

Кисельов Д., Тереміленко К., Хоменко О., Петренко О., Доценко В., Слободяник М. Синтез та спектрально-люмінесцентні властивості подвійного фосфату $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$	6
Дзязько О., Неділько С., Куліченко В. Синтез і дослідження твердих розчинів в системі $La_{4-x}Ba_xNi_3O_{10+\delta}$	9
Пилипенко А., Неділько С., Дзязько О., Фесич І. Синтез та дослідження надпровідного купрату $Y_2Ba_5Cu_7O_{15,7}$	12
Гаголкіна З., Лобко Є., Клепо В., Кокозей В., Петрусенко С., Плута Н., Овсянкіна В. Діелектричні та механічні властивості сітчастих поліуретанів з введеними <i>in situ</i> гетерополіядерними комплексами Ca/Cu та Sr/Cu	15
Вашенко О., Росомаха І., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Дослідження взаємодії ураніл-іону з естерами 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот	18
Огороднік Ю., Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Синтез 3-(2-піридил)-N-метил-1,2,4-триазолів та координаційних сполук Pd(II) на їх основі	21
Зеленько М., Неділько С. Синтез та властивості сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$	24
Войтенко Т., Неділько С.А., Сліпець А., Манченко С., Неділько С.Г., О. Чукова О., Щербацький В. Вплив методу синтезу на структуру та властивості $La_{1-x}Eu_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)	26
Кокозей В., Бувайло Г., Маханькова В., Студзинський С., Давиденко М. Фотопровідність плівкових полімерних композитів з часточками комплексів Cu(II)/Mo(VI) на основі аніона Страндберга	29
Труш В. ¹ H-спектральні дослідження диметил-N-трихлорацетиламідифосфату та деяких його сполук	31
Трохименко А., Запорожець О. Детектування концентрату молекулярного йоду на пінополіуретані портативним колориметром	36
Трохименко О., Сухан В. Фотометричне окисно-відновне визначення йодату в столовій солі з використанням йодиду і барвника метиленового синього	38
Губецька Т., Левчик В., Кобилінська Н. Сучасні тенденції газохроматографічного визначення нікотину в лікарських засобах тютюнозамісної терапії.....	42
Сумарокова Г., Запорожець О., Зінко Л., Паустовська А., Поліщук К., Прокапало Ю. Індикаторна система "Zr(IV)–Арсеназо І" для визначення ортофосфату у прісних та солоних водах.....	46
Грищенко Л., Безугла Т., Вакалюк А., Бєда О., Радкевич В., Місчанчук О. Модифікування вуглецевого волокна сірковмісними функціональними групами.....	50
Грищенко Л., Безугла Т., Вакалюк А., Діюк В., Місчанчук О., Іщенко О. Хімічне модифікування поверхневого шару вуглецевого волокна Br- та S-вмісними сполуками	54
Котова Н., Усенко Н., Головата Н. Ентальпії змішування розплавів системи Ce-Cu-Sb	60
Мешкініфар Р., Іщенко О., Захарова Т., Дяченко А. Активність Ni-Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO ₂	63
Яковенко О., Півницька В., Казіміров В., Роїк О., Сокольський В. Структура розплавів Al-Ge-Ni вздовж перерізу Al ₆₀ Ge ₄₀ – Al ₆₀ Ni ₄₀	65
Шокол Т., Горбуленко Н., Хилія В. Модифікації 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромону.....	68
Овдійчук О., Гордієнко О., Аро А., Аверлан-Петі М.-К. Синтез нових хіральних α-амінокислотних похідних 3,5-дизаміщених 1,2,4-триазолів	70
Куницька Л., Желтоножська Т. Функціоналізація блок-кополімерів, що містять поліакриламід та поліетиленоксид	75
Харченко О., Мерджисвський Д., Смокал В., Колендо О., Попова А., Фрасинюк М. Синтез нових метакрилатів 6-гідроксіяуронів.....	78
Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Полімери з хіноліновими фрагментами.....	80

