2, 24.7 $\times$ 2. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 448 [MH^+] (100).

3-(5-(2-Гідрокси-3-((2-гідроксиетил)аміно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-он (7d). Вихід: 90 % (0.19 г). $T_{\text{пл}}$ 174–175 °С. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$) δ 8.78 (1H, c), 8.56 (1H, c), 7.86 (1H, d, $J=7.6$ Гц), 7.64 (1H, d, $J=7.6$ Гц), 7.58–7.43 (3H, m), 7.38 (1H, d, $J=7.4$ Гц), 7.16 (1H, d, $J=7.6$ Гц), 5.82 (1H, уш. c), 4.94 (2H, уш. c.), 3.86 (2H, m), 3.56 (1H, m), 3.47 (2H, m), 2.84 (2H, m), 2.63 (2H, m). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$) δ 186.3, 160.2, 159.6, 153.7, 153.1, 148.3, 141.1, 128.4, 127.8, 127.6, 125.8, 125.7, 124.1, 118.4, 116.5, 112.3 $\times$ 2, 104.8, 71.3, 69.4, 61.9, 54.6, 52.8. LCMS, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 424 [MH^+] (100).

Дискусія і висновки

Вихідний 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-он був отриманий нами за опублікованою методикою (El Azab et al., 2016). Першочерговою задачею було дослідження реакцій алкілювання вихідного кумарину **1**, використовуючи в якості алкілюючих реагентів хлороацетонітрил та епіхлоргідрин (рис. 2). Вибір саме таких алкілюючих реагентів обумовлений тим, що функціональні фрагменти, що будуть введені до структури модельної сполуки – нітрильна група та оксирановий цикл – володіють великим хімічним потенціалом та можуть бути успішно використані для проведення подальшої структурної модифікації. Так, при кип'ятінні вихідного 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)кумарину (**1**) з хлороацетонітрилом (3 екв.) в ацетоні, використовуючи свіжопрожарений K_2CO_3 (2 екв.) в якості основи, був отриманий ацетонітрил **2** з виходом 88%. Алкілювання кумарину **1** з використанням епіхлоргідрину проходило за таких самих умов та завершувалось утворенням оксирану **3** з виходом 72%.

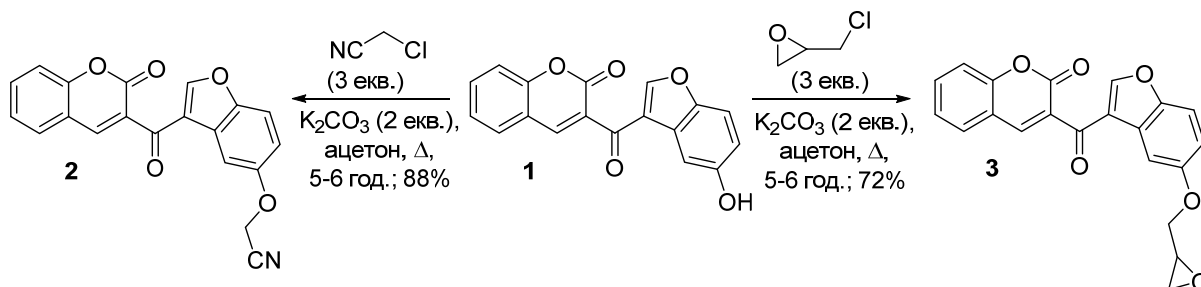


Рис. 2. Схема синтезу 2-((3-(2-оксо-2H-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетонітрилу (**2**) та 3-(5-(оксиран-2-іл-метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону (**3**)

Наступним етапом роботи було дослідження структурних перетворень, використовуючи отримані ацетонітрил **2** та оксиран **3**. Так, взаємодія ацетонітрилу **2** з гідроксиаміном в метанолі в присутності NaHCO_3 дозволила отримати амідоксим **4** з виходом 95% (рис. 3). Зазначимо, що введення амідоксимного угруповання є практично-корисною задачею як для медичної хімії –

оскільки є біоізомером карбоксильної групи, так і для синтетичної органічної хімії для проведення подальших функціональних перетворень. Так, наступна гетероциклізація отриманого амідоксиму **4** проходила при кип'ятінні в триетилортоформіаті та завершувалась отриманням кумарину **5** з оксадіазольним циклом з виходом 57% (рис. 3).

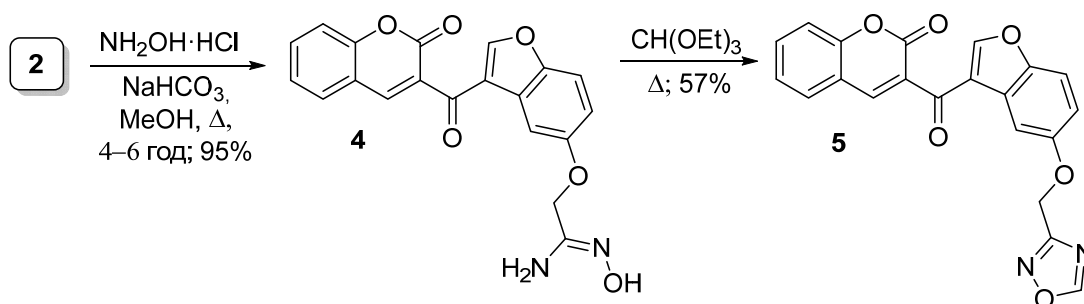


Рис. 3. Схема синтезу N'-гідрокси-2-((3-(2-оксо-2H-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетімідаміду (**4**) та 3-(5-((1,2,4-оксадіазол-3-іл)метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону (**5**)

Відомо, що дія нуклеофілних реагентів на похідні із оксирановим циклом супроводжується його розкриттям та утворенням аміногідроксильного угруповання, тому на наступному етапі роботи нами досліджена взаємодія кумарину **3** з первинними алкіламінами – *n*-пропіламіном (**6a**), *ізо*-пропіламіном (**6b**), цикlopentиламіном (**6c**) та 2-гідроксиетиламіном (**6d**). Так, при кип'ятінні кумарину **3** з надлишком амінів **6a-d** (5 екв.) – вдалось отримати ряд нових похідних кумаринів **7a-d** з аміногідроксильним залишком; вихід отриманих продуктів складав 76-90% (рис. 4).

Таким чином в даній роботі були досліджені шляхи структурної модифікації 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-ону та продемонстровано, що він є зручним реагентом для введення додаткових функціональних груп – аміногрупи, гідроксильної групи, амідоксимного фрагменту та оксадіазольного циклу, важливих угруповань для створення нових лікарських засобів, агрохімікатів та функціональних матеріалів. В результаті роботи розроблені препаративні методики синтезу серії

функціоналізованих похідних на основі 3-(5-гідроксибензофуран-3-карбоніл)-кумарину, зокрема 2-((3-(2-оксо-2H-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетонітрил (**2**), 3-(5-(оксиран-2-іл-метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-он (**3**), N'-гідрокси-2-((3-(2-оксо-2H-хромен-3-карбоніл)бензофуран-5-іл)окси)ацетімідамід (**4**), 3-(5-((1,2,4-оксадіазол-3-іл)метокси)бензофуран-3-карбоніл)-2H-хромен-2-он (**5**) та гідрокси-3-(алкіламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)кумарини **7a-d** з

високими виходами. Розроблені синтетичні процедури можуть бути використані для створення бібліотеки структурно-різноманітних похідних кумаринів, а методи можуть бути з легкістю масштабовані, що дозволить отримати цільові продукти у багатограмівій кількості. Подальші дослідження фізико-хімічних, структурних та біологічних характеристик дозволять виявити перспективні сполуки з широким спектром застосування.

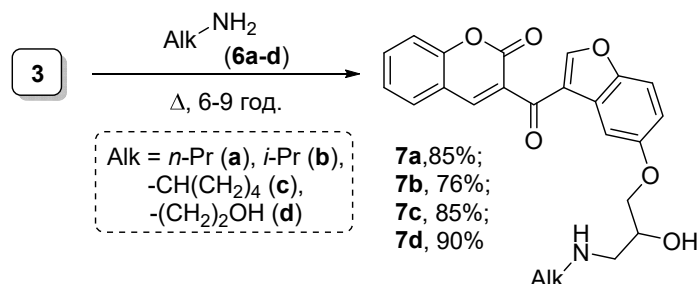


Рис. 4. Схема синтезу гідрокси-3-(алкіламіно)пропокси)бензофуран-3-карбоніл)кумаринів **7a-d**

Внесок авторів: Єлизавета Анцибора – аналіз літературних джерел, синтез і очищення речовин, аналіз спектральних даних, редагування; Вікторія Москвіна – концептуалізація, написання та оформлення рукопису; Тетяна Шокіл – синтез і очищення речовин, аналіз спектральних даних, редагування; Володимир Хіля – концептуалізація дослідження та рукопису, редагування.

Подяки, джерела фінансування. Автори висловлюють подяку всім мужнім захисникам України, завдяки яким ця публікація стала можливою. Робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (грант № 0122U001962).

Список використаних джерел

- Akkol, E. K., Genc, Y., Karpuz, B., Sobarzo-Sanchez, E., & Capasso, R. (2020). Coumarins and coumarin-related compounds in pharmacotherapy of cancer. *Cancers*, 12(7), 1959. <https://doi.org/10.3390/cancers12071959>
- Chen, J., Li, W., Yao, H., & Xu, J. (2015). Insights into drug discovery from natural products through structural modification. *Fitoterapia*, 103, 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2015.04.012>
- Das, B., Baidya, A. T., Mathew, A. T., Yadav, A. K., & Kumar, R. (2022). Structural modification aimed for improving solubility of lead compounds in early phase drug discovery. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 56, 116614. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2022.116614>
- El Azab, I. H., Break, L. M., & El-Zahrani, Z. A. (2016). Syntheses of enaminone-based heterocyclic compounds and study their biological activity. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(5), 2435. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320514>
- Gaudino, E. C., Tagliapietra, S., Martina, K., Palmisano, G., & Gravotto, G. (2016). Recent advances and perspectives in the synthesis of bioactive coumarins. *RSC Advances*, 6, 46394–46405. <https://doi.org/10.1039/C6RA07071J>
- Gupta, D., Guliani, E., & Bajaj, K. (2024). Coumarin–synthetic methodologies, pharmacology, and application as natural fluorophore. *Topics in Current Chemistry*, 382(2), 1–38. <https://doi.org/10.1007/s41061-024-00462-z>
- Miao, Y. H., Hu, Y. H., Yang, J., Liu, T., Sun, J., & Wang, X. J. (2019). Natural source, bioactivity and synthesis of benzofuran derivatives. *RSC advances*, 9(47), 27510–27540. <https://doi.org/10.1039/C9RA04917G>
- Nazeri, M. T., Nasiriani, T., Torabi, S., & Shaabani, A. (2024). Isocyanide-based multicomponent reactions for the synthesis of benzopyran derivatives with biological scaffolds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 22(6), 1102–1134. <https://doi.org/10.1039/D3OB01671D>
- Patil, S. B. (2022). Medicinal significance of novel coumarin analogs: Recent studies. *Results in Chemistry*, 4, 100313. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100313>
- Tiwari, A. K., & Singh, M. V. (2023). Insights into the origin and therapeutic implications of benzopyran and its derivatives. *ChemistrySelect*, 8(20), e202300220. <https://doi.org/10.1002/slct.202300220>
- Wang, R., Chen, Z., Huang, Y., Zhang, Q., Chen, M., & Huang, X. (2024). The current landscape of coumarin hybrids with antibreast cancer therapeutic

applications: An updated review. *Archiv der Pharmazie*, e2400438. <https://doi.org/10.1002/ardp.202400438>

Yao, H., Liu, J., Xu, S., Zhu, Z., & Xu, J. (2017). The structural modification of natural products for novel drug discovery. *Expert opinion on drug discovery*, 12(2), 121–140. <https://doi.org/10.1080/17460441.2016.1272757>

References

- Akkol, E. K., Genc, Y., Karpuz, B., Sobarzo-Sanchez, E., & Capasso, R. (2020). Coumarins and coumarin-related compounds in pharmacotherapy of cancer. *Cancers*, 12(7), 1959. <https://doi.org/10.3390/cancers12071959>
- Chen, J., Li, W., Yao, H., & Xu, J. (2015). Insights into drug discovery from natural products through structural modification. *Fitoterapia*, 103, 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2015.04.012>
- Das, B., Baidya, A. T., Mathew, A. T., Yadav, A. K., & Kumar, R. (2022). Structural modification aimed for improving solubility of lead compounds in early phase drug discovery. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 56, 116614. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2022.116614>
- El Azab, I. H., Break, L. M., & El-Zahrani, Z. A. (2016). Syntheses of enaminone-based heterocyclic compounds and study their biological activity. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(5), 2435. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320514>
- Gaudino, E. C., Tagliapietra, S., Martina, K., Palmisano, G., & Gravotto, G. (2016). Recent advances and perspectives in the synthesis of bioactive coumarins. *RSC Advances*, 6, 46394–46405. <https://doi.org/10.1039/C6RA07071J>
- Gupta, D., Guliani, E., & Bajaj, K. (2024). Coumarin–synthetic methodologies, pharmacology, and application as natural fluorophore. *Topics in Current Chemistry*, 382(2), 1–38. <https://doi.org/10.1007/s41061-024-00462-z>
- Miao, Y. H., Hu, Y. H., Yang, J., Liu, T., Sun, J., & Wang, X. J. (2019). Natural source, bioactivity and synthesis of benzofuran derivatives. *RSC advances*, 9(47), 27510–27540. <https://doi.org/10.1039/C9RA04917G>
- Nazeri, M. T., Nasiriani, T., Torabi, S., & Shaabani, A. (2024). Isocyanide-based multicomponent reactions for the synthesis of benzopyran derivatives with biological scaffolds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 22(6), 1102–1134. <https://doi.org/10.1039/D3OB01671D>
- Patil, S. B. (2022). Medicinal significance of novel coumarin analogs: Recent studies. *Results in Chemistry*, 4, 100313. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100313>
- Tiwari, A. K., & Singh, M. V. (2023). Insights into the origin and therapeutic implications of benzopyran and its derivatives. *ChemistrySelect*, 8(20), e202300220. <https://doi.org/10.1002/slct.202300220>
- Wang, R., Chen, Z., Huang, Y., Zhang, Q., Chen, M., & Huang, X. (2024). The current landscape of coumarin hybrids with antibreast cancer therapeutic applications: An updated review. *Archiv der Pharmazie*, e2400438. <https://doi.org/10.1002/ardp.202400438>
- Yao, H., Liu, J., Xu, S., Zhu, Z., & Xu, J. (2017). The structural modification of natural products for novel drug discovery. *Expert opinion on drug discovery*, 12(2), 121–140. <https://doi.org/10.1080/17460441.2016.1272757>

Отримано редакцію журналу / Received: 02.09.24

Прорецензовано / Revised: 22.09.24

Схвалено до друку / Accepted: 30.09.24

Yelyzaveta ANTASYBORA^{1,2}, Student
ORCID ID: 0009-0008-9595-3205
e-mail: elisantsybora@gmail.com

Viktoriia MOSKVINA¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-5556-9147
e-mail: v.moskvina@gmail.com

Tetyana SHOKOL¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-8483-703X
e-mail: shokoltv@ukr.net

Volodymyr KHILYA¹, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0001-9438-572X
e-mail: vpkhilya@gmail.com

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Ontario Tech University, Oshawa, Canada

FUNCTIONALIZATION OF COUMARIN DERIVATIVES BASED ON 3-(5-HYDROXYBENZOFURAN-3-CARBONYL)-2H-CHROMEN-2-ONE

Background. Coumarins (benzopyran-2-ones) and benzofurans belong to an important class of natural compounds and have long attracted significant scientific attention due to their diverse biological properties and high synthetic potential for structural modification. Introducing functional groups and pharmacophoric substituents into the structure of coumarins with a benzofuran fragment is a relevant and practically oriented task. The aim of the presented study was to explore the possibilities of structural modification of 3-(5-hydroxybenzofuran-3-carbonyl)-2H-chromen-2-one and to introduce additional functional groups into its structure, such as amino groups, hydroxyl groups, amidoxime fragments, and oxadiazole rings – key moieties for the creation of new pharmaceuticals, agrochemicals, and functional materials. The objects of study include alkylation, amidation, heterocyclization, and epoxide ring-opening as approaches to create structurally diverse derivatives based on 3-(5-hydroxybenzofuran-3-carbonyl)coumarin, along with the spectral characteristics of the synthesized compounds.

Methods. Organic synthesis of new functionalized derivatives based on 3-(5-hydroxybenzofuran-3-carbonyl)coumarin; structure elucidation and characterization of the synthesized compounds using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

Results. Using 3-(5-hydroxybenzofuran-3-carbonyl)-2H-chromen-2-one as a model compound allowed for its structural modification and demonstrated its utility as a reagent for introducing additional functional groups such as amino groups, hydroxyl groups, amidoxime fragments, and oxadiazole rings. By employing reactions like alkylation, amidation, and heterocyclization, preparative methods for synthesizing a series of functionalized derivatives were developed, including 2-((3-(2-oxo-2H-chromen-3-carbonyl)-benzofuran-5-yl)oxy)acetonitrile, 3-(5-(oxiran-2-yl-methoxy)-benzofuran-3-carbonyl)-2H-chromen-2-one, N'-hydroxy-2-((3-(2-oxo-2H-chromen-3-carbonyl)benzofuran-5-yl)oxy)-acetimidamide, 3-(5-((1,2,4-oxadiazol-3-yl)methoxy)benzofuran-3-carbonyl)-2H-chromen-2-one, and hydroxy-3-(alkylamino)propoxy-benzofuran-3-carbonylcoumarins with high yields.

Conclusions. The study demonstrated that 3-(5-hydroxybenzofuran-3-carbonyl)coumarin can be effectively used as a convenient starting reagent for the synthesis of structurally diverse coumarin derivatives, particularly those with amino groups, hydroxyl groups, amidoxime fragments, and oxadiazole rings. The efficiency and convenience of the developed synthetic procedures allow for the production of target products with high yields and in multi-gram quantities.

Keywords: coumarin, 3-(5-hydroxybenzofuran-3-carbonyl)-2H-chromen-2-one, amidoxime, alkylation, heterocyclization.

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 621.791.04

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).9)

Володимир СОКОЛЬСЬКИЙ¹, д-р хім. наук, провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-3690-4768
e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Олександр РОЙК¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0001-9705-1100
e-mail: oleksandr_roik@knu.ua

Володимир КАЗІМІРОВ¹, д-р хім. наук, провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-0285-8209
e-mail: volodymyr_kazimirov@knu.ua

Дмитро ПРУТСКОВ², д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0003-0841-9343
e-mail: pruttskov.dv@gmail.com

Ігор ГОНЧАРОВ³, д-р хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-2915-0435
e-mail: Honcharov@nas.gov.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Запорізький національний університет, Запоріжжя, Україна

³Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ, Україна

ПРО БУДОВУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Здійснено огляд експериментальних рентгенодифракційних даних із дослідження структури розплавів зварювальних флюсів. Отримані з дифракційних даних структурні фактори (СФ) розплавів подібні один на одного, хоча флюси сильно відрізняються за хімічним складом. Це вказує на те, що будова оксидних розплавів базується на певних атомних кластерах із подібною локальною атомною структурою. Показано, що такими кластерами є щільні некристалічні пакування атомів кисню, які відіграють основну роль у формуванні будови розплавів зварювальних флюсів. Розглянуто структурну модель оксидних розплавів, яка узгоджується із даними високотемпературних рентгенодифракційних досліджень. Згідно з цією моделлю нанорозмірні кластери з атомів кисню (нанокластери), які мають щільне пакування, рівномірно розташовані в середовищі ("квасіагаз"), яке характеризується менш щільною атомною упаковкою та значно меншими розмірами атомних кластерів. Щільне пакування атомів кисню в нанокластерах має октаедричні та тетраедричні пустоти, які частково заповнені катіонами. Невеликі за розміром катіони (Si^{4+}) займають тетраедричні пустоти, тоді як великі за розміром катіони (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) займають лише октаедричні пустоти. Катіони Al^{3+} можуть займати як тетраедричні, так і октаедричні пустоти.

Ключові слова: оксидні розплави, високотемпературні рентгеноструктурні дослідження, локальна атомна структура, модель розплавів флюсів.

Вступ

Експериментальні високотемпературні рентгеноструктурні дослідження простих (одно-, дво- і трикомпонентних) оксидних розплавів почали проводити на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету у 70-х рр. XX ст. Ці дослідження проводилися спільно з відділом плавлених флюсів Інституту електрозварювання імені Є. О. Патона для того, щоб розробити наукову основу для створення зварювальних флюсів і відмовитися від методу спроб і помилок. З кінця 80-х рр. на основі отриманих експериментальних результатів, розробленої методики здійснення високотемпературного дифракційного експерименту, а також виробничих потреб, було вирішено перейти до вивчення складних оксидних матеріалів, які відповідають складу справжніх багатокомпонентних зварювальних флюсів. Детальний опис обладнання та методики високотемпературних досліджень простих і складних оксидних розплавів та отримані експериментальні дані узагальнені у (Сокольський та ін., 2000; 2008; Sokol'skii et al., 2015).

Особливий інтерес представляли шлакові системи, які в розплаві могли утворюватися певні ущільнені мікроутворення, структура яких близька до кристалічних фаз у високотемпературній області до плавлення. Експериментальні дифракційні дані дозволили зробити висновок про формування щільного пакування атомів кисню у даних розплавах, а також про суттєвий вплив даної щільної упаковки на локальну атомну структуру оксидних розплавів.

Результати

У табл. 1 наведено хімічний склад зварювальних флюсів, структуру розплавів яких було досліджено на

кафедрі фізичної хімії за допомогою високотемпературного рентгенодифракційного експерименту (Sokol'skii et al., 2022). Необхідно звернути увагу на атомарну частку кисню в цих розплавах. Відомо, що у кристалічній щільній упаковці ця частка становить 0,6. Всі досліджені флюси мають атомну частку, дуже близьку до цієї величини (табл. 1). Флюси 1–10 були розроблені у відділі плавлених флюсів Інституту електрозварювання імені Є.О. Патона, флюси 11–13 розроблені дослідним виробництвом цього Інституту, а флюс 14 був розроблений японською фірмою. Всі флюси плавляться при температурі 1200–1250 °С. Дослідження в розплавленому стані проводилися в діапазоні температур 1200–1500 °С з температурним кроком 50 °С. Дослідження при вищих температурах не здійснювалися через взаємодію флюсів із матеріалом тигля та процесів випаровування.

Отримані експериментальні дані дозволили запропонувати модель будови розплаву флюсу, в якій частинки щільної упаковки атомів кисню рівномірно розташовані в суцільній розрідженому середовищі, для якого було запропоновано термін "квасіагаз". Очевидно, що в даний час нанокластер є найбільш прийнятним терміном для опису даних щільних пакувань. Невеликий розмір нанокластера і його форма, яка може бути близькою до сферичної, призводять до стиснення кластера. Стиснення обумовлено також утворенням подвійного електричного шару на межі з квазігазовим середовищем. Подвійний електричний шар утворюється тому, що поверхневий шар кластера не насичений катіонами. Нанокластер, що базується на щільній упаковці атомів кисню, має октаедричні та тетраедричні пустоти, які частково заповнені

© Сокольський Володимир, Ройк Олександр, Казіміров Володимир, Прутсков Дмитро, Гончаров Ігор, 2024

катіонами. Можна припустити, що великі координаційні катіони по кисню відсутні, проте деякі катіони, що заповнюють квазігазове середовище, можуть утворювати

нестійкі надмолекулярні утворення з великим координаційним числом, але їх внесок незначний.

Таблиця 1

Хімічний склад зварювальних флюсів											
№ п/п	Флюс	Мольна частка компонента									Атомна частка кисню
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	
1	АН-15	8,6	42,1	0,2	0,1	30,4	17,3	0,2		2,1	0,59
2	АН-348а	40,3	5,2	5,6	30,0	15,3	1,3	1,1			0,58
3	АН-348в	43,3	3,34	7,0	34,0	4,9	4,9	1,4		5,37	0,59
4	АН-43	19,5	34,1	0,6	6,7	17,7	18,7	2,5			0,58
5	АН-45	34,8	7,9	4,3	21,5	6,3	18,0	0,2	0,7	5,1	0,57
6	58	31,9	8,3	4,5	14,6	15,2	12,4	1,6	2,3	6,4	0,59
7	АН-65	36,3	0,6	5,4	24,1	2,3	10,3	0,5	5,5	9,5	0,58
8	АН-66	28,7	18,3			9,0	28,9	0,2	1,0	8,9	0,58
9	АН-67	14,0	35,6		16,0	5,8	12,4	0,3	5,0	6,9	0,58
10	АН-67а	13,3	39,0		16,4	8,2	16,6			6,3	0,57
11	ОП-39	14,8	45,5	5,9	7,2	17,2	9,3	1,2			0,59
12	ОЗС-36	21,6	17,8	9,5	9,4	12,1	25,2	0,2			0,545
13	ОП-43	17,9	34,3	1,2	7,18	16,4	20,0	2,5			0,58
14	ψF-15	42,4	2,8	13,3	18,6	11,0	3,8				0,56

Дифракційні дані по дослідженню розплавів флюсів та структурні моделі на їх основі (Соколюський та ін., 2000; 2008; 2018; Sokol'skii et al., 2015; 2022) можна узагальнити наступним чином. Катіони у розплавах флюсів переважно локалізовані у тетраедричних та октаедричних порожнинах щільного пакування атомів кисню. Малі за розміром Si⁴⁺ можуть займати тетраедричні порожнини, в той час як великі за розміром Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ займають тільки октаедричні позиції. Амфотерні властивості Al³⁺ проявляються в тому, що він може займати як тетраедричні, так і октаедричні порожнини. Відповідно, Al³⁺ може виконувати як основні, так і кислотні функції. Дані високотемпературних рентгенодифракційних досліджень розплавів флюсів показали, що невелика частка великих катіонів (наприклад, Ca²⁺) може мати координаційне число кисню більше 6. Але це можливо, коли катіон кальцію є частиною квазігазової матриці. Розплави оксидів є хімічно активними та інтенсивно взаємодіють з речовинами в різних агрегатних станах. Кристалічні фази при високих температурах практично не взаємодіють один з одним і порівняно слабо взаємодіють з речовинами, що знаходяться в іншому агрегатному стані.

Дослідження реальних зварювальних флюсів показали, що отримані із дифракційних даних структурні

фактори (СФ) подібні один на одного (рис.1а), хоча флюси сильно відрізняються за хімічним складом (Sokol'skii et al., 2022). Це може означати, що всі вони мають досить схожу структуру, хоча криві радіального розподілу атомів (КРРА) відрізнялися за положенням та інтенсивністю максимумів. Таким чином, структура досліджених розплавів флюсів подібна між собою, хоча базується вона на різних атомних конфігураціях. На рис.1 наведено порівняння експериментальних кривих СФ та КРРА для декількох флюсів з таблиці 1. Незважаючи на значну різницю у хімічному складі їх експериментальні СФ подібні між собою (можна відмітити, що СФ інших флюсів також подібні між собою, проте для кращого сприйняття вони не наводились). Це дозволяє припустити, про наявність кластерів щільного некристалічного пакування атомів кисню. Наприклад, згідно рис.1б, в криві СФ і КРРА для розплаву флюсу АН-348А подібні до СФ розплаву MnSiO₃ (у якому передбачається наявність кластерів щільного упакування атомів кисню). В той же час криві СФ та КРРА для розплаву флюсу АН-348А досить сильно відрізняються від відповідних кривих аморфного кремнезему, у якому відсутнє щільне пакування атомів кисню.

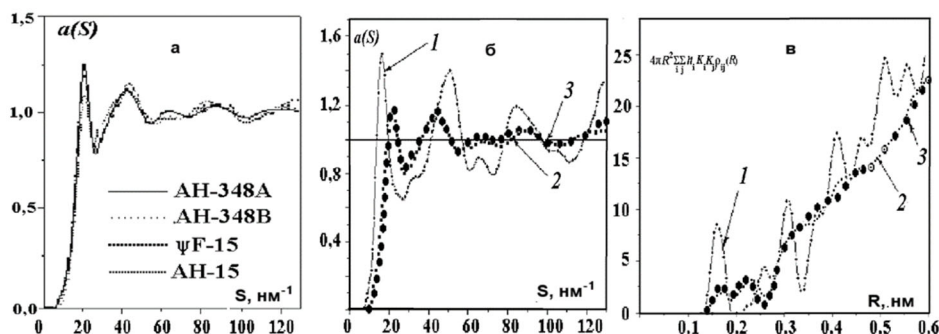


Рис. 1. Експериментальні СФ для розплавів флюсів АН-348А, АН-348Б, ψF-15 і АН-15 (а), порівняння СФ (б) і КРРА (в) для склоподібного SiO₂ (1), розплавленого MnSiO₃ (2) і розплаву зварювального флюсу АН-348А (3)

Згідно з сучасними уявленнями, рідини мають дифузну-усереднену структуру в часі і просторі. Це означає, що атоми мають високу рухливість під час високотемпературного дифракційного експерименту, на відміну від

кристалічних тіл. Як результат дифракційна картина від розплаву сильно відрізняється від дифракційної картини кристалічної фази. В той же час дифракційна картина для рідини відрізняється від дифракційної картини для

відповідних газів за рахунок наявності ближнього порядку у першому випадку. Тому не можна поширити молекулярно-кінетичну теорію (статистичну газову теорію) на рідкий стан. Ще Ю. Френкель зазначав, що в тепловому русі частинок у рідині існує двоїстий характер, який поєднує властивості, приписувані газам і твердим тілам (Френкель, 1975). Таким чином, принаймні деякі частинки розплаву мають високу рухливість (близьку до рухливості частинок у газі). Цим пояснюється в'язкість і плинність розплавів, можливість легування контактуючих фаз. Очевидно, висока рухливість частинок свідчить про слабку взаємодію між ними. Теплоємність оксиду, що плавиться змінюється незначно (Френкель, 1975). При переході рідини в газ теплоємність в десятки разів вище, ніж при переході кристала в рідину. Це свідчить про те, що при плавленні кристал повністю не розкладається, а деякі кластери, які притаманні кристалічному стану, зберігаються у розплаві.

Дискусія і висновки

Отримані експериментальні дифракційні дані по дослідженню оксидних розплавів узгоджуються із структурною моделлю, що базується на певному дуалізмі. Дуалізм полягає в тому, що розплав частково складається з дискретних наночастинок, які мають впорядкування подібне до кристалічного стану. Ці наночастинок розташовані у середовищі, в якому переважають дрібні частинки і який за своїми властивостями нагадує частинки в газі (квазігаз). При такому підході відразу виникає питання: чи є дуалістичні частини моделі (нанокластери

і квазігаз) фазами? У роботі (Русанов, 2003) передбачається термодинамічний підхід в аналізі наночастинок і наносистем. Автор стверджує, що наночастинок слід розглядати не як фазу, а скоріше як велику молекулу. З іншого боку, квазігаз має меншу довжину вільного пробігу і меншу швидкість квазігазових частинок, а також існування дифузних шарів катіонів навколо нанокластерів та інтенсивну взаємодію квазігазових частинок з нанокластерами, що робить його несхожим на газову фазу. І навпаки, властивості нанокластерів будуть зовсім іншими за межами квазігазової області. Тобто в рідині в рівноважному стані фаза нанокластери-квазігаз не зможе існувати окремо один від одного. Охолодження при переході в твердий стан призведе лише до непередбачуваного і нерівномірного зростання нанокристалів за рахунок квазігазових частинок і зрощення нанокластерів в полікристал. При цьому квазігаз перестане існувати, а частина його частинок сконцентрується на кордонах полікристала.

При плавленні утворюються дрібні кристалоподібні мікрочастинки, розміром в кілька нанометрів. Ці частинки утворюють сферично симетричні нанокластери (рис.2). Кластери природним чином заповнюють вільний простір. Для стабільності розплаву необхідно, щоб нанокластери мали приблизно однаковий розмір і рівномірно і регулярно розташовувалися у вільному просторі, яке утворюється після плавлення. У нашій моделі кластери побудовані на основі щільного кисневого пакування, при цьому атомарна частка кисню в розплаві становить $\approx 0,6$. У середині щільно пакованого кисневого кластера є порожнечі, які частково заповнені катіонами.

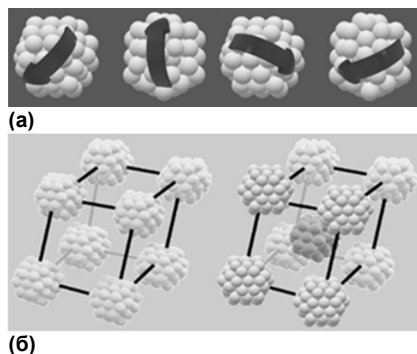


Рис. 2. а). Кластери щільного пакування атомів кисню. Стрілки показують обертання кластерів під дією сил, що взаємодіють з квазігазовими частинками; б) розташування кластерів у квазігазовій матриці

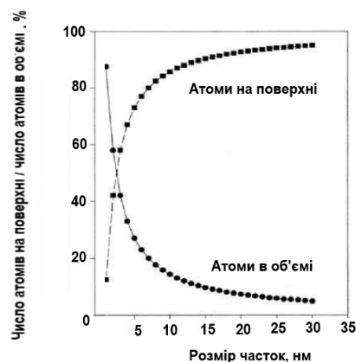


Рис. 3. Відношення числа атомів на поверхні до числа атомів в об'ємі, як функція розміру кластера

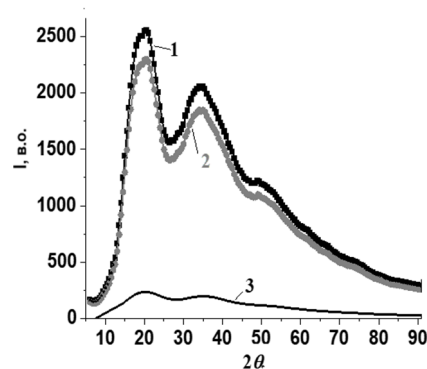


Рис. 4. Експериментальні криві розсіювання від розплаву флюсу: 1 – експеримент, 2 – розсіювання від кластерного компонента розплаву; 3 – розсіювання від квазігазового компонента

Важливою відмінністю нанокластерно-квазігазової системи є те, що поверхня нанокластера має значну кількість атомів кисню порівняно з його об'ємом. Наприклад, у таблиці 2 наведено параметри деяких кластерів Маккея (Маскау, 1962), які мають ікосаедричну симетрію та характеризуються щільним некристалічним пакуванням атомів. Для оцінки розмірів даних кластерів було застосовано найближчу найбільш імовірну відстань між атомами кисню 0,27 нм отриманої із експериментальних дифракційних даних (Сокольський та ін., 2000; 2008; 2018; Sokol'skii et al., 2015; 2022). Збільшення розмірів нанокластера призводить до збільшення числа атомів в об'ємі і зменшення числа поверхневих атомів. При таких співвідношеннях атомів в об'ємі і на поверхні властивості

нанокластера будуть визначатися силами поверхневого шару. На рис. 3 показана залежність числа атомів на поверхні і в об'ємі кластерів в залежності від розміру частинок (Сокольський та ін., 2008).

Таким чином, атоми на поверхні (навіть в кристалі) знаходяться в особливих умовах. У наноб'єктах різко зростає частка поверхневих атомів (рис. 3), потім їх внесок у властивості наноб'єкта стає визначальним і зростає з подальшим зменшенням розмірів об'єкта. Це одна з причин прояву нових властивостей для нанорозмірних систем.

Можна припустити, що заповнення вільного простору в розплаві кластерами аналогічно заповненню простору атомів в кристалі (рис.2). Кластери не контактують один з одним і розташовуються на певних відстанях один від

одного. Вільний простір між дискретними кластерами заповнюється більш дрібними рухливими частинками, що утворюються після поділу кристала. Це атоми, молекули і, можливо, дрібні надмолекулярні частинки. Ці частинки рухливі і утворюються після плавлення кристалу. Термін квазігаз був обраний нами тому, що це середовище значно відрізняється від реального газу. Довжина вільного пробігу частинок у квазігазі значно менша, його частинки взаємодіють не лише зі стінками посудини, а й між собою та нанокластерами.

Слід мати на увазі, що навколо негативно зарядженого кластера може тимчасово утворитися дифузний шар позитивних катіонів з квазігазового середовища, який компенсує заряд кластера. Не виключено, що навколо дифузних катіонів може утворюватися додатковий шар негативно заряджених частинок. Можна припустити, що дифузний шар є досить рухливим і буде ефективніше взаємодіяти з квазігазовою матрицею, ніж з нанокластером.

Таблиця 2

Ікосаедричні кластери Маккея

Кількість шарів у кластері	Кількість атомів у кластері	Кількість атомів на поверхні кластеру	Кількість атомів в об'ємі кластеру	Частка поверхневих атомів кластеру	Діаметр кластеру (нм)
1	13	12	1	0,92	0,81
2	55	42	13	0,76	1,35
3	147	92	55	0,63	1,89
4	309	162	147	0,52	2,43
5	561	252	309	0,45	2,97

У зв'язку з цим можна пояснити деякі невідповідності між експериментальними спостереженнями по тепловим ефектам фазових переходів, температурної залежності іонних радіусів після плавлення та координаційних чисел (тільки 4 або 6). Слабкий тепловий ефект переходу з твердої фази в рідку обумовлений тим, що не весь кристал розкладається і переходить в новий агрегатний стан з втратою основних властивостей кристала. Частина кристала у вигляді нанокластерів залишається. Це супроводжується відносно невеликим загальним тепловим ефектом при плавленні кристала. Для формування повністю неупорядкованої безперервної квазігазової матриці потрібно набагато більше споживання тепла.

Те, що іонні радіуси оксидів поблизу плавлення дещо відрізняються від іонних радіусів при кімнатній температурі, пояснюється тим, що нанокластери знаходяться під посиленням впливом зовнішніх сил. Це сили поверхневого натягу і електричний подвійний шар. Сили поверхневого натягу в нанорозмірному кластері можуть бути дуже великими, особливо при перерахунку на один атом кластеру у порівнянні із кристалом. Подвійний електричний шар присутній у нанокластері: катіони у порожнинах всередині, аніони атомів кисню зовні. Існування такого подвійного електричного шару зумовлює значні сили стиснення. Ці сили можуть привести до зменшення міжатомних відстаней в кластері, тобто міжатомні відстані при високих температурах після плавлення стають такими ж, як при кімнатній температурі. Іноді поверхневе стиснення кластера призводить до того, що ці відстані стають меншими ніж в такому ж кристалі при кімнатній температурі. Так при переорієнтації спінів іонів марганцю або заліза (з високоспінового в низькоспіновий стан) призводить до значного зменшення міжатомних відстаней 3d-перехідний метал – кисень (Sokol'skii et al., 2015).