СОДЕРЖАНИЕ

Киселев Д., Терещенко К., Хоменко Е., Петренко О., Доценко В., Слободяник Н. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства двойного фосфата $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$	6
Дзязко А., Недилько С., Куличенко В. Синтез и исследование твердых растворов в системе $La_{4-x}Ba_xNi_3O_{10+δ}$	9
Пилипенко А., Недилько С., Дзязко А., Фесич И. Синтез и исследование сверхпроводящего купрата $Y_2Ba_5Cu_7O_{15,7}$	12
Гаголкина З., Лобко Е., Клепко В., Козырей В., Петрусенко С., Плюта Н., Овсянкина В. Диэлектрические и механические свойства сетчатых полиуретанов с введенными <i>in situ</i> гетерополиядерными комплексами Ca/Cu та Sr/Cu	15
Вашенко А., Росомаха И., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Исследование взаимодействия уранил-иона с эстерами 3-гидроксиметил-1,2,4-триазилоилуксусных кислот	18
Огородник Ю., Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. Синтез 3-(2-пиридил)-N-метил-1,2,4-триазолов и координационных соединений Pd(II) на их основе	21
Зеленько Н., Недилько С. Синтез и свойства соединений $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ и $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$	24
Войтенко Т., Недилько С.А., Слепец А., Манченко С., Недилько С.Г., Чукова О., Щербатский В. Влияние метода синтеза на структуру и свойства $La_{1-x}Eu_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)	26
Козырей В., Бувайло Г., Маханькова В., Студзинский С., Давиденко Н. Фотопроводимость пленочных полимерных композитов с частичками комплексов Cu(II)/Mo(VI) на основе аниона Страндберга	29
Труш В. ИК-спектральные исследования диметил-N-трихлорацетиламидофосфата и некоторых его соединений	31
Трохименко А., Запорожец О. Детектирование концентрата молекулярного иода на пенополиуретане портативным колориметром	36
Трохименко О., Сухан В. Фотометрическое окислительно-восстановительное определение иодата в столовой соли с использованием иодида и красителя метиленового синего	38
Губецкая Т., Левчик В., Кобылинская Н. Современные тенденции газохроматографического определения никотина в лекарственных средствах никотинзаместительной терапии	42
Сумарокова Г., Запорожец О., Зинько Л., Паустовская А., Полищук К., Прокапало Ю. Индикаторная система "Zr(IV)–Арсенazo I" для определения ортофосфата в пресных и соленых водах	46
Грищенко Л., Безуглая Т., Вакалюк А., Беда А., Радкевич В., Мисчанчук О. Модифицирование углеродного волокна серосодержащими функциональными группами	50
Грищенко Л., Безуглая Т., Вакалюк А., Диук В., Мисчанчук А., Ищенко Е. Химическое модифицирование поверхностного слоя углеродного волокна Br- и S-содержащими соединениями	54
Котова Н., Усенко Н., Головатая Н. Энтальпии смешения расплавов системы Ce-Cu-Sb	60
Мешкинфар Р., Ищенко Е., Захарова Т., Дяченко А. Активность Ni-Fe катализаторов в реакции гидрирования CO_2	63
Яковенко А., Пивницкая В., Казимиров В., Роик А., Сокольский В. Структура расплавов Al-Ge-Ni вдоль сечения $Al_{60}Ge_{40} - Al_{60}Ni_{40}$	65
Шокол Т., Горбуленко Н., Хилы В. Модификации 7-гидрокси-3-(5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-6-этилхромена	68
Овдийчук О., Гордиенко О., Аро А., Аверлан-Пети М.-К. Синтез новых хиральных α-аминокислотных производных 3,5-дизамещенных 1,2,4-триазолов	70
Куницкая Л., Желтоножская Т. Функционализация блок-сополимеров, содержащих полиакриламид и полиэтиленоксид	75
Харченко О., Мерзиевский Д., Смокал В., Колендо А., Попова А., Фрасинюк М. Синтез новых метакрилатов 6-гидроксиауронон	78
Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо А. Полимеры с хинолиновыми фрагментами	80