Координаційні числа 4 і 6 відповідають кристалу з щільною кисневою упаковкою. Для кристала на один атом кисню припадає три порожнини: дві тетраедричні і одна октаедрична. Можна визначити радіуси чотиригранних (r_t) і шестигранних порожнеч (r_o)

$$r_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) R = 0,22R$$

$$\text{та } r_o = (\sqrt{2} - 1) R = 0,41R$$

де R – середній радіус кисню, який оцінювався як 0,130–0,135 нм, що дещо вище значення в порівнянні з системою іонних радіусів по Шеннону і Прюїтту. Експериментальні дані вказують на те, що катіон кремнію в шлакових розплавах завжди тетраедрично оточений киснем,

катіон алюмінію може займати різні порожнини в залежності від температури. Хоча межа кристала спотворена і заповнена катіонами інакше, ніж за об'ємом, відносна роль поверхні кристала незначна, так як частка поверхневих атомів відносно об'єму незначна.

У нанокластерах мінімальних розмірів поверхневий шар атомів кисню може значно перевищувати кількість атомів в об'ємі. Однак зовні нанокластера можуть бути зосереджені тільки дифузні катіони, які входять до складу квазігазового середовища. Поверхневий шар кластера частково компенсується зарядом слабо зв'язаних дифузних катіонів з квазігазового середовища (Сокольський та ін., 2018; Sokol'skii et al., 2022). Згідно сучасним уявленням плавлення кристалу повинно призводити до повного кисневого пакування і збільшення міжіонних відстаней та зростання координаційних чисел, що експериментально не спостерігається. Великі координаційні числа спостерігалися для деяких катіонів з великим іонним радіусом, як наприклад Ca^{2+} . Для цього катіону значення координаційного числа, при одночасному збільшенні радіуса іонів, становило 11–13. Це вказує на те, що дані іони існують в квазігазовій матриці. Близький порядок у розплавах обумовлений внеском тільки кластерної частини розплаву, а незначний внесок квазігазової області практично не впливає на дифракційну картину (рис. 4).

Сенс дуалістичної моделі (нанокластер - квазігаз) полягає в тому, що нанокристалічні кластери впорядковано займають місце в безперервному квазігазовому просторі. При плавленні розміри кластерів максимально можливі, а об'єм квазігазового середовища мінімальний. Підвищення температури призводить до змін в системі. Кластери зменшують свої розміри з підвищенням температури за рахунок переходу поверхневого шару кластерів в квазігазову матрицю. Об'єм квазігазової матриці зростає, частка загального об'єму нанокластерів зменшується. Зростання об'єму квазігазової матриці при високих температурах супроводжується повним руйнуванням нанокластерів (хоча допускається існування кластерів мінімальних розмірів, які мають короткий час життя і дещо відрізняються за розмірами від частинок квазігазового середовища). Великі катіони (в нашому випадку Ca^{2+} і Na^{+} і т.д.) можуть не входити до складу наноугруповань, так як вимагають великих обсягів октаедричних порожнин кластерах. Малі катіони типу B^{3+} теж вірогідно не приймають участі в формуванні нанокластерів.

Інтенсивна взаємодія шлакового розплаву з контактними середовищами зумовлена високорухливими та високоактивними частинками, які заповнюють квазігазове середовище. Подібність дифракційних кривих і СФ для абсолютно різних матеріалів в розплавленому стані можна пояснити тільки тим, що їх структура схожа, незважаючи на різне катіонне заповнення кластерів. Обертання нанокластерів забезпечує сферично-симетричне балансування заряду кластера. Його дію можна умовно розглядати як точковий електричний заряд. Запропонована модель узгоджується із припущенням Ю.І. Френкеля (Френкель, 1975) про дуалістичну природу рідини. Відмінність полягає у тому, що розплав є сумішшю нанокластерів, які рівномірно розподілені в області квазігазу і незалежно обертуються відносно один одного. Поблизу плавлення розмір нанокластера максимальний, а область квазігазу заселена мінімальною кількістю квазігазових часток.

Список використаних джерел

- Русанов, А. (2003). Нанотермодинаміка. *Журнал фізичної хімії*, 10, 1736–1741.
- Сокольський, В. Е., Казіміров, В. П., & Кузьменко, В. Г. (2000). Модель структури оксидно-фторидних расплавов на основі щільної упаковки атомів кисню. *Проблеми спеціальної електрометалургії*, 4, 66–73.
- Сокольський, В. Е., Казіміров, В. П., Шовський, В. А. та ін. (2008). Досягнення кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та відділу зварювальних матеріалів Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона в області дослідження шлакових систем. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*, 46, 14–18. ВПЦ "Київський університет".
- Сокольський, В. Е., Роїк, О. С., Казіміров, В. П., & Бершудський, Е. Й. (2018). Пробудову складних оксидних розплавів (ч.2). *Український хімічний журнал*, 5, 23–33.
- Френкель, Я. (1975). *Кинетическая теория жидкостей. Серия: "Классики науки"*. Наука.

Volodymyr SOKOLSKII¹, DSc (Chem.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0003-3690-4768
e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Oleksandr ROIK¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-9705-1100
e-mail: oleksandr_roik@knu.ua

Volodymyr KAZIMIROV¹, DSc (Chem.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0002-0285-8209
e-mail: volodymyr_kazimirov@knu.ua

Dmytro PRUTTSKOV², DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-0841-9343
e-mail: pruttskov.dv@gmail.com

Ihor HONCHAROV³, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0003-2915-0435
e-mail: Honcharov@nas.gov.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Zaporizhzhia National University, Zaporizhzhia, Ukraine

³E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Mackay, A. L. (1962). A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, 10, 916–918. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6200239X>

Sokol'skii, V., Kazimirov, V., Lisniak, V., Roik, O., Goncharov, I., & Galinich, V. (2015). *Welding Fluxes: Structural and physicochemical aspects of slag melts*. PPC "Kyiv University".

Sokol'skii, V., Roik, O., Kazimirov, V., Pruttskov, D., Yakovenko, O., & Sokolsky, G. (2022). Cluster structure of complex oxide melts. *Materials Today: Proceedings*, 62, 7731–7737. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.720>

References

- Frenkel, Ya. (1975). *Kinetic theory of liquids. Series: "Classics of science"*. Nauka [in Russian].
- Mackay, A. L. (1962). A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, 10, 916–918. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6200239X>
- Rusanov, A. (2003). Nanotermodynamika. *Jurnal fizichnoi khimii*, 10, 1736–1741 [in Ukrainian].
- Sokol'skii, V. E., Kazimirov, V. P., & Kuzmenko, V. G. (2000). Model of the structure of oxide-fluoride melts based on close packing of oxygen atoms. *Problemi special'noy elektrometallurgii*, 4, 66–73 [in Russian].
- Sokol'skii, V., Kazimirov, V., Shovsky, V. et al. (2008). Achievements of the Department of Physical Chemistry of Taras Shevchenko Kyiv National University and the Department of Welding Materials of the E. O. Paton Electric Welding Institute in slag systems research. *Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimia*, 46, 14–18. PPC "Kyiv University" [in Ukrainian].
- Sokol'skii, V. E., Roik, O. S., Kazimirov, V. P., & Bershudsky, E. Y. (2018). On the structure of complex oxide melts (p.2) *Ukr. khim. zhurn.*, 5, 23–33 [in Ukrainian].
- Sokol'skii, V., Kazimirov, V., Lisniak, V., Roik, O., Goncharov, I., & Galinich, V. (2015). *Welding Fluxes: Structural and physicochemical aspects of slag melts*. PPC "Kyiv University".
- Sokol'skii, V., Roik, O., Kazimirov, V., Pruttskov, D., Yakovenko, O., & Sokolsky, G. (2022). Cluster structure of complex oxide melts. *Materials Today: Proceedings* 62, 7731–7737. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.720>

Отримано редакцією журналу / Received: 13.09.24

Прорецензовано / Revised: 20.09.24

Схвалено до друку / Accepted: 24.09.24

ON THE STRUCTURE OF OXIDE MELTS

A review of experimental X-ray diffraction data on the structure of welding flux melts has been performed. It is shown that the structure factors (SF) of the investigated melts obtained from the diffraction data are similar, regardless of differences in their chemical composition. This indicates that the structure of oxide melts is based on certain atomic clusters with a similar local atomic order. It is shown that such clusters are dense non-crystalline packings of oxygen atoms, which play the main role in forming the structure of welding flux melts. The structural model of oxide melts that is consistent with the high-temperature X-ray diffraction data has been considered. According to this model, nano-sized clusters of oxygen atoms (nanoclusters) with dense packing are uniformly located in a medium ("quasi-gas"), which is characterized by less dense atomic packing and much smaller sizes of atomic clusters. The dense packing of oxygen atoms in such nanoclusters has octahedral and tetrahedral voids, which are partially occupied with cations. Small cations (Si^{4+}) occupy tetrahedral voids, while large cations (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) occupy only octahedral voids. The Al^{3+} cations can occupy both tetrahedral and octahedral voids.

Keywords: oxide melts, high-temperature X-ray diffraction study, local atomic structure, structure model of welding flux melts.

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 544.47+544.723+661.183.2

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).10)Віталій ДІЮК, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-5183-5444
e-mail: vdiuk@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ, МОДИФІКОВАНОГО 2-ФЕНІЛПРОПЕНОМ

Вступ. Використання пористих вуглецевих матеріалів у різноманітних адсорбційно-каталітичних і електрохімічних процесах потребує оптимізації їхніх структурно-сорбційних параметрів та хімічних властивостей поверхневого шару. Модифікування поверхні вуглецевих матеріалів гетероатомами дозволяє суттєво змінювати її кислотно-основні та гідрофільно-гідрофобні властивості, що значно розширює межі застосування. Одержання матеріалів-прекурсорів, які містять високоспецифічні центри, здатні до подальшого модифікування зі збереженням розвиненої пористої структури, є перспективним методом збільшення реакційної здатності поверхні вуглецевих матеріалів. Дана робота присвячена вивченню функціоналізації вуглецевої поверхні 2-фенілпропеном та дослідженню її фізико-хімічних властивостей і реакційної здатності.

Методи. Кісточкове активоване вугілля (КАВ) модифікували 2-фенілпропеном (ФП) з подальшою його (оліго)полімеризацією і сульфували олеумом. Морфологію поверхні зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), тому поверхню і сумарний об'єм пор визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Концентрацію поверхневих кислотних центрів визначали титриметричним методом. Термічну стійкість поверхневого шару та вміст нанесеного ФП у модифікованих зразках досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА). Механізми розкладання поверхневого шару модифікованих зразків вивчали методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС). Каталітичну активність зразків досліджували в модельній реакції газозфазної дегідратації пропан-2-олу.

Результати. Модифікування активованого вугілля КАВ 2-фенілпропеном з подальшою його (оліго)полімеризацією є ефективним методом збільшення концентрації активних центрів поверхні. Даний метод дозволяє ввести у поверхневий шар КАВ до 0,77 ммоль/г термічно стійких форм ФП, здатних до подальшого сульфування. Дослідження адсорбції-десорбції азоту демонструють помірні зміни у питомій поверхні і пористості КАВ із збереженням значної адсорбційної здатності. Методами термогравіметричного аналізу і термопрограмованої десорбції доведено високу термічну стійкість нанесених форм 2-фенілпропену у температурному інтервалі 30–230 °С. Сульфовані зразки містять до 0,72 ммоль/г сильнокислотних SO_3H груп і можуть використовуватися як гетерогенні кислотно-основні каталізатори.

Висновки. Модифікування активованого вугілля 2-фенілпропеном з подальшою його (оліго)полімеризацією є ефективним методом збільшення концентрації активних центрів поверхні і одержання гетерогенних кислотно-основних каталізаторів, які містять до 0,72 ммоль/г сильнокислотних SO_3H груп.

Ключові слова: активоване вугілля, модифікування поверхні, термогравіметричний аналіз, кислотно-основні каталізатори.

Вступ

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) знайшли широке застосування в процесах хімічної промисловості і використовуються для розділення і очищення газових та рідких сумішей (Nicolae et al., 2020), для зберігання газів (Yue et al., 2018), у каталітичних процесах (Lai et al., 2020; Liu et al., 2020), застосовуються як електродні матеріали в процесах генерації та зберігання енергії (Fan et al., 2023; Kim et al., 2021). Функціональні властивості матеріалу пов'язані зі специфічними взаємодіями на межі розділу фаз і у випадку ПВМ властивості поверхневого шару можуть бути суттєво змінені за рахунок модифікування. Модифікування поверхні ПВМ гетероатомами (групами, які містять гетероатоми) змінює її кислотно-основні та гідрофільно-гідрофобні властивості в широкому діапазоні, що значно розширює застосування модифікованих вуглецевих матеріалів (Diyuk et al., 2021). Оптимізація ПВМ для конкретного застосування включає контрольовану зміну структурно-сорбційних параметрів і хімічних властивостей поверхневого шару (Diyuk et al., 2023; Grishchenko et al., 2023). Однак, між пористою структурою, механічними властивостями і функціональним покривом ПВМ існує тісний зв'язок (Stavropoulos et al., 2008) і хімічне модифікування поверхневого шару ПВМ неодмінно призводить до зменшення питомої поверхні і сорбційного об'єму матеріалу. Тому важливо правильно підібрати реагенти та умови модифікування, щоб запобігти неконтрольованим змінам параметрів ПВМ.

Основною перешкодою для отримання модифікованих ПВМ є низька хімічна активність вуглецевої матриці, яка містить переважно атоми вуглецю у складі конденсованих ароматичних кілець (Dong et al., 2020). Чи не єдиним типом процесів, який забезпечує високу

ефективність модифікування поверхні ПВМ є окиснення. Більше того, майже завжди окиснення є паралельним небажаним процесом при модифікуванні вуглецевої поверхні іншими сполуками. Проте, окиснення має низьку селективність, що призводить до утворення різноманітних функціональних груп. Незважаючи на значну концентрацію (до 10 ммоль/г) кисневмісних груп, окиснені ПВМ можуть проявляти лише слабкі кислотні властивості і не можуть надати значної основності поверхні вуглецю (Mukti et al., 2021), що значно обмежує їхнє застосування у кислотно-основному каталізі.

Одним із способів збільшення реакційної здатності ПВМ є іммобілізація на його поверхні високоспецифічних центрів, здатних до подальшого модифікування гетероатомами (групами, які містять гетероатоми). Матеріал-прекурсор повинен поєднувати розвинену порувату структуру і задовільні механічні властивості з високою хімічною активністю поверхневого шару. Перевагами такого підходу до модифікування ПВМ є утворення заданої кількості функціональних груп, зв'язаних з поверхнею гідролітично стійким C–X зв'язком (X – гетероатом), та мінімізація паралельного окиснення поверхні. В даному дослідженні проведено функціоналізацію ПВМ 2-фенілпропеном (α -метилстиролом) з подальшою його полімеризацією/олігомеризацією у поверхневому шарі та досліджено фізико-хімічні властивості і реакційну здатність одержаних прекурсорів. Проведено сульфування прекурсорів та досліджено активність одержаних кислотно-основних каталізаторів.

Методи

Як вихідний пористий вуглецевий матеріал було використано кісточкове активоване вугілля (КАВ), з розмірами частинок 1–2 мм. Сировиною для одержання КАВ
© Діюк Віталій, 2024

є кісточки абрикосів та персиків, які піддавали карбонізації і активації водяною парою при 700–800°C. Перед модифікуванням КАВ обеззолювали обробляючи 5% розчином соляної кислоти, потім ретельного промивали водою до $\text{pH} = 5 - 5,5$ і сушили при 120°C на повітрі.

Модифікування КАВ 2-фенілпропеном (ФП) проводили двома способами. Наважку КАВ (1 г) вакуумували протягом 10–15 хв і сполучали з колбою, яка містила 0,5, 1,0, 2,0 або 4,0 ммоль ФП, в результаті чого відбувалась конденсація ФП у пористій структурі КАВ. Зразки з нанесеним ФП витримували протягом доби в атмосфері парів HCl , внаслідок чого відбувалась полімеризація (олігомеризація) ФП. Одержані зразки промивали дистильованою водою та висушували на повітрі при 120°C. Зразки першої серії були позначені як КАВ-ФП#, де # – кількість нанесеного ФП. Другий спосіб відрізнявся порядком нанесення: спочатку на поверхні КАВ адсорбували пари HCl , а потім наносили ФП. Зразки другої серії позначені як КАВ-кФП#, де # – кількість нанесеного ФП.

Введення сульфогруп у поверхневий шар зразків КАВ і КАВ-ФП# здійснювали обробкою олеумом (5 мл олеуму на 1 г зразка) при 60°C протягом 3-х годин з подальшим промиванням водою до $\text{pH} 5-5,5$ і висушуванням на повітрі при 120°C. Сульфовані зразки позначені як КАВ- SO_3H і КАВ-ФП#- SO_3H .

Морфологію поверхні зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), елементний склад зразків визначали методом EDS, поєднаним з методом СЕМ, питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$) і сумарний об'єм пор (V_s) визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Сумарний об'єм пор додатково визначали "ексикаторним" методом з даних адсорбції бензолу і води. При визначенні концентрації поверхневих кислотних центрів (сульфогруп) до зразка КАВ- SO_3H , або КАВ-ФП#- SO_3H (0,3 г) додавали надлишок 0,1 М розчину KCl ,

водну фазу відділяли і визначали вміст кислоти титруванням 0,05 М розчином NaOH . Термічну стійкість поверхневого шару та вміст нанесеного ФП у модифікованих зразках досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА). Досліджувані зразки нагрівали в потоці аргону (80 $\text{см}^3/\text{хв}$) від 30 до 850°C зі швидкістю 10°C/хв. Математичну обробку отриманих температурних залежностей зміни маси проводили за допомогою функції Гауса. Механізми розкладання поверхневого шару модифікованих зразків вивчали методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Невелику наважку зразку (до 10 мг) нагрівали у вакуумі (10⁻⁴ Па) зі швидкістю 10 °C/хв в інтервалі температур 30–800 °C. Леткі продукти десорбції і термічного розкладання поверхневого шару зразків аналізували із використанням мас-спектрометричного методу. При цьому отримували набір мас-спектрів газової фази при різних температурах і будували температурні залежності інтенсивності виділення іонів з певним m/z (термодесорбційний профіль).

Каталітичну активність зразків КАВ- SO_3H і КАВ-ФП#- SO_3H досліджували в модельній реакції газозафазної дегідратації пропан-2-олу (ГДП). Газ-носії аргон (45 $\text{см}^3/\text{хв}$) насичували паром пропан-2-олу (концентрація спирту в потоці 1,07·10⁻³ моль/л) та направляли в проточний реактор де знаходився каталізатор (1 см^3), який нагрівали зі швидкістю (2 °C/ хв). Для визначення складу газової суміші використовували хроматографічний аналіз. Мірою каталітичної активності виступали температури, за яких спостерігається 50 і 100 %-ве перетворення пропан-2-олу в пропен ($t_{50\%}$) і ($t_{100\%}$), відповідно.

Результати

Текстуру і мікроструктуру вихідного і модифікованих зразків КАВ було вивчено методом СЕМ (рис. 1). Як видно, зовнішня поверхня КАВ є шорсткою і містить значну кількість великих каналів шириною до 0,1 $\mu\text{м}$ (рис. 1а).