CONTENTS

Kyselov D., Terebilenko K., Khomenko O., Petrenko O., Dotsenko V., Slobodyanik N. Synthesis and spectral-luminescence properties of binary phosphate $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$	6
Dzyazko O., Nedilko S., Kulichenko V. Synthesis and investigation of solid solutions in the system $La_{4-x}Ba_xNi_3O_{10+\delta}$	9
Pilipenko A., Nedilko S., Dzyazko A., Fesych I. Synthesis and investigation of superconducting cuprate $Y_2Ba_5Cu_7O_{15.7}$	12
Gagolkyna Z., Lobko Eu., Klepko V., Kokozay V., Petrusenko S., Plyuta N., Ovsiankina V. Dielectric and mechanical properties of cross-linked polyurethanes with introduced <i>in situ</i> heteropolynuclear complexes Ca/Cu and Sr/Cu	15
Vashchenko O., Rosomaha I., Khomenko D., Doroschuk R., Lampeka R. Study of the uranyl ion interaction with 3-hydroxymethyl-1,2,4-triazolylacetic acid esters	18
Ogorodnik Yu., Zaharchenko B., Khomenko D., Doroschuk R., Lampeka R. Synthesis of 3-(2-pyridyl)-N-methyl-1,2,4-triazoles and their coordination compounds with Pd(II)	21
Zelenko M., Nedilko S. Synthesis and properties of compounds $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ and $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$	24
Voitenko T., Nedilko S.A., Slepets A., Manchenko S., Nedilko S.G., Chukova O., Scherbatsky V. Influence of synthesis method on the structure and properties of $La_{1-x}Eu_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$)	26
Kokozay V., Buvailo H., Makhankova V., Studzinsky S., Davidenko N. Photoconductivity of polymer film composites with particles of Cu(II)/Mo(VI) complexes based on the Strandberg anion	29
Trush V. IR-spectral investigations of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate and its some compounds	31
Trohimenko A., Zaporozhets O. Concentrate of molecular iodine detection with portable colorimeter on polyurethane foam	36
Trohimenko O., Sukhan V. Photometric redox determination of iodate in table salt samples by using a iodide and a dye methylene blue	38
Hubetska T., V. Levchyk, N. Kobylinska New trends in GC-FID technique for determination of nicotine in the antismoking pharmaceutical formulation.....	42
Sumarokova G., Zaporozhets O., Zinko L., Paustovska A., Polischuk K., Prokapalo Yu. Indicator system "Zr(IV)-Arsenazo I" for orthophosphate determination in fresh and brakish waters	46
Grishchenko L., Bezugla T., Vakaliuk A., Byeda O., Mischanchuk O. Functionalization of carbon fibre with sulfur-containing groups.....	50
Grishchenko L., Bezugla T., Vakaliuk A., Diyuk V., Mischanchuk O., Ishchenko O. Chemical modification of surface layer of carbon fibre with Br- and S-containing compounds	54
Kotova N., Usenko N., Golovata N. Enthalpies of mixing of the Ce-Cu-Sb melts	60
Meshkinifar R., Ishchenko O., Zakharova T., Dyachenko A. Activity of Ni-Fe catalysts in the reaction of CO_2 hydrogenation	63
Yakovenko O., Pivnytska V., Kazimirov V., Roik O., Sokol'skii V. Structure of Al-Ge-Ni melts along the $Al_{60}Ge_{40} - Al_{60}Ni_{40}$ section.....	65
Shokol T., Gorbulenko N., Khilya V. Modifications of 7-hydroxy-3-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-6-ethylchromone.....	68
Ovdiichuk O., Hordiyenko O., Arrault A., Averlant-Petit M.-C. Synthesis of new chiral α -amino acid derivatives of 3,5-disubstituted 1,2,4-triazoles	70
Kunitskaya L., Zheltonozhskaya T. Functionalization of block copolymers comprising polyacrylamide and poly(ethylene oxide)	75
Harchenko O., Merzhyievskiy J., Smokal V., Kolendo A., Popova A., Frasynyuk M. Synthesis of new methacrylates of 6-hydroxyaurones.....	78
Harchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo A. Polymers with quinoline fragments	80

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНОГО ФОСФАТУ $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$

Люмінесцентний матеріал складу $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$ одержано методом твердофазної взаємодії при температурі 950°C. Фазовий склад та морфологія зразку вивчено методами рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Спектр фотолюмінесценції містить характерні для європію(III) смуги емісії, зумовлені $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0-4$) переходами. Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ і $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ відповідає червоно-оранжевій ділянці спектра.