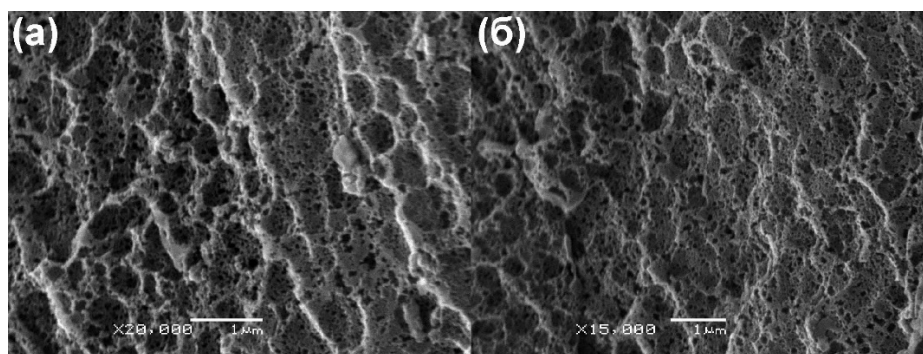


Рис. 1. Типові СЕМ-фотографії вихідного КАВ (а) і КАВ-ФП1 (б)

Ці структурні елементи відносяться до макропор і є залишками структури сировини (фруктові кісточки). Вони мають ключове значення при забезпеченні ефективного транспорту речовин у адсорбційно-каталітичних процесах за участю вуглецевих матеріалів. В результаті модифікування поверхня КАВ і основні структурні елементи не зазнають помітних змін (рис. 1 б). Отже, у нанесенні ФП вирішальну роль відіграє внутрішня поверхня КАВ. Дані хімічного аналізу зразків вказують на невелике зростання вмісту вуглецю в зразках з нанесеним ФП, що підтверджує модифікування. Зміни в елементному складі модифікованих зразків є не надто значними і узгоджуються з кількістю нанесеного ФП. Однак, для зразків другої серії, порівняно з першою, вміст кисню є більшим, що свідчить про меншу кількість нанесеного ФП.

Основними параметрами, що характеризують структурно-сорбційні властивості поверхневого шару досліджуваних зразків, виступають питома поверхня та сумарний об'єм пор (табл. 1). Як видно, модифікування КАВ призводить до зменшення як питомої поверхні зразка ($S_{\text{ВЕТ}}$), так і сумарного об'єму пор (V_s). Для зразків КАВ-ФП2 і КАВ-ФП4 спостерігається дуже сильне зменшення структурних параметрів внаслідок заповнення поруватої структури КАВ молекулами ФП. Для зразків КАВ-ФП05 і КАВ-ФП1 зміни у структурних параметрах є помірними і більше ніж 70% поруватої структури КАВ залишається доступною. Для зразків другої серії зміни у структурних параметрах, у порівнянні з вихідним зразком КАВ, є незначними, особливо для зразків КАВ-кФП05 і КАВ-кФП1.

Таблиця 1

Хімічний склад та структурно-сорбційні параметри поверхні вихідного і модифікованих зразків КАВ*

Зразок	EDS, ат. %		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$V(\text{C}_6\text{H}_6)$, см ³ /г	$V(\text{H}_2\text{O})$, см ³ /г
	С	О				
КАВ	95,9	4,1	951	0,445	0,447	0,442
КАВ-ФП05	96,2	3,8	829	0,391	0,394	0,386
КАВ-ФП1	96,5	3,5	682	0,338	0,349	0,324
КАВ-ФП2	96,8	3,2	397	0,271	0,286	0,252
КАВ-ФП4	97,0	3,0	302	0,231	0,253	0,208
КАВ-кФП05	95,9	4,1	876	0,403	0,407	0,397
КАВ-кФП1	96,2	3,8	824	0,372	0,384	0,361
КАВ-кФП2	96,4	3,6	616	0,314	0,329	0,294

*Похибка визначення елементного складу складає 0,5 ат. %, похибка визначення $S_{\text{ВЕТ}}$ складає ± 5 м²/г, похибка визначення сорбційного об'єму складає $\pm 0,005$ см³/г.

Модифікування КАВ приводить до зміни гідрофобно-гідрофільних властивостей поверхневого шару – сорбційний об'єм, визначений за допомогою бензолу і води помітно відрізняються. Для всіх модифікованих зразків значення сорбційного об'єму за бензолом ($V(\text{C}_6\text{H}_6)$) є більшими за сорбційний об'єм за водою ($V(\text{H}_2\text{O})$). При збільшенні концентрації нанесеного мономеру, сумарний об'єм пор за бензолом істотно зростає, порівняно з V_s , а визначений за водою зменшується. Очевидно, бензол може частково розчинятися в шарі нанесеного ФП, незалежно від того чи відбувається (оліго)полімеризація мономеру. Наявність ФП у поверхневому шарі КАВ веде до гідрофобізації поверхні і, відповідно, не сприяє адсорбції води.

Важливими характеристиками поверхневого шару модифікованих зразків КАВ є стійкість та концентрація адсорбованих форм ФП. Стійкість відповідної форми характеризує температура її десорбції з поверхні, а її концентрацію – зміна маси за цих температурних умов. Температурні залежності зміни маси (ваги) вихідного і модифікованих зразків КАВ (перша серія) наведено

на рис. 2. Модифікування поверхневого шару ФП приводить до суттєвого зростання загального ефекту втрати маси (Δm), в температурному інтервалі 30–800 °С. При порівнянні інтегральних (рис. 2а) і диференціальних (рис. 2б) залежностей зміни маси для всіх досліджених зразків можна виділити три температурні області в яких перебігають процеси деструкції поверхневого шару.

У температурному інтервалі 30–150 °С відбувається виділення адсорбованої води з поверхні КАВ. Цей ефект ($\Delta m(\text{H}_2\text{O})$), порівняно із загальною втратою маси Δm , є невеликим (табл. 2). Максимальна кількість фізсорбованої води міститься на поверхні вихідного КАВ (1,13 %), а для модифікованих зразків із зростання вмісту нанесеного ФП величина $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ зменшується фактично до нуля. Причини суттєвого зменшення $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ для модифікованих зразків є блокування функціональних кисневмісних (полярних) груп і утворення гідрофобного покриття внаслідок нанесення ФП.

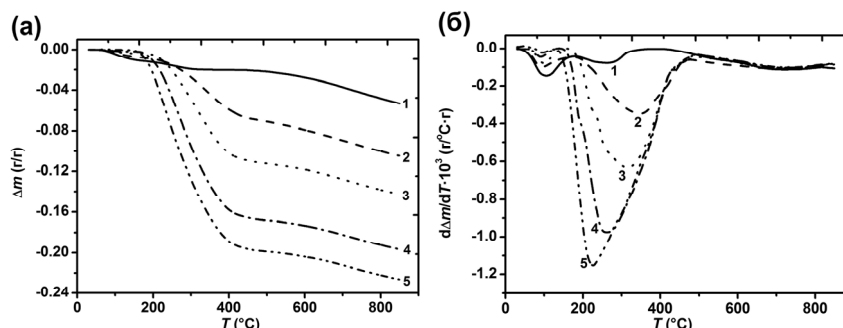


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси вихідного і модифікованих зразків КАВ в інтегральній (а) і диференціальній формі (б):

1 – КАВ, 2 – КАВ-ФП05, 3 – КАВ-ФП1, 4 – КАВ-ФП2, 5 – КАВ-ФП4

Таблиця 2

Результати ТГА досліджень зразків КАВ, модифікованих ФП

Зразок	Δm , %	$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$, %	Δm_1 , %	Δm_2 , %	$\Delta m_{\text{ФП}}$, %	α	$S_{\text{ФП}}$, ммоль/г	
							180–300 °С	230–430 °С
КАВ	5,34	1,13	0,89	3,32	—	—	—	—
КАВ-ФП05	10,46	0,81	6,10	3,55	5,21	0,88	—	0,44
КАВ-ФП1	14,36	0,34	10,80	3,16	9,97	0,85	0,11	0,73
КАВ-ФП2	19,73	0,18	16,59	2,96	15,70	0,67	0,58	0,75
КАВ-ФП4	22,67	0,03	19,81	2,83	18,92	0,40	0,83	0,77
КАВ-кФП05	8,57	0,96	4,18	3,43	3,29	0,56	—	0,28
КАВ-кФП1	10,62	0,64	6,71	3,27	5,82	0,49	0,08	0,41
КАВ-кФП2	14,62	0,29	11,21	3,12	10,32	0,44	0,42	0,45

Для всіх модифікованих зразків у температурному інтервалі 150–470 °С спостерігається інтенсивний процес десорбції. Форма цього широкого ефекту на диференціальних залежностях (рис. 2б) є несиметричною, що пояснюється

утворення на поверхні КАВ декількох адсорбційних форм ФП – від сорбованого мономеру, до полімеру. При збільшенні кількості нанесеного мономеру, величина цього ефекту (Δm_1) істотно зростає, а температура помітно

зменшується, що вказує на утворення менш стійких адсорбованих форм. Зменшення термічної стійкості нанесеного ФП при збільшенні його вмісту є типовим і закономірним результатом. Чим меншою є кількість нанесеного ФП, тим сильніша взаємодія між поверхнею і молекулами ФП буде спостерігатися. Зростання кількості нанесеного ФП знижує імовірність його взаємодії з кислотою з подальшою (оліго)полімеризацією.

В температурному інтервалі 470–800 °C спостерігається незначний ефект втрати маси (Δm_2), який пов'язаний із розкладанням кисневмісних поверхневих груп – ангідридних, лактонних, фенольних і хінонних. На вміст цих групи мало впливає нанесення ФП, їхня концентрація є невеликою, що узгоджується з даними елементного аналізу. При збільшенні кількості нанесеного ФП величина Δm_2 дещо зменшується за рахунок зменшення співвідношення КАВ/ФП.

Вміст нанесеного ФП ($\Delta m_{\text{ФП}}$) визначали за втратою маси у температурному 150–470 °C, віднімаючи від Δm_1 модифікованих зразків, відповідну величину втрати маси для КАВ. Незважаючи на суттєве зростання $\Delta m_{\text{ФП}}$ при збільшенні кількості нанесеного ФП, необхідно зазначити, що ефективність модифікування при цьому суттєво зменшується. Ступінь модифікування (α) є значним лише для КАВ-ФП05 і КАВ-ФП1, а для інших зразків складає 0,40–0,67. Для досліджених зразків проводили розділення широкого мінімуму на складові. На всій сукупності зразків найкращі результати одержані у випадку розділення на дві компоненти, які відповідають різним формам адсорбованого ФП ($C_{\text{ФП}}$). Температурний

інтервал для першої компоненти складає 180–300 °C і охоплює десорбцію найменш стійких (слабкозв'язаних) форм адсорбованого ФП. Разом з тим, температурний інтервал виділення слабкозв'язаних форм суттєво перевищує температуру кипіння ФП (167 °C), тому інтенсивність взаємодії цих форм з поверхнею КАВ є значно вищою, порівняно з фізичною адсорбцією. Температурний інтервал для другої компоненти складає 230–430 °C. Очевидно, за таких температурних умов розкладаються (оліго)полімерні форми ФП, зв'язані з вуглецевою поверхнею. Імовірно, найбільш міцно зв'язані форми ФП знаходяться у мікропорах КАВ, що призводить до зменшення питомої поверхні при модифікуванні.

Як видно, для зразків КАВ-ФП05 і КАВ-ФП05 весь нанесений ФП належить до міцно зв'язаної форми. При збільшенні кількості нанесеного ФП кількість слабо зв'язаної форми сильно зростає і для зразків КАВ-ФП4 і КАВ-ФП2 складає 48–52 %. Ефективність нанесення ФП для зразків першої серії є значно більшою ніж другої при збереженні високої термічної стійкості адсорбованих форм ФП.

З метою дослідження хімічних властивостей поверхневого шару зразки КАВ, модифіковані ФП (перша серія), були сульфоновані олеумом. За даними хімічного аналізу сульфоновані зразки містять 0,43–0,75 ммоль/г сірки (C_s) і 0,41–0,72 ммоль/г сильно кислотних груп (C_A), що свідчить про високу ефективність сульфування і значний вихід SO_3H груп (табл. 3). Здатність до сульфування поверхневого шару зразків КАВ, модифікованих ФП, є у 2,5 вищою, ніж вихідного КАВ.

Таблиця 3

Результати дослідження поверхневого шару і каталітична активність сульфонованих зразків

Зразок	C_s , ммоль/г	C_A , ммоль/г	$t_{50\%}$, °C	$t_{100\%}$, °C
КАВ-ФП05- SO_3H	0,43	0,41	152	174
КАВ-ФП1- SO_3H	0,76	0,72	130	153
КАВ-ФП2- SO_3H	0,74	0,69	131	154
КАВ-ФП4- SO_3H	0,75	0,68	133	157
КАВ- SO_3H	0,32	0,27	208	244

Каталітичні властивості сульфонованих зразків було досліджено в реакції дегідратації пропан-2-олу (рис. 3). Для всіх отриманих каталізаторів спостерігається перетворення пропан-2-олу в пропен зі 100% селективністю. Найвищою є активність зразків КАВ-ФП1- SO_3H , КАВ-ФП2- SO_3H і КАВ-ФП4- SO_3H , для яких температури 50% конверсії ($t_{50\%}$) складають 130–133 °C, а повне перетворення пропан-2-олу

в пропен ($t_{100\%}$) спостерігається при 153–157 °C (табл. 3). Зразок КАВ-ФП05- SO_3H має суттєво нижчу концентрацію сульфогруп і ефективно працює в температурному інтервалі 152–174 °C. Сульфована поверхня вихідного КАВ містить ще менше сильно кислотних груп (0,27 ммоль/г) і є активною в температурному інтервалі 200–250 °C.

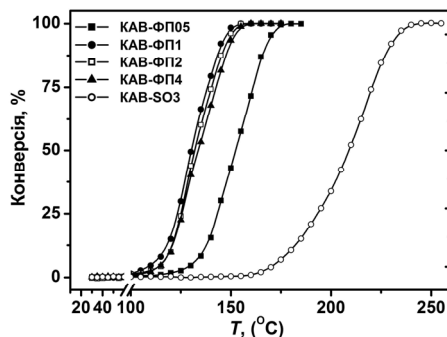


Рис. 3. Температурні залежності конверсії пропан-2-олу в пропен для зразків КАВ, модифікованих ФП та сульфонованих олеумом

Дискусія і висновки

Важливим питанням, пов'язаним із застосуванням одержаних матеріалів, є збільшення термічної стійкості поверхневого шару модифікованих зразків. Селективне

видалення слабо зв'язаних форм ФП проводили методом термовакуумної обробки при 170 °C протягом 6 годин. Як видно з рис. 4, термовакуумна обробка призводить до зростання температури ефекту втрати

маси на 50–60 °С. В результаті такої обробки відбувається практично повне видалення слабо зв'язаної форми ФП, що означає суттєве зменшення внеску найменш стійких форм ФП у загальну десорбцію. Імовірно, відбувається часткова деполімеризація та/або десорбція низькомолекулярних фрагментів ФП з поверхні КАВ. Оптимальною кількістю нанесеного ФП, з точки зору одержання більшого вмісту високотемпературної форми, є 1 ммоль/г. Для зразка КАВ-ФП1 вміст термічно стійких форм ФП складає 0,73 ммоль/г, практично стільки ж, як і для КАВ-ФП2 і КАВ-ФП4. Але для зразка КАВ-ФП1 вміст слабо зв'язаної форми ФП складає лише 0,11 ммоль/г,

або 13 % від всього нанесеного ФП (рис. 4 а). Для зразків КАВ-ФП2 і КАВ-ФП4 (рис. 4 б) вміст зв'язаної форми ФП, яка видалятиметься при нагріванні до 150–200 °С, є дуже значний – 0,58 і 0,83 ммоль/г, відповідно. Для цих зразків значна частка ФП є термічно нестійкою, що наряду з перевитратою реагенту для модифікування і забрудненням реакційної суміші при застосуванні таких зразків, спричинятиме неконтрольовані зміни у поверхневому шарі і може призводити до втрати функціональних властивостей зразків.

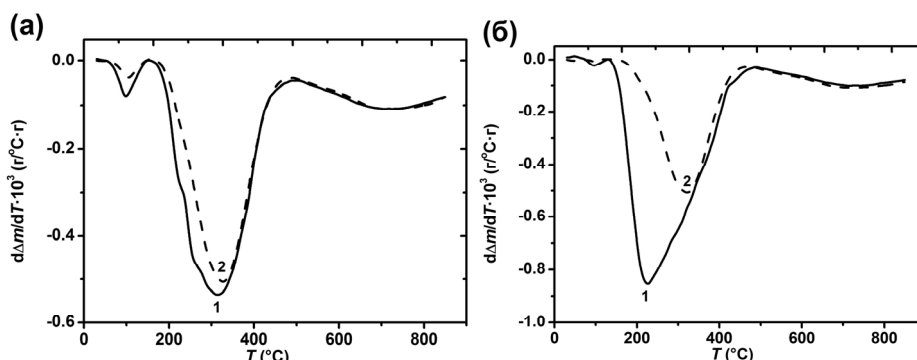


Рис. 4. Температурні залежності зміни маси у диференціальній формі для зразків КАВ-ФП1 (а) і КАВ-ФП4 (б) до (1) і після (2) термовакуумної обробки

Механізми деструкції поверхневого шару зразків КАВ, модифікованих ФП, було досліджено методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС). У ТПД-МС спектрах вихідного зразка КАВ (рис. 5а) у значній кількості присутні фрагменти з m/z 18 (H_2O^+), m/z 28 (CO^+) і m/z 44 (CO_2^+). В температурному інтервалі 150–800 °С утворення цих частинок відбувається внаслідок деструкції кисневмісних поверхневих груп. Як видно, виділення CO^+ , порівняно з CO_2^+ , є значно більш інтенсивним, оскільки у поверхневому шарі АС значною мірою переважають фанольні і хінонні групи. Цей висновок повністю узгоджується ТГА дослідженнями. Для модифікованих зразків відбуваються помітні зміни у співвідношенні цих фрагментів (рис. 5б). Зокрема, виділення CO^+ дещо збільшується, а CO_2^+ зменшується внаслідок деструкції частини кисневмісних (карбоксильних) груп при модифікуванні. Виділення H_2O^+ у температурному інтервалі

30–300 °С сильно зменшується, що обумовлено додатковою гідрофобізацією поверхні КАВ при нанесенні ФП та/або блокуванням функціональних кисневмісних груп, які виступають центрами адсорбції води. Для зразка КАВ-ФП1 (рис. 5в) у температурному інтервалі 170–370 °С відбувається виділення частинок з m/z 15 (CH_3^+), 16 (CH_4^+), 27 (C_2H_3^+), 39 (C_3H_3^+), 77 (C_6H_5^+), 78 (C_6H_6^+), 91 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^+$), 103 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C=CH}_2^+$) і 118 (молекулярний іон). Цей температурний інтервал перевищує температуру кипіння ФП за атмосферного тиску, тому утворення даних частинок відбувається в результаті фрагментації міцно адсорбованих та/або (оліго)полімерних форм ФП. Зазначений температурний інтервал повністю узгоджується з температурним діапазоном в якому відбувається значна втрата маси (Δm) модифікованих зразків згідно з методом ТГА.

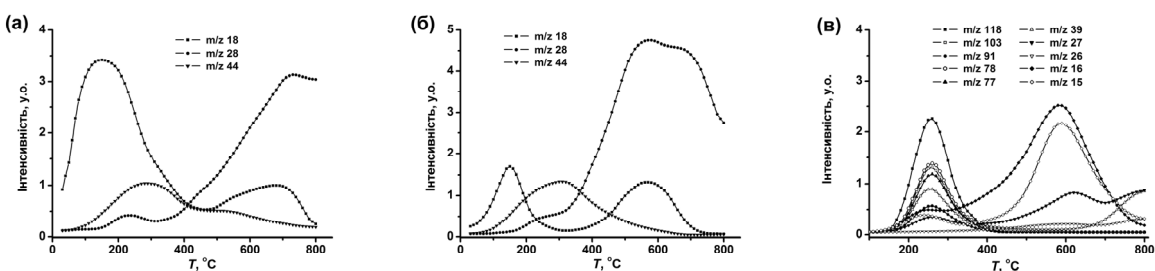


Рис. 5. Частини ТПД-МС спектрів для зразків КАВ (а) і КАВ-ФП1 (б, в)

Виділення більшості частинок з цього набору легко пояснюється деполімеризацією та/або десорбцією молекул ФП з подальшою фрагментацією в камері мас-спектрометру, що підтверджується значною інтенсивністю молекулярного іону. Але утворення частинок з m/z 16 (CH_4^+) і 91 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^+$) можливо лише внаслідок процесів перегрупування в адсорбованих формах ФП при нагріванні. У температурному інтервалі 450–750 °С найбільшу інтенсивність

виділення мають частинки з m/z 15 (CH_3^+), 16 (CH_4^+) і 27 (C_2H_3^+). Виділення цих невеликих частинок відбувається внаслідок глибокої деструкції найбільш міцно зв'язаних форм ФП. Цілкові імовірно, що перебіг цих процесів каталізується вуглецевою матрицею КАВ.

Слід зазначити, що активність отриманих каталізаторів дещо зменшується при багаторазовому їх використанні. Спостерігається зворотна кореляційна залежність

між активністю і дезактивацією каталізаторів. Дезактивація зразків КАВ-ФП05-SO₃H і, особливо, КАВ-SO₃H є дуже значною і після декількох годин роботи вони стають малоактивними і не забезпечують 100% конверсію пропан-2-олу в пропен в температурному інтервалі 150–250 °C. Основною причиною дезактивації є гідроліз SO₃H груп з утворенням SO₂, що може додатково стимулюватися відновними властивостями вуглецевої матриці. Найбільш активні зразки КАВ-ФП1-SO₃H, КАВ-ФП2-SO₃H і КАВ-ФП4-SO₃H майже не дезактивуються. Незначна втрата активності для зразків КАВ-ФП2-SO₃H і КАВ-ФП4-SO₃H полягає у зростанні на 2–5 °C $t_{50\%}$ і $t_{100\%}$ була зафіксована після 4 годин каталітичних тестів у температурному інтервалі 30–180 °C. Для зразка КАВ-ФП1-SO₃H зростання $t_{50\%}$ і $t_{100\%}$ не перевищує 3 °C, що в цілому можна пояснити термічною стійкістю нанесених форм ФП.

Таким чином, розроблено методику отримання нових вуглецевих матеріалів на основі активованого вугілля, модифікованого 2-фенілпропеном. Нанесення ФП на поверхню КАВ та обробка кислотою веде до (оліго)полімеризації мономеру і утворення термічно стійких адсорбованих форм ФП. Таке модифікування призводить до помірного зменшення питомої поверхні та сумарного об'єму пор. Поверхневий шар одержаних прекурсорів є хімічно активними, що може використовуватися для його подальшого модифікування гетероатомами і одержання специфічних сорбентів та каталізаторів. Сульфуванням прекурсорів одержано гетерогенні кислотнo-основні каталізатори, які містять до 0,72 ммоль/г сильноокислотних SO₃H груп.

Список використаних джерел

- Diyuk, V. E., Vakaliuk, A. V., Tsapyuk, G. G., Yatsymyrskyi, A. V., Mariychuk, R., Boldyrieva, O. Y., & Lisnyak, V. V. (2023). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on nanoporous activated carbons: Effect of surface chemistry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 751(1), 137–148. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073538>
- Diyuk, V. E., Grishchenko, L. M., Vakaliuk, A. V., Mischanchuk, A. V., Khaminets, S. G., Mariychuk, R., & Boldyrieva, O. Yu. (2021). Aminated nanoporous activated carbon fibers: Adsorption materials for the recovery of Cu(II) and Cd(II) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 720(1), 47–64. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905282>
- Dong, Y., Zhang, Q., Tian, Z., Li, B., Yan, W., Wang, S., et al. (2020). Ammonia thermal treatment toward topological defects in porous carbon for enhanced carbon dioxide electroreduction. *Adv. Mater.*, 32(28), 2001300. <https://doi.org/10.1002/adma.202001300>
- Fan, L., Xie, H., Hu, Y., Cai, Z., Apparao, M. R., Zhou, J., et al. (2023). A tailored electrolyte for safe and durable potassium ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 16, 305–315. <https://doi.org/10.1039/D2EE03294E>
- Grishchenko, L. M., Moiseienko, V. A., Goriachko, A. M., Vakaliuk, A. V., Matushko, I. P., Mischanchuk, O. V., Tsapyuk, G. G., Boldyrieva, O. Y., & Lisnyak, V. V. (2023). Preparation and electromagnetic microwave absorption performances of sulfured and oxidized polyacrylonitrile carbon fibers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 751(1), 1–9. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073045>
- Kim, J., Park, J., Lee, J., Lim, W., Jo, C., & Lee, J. (2021). Biomass-derived P,N self doped hard carbon as bifunctional oxygen electrocatalyst and anode material for seawater batteries. *Adv. Funct. Mater.* 31(22), 2010882. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010882>
- Lai, Q. X., Zheng, J., Tang, Z. M., Bi, D., Zhao, J. X., & Liang, Y. Y. (2020). Optimal configuration of N-doped carbon defects in 2D turbostratic carbon nanomesh for advanced oxygen reduction electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 11999–12006. <https://doi.org/10.1002/ange.202000936>
- Liu, Z., Zhou, Q. L., Zha, B., Li, S. L., Xiong, Y. Q., & Xu, W. J. (2020). Few-layer N-doped porous carbon nanosheets derived from corn stalks as a bi-functional electrocatalyst for overall water splitting. *Fuel*, 280, 118567. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020>
- Mukti, N. I. F., Ariyanto, T., Sediawana, W. B., & Prasetyo, I. (2021). Oxygen-enriched surface modification for improving the dispersion of iron oxide on a porous carbon surface and its application as carbon molecular sieves (CMS) for CO₂/CH₄ separation. *RSC Adv.*, 11, 36782–36791. <https://doi.org/10.1039/D1RA07481D>
- Nicolae, S. A., Szilágyi, P. Á., & Titirici, M. M. (2020). Soft templating production of porous carbon adsorbents for CO₂ and H₂S capture. *Carbon*, 169, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.064>
- Stavropoulos, G. G., Samaras, P., & Sakellariopoulos, G. P. (2008). Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.005>
- Yue, L. M., Xia, Q. Z., Wang, L. W., Wang, L. L., Dacosta, H., Yang, J., et al. (2018). CO₂ adsorption at nitrogen doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.*, 511, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.040>

Отримано редакцією журналу / Received: 17.09.24
Прорецензовано / Revised: 27.09.24
Схвалено до друку / Accepted: 30.09.24

Vitaliy DIYUK, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-5183-5444
e-mail: vdiyuk@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ACTIVATED CARBON MODIFIED WITH 2-PHENYLPROPENE

Background. Application of porous carbon materials in various adsorption-catalytic and electrochemical processes requires optimization of their structural-sorption parameters and chemical properties of the surface layer. Modification of carbon materials with heteroatoms allows to significantly change its acid-base and hydrophilic-hydrophobic properties, which significantly expands the limits of application. A promising

method of increasing the reactivity of the surface of carbon materials is the preparation of precursor materials that contain highly specific centers capable of further modification and preservation of the developed porous structure. This work is devoted to the study of the functionalization of the carbon surface with 2-phenylpropene (PhP) and to the study of its physicochemical properties and reactivity.

M e t h o d s . Activated carbon was modified with 2-phenylpropene followed by its (oligo)polymerization and sulfonated with oleum. The surface morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy (SEM), the specific surface area and the total pore volume were determined by the method of low-temperature nitrogen adsorption-desorption. The concentration of surface acid centers was determined by the titrimetric method. The thermal stability of the surface layer and the content of applied PhP in the modified samples were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The mechanisms of decomposition of the surface layer of the modified samples were studied by the method of thermoprogrammed desorption mass spectrometry (TPD-MS). The catalytic activity of the samples was studied in the model reaction of gas-phase dehydration of propan-2-ol.

R e s u l t s . Modification of activated carbon with 2-phenylpropene, followed by its (oligo)polymerization, is an effective method of increasing the concentration of active surface centers. This method allows introducing up to 0.77 mmol/g of thermally stable forms of PhP, capable of further sulfonation, into the surface layer of activated carbon. Studies of nitrogen adsorption-desorption demonstrate moderate changes in the specific surface area and porosity of activated carbon with the preservation of significant adsorption capacity. The methods of thermogravimetric analysis and thermoprogrammed desorption proved the high thermal stability of applied forms of 2-phenylpropene in the temperature range of 30–230 °C. Sulfated samples contain up to 0.72 mmol/g of strongly acidic SO₃H groups and can be used as heterogeneous acid-base catalysts.

C o n c l u s i o n s . Modification of activated carbon with 2-phenylpropene followed by its (oligo)polymerization is an effective method of increasing the concentration of active surface centers and obtaining heterogeneous acid-base catalysts containing up to 0.72 mmol/g of strongly acidic SO₃H groups.

K e y w o r d s : activated carbon, surface modification, thermogravimetric analysis, acid-base catalysts.

Автор заявляє 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 author 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 [54.06+543.426]:546.3::546.98

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).11)Борис ЗАХАРЧЕНКО¹, канд. хім. наук, мол. наук, співроб.

ORCID ID: 0000-0002-3717-9273

e-mail: zakharchenkobv@gmail.com

Вікторія СТАРОВА¹, канд. хім. наук, асист.

ORCID ID: 0000-0002-3529-4251

e-mail: starova-v@ukr.net

Дмитро ХОМЕНКО¹, канд. хім. наук, ст. наук, співроб.

ORCID ID: 0000-0001-7058-832X

e-mail: dkhomenko@ukr.net

Роман ДОРОЩУК¹, канд. хім. наук, ст. наук, співроб.

ORCID ID: 0000-0003-0255-5686

e-mail: rdoroschuk@ukr.net

Ростислав ЛАМПЕКА¹, д-р хім. наук, проф.

ORCID ID: 0000-0001-8326-4535

e-mail: r.lampeka@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ВЗАЄМОДІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПАЛАДІЮ (II) НА ОСНОВІ 2-(3-МЕТИЛ)-5-ПІРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ З ДНК ТА ОВАЛЬБУМІНОМ

Вступ. Сполуки платини наразі є єдиними металемісними препаратами, що використовуються для лікування різних видів злоякісних утворень. Але цисплатин та його аналоги є токсичними препаратами і від їх дії в значній мірі страждають також здорові тканини та органи. Тому значна увага дослідників прикута до дослідження менш токсичних аналогів цисплатини, зокрема інших металів платинової групи, та сполук з механізмами цитотоксичної дії, що відрізняються від цисплатини. Одним із таких механізмів є інтеркаляція. Інтеркаляторами можуть виступати сполуки площинної будови, або такі, до складу яких принаймні входить, фрагмент з відповідною будовою. Такими можуть бути сполуки паладію з планарними лігандами, зокрема, з похідними 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазолів.

Методи. Дослідження взаємодії ліганду та комплексів паладію з ДНК та овальбуміном проводили методом флуоресцентної спектроскопії.

Результати. Встановлено, що у присутності координаційно насиченого паладієвого комплексу PdL_2 на основі 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу (HL) спостерігається різке збільшення інтенсивності спектрів збудження флуоресценції та флуоресценції розчину ДНК. При цьому, у спектрах збудження флуоресценції з'являється ізобестична точка, що вказує на проходження взаємодії між молекулами ДНК з PdL_2 , а отже, можливу інтеркаляцію невеликих планарних молекул цього комплексу в подвійну спіраль ДНК. У присутності комплексу HL з іонами Pd^{2+} складу $Pd(HL)Cl_2$ спостерігається суттєве зменшення інтенсивності флуоресценції розчину ДНК. Індивідуально, ліганд HL на флуоресценцію ДНК практично не впливає, однак призводить до зростання флуоресценції розчину овальбуміну, що свідчить про можливість використання 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу як флуоресцентного реагенту на альбумін. Інтенсивність флуоресценції овальбуміну у присутності комплексів $Pd(HL)Cl_2$ та PdL_2 зменшується.

Висновки. Показана можливість взаємодіяти з ДНК по інтеркаліційному механізму координаційно насиченого паладієвого комплексу PdL_2 на основі 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу. На відміну від ДНК, взаємодія обох комплексів $Pd(HL)Cl_2$ та PdL_2 з розчином овальбуміну призводить до денатурації білка. Однак, при додаванні HL до розчину овальбуміну інтенсивність флуоресценції білка зростає.

Ключові слова: Комплекси паладію, похідні 1,2,4-тріазолу, флуоресцентні реагенти, взаємодія з ДНК.

Вступ

Розробка нових ефективних протипухлинних препаратів на основі координаційних сполук металів платинової групи є актуальним завданням (Hosseinzadeh et al., 2022; Manzotti et al., 2000; Motswainyana, Onani, & Madiehe, 2012; Ulukaya et al., 2011). Введення комплексу металу в структуру ДНК пухлини перешкоджає клітинному діленню молекули шляхом мітозу. Комплекси паладію (II) характеризуються більшою цитостатичною активністю та меншою токсичністю порівняно з комплексними сполуками платини (Motswainyana, Onani, & Madiehe, 2012), за рахунок чого є перспективними для впровадження в медичну практику. Взаємодія металокомплексів з молекулами ДНК може відбуватись за механізмом їх хімічного зв'язування або шляхом інтеркаляції (Dong, & Lippard, 2005; Trzaska, 2005; Dasari, & Tchounwou, 2014). Механізм інтеркаляції є зворотним та вбачається більш безпечним для клітин. Ефективним інтеркалятором може бути планарна молекула комплексу невеликого розміру з розвинутою хромофорною системою (Erkkila, Odom, & Barton, 1999). Органічні молекули подібної будови також

здатні взаємодіяти з молекулами ДНК за інтеркаліційним механізмом (Sharma et al., 2021; Sheng, Gan, & Huang, 2013) та вбачаються перспективними флуоресцентними зондами для виявлення молекул протеїнів (Li, Liu, & Sun, 2023; Xiong et al., 2018).

Комплекси Паладію на основі похідних 1,2,4-тріазолів проявляють антибактеріальну, протівірусну та протипухлинну дію (Ghassemzadeh et al., 2010; Mavrova et al., 2009). 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазол (HL) утворює з іонами Pd^{2+} комплекси складу $Pd(HL)Cl_2$ та PdL_2 , які характеризуються невеликими розмірами, планарною будовою, помірною флуоресценцією (Zakharchenko et al., 2017) і вбачаються потенційними інтеркаляторами ДНК. Тому метою роботи було за допомогою методу флуоресцентної спектроскопії оцінити здатність 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу та його комплексів $Pd(HL)Cl_2$ та PdL_2 взаємодіяти з молекулами ДНК та овальбуміну.

Методи

Координаційні сполуки $Pd(HL)Cl_2$ та PdL_2 були синтезовані за раніше описаними методиками (Zakharchenko et al., 2017). Робочі розчини цих сполук

© Захарченко Борис, СТАРОВА Вікторія, Хоменко Дмитро, Дорошук Роман, Лампека Ростислав, 2024

готували розчиненням відповідних наважок в диметилсульфоксиді (ДМСО) спектроскопічної чистоти "Merck". Вихідні розчини ДНК готувалися розчиненням у фосфатному буфері з pH 7,8 та EDTA за методикою (Clapp, 1996). Вихідний розчин овальбуміну з концентрацією 0,01 г/мл готували розчиненням наважки яєчного білка у бідистильованій воді за методикою (Birghila et al., 2015).

Зважування здійснювали на аналітичних терезах (KERN abs). Кислотність розчинів контролювали за допомогою pH-метра (pH-340) зі скляним електродом ESL-43-07. Спектри флуоресценції та збудження флуоресценції реєстрували за допомогою спектрофлюориметра LS55 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200-800 нм з урахуванням фону розчинника, $\lambda_{ex} = 350$ нм, $\lambda_{em} = 460$ нм. Товщина кювети, щілин збудження та флуоресценції становила 10 мм, 10 мкм, 20 мкм, відповідно.

Результати

Спектр збудження флуоресценції одержаного розчину ДНК характеризується трьома смугами з максимумами при 224 нм, 241 нм та 374 нм (рис. 1, крива 1). При поступовому додаванні комплексу $Pd(HL)Cl_2$ до розчину ДНК, спостерігається суттєве зменшення інтенсивності спектрів збудження флуоресценції та флуоресценції (рис. 1). Цей ефект може бути зумовлений висолюванням молекули ДНК або її руйнуванням внаслідок взаємодії з даним комплексом.

При додаванні до розчину ДНК паладієвого комплексу PdL_2 спостерігається різке збільшення інтенсивності збудження флуоресценції та флуоресценції і з'являється ізобестична точка на спектрі збудження флуоресценції, рис. 2.

Такі ефекти свідчать про взаємодію білку з комплексом, а саме, про можливість інтеркаляції планарної молекули даної координаційної сполуки невеликого розміру в подвійну спіраль ДНК (Pakravan, & Masoudian, 2015).

Примітно, що інтенсивність і положення смуг флуоресценції розчину ДНК при додаванні чистого розчинника ДМСО та ліганду 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу практично не змінюються (рис. 3).

Спектр збудження флуоресценції розчину овальбуміну характеризується двома максимумами поглинання: при $\lambda = 255$ нм (короткохвильова область, менш інтенсивна смуга), та при $\lambda = 395$ нм (довгохвильова область, більш інтенсивна смуга); а спектр флуоресценції – максимумом при $\lambda = 335$ нм. Додавання ДМСО до водного розчину овальбуміну не призводить до суттєвої зміни спектрів флуоресценції (рис. 4). При додаванні HL до розчину овальбуміну інтенсивність флуоресценції білка зростає, рис. 4. Такий ефект свідчить про можливість застосування 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу як флуоресцентного маркера для визначення альбумінів за методикою аналогічною до (Tong et al., 2007).

Отже, нами встановлено, що координаційні сполуки HL з Pd (II) складу 1:1 та 1:2 здатні взаємодіяти з молекулами овальбуміну практично однаково. При додаванні комплексів $Pd(HL)Cl_2$ та PdL_2 спостерігається зменшення інтенсивності збудження флуоресценції та флуоресценції розчину білку, рис. 5. Таке зменшення інтенсивності смуг поглинання і флуоресценції може бути зумовлене денатурацією білку (Kronman, & Holmes, 2008; Żamojć, Wyrzykowski, & Chmurzyński, 2022).

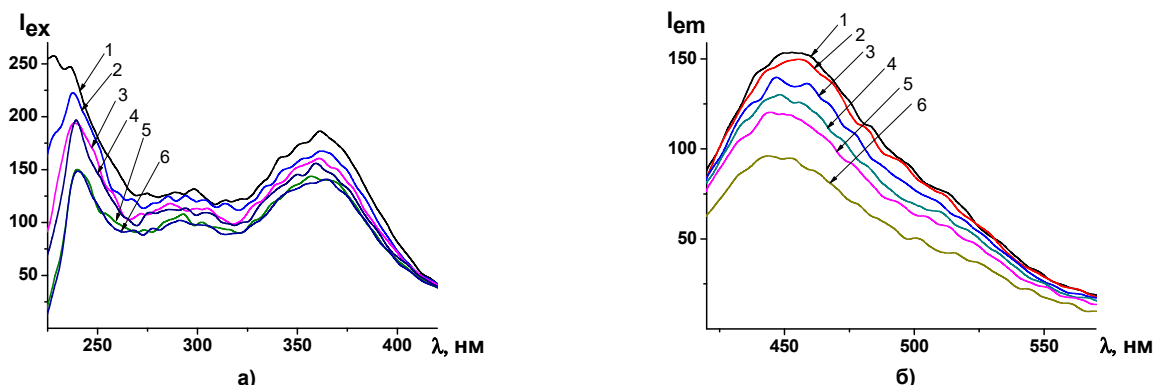


Рис. 1. Спектр збудження флуоресценції (а) та флуоресценції (б) розчину ДНК за відсутності (1) та у присутності (2-6) $Pd(HL)Cl_2$. $C_{к-су}$ (моль/л) = 0 (1), $1,96 \cdot 10^{-5}$ (2); $7,41 \cdot 10^{-5}$ (3); $1,38 \cdot 10^{-4}$ (4); $2,68 \cdot 10^{-4}$ (5); $5,08 \cdot 10^{-4}$ (6). $C_{ДНК} = 2,4$ мкг/мл. pH $\approx 7,8$. $\lambda_{ex} = 377$ нм, $\lambda_{em} = 460$ нм

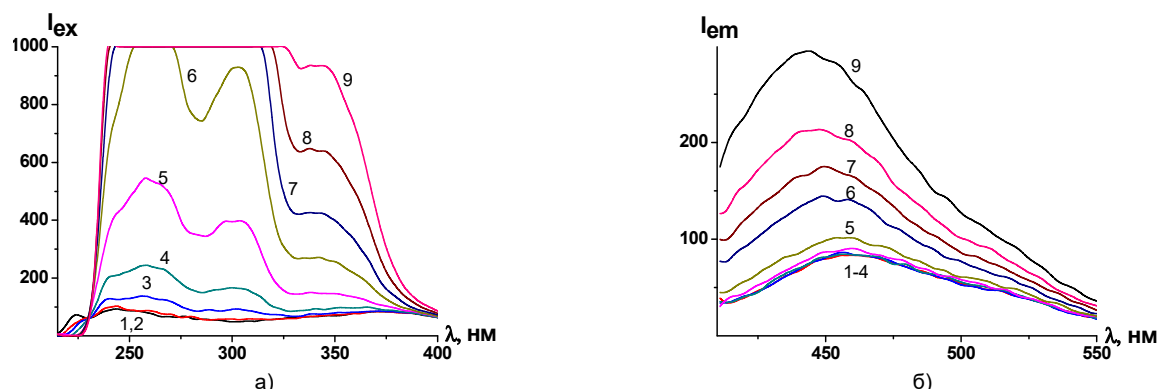


Рис. 2. Спектр збудження флуоресценції (а) та флуоресценції (б) розчину ДНК у відсутності (1) та за присутності (2-9) PdL_2 . $C_{к-су}$ (моль/л) = 0 (1), $3,32 \cdot 10^{-8}$ (2); $6,62 \cdot 10^{-8}$ (3); $1,32 \cdot 10^{-7}$ (4); $2,91 \cdot 10^{-7}$ (5); $5,96 \cdot 10^{-7}$ (6); $8,81 \cdot 10^{-7}$ (7); $1,15 \cdot 10^{-6}$ (8); $1,4 \cdot 10^{-6}$ (9). $C_{ДНК} = 2,4$ мкг/мл. pH $\approx 7,8$. $\lambda_{ex} = 350$ нм, $\lambda_{em} = 460$ нм

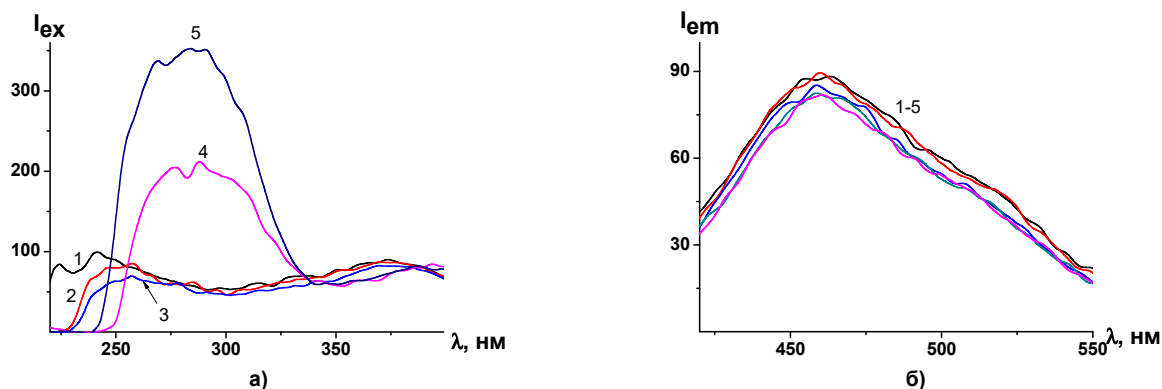


Рис. 3. Спектри збудження флуоресценції (а) та флуоресценції (б) розчину ДНК та за відсутності (1) та у присутності ДМСО (2,3) та НЛ (4,5). $V_{\text{ДМСО}}$ (мл) = 0,1 (2), 0,3 (3). $C_{\text{ліганду}}$ (моль/л) = $6,02 \cdot 10^{-8}$ (4); $1,2 \cdot 10^{-7}$ (5). $C_{\text{ДНК}} = 2,4$ мкг/мл. $\text{pH} \approx 7,8$. $\lambda_{\text{ex}} = 377$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 460$ нм

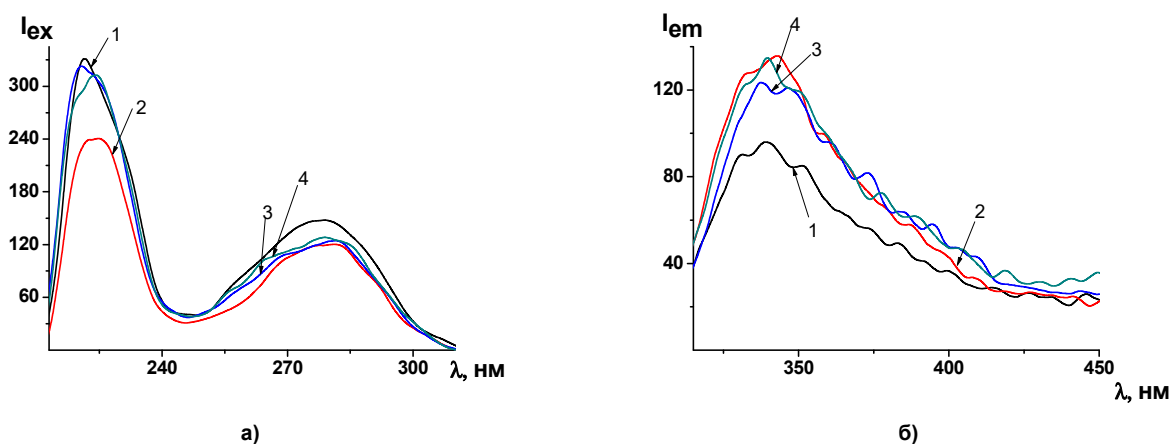


Рис. 4. Спектри збудження флуоресценції (а) та флуоресценції (б) розчину овальбуміну за відсутності (1) та у присутності (2-4) НЛ з концентраціями: $1,96 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2); $5,66 \cdot 10^{-5}$ моль/л (3); $1,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4). $C_{\text{білку}} = 0,1$ мг/мл. $\lambda_{\text{ex}} = 279$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 343$ нм

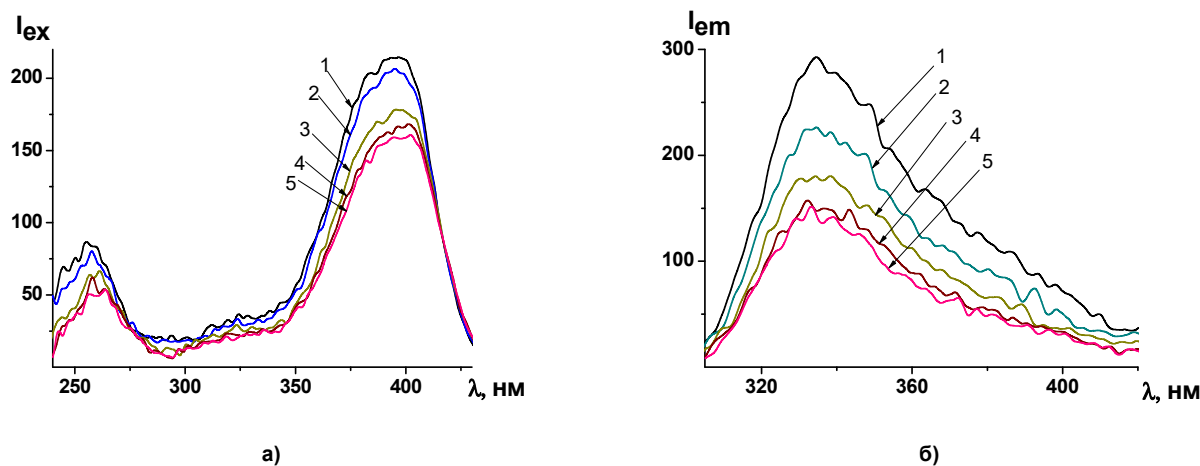


Рис. 5. Спектри збудження флуоресценції (а) та флуоресценції (б) розчину овальбуміну у відсутності (1) та у присутності PdL_2 (2-5). $C_{(\text{PyTfMe})_2\text{Pd}}$ (моль/л) = 0 (1), $3,33 \cdot 10^{-6}$ (2); $1,27 \cdot 10^{-5}$ (3); $2,9 \cdot 10^{-5}$ (4); $3,84 \cdot 10^{-5}$ (5). $C_{\text{білку}} = 0,1$ мг/мл. $\lambda_{\text{ex}} = 257$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 460$ нм

Дискусія і висновки

Таким чином, методом флуоресцентної спектроскопії встановлено, що $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ та PdL_2 по різному взаємодіють з ДНК. Взаємодія $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ з ДНК призводить до її руйнування, а високосиметричний плоский паладієвий комплекс PdL_2 можливо вбудовується в подвійну спіраль по інтеркаляційному механізмі, що супроводжується

збільшенням флуоресценції розчину ДНК. Слід також зазначити, що некоординований ліганд з ДНК не взаємодіє. На відміну від ДНК, взаємодія обох комплексів $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ та PdL_2 з розчином овальбуміну призводить до денатурації білка. Однак, при додаванні НЛ до розчину овальбуміну інтенсивність флуоресценції білка зростає. Такий ефект свідчить про можливість застосування 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тріазолу як флуоресцентного маркера для

визначення альбумінів, що показує актуальність подальшої розробки флуоресцентних систем на основі цього ліганду для їх виявлення.

Внесок авторів: Борис Захарченко – методологія і валідація даних; Вікторія Старова – концептуалізація і формальний аналіз, написання; Дмитро Хоменко – методологія, валідація даних, написання; Роман Дорошук – методологія, валідація даних; Ростислав Лампека – формальний аналіз, написання.

Список використаних джерел

- Birghila, S., Bratu, M. M., Prajitura, C., & Roncea, F. (2015). Spectrophotometric Method for the Determination of Total Proteins in Egg White Samples. *Revista de Chimie*, 66(3), 378–381.
- Clapp, J. P. (1996). *Species diagnostics protocols*. Humana Totowa.
- Dasari, S., & Tchounwou, P. B. (2014). Cisplatin in cancer therapy: molecular mechanism of action. *European Journal of Pharmacology*, 740, 364–378. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2014.07.025>
- Dong, W., & Lippard, S. J. (2005). Cellular processing of platinum anticancer drugs. *Nature Reviews Drug Discovery*, 4(4), 307–320. <https://doi.org/10.1038/nrd1691>
- Erkkila, K. E., Odom, D. T., & Barton, J. K. (1999). Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA. *Chemical Reviews*, 99(9), 2777–2795. <https://doi.org/10.1021/cr9804341>
- Ghassemzadeh, M., Bahemmat, S., Mahmoodabadi, M., Rezaii-Rad, B., Monfared, H. H., Mottefakheri, E., & Neumüller, B. (2010). New mono- and binuclear Pd(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties. *Polyhedron*, 29(16), 3036–3045. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.08.012>
- Hosseinzadeh, S., Moghadam, M. E., Sheshmani, S., & Shahvelayati, A. S. (2022). New anticancer Pd and Pt complexes of tertamyl dithiocarbamate and DACH ligands against HT29 and Panc1 cell lines. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 40(15), 6910–6920. <https://doi.org/10.1080/107391102.2021.1891972>
- Kronman, M. J., & Holmes, L. G. (2008). The fluorescence of native, denatured and reduced-denatured proteins. *Photochemistry and Photobiology*, 14(2), 113–134. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1971.tb06157.x>
- Li, Y., Liu, T., & Sun, J. (2023). Recent Advances in N-Heterocyclic Small Molecules for Synthesis and Application in Direct Fluorescence Cell Imaging. *Molecules*, 28(2), 733. <https://doi.org/10.3390/molecules28020733>
- Manzotti, C., Pratesi, G., Menta, E., Di Domenico, R., Cavalletti, E., Fiebig, H. H., Kelland, L. R., Farrell, N., Polizzi, D., Supino, R., Pezzoni, G., & Zunino, F. (2000). BBR 3464: a novel triplatinum complex, exhibiting a preclinical profile of antitumor efficacy different from cisplatin. *Clinical Cancer Research*, 6(7), 2626–2634.
- Mavrova, A. Ts., Wesselinova, D., Tseno, Y. A., & Denkova, P. (2009). Synthesis, cytotoxicity and effects of some 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives on immunocompetent cells. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.03.006>
- Motswainyana, W. M., Onani, M. O., & Madiehe, A. M. (2012). Dichlorido[2-(phenyliminomethyl)-quinoline-N,N']palladium(II). *Acta Crystallographica E*, 68(4), m380. <https://doi.org/10.1107/S1600536812009130>
- Pakravan, P., & Masoudian, S. (2015). Study on the Interaction between Isatin- β -Thiosemicarbazone and Calf Thymus DNA by Spectroscopic Techniques. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 4(1), e125264. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2015.1634>
- Sharma, V., Gupta, M., Kumar, P., & Sharma, A. (2021). A Comprehensive Review on Fused Heterocyclic as DNA Intercalators: Promising Anticancer Agents. *Current Pharmaceutical Design*, 27(1), 15–42. <https://doi.org/10.2174/1381612826666201118113311>
- Sheng, J., Gan, J., & Huang, Z. (2013). Structure-Based DNA-Targeting Strategies with Small Molecule Ligands for Drug Discovery. *Medicinal Research Reviews*, 33(5), 1119–1173. <https://doi.org/10.1002/med.21278>
- Tong, H., Hong, Y., Dong, Y., Häussler, M., Li, Z., Lam, J. W. Y., Dong Y., Sung, H. H. Y., Williams, I. D., & Tang, B. Z. (2007) Protein detection and quantitation by tetraphenylethene-based fluorescent probes with aggregation-induced emission characteristics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(40), 11817–11823. <https://doi.org/10.1021/jp073147m>
- Trzaska, S. (2005). Cisplatin. *Chemical&Engineering News*, 83(25), 1–162.
- Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., Ikitimur, E. I., Guney, E., & Yilmaz, V. T. (2011). Anti-cancer activity of a novel palladium(II) complex on human breast cancer cells in vitro and in vivo. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 4957–4963. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.07.055>
- Xiong, J., Cao, X., Yang, S., Mo, Z., Wang, W., & Zeng, W. (2018). Fluorescent Probes for Detection of Protein: From Bench to Bed. *Protein&Peptide Letters*, 25(6), 548–559. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180531080624>
- Zakharchenko, B. V., Khomenko, D. M., Doroshchuk, R. O., Severynovska, O. V., Rasptertova, I. V., Starova, V. S., & Lampeka, R. D. (2017). Influence of the nature of the substituent in 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole for complexation with Pd²⁺. *Chemical Papers*, 71(10), 2003–2009. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0194-8>
- Żamojć, K., Wyrzykowski, D., & Chmurzyński, L. (2022). On the Effect of pH, Temperature, and Surfactant Structure on Bovine Serum Albumin–Cationic/Anionic/Nonionic Surfactants Interactions in Cacodylate Buffer–Fluorescence Quenching Studies Supported by UV Spectrophotometry and CD Spectroscopy. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(1), 41. <https://doi.org/10.3390/ijms23010041>
- References**
- Birghila, S., Bratu, M. M., Prajitura, C., & Roncea, F. (2015). Spectrophotometric Method for the Determination of Total Proteins in Egg White Samples. *Revista de Chimie*, 66(3), 378–381.
- Clapp, J. P. (1996). *Species diagnostics protocols*. Humana Totowa.
- Dasari, S., & Tchounwou, P. B. (2014). Cisplatin in cancer therapy: molecular mechanism of action. *European Journal of Pharmacology*, 740, 364–378. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2014.07.025>
- Dong, W., & Lippard, S. J. (2005). Cellular processing of platinum anticancer drugs. *Nature Reviews Drug Discovery*, 4(4), 307–320. <https://doi.org/10.1038/nrd1691>
- Erkkila, K. E., Odom, D. T., & Barton, J. K. (1999). Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA. *Chemical Reviews*, 99(9), 2777–2795. <https://doi.org/10.1021/cr9804341>
- Ghassemzadeh, M., Bahemmat, S., Mahmoodabadi, M., Rezaii-Rad, B., Monfared, H. H., Mottefakheri, E., & Neumüller, B. (2010). New mono- and binuclear Pd(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties. *Polyhedron*, 29(16), 3036–3045. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.08.012>
- Hosseinzadeh, S., Moghadam, M. E., Sheshmani, S., & Shahvelayati, A. S. (2022). New anticancer Pd and Pt complexes of tertamyl dithiocarbamate and DACH ligands against HT29 and Panc1 cell lines. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 40(15), 6910–6920. <https://doi.org/10.1080/107391102.2021.1891972>
- Kronman, M. J., & Holmes, L. G. (2008). The fluorescence of native, denatured and reduced-denatured proteins. *Photochemistry and Photobiology*, 14(2), 113–134. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1971.tb06157.x>
- Li, Y., Liu, T., & Sun, J. (2023). Recent Advances in N-Heterocyclic Small Molecules for Synthesis and Application in Direct Fluorescence Cell Imaging. *Molecules*, 28(2), 733. <https://doi.org/10.3390/molecules28020733>
- Manzotti, C., Pratesi, G., Menta, E., Di Domenico, R., Cavalletti, E., Fiebig, H. H., Kelland, L. R., Farrell, N., Polizzi, D., Supino, R., Pezzoni, G., & Zunino, F. (2000). BBR 3464: a novel triplatinum complex, exhibiting a preclinical profile of antitumor efficacy different from cisplatin. *Clinical Cancer Research*, 6(7), 2626–2634.
- Mavrova, A. Ts., Wesselinova, D., Tseno, Y. A., & Denkova, P. (2009). Synthesis, cytotoxicity and effects of some 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives on immunocompetent cells. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.03.006>
- Motswainyana, W. M., Onani, M. O., & Madiehe, A. M. (2012). Dichlorido[2-(phenyliminomethyl)-quinoline-N,N']palladium(II). *Acta Crystallographica E*, 68(4), m380. <https://doi.org/10.1107/S1600536812009130>
- Pakravan, P., & Masoudian, S. (2015). Study on the Interaction between Isatin- β -Thiosemicarbazone and Calf Thymus DNA by Spectroscopic Techniques. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 4(1), e125264. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2015.1634>
- Sharma, V., Gupta, M., Kumar, P., & Sharma, A. (2021). A Comprehensive Review on Fused Heterocyclic as DNA Intercalators: Promising Anticancer Agents. *Current Pharmaceutical Design*, 27(1), 15–42. <https://doi.org/10.2174/1381612826666201118113311>
- Sheng, J., Gan, J., & Huang, Z. (2013). Structure-Based DNA-Targeting Strategies with Small Molecule Ligands for Drug Discovery. *Medicinal Research Reviews*, 33(5), 1119–1173. <https://doi.org/10.1002/med.21278>
- Tong, H., Hong, Y., Dong, Y., Häussler, M., Li, Z., Lam, J. W. Y., Dong Y., Sung, H. H. Y., Williams, I. D., & Tang, B. Z. (2007) Protein detection and quantitation by tetraphenylethene-based fluorescent probes with aggregation-induced emission characteristics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(40), 11817–11823. <https://doi.org/10.1021/jp073147m>
- Trzaska, S. (2005). Cisplatin. *Chemical&Engineering News*, 83(25), 1–162.
- Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., Ikitimur, E. I., Guney, E., & Yilmaz, V. T. (2011). Anti-cancer activity of a novel palladium(II) complex on human breast cancer cells in vitro and in vivo. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 4957–4963. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.07.055>
- Xiong, J., Cao, X., Yang, S., Mo, Z., Wang, W., & Zeng, W. (2018). Fluorescent Probes for Detection of Protein: From Bench to Bed. *Protein&Peptide Letters*, 25(6), 548–559. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180531080624>
- Zakharchenko, B. V., Khomenko, D. M., Doroshchuk, R. O., Severynovska, O. V., Rasptertova, I. V., Starova, V. S., & Lampeka, R. D. (2017). Influence of the nature of the substituent in 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole for complexation with Pd²⁺. *Chemical Papers*, 71(10), 2003–2009. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0194-8>
- Żamojć, K., Wyrzykowski, D., & Chmurzyński, L. (2022). On the Effect of pH, Temperature, and Surfactant Structure on Bovine Serum Albumin–Cationic/Anionic/Nonionic Surfactants Interactions in Cacodylate Buffer–

Fluorescence Quenching Studies Supported by UV Spectrophotometry and CD Spectroscopy. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(1), 41. <https://doi.org/10.3390/ijms23010041>

References

- Birghila, S., Bratu, M. M., Prajitura, C., & Roncea, F. (2015). Spectrophotometric Method for the Determination of Total Proteins in Egg White Samples. *Revista de Chimie*, 66(3), 378–381.
- Clapp, J. P. (1996). *Species diagnostics protocols*. Humana Totowa.
- Dasari, S., & Tchounwou, P. B. (2014). Cisplatin in cancer therapy: molecular mechanism of action. *European Journal of Pharmacology*, 740, 364–378. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2014.07.025>
- Dong, W., & Lippard, S. J. (2005). Cellular processing of platinum anticancer drugs. *Nature Reviews Drug Discovery*, 4(4), 307–320. <https://doi.org/10.1038/nrd1691>
- Erkkila, K. E., Odom, D. T., & Barton, J. K. (1999). Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA. *Chemical Reviews*, 99(9), 2777–2795. <https://doi.org/10.1021/cr9804341>
- Ghassemzadeh, M., Bahemmat, S., Mahmoodabadi, M., Rezaii-Rad, B., Monfared, H. H., Mottefakheri, E., & Neumüller, B. (2010). New mono- and binuclear Pd(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties. *Polyhedron*, 29(16), 3036–3045. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.08.012>
- Hosseinzadeh, S., Moghadam, M. E., Sheshmani, S., & Shahvelayati, A. S. (2022). New anticancer Pd and Pt complexes of tertamyl dithiocarbamate and DACH ligands against HT29 and Panc1 cell lines. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 40(15), 6910–6920. <https://doi.org/10.1080/107391102.2021.1891972>
- Kronman, M. J., & Holmes, L. G. (2008). The fluorescence of native, denatured and reduced-denatured proteins. *Photochemistry and Photobiology*, 14(2), 113–134. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1971.tb06157.x>
- Li, Y., Liu, T., & Sun, J. (2023). Recent Advances in N-Heterocyclic Small Molecules for Synthesis and Application in Direct Fluorescence Cell Imaging. *Molecules*, 28(2), 733. <https://doi.org/10.3390/molecules28020733>
- Manzotti, C., Pratesi, G., Menta, E., Di Domenico, R., Cavalletti, E., Fiebig, H. H., Kelland, L. R., Farrell, N., Polizzi, D., Supino, R., Pezzoni, G., & Zunino, F. (2000). BBR 3464: a novel triplatinum complex, exhibiting a preclinical profile of antitumor efficacy different from cisplatin. *Clinical Cancer Research*, 6(7), 2626–2634.
- Mavrova, A. Ts., Wesselinova, D., Tseno, Y. A., & Denkova, P. (2009). Synthesis, cytotoxicity and effects of some 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives on immunocompetent cells. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.03.006>
- Motswainyana, W. M., Onani, M. O., & Madiehe, A. M. (2012). Dichlorido[2-(phenyliminomethyl)-quinoline-N,N']palladium(II). *Acta Crystallographica E*, 68(4), m380. <https://doi.org/10.1107/S1600536812009130>
- Pakravan, P., & Masoudian, S. (2015). Study on the Interaction between Isatin- β -Thiosemicarbazone and Calf Thymus DNA by Spectroscopic Techniques. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 4(1), e125264. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2015.1634>
- Sharma, V., Gupta, M., Kumar, P., & Sharma, A. (2021). A Comprehensive Review on Fused Heterocyclic as DNA Intercalators: Promising Anticancer Agents. *Current Pharmaceutical Design*, 27(1), 15–42. <https://doi.org/10.2174/1381612826666201118113311>
- Sheng, J., Gan, J., & Huang, Z. (2013). Structure-Based DNA-Targeting Strategies with Small Molecule Ligands for Drug Discovery. *Medicinal Research Reviews*, 33(5), 1119–1173. <https://doi.org/10.1002/med.21278>
- Tong, H., Hong, Y., Dong, Y., Häussler, M., Li, Z., Lam, J. W. Y., Dong Y., Sung, H. H. Y., Williams, I. D., & Tang, B. Z. (2007) Protein detection and quantitation by tetraphenylethene-based fluorescent probes with aggregation-induced emission characteristics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(40), 11817–11823. <https://doi.org/10.1021/jp073147m>
- Trzaska, S. (2005). Cisplatin. *Chemical&Engineering News*, 83(25), 1–162.
- Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., Ikitimur, E. I., Guney, E., & Yilmaz, V. T. (2011). Anti-cancer activity of a novel palladium(II) complex on human breast cancer cells in vitro and in vivo. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 4957–4963. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.07.055>
- Xiong, J., Cao, X., Yang, S., Mo, Z., Wang, W., & Zeng, W. (2018). Fluorescent Probes for Detection of Protein: From Bench to Bed. *Protein&Peptide Letters*, 25(6), 548–559. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180531080624>
- Zakharchenko, B. V., Khomenko, D. M., Doroshchuk, R. O., Severynovska, O. V., Rasptertova, I. V., Starova, V. S., & Lampeka, R. D. (2017). Influence of the nature of the substituent in 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole for complexation with Pd²⁺. *Chemical Papers*, 71(10), 2003–2009. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0194-8>
- Żamojć, K., Wyrzykowski, D., & Chmurzyński, L. (2022). On the Effect of pH, Temperature, and Surfactant Structure on Bovine Serum Albumin–Cationic/Anionic/Nonionic Surfactants Interactions in Cacodylate Buffer–

Отримано редакцією журналу / Received: 08.10.24
Прорецензовано / Revised: 16.10.24
Схвалено до друку / Accepted: 18.10.24

Borys ZAKHARCHENKO¹, PhD (Chem.), Junior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-3717-9273
e-mail: zakharchenkobv@gmail.com

Viktoriiia STAROVA¹, PhD (Chem.), Assist.
ORCID ID: 0000-0002-3529-4251
e-mail: starova-v@ukr.net

Dmytro KHOMENKO¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-7058-832X
e-mail: dkhomenko@ukr.net

Roman DOROSHCHUK¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0003-0255-5686
e-mail: rdoroschuk@ukr.net

Rostyslav LAMPEKA¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-8326-4535
e-mail: r.lampeka@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

INTERACTION OF PALLADIUM (II) COORDINATION COMPOUNDS BASED ON 2-(3-METHYL)-5-PYRIDYL-1,2,4-TRIAZOLE WITH DNA AND OVALBUMIN

Background. Currently, platinum compounds are the only metal-containing drugs used for the treatment of various types of malignant tumors. Since, cisplatin and its analogues are toxic drugs, healthy tissues and organs suffer greatly from their action. Therefore, considerable attention of researchers is devoted to the study of less toxic analogues of cisplatin, in particular other metals of the platinum group, and compounds with mechanisms of cytotoxic action that differ from cisplatin. Intercalation is one of such mechanisms. Intercalators are compounds with a planar structure, or those that at least include a fragment of corresponding structure. These can be palladium compounds with planar ligands, in particular with derivatives of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles.

Methods. The interaction of the ligand and palladium complexes with DNA and ovalbumin was studied by fluorescence spectroscopy.

Results. A sharp increasing of the excitation and fluorescence spectra intensities of the DNA solution at the presence of a coordinatively saturated palladium complex based on PdL₂ was established. At the same time, the appearance of an isosbestic point on the excitation spectra confirms the interaction between DNA and PdL₂ and shows the possibility of small planar molecules of such complex to intercalate into the DNA double helix. A significant decrease in the fluorescence intensity of the DNA solution at the presence of coordinatively unsaturated complex Pd(HL)Cl₂ was observed. Individual ligand has almost no effect on the fluorescence of DNA, but it leads to an increase in the fluorescence of the ovalbumin solution, which indicates the possibility of using 2-(3-methyl)-5-pyridyl-1,2,4-triazole as a fluorescent reagent for albumin. The fluorescence intensity of ovalbumin decreases after adding of Pd(HL)Cl₂ and PdL₂ complexes. The obtained results confirm the possibility of the coordinatively saturated palladium complex based on 2-(3-methyl)-5-pyridyl-1,2,4 triazole to interact with DNA by the intercalation mechanism and indicate the relevance of further development of fluorescent systems based on 2-(3-methyl)-5-pyridyl-1,2,4 triazole for the detection of albumins.

Conclusions. Interaction of coordinatively saturated palladium complex PdL₂ based on 2-(3-methyl)-5-pyridyl-1,2,4-triazole with DNA by the intercalation mechanism was established. Unlike DNA, interaction of both Pd(HL)Cl₂ and PdL₂ complexes with ovalbumin solution results in protein denaturation. However, when HL is added to the ovalbumin solution, the fluorescence intensity of the protein increases.

Keywords: palladium complexes, 1,2,4-triazole derivatives, fluorescent reagents, DNA interactions.

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.

UDC 546.85+546.17+547.28+543.42+543.4

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).12)Oleksandr ZAPOROZHETS¹, Student
e-mail: o.zaporozhets17@gmail.comYuliia DAVYDENKO¹, PhD (Chem.)
ORCID ID: 0000-0003-0223-0363
e-mail: davydenko300808@gmail.comVadim PAVLENKO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0002-2147-0517
e-mail: V.Pavlenko@knu.uaIgor FRITSKY¹, DSc(Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0002-1092-8035
e-mail: ifritsky@knu.ua¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

NOVEL PROTOCOL OF PREPARATION OF SOLUBLE TANTALUM FLUORIDE COMPLEX

Background. The research aimed to find a convenient preparative method for the synthesis of tantalum water-soluble complexes from metal oxide, which would not require harsh or hazardous reaction conditions or the use of expensive, less accessible reagents. The application of the triethylamine-hydrogen fluoride complex as an inexpensive and safe surrogate for hydrofluoric acid facilitated the conversion of tantalum oxide into a form suitable for further transformations in aqueous or organic environments under mild conditions and without any restrictions on the use of glassware.

Methods. In this work, a method for dissolution of tantalum pentoxide, a relatively chemically inert compound, with formation of highly soluble fluoride complex was developed. The variety of techniques were used to identify the complex, such as: IR, UV/Vis and NMR spectroscopy. All materials were of analytical grade and obtained from commercial sources without further purification. The IR spectra of the synthesized compounds were recorded on a Fourier IR spectrometer Perkin-Elmer BX (400-4000 cm⁻¹) in KBr tablets. Electron spectra of diffuse reflection (ESD) of polycrystalline of samples in the UV and visible range were recorded on a Varian spectrometer 5000. The intensity was measured relative to MgO or KBr. The solvents were purified according to the standard procedures. All other starting materials were purchased from commercial sources. ¹H and ¹⁹F NMR spectra were recorded on a Varian Gemini 2000 spectrometer.

Results. It was found that old samples of tantalum oxide, inert to most inorganic and organic acids and bases, are easily converted to fluorotantalates by reacting with commercial trimethylamine hydrofluoric acid complex at room temperature within short reaction times. The reaction is easily scaled up to multigram quantities and the product (NHEt₃)₂[TaF₇] is obtained in essentially pure form after operationally simple workup protocol. Bench stable tantalum complex is insensitive to air and moisture.

Conclusions. A developed protocol can serve as a convenient and safe starting point for the preparation diverse coordination and organometallic tantalum compounds both by fluoride ligand substitution and organic cation exchange. Tantalum oxide hydrofluoride-dissolution – precipitation-by-hydrolysis cycle may also be used for crude tantalum sample purification owing to the crystalline nature of the heptafluoride complex and its other physico-chemical properties.

Key words: tantalum, fluorination, complexation, hydrofluoric acid, NMR spectroscopy.

Background

Tantalum, a transition metal, holds significant importance in modern technology and scientific research due to its exceptional properties and versatile applications. This metal finds extensive utilization in various fields, including electronics (McLellan et al., 2023), aerospace engineering (Buckman et al., 2000), and biomedical sciences (Levine et al., 2006). Notably, tantalum capacitors are integral components in electronic devices, while tantalum alloys are favored for their high melting points and corrosion resistance in aircraft and surgical implants. Central to its utility is tantalum's remarkable chemical inertness, both in metallic form and as its oxide. This inertness imparts stability to tantalum components, ensuring prolonged functionality in harsh environments. Tantalum oxide, particularly, possesses exceptional dielectric properties (Hiratani et al., 2002), making it indispensable in microelectronics (Ezhilvalavan et al., 1999) and optoelectronics. However, despite its inert nature, the inherent insolubility of metallic tantalum and its oxide presents challenges in material processing and chemical synthesis. Conventional methods for preparing tantalum complexes often involve harsh conditions or costly reagents, limiting their scalability and practicality. Therefore, the development of novel, simple, and scalable methodologies for the preparation of tantalum complexes is imperative. In this context, the present study introduces a new protocol for the preparation of soluble tantalum fluoride complexes, offering a promising

avenue for further exploration and application in diverse research areas.

In 1956 Fairbrother reported soluble tantalum and niobium complexes with chelating organic ligands – α-hydroxy-acids and (2-hydroxyethyl)-amines (Fairbrother et al., 1956). The obtained coordination compounds exhibited moderate stability, indicating that the pool of suitable acid ligands is relatively limited. The results, published two years later by the same author (Fairbrother et al., 1958), regarding the dissolution of hydrated oxides in aqueous amine solutions, proved valuable from a scientific standpoint. However, the necessity of employing exclusively freshly precipitated starting "oxides" significantly narrowed the potential scope of application of the method. Synthesis of water-soluble peroxo-polyaminocarboxylato (PAC) complexes was reported in 2004 (Bayot et al., 2004) as well as tetralactatodiperoxo-μ-oxo-ditantalate(V) (Petrykin et al., 2006) two years later, but neither of them proved to be groundbreaking, and the proposed methodologies still have too many shortcomings. An intriguing direction in tantalum chemistry was initiated by Conde and colleagues (Conde et al., 2007) – the synthesis and investigation of water-tolerant and water-soluble organometallic (C-Ta bond) derivatives of tantalum – the field seems to be promising (Conde et al., 2009). Agulyansky (Agulyansky, 2003) conducted comprehensive research on fluorine-containing complexes of tantalum and niobium (see also "Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds" by Anatoly

Agulyansky). This includes Potassium fluorotantalate K_2TaF_7 (commonly referred to as K-salt), a classic example of a tantalum fluoride complex widely utilized in industrial methods for obtaining pure tantalum and its compounds.

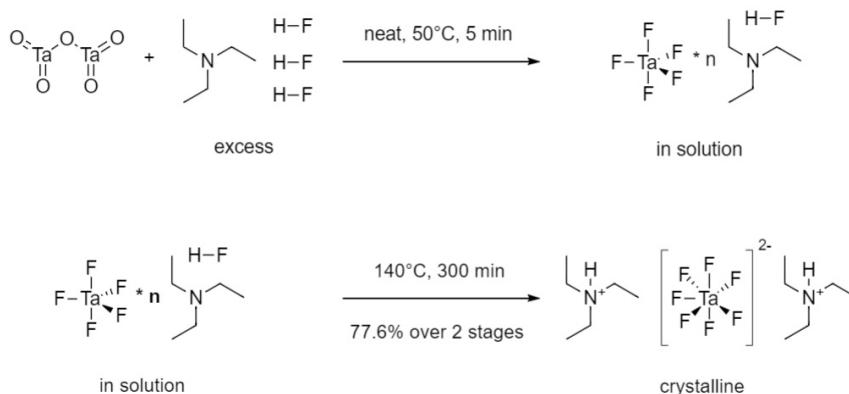
Methods

All materials were of analytical grade and obtained from commercial sources without further purification. The IR spectra of the synthesized compounds were recorded on a Fourier IR spectrometer Perkin-Elmer BX (400-4000 cm^{-1}) in KBr tablets. The solvents were purified according to the standard procedures (Armarego, 2022). All other starting materials were purchased from commercial sources. 1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra were recorded on a Varian Gemini 2000 spectrometer.

Results

The synthesis of triethylammonium fluorotantalate $(NHEt_3)_2[TaF_7]$ was carried out according to the following method (Scheme 1). 10.0 grams of tantalum oxide (Ta_2O_5) were placed into a 100 mL round-bottom flask equipped with

a magnetic stir bar. To the flask, 50 mL of pure triethylamine trihydrofluoride (ca. 37% HF) was added in one portion. Immediate moderate heating of the mixture ensued. The flask was then immersed in a preheated oil bath maintained at 50°C. The mixture was stirred until a homogeneous, slightly turbid yellowish solution was formed (dissolution took approximately 5 minutes). Afterward, the reaction mixture was transferred into a crystallization dish, which was heated to 140°C for 5 hours until obtaining a gray solid residue. During the evaporation, gaseous HF is generated from triethylamine trihydrofluoride. The crystallization dish was cooled, and 100 mL of dichloromethane was added. The mixture was then filtered to remove insoluble impurities. Dichloromethane was evaporated, and to the residue, 50 mL of diethyl ether was added, followed by vigorous stirring until the formation of fine white crystalline precipitate. The precipitate was filtered, washed on the filter with diethyl ether (3 x 20 mL), pentane (20 mL), and dried under vacuum (1 mbar) to obtain white powder of $(NHEt_3)_2[TaF_7]$ (18.2g, 77.6% yield).



Scheme 1. The synthesis of triethylammonium fluorotantalate $(NHEt_3)_2[TaF_7]$

Powder is indefinitely stable under ambient conditions if stored in closed vessel. The substance exhibits slight hygroscopicity. It readily dissolves in water, methanol, ethanol, dichloromethane, acetone, chloroform, and acetonitrile. It is sparingly soluble in diethyl ether and insoluble in alkanes. It remains stable in aqueous solution at room temperature for at least one day and decomposes upon heating above 200°C. During synthesis, a minor by-product of approximately 15% octafluorotantalate is formed; the formation of TaF_6^- and oxo-complexes was not observed.

Discussion and conclusions

In this work, a method for dissolution of tantalum pentoxide, a relatively chemically inert compound, with formation of highly soluble fluoride complex was developed. The variety of techniques were used to identify the complex (Fig.1).

NMR spectroscopy. 1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 1.27 (methyl groups, 18H, t, $J = 7.4$ Hz), 3.20 (methylene groups, 12H, q, $J = 7.4$ Hz). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 46.63, 8.19. ^{19}F NMR (376 MHz, D_2O) δ -130.80 (7F, s). 1H and ^{13}C NMR demonstrate the presence of only triethylammonium. In the crystalline state, $[TaF_7]^{2-}$ polyhedra are single-capped trigonal prisms; in solution, due to the conformational lability of the heptacoordinated complex anion, an equivalence of fluorine atoms on the NMR timescale is expected. A sharp singlet in the ^{19}F NMR spectrum recorded at 25°C (Fig. 2) indicates the presence of the $[TaF_7]^{2-}$ anion as the only fluorine-containing complex. Hydrolysis product's peak (such as Marignac's salt $K_2[Ta_2O_3F_6]$) is not seen on the spectrum, indicating at least short-term stability of the complex in aqueous solution, potentially owing to the acidic nature of the organic cation.

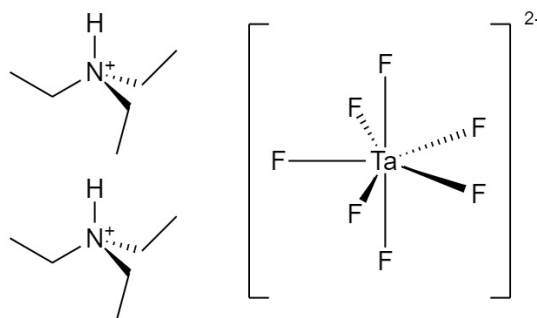


Fig. 1. The scheme of triethylammonium fluorotantalate complex $(NHEt_3)_2[TaF_7]$

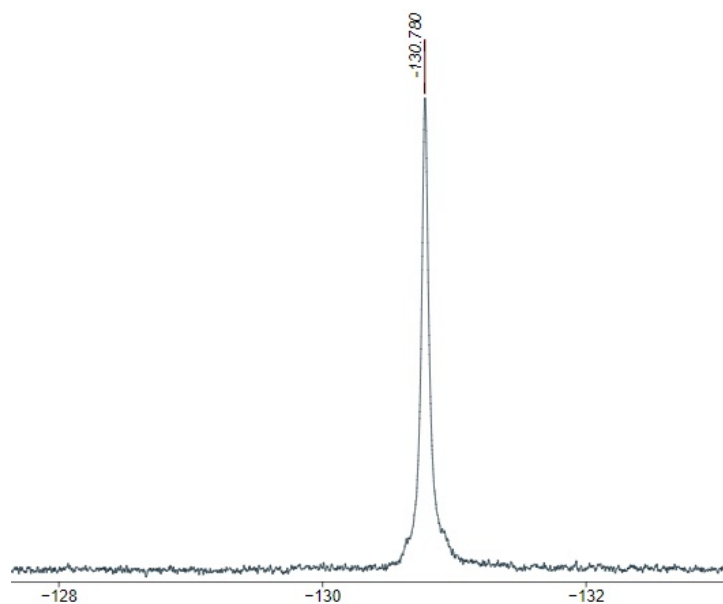


Fig. 2. ^{19}F NMR fragment $[\text{TaF}_7]^{2-}$ anion of triethylammonium fluorotantalate complex $(\text{NHEt}_3)_2[\text{TaF}_7]$

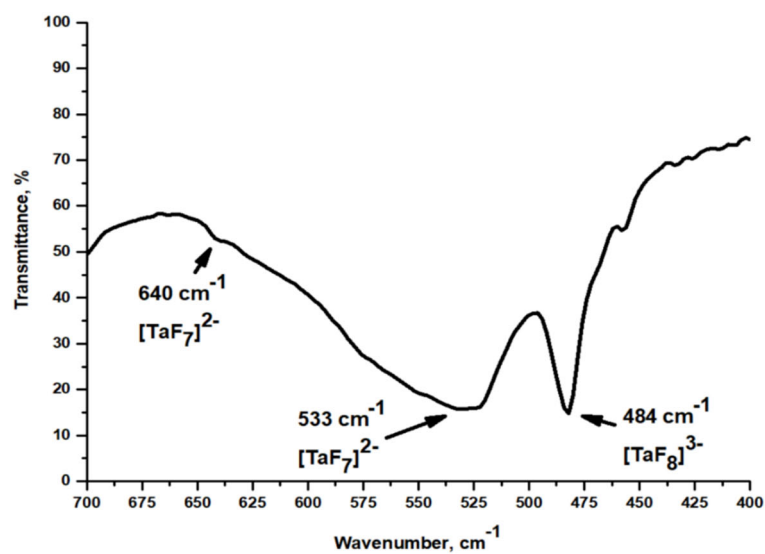
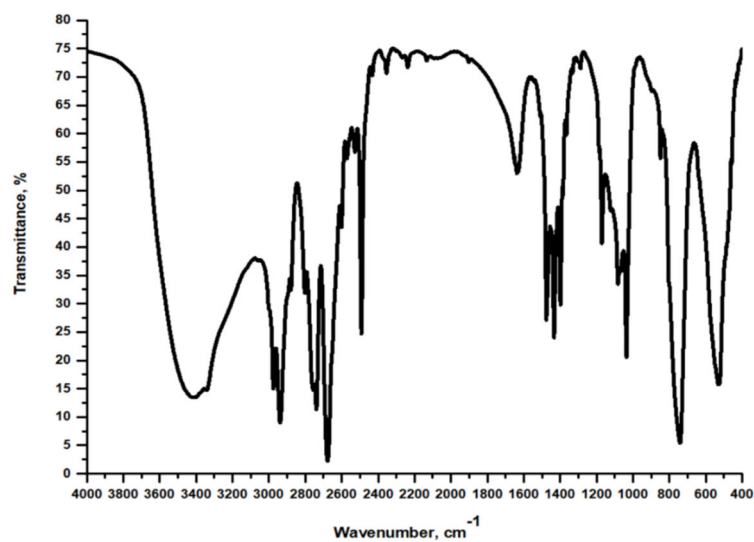


Fig. 3. IR spectra of triethylammonium fluorotantalate complex $(\text{NHEt}_3)_2[\text{TaF}_7]$ and crude mixture

IR spectroscopy. Normal vibration analysis of TaF_7^{2-} ion has been performed for the disturbed prism of C_{2v} symmetry and for the pentagonal bi-pyramid having D_{5h} configuration (English et al., 1983). Infrared (IR) spectrum (Fig. 3, top) displays a strong band at about 530 cm^{-1} : asymmetric valence vibration - (TaF). Ta-F band frequency perfectly matches the literature data concerning alkali metal heptafluorotantalates (for K_2TaF_7 - see (Agulyansky, 2003) – even reported shoulder at 640 cm^{-1} is present (Fig. 3, bottom). In IR spectrum of crude compound before crystallization also TaF_8^{3-} band at about 490 cm^{-1} is present (Fig. 3, bottom). Wide peaks at 3420 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} : O-H bond stretching and bending of water; low intensity combination band at 2100 cm^{-1} is also present. NEt_3H^+ : 3000 cm^{-1} (s), 2974 cm^{-1} (s), 2938 cm^{-1} (s) – $\nu(\text{C-H})$; 2800 cm^{-1} (s), 2738 cm^{-1} (m), 2678 cm^{-1} (s), 2505 cm^{-1} (s) – $\nu(\text{N-H})$; 1479 cm^{-1} (m), 1448 cm^{-1} (s), 1394 cm^{-1} (s), 1166 cm^{-1} (s), 1069 cm^{-1} (m), 1031 cm^{-1} (s), 841 cm^{-1} (m), 735 cm^{-1} (w).

Conventional methods for synthesizing fluorotantalates are based on the use of elemental fluorine, bromine trifluoride (Gutmann et al., 1950), molten NH_4HF_2 (Kalinnikov et al., 1985), and aqueous solutions of hydrofluoric acid. Each of the previously published methods requires the use of relatively synthetically inconvenient reagents and specialized handling, whereas triethylammonium hydrofluoride is an accessible reagent that is undemanding in terms of storage and application, making it a much more attractive option for use by less experienced specialists or in the absence of specialized equipment and glassware in the laboratory. It is also worth noting that $\text{TEA}\cdot 3\text{HF}$ is a much more familiar reagent to a wide range of inorganic synthetic chemists (eg. (Vergote et al., 2012)) and especially organic chemists (eg. (Gurbanov, 2021; Munoz et al., 2019)), which makes the new method for synthesizing fluorotantalates more convenient for them. Fluorotantalates are versatile precursors for synthesis of tantalum coordination compounds (Rosenheim et al., 1932; Dirtu et al., 2009; Ramos et al., 2015; Zupanek et al., 2019), new materials (Boca et al., 2020) and organotantalum compounds (Kleinhenz et al., 1998). An operationally simple, scalable protocol for multi-gram scale preparation of soluble form of tantalum, suitable for both aqueous and organic solvents, has been developed. The method does not require the use of expensive reagents, complex equipment, or the use of Teflon vessels. The procedure serves as a convenient alternative to known methodologies involving concentrated hydrofluoric acid or anhydrous hydrogen fluoride. The obtained tantalum complex can be easily purified, remains entirely stable during storage under ambient conditions, and serves as a convenient precursor for the synthesis of new inorganic and organometallic tantalum compounds.

Authors' contributions: Yuliia Davydenko – view and edit, revision; Oleksandr Zaporozhets – writing, original draft, conceptualization; Igor Fritsky – view, edit and data validation; Vadim Pavlenko – view and edit, revision.

References

- Agulyansky, A. (2003). Potassium fluorotantalate in solid, dissolved and molten conditions. *Journal of fluorine chemistry*, 123(2), 155–161. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(03\)00190-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(03)00190-8)
- Armarego, W. L. (2022). *Purification of laboratory chemicals: Part 2 inorganic chemicals, catalysts, biochemicals, physiologically active chemicals, nanomaterials*. Butterworth-Heinemann
- Bayot, D., Tinant, B., & Devillers, M. (2004). Spectroscopic and structural characterizations of novel water-soluble tetraperoxo and diperoxo [polyaminocarboxylato bis (N-oxido)] tantalate (V) complexes. *Inorganic chemistry*, 43(19), 5999–6005. <https://doi.org/10.1021/ic049639k>

- Boča, M., Molochev, M., Rakhmatullin, A., Kubiková, B., & Netriová, Z. (2020). The structure of the metastable K 18 Ta 5 Zr 5 F 63 phase. *New Journal of Chemistry*, 44(22), 9264–9270. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02428G>
- Buckman, Jr, R. W. (2000). New applications for tantalum and tantalum alloys. *Jom*, 52(3), 40–41. <https://doi.org/10.1007/s11837-000-0100-6>
- Conde, A., Fandos, R., Otero, A., & Rodríguez, A. (2007). Water-Soluble Organometallic Complexes of Tantalum: Can Alkyl and Aqua Ligands Coexist in Its Coordination Sphere? *Organometallics*, 26(7), 1568–1570. <https://doi.org/10.1021/om0701165>
- Conde, A., Fandos, R., Otero, A., & Rodríguez, A. (2009). Synthesis and Reactivity of Tantalum Complexes Supported by the Pincer Ligand 2, 6-Pyridinedicarboxylate. Preparation of an Unprecedented Water-Soluble Iminoacyl Complex. *Organometallics*, 28(18), 5505–5513. <https://doi.org/10.1021/om900643c>
- Dirtu, M. M., Rotaru, A., Gillard, D., Linares, J., Codjovi, E., Tinant, B., & Garcia, Y. (2009). Prediction of the spin transition temperature in Fell one-dimensional coordination polymers: An anion based database. *Inorganic chemistry*, 48(16), 7838–7852. <https://doi.org/10.1021/ic900814b>
- English, R. B., Heyns, A. M., & Reynhardt, E. C. (1983). An X-ray, NMR, infrared and Raman study of K_2TaF_7 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(5), 829. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/5/010>
- Ezhilvalavan, S., & Tseng, T. Y. (1999). Preparation and properties of tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for ultra large scale integrated circuits (ULSIs) application—a review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 10, 9–31. <https://doi.org/10.1023/A:1008970922635>
- Fairbrother, F., Robinson, D., & Taylor, J. B. (1958). 427. Water-soluble complexes of niobium (columbium) and tantalum. Part II. The dissolution of niobic and tantallic acids in amine solutions. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2074–2079. <https://doi.org/10.1039/JR9580002074>
- Fairbrother, F., & Taylor, J. B. (1956). Water-soluble complexes of niobium (columbium) and tantalum. Part I. Complexes with α -hydroxy-acids and (2-hydroxyethyl)-amines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 961, 4946–4954. <https://doi.org/10.1039/JR9560004946>
- Gurbanov, R., Sokolov, A., Golovach, S., Melnykov, K., Dobrydnev, A. V., & Grygorenko, O. O. (2021). Synthesis of sp³-Enriched β -Fluoro Sulfonyl Chlorides. *Synthesis*, 53(10), 1771–1784. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1706101>
- Gutmann, V., & Emeléus, H. J. (1950). The preparation of hexafluoronioates, hexafluorotantalates, and hexafluorobismuthates by means of bromine trifluoride. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 214, 1046–1050. <https://doi.org/10.1039/JR9500001046>
- Hiratani, M., Kimura, S., Hamada, T., Iijima, S., & Nakanishi, N. (2002). Hexagonal polymorph of tantalum-pentoxide with enhanced dielectric constant. *Applied physics letters*, 81(13), 2433–2435. <https://doi.org/10.1063/1.1509861>
- Kalinnikov, V. T., & Agulyansky, A. I. (1985). Preparation and some properties of Nb (Ta) complex fluorides and oxyfluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*, 29(1–2), 61. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)83296-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)83296-0)
- Kleinhenz, S., Pfennig, V., & Seppelt, K. (1998). Preparation and Structures of $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$, $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$, $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$, and $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]$. *Chemistry—A European Journal*, 4(9), 1687–1691. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19980904\)4:9<1687::AID-CHEM1687>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19980904)4:9<1687::AID-CHEM1687>3.0.CO;2-R)
- McLellan, R. A., Dutta, A., Zhou, C., Jia, Y., Weiland, C., Gui, X., & de Leon, N. P. (2023). Chemical profiles of the oxides on tantalum in state of the art superconducting circuits. *Advanced Science*, 10(21), 2300921. <https://doi.org/10.1002/adv.202300921>
- Munoz, S. B., Dang, H., Ispizua-Rodriguez, X., Mathew, T., & Prakash, G. S. (2019). Direct access to acyl fluorides from carboxylic acids using a phosphine/fluoride deoxyfluorination reagent system. *Organic letters*, 21(6), 1659–1663. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00197>
- Levine, B., Della Valle, C. J., & Jacobs, J. J. (2006). Applications of porous tantalum in total hip arthroplasty. *JAAOS—Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*, 14(12), 646–655. <https://doi.org/10.5435/00124635-200611000-00008>
- Petrykin, V., Kakihana, M., Yoshioka, K., Sasaki, S., Ueda, Y., Tomita, K., & Kudo, A. (2006). Synthesis and structure of new water-soluble and stable tantalum compound: Ammonium tetralactatodiperoxo- μ -oxo-ditantalate (V). *Inorganic chemistry*, 45(23), 9251–9256. <https://doi.org/10.1021/ic060861u>
- Ramos, A. P., dos Reis, D. C., Pereira, R. R., Dias, L. G., & Gonçalves, R. R. (2015). Synthesis and spectroscopic properties of luminescent tantalum (v)- β -diketonate complexes and their use as optical sensors and the preparation of nanostructured Ta_2O_5 . *Dalton Transactions*, 44(8), 3829–3836. <https://doi.org/10.1039/C4DT03548H>
- Rosenheim, A., & Roehrich, E. (1932). Innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Niobs und Tantal. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 204(4), 342–350. <https://doi.org/10.1002/zaac.19322040403>
- Vergote, T., Nahra, F., Peeters, D., Riant, O., & Leyssens, T. (2013). NHC-copper (I) bifluoride complexes: "Auto-activating" catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry*, 730, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.10.011>
- Zupanek, Ž., Trnšek, M., Kokalj, A., & Tavčar, G. (2019). The peculiar case of conformations in coordination compounds of group V pentahalides with N-heterocyclic carbene and synthesis of their imidazolium salts. *Journal of Fluorine Chemistry*, 227, 109373. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109373>

Отримано редакцію журналу / Received: 10.10.24

Прорецензовано / Revised: 17.10.24

Схвалено до друку / Accepted: 19.10.24

Олександр ЗАПОРОЖЕЦЬ¹, студ.
e-mail: o.zaporozhets17@gmail.com

Юлія ДАВИДЕНКО¹, канд. хім. наук
ORCID ID: 0000-0003-0223-0363
e-mail: davydenko300808@gmail.com

Вадим ПАВЛЕНКО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-2147-0517
e-mail: pavlenko_vadim@univ.kiev.ua

Ігор ФРИЦЬКИЙ¹, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України
ORCID ID: 0000-0002-1092-8035
e-mail: ifritsky@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

НОВИЙ ПРОТОКОЛ СИНТЕЗУ РОЗЧИННОГО ФЛУОРОВМІСНОГО КОМПЛЕКСУ ТАНТАЛУ

Вступ. Метою дослідження було розробити зручний препаративний метод синтезу водорозчинних комплексів танталу з оксиду металу, який не вимагав би жорстких або небезпечних умов синтезу або використання дорогих, менш доступних реагентів. Застосування комплексу триетиламінін-фтористий водень як недорогого та безпечного замітника фтористоводневої кислоти сприяло перетворенню оксиду танталу у форму, придатну для подальших перетворень у водному чи органічному середовищах у м'яких умовах і без будь-яких обмежень щодо використання скляного посуду.

Методи. У цій роботі розроблено метод розчинення відносно хімічно інертної сполуки пентаоксиду танталу з утворенням добре розчинного фторидного комплексу. Для ідентифікації комплексу було використано різні методи, такі як: інфрачервона, УФ/Вид та ЯМР спектроскопія. Усі матеріали були аналітичного класу та були отримані з комерційних джерел без додаткового очищення. ІЧ-спектри синтезованих сполук записували на ІЧ-фур'є-спектрометрі Perkin-Elmer BX (400-4000 см⁻¹) у таблетках KBr. Електронні спектри дифузного відбиття (ESD) полікристалічних зразків в УФ та видимому діапазоні реєстрували на спектрометрі Varian 5000. Інтенсивність вимірювали відносно MgO або KBr. Розчинники очищали за стандартними методиками [13]. Всі інші вихідні матеріали були придбані з комерційних джерел. Спектри ЯМР ¹H і ¹⁹F записували на спектрометрі Varian Gemini 2000.

Результати. Було виявлено, що старі зразки оксиду танталу, інертні до більшості неорганічних і органічних кислот і основ, легко перетворюються на фтортанталати шляхом реакції з комерційним комплексом триметиламіну плавикової кислоти при кімнатній температурі за короткий час реакції. Реакцію легко масштабувати до мультиграммових кількостей, і продукт (NHEt₃)₂[TaF₇] отримують в основному чистому вигляді після операційно простого протоколу обробки. Стендовий стабільний танталовий комплекс нечутливий до повітря та вологи.

Висновки. Розроблений протокол може служити зручною та безпечною відправною точкою для отримання різноманітних координатних та металоорганічних сполук танталу як шляхом заміщення фторидного ліганду, так і обміну органічних катіонів. Розчинення гідрофториду оксиду танталу – цикл осадження шляхом гідролізу також може бути використаний для очищення зразків неочищеного танталу завдяки кристалічній природі гептафторидного комплексу та його іншим фізико-хімічним властивостям.

Ключові слова: тантал, фторування, комплексоутворення, фторидна кислота.

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

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

Наукове видання



ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ХІМІЯ

Випуск 1(59)

Редактор О. Грицаюк

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. 8,83. Наклад 300. Зам. № 224-11171.
Гарнітура Arial. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № X1.
Підписано до друку 18.11.24

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