Ключові слова: люмінофор, подвійний фосфат, європій(III), спектр фотолюмінесценції, твердофазний синтез

Вступ. Встановлення передумов формування складнооксидних каркасів з люмінесцентними властивостями є необхідною умовою прогресу в області активованих неорганічних люмінофорів. Серед фосфатних матриць до найбільш перспективних відносять подвійні фосфати складу $M_3Ln(PO_4)_2$, де М – лужний елемент, а Ln – La-Lu. Спільною рисою таких кристалічних каркасів є ізольований поліедр LnO_x , геометрія та розмір якого є сприятливим з кристалохімічної точки зору для ізовалентного заміщення люмінесцентними активаторами з групи рідкісно-земельних елементів [1]. Незважаючи на значний масив даних щодо спектральних характеристик подвійних фосфатів, що леговано одним або парою активаторів, на сьогодні не виділено основних закономірностей формування люмінофорів з високим квантовим виходом світіння та відповідності між зміною локального координаційного оточення центра світіння та кристалічним каркасом, в який цей центр введений. Так, при включенні Eu^{3+} у матрицю $Rb_3Y(PO_4)_2$ спостерігається зниження точкової симетрії центрів світіння і збільшення кількості ліній у відповідному спектрі [2].

Серед згаданих каркасних сполук відомі деякі калій-вмісні аналоги родини $K_3Ln(PO_4)_2$ (Ln = La-Lu), для яких співвідношення радіусів катіонів вважається ключовим фактором формування кристалічного каркасу. Так, для Ln = La-Yb характерний структурний тип арканіту (β - K_2SO_4), а для лютецію (III) – глазериту [3]. Для похідних натрію, які схильні до поліморфізму, структурні зміни, що пов'язані зі зміною розміру катіонів лантанідів і умов проведення синтезу досліджені меншою мірою.

В загальному випадку для синтезу таких сполук використовують твердофазну взаємодію [4], однак у такому разі спостерігається поява домішок $LnPO_4$. Значно рідше використовують кристалізацію з фторидних або хлоридних розплавів, які також мають низку недоліків, зумовлених в першу чергу явищем термогідролізу [5].

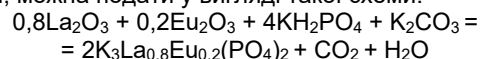
Для реалізації практичного застосування згаданих люмінофорів у сучасних люмінесцентних лампах необхідним є детальне вивчення як умов одержання вказаного класу сполук так і їх спектральних характеристик. Продовжуючи вивчати особливості одержання подвійних фосфатів у розплавлених солях та твердофазно ми дослідили особливості одержання подвійного фосфату лантану у розплавах та спектральні характеристики ізоstrukturного йому $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$.

Об'єкти і методи досліджень. Детальні дослідження особливостей кристалоутворення проводилися у багатокомпонентних розчинах – розплавах систем K-La-P-

Mo-O. Як вихідні компоненти використовувалися MoO_3 ("ч."), K_2MoO_4 ("ч."), KH_2PO_4 ("х.ч."), K_2CO_3 ("х.ч.") та Eu_2O_3 ("х.ч."), LaF_3 ("х.ч."). В деяких випадках замість оксиду використовували відповідні фториди EuF_3 та LaF_3 .

При дослідженні процесів спонтанної кристалізації розраховані кількості компонентів, що відповідають розплавам K-P-La-Mo-O при різних співвідношеннях K/P та K/Mo та вмісті LaF_3 7–10% мол. нагрівали у платинових тиглях до 1100°C. Одержані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 50°/год. до 900–920°C залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти отримували після декантації залишків плаву з твердого залишку шляхом промивання у гарячій воді. Одержані зразки аналізували методами ІЧ спектроскопії та порошкової рентгенографії.

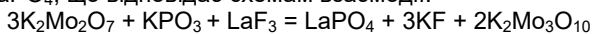
Для одержання заміщеного європієм(III) зразка $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$ проведена твердофазна взаємодія. Як вихідні речовини використано La_2O_3 (х.ч.), Eu_2O_3 (х.ч.), KH_2PO_4 (х.ч.), K_2CO_3 (х.ч.). Суміш вихідних компонентів, зважених відповідно до стехіометричних пропорцій, перетирали у агатовій ступці для її попередньої гомогенізації та переносили у фарфоровий тигель. Далі, отриманий порошок нагрівали до 400°C та утримували протягом 5 годин для дегідратації. Після цього зразок спікали при 700, 800, 900 та 950°C відповідно, протягом 20 год., з періодичною перешихтовкою. Формування подвійного фосфату лантану, легованого європієм, можна подати у вигляді такої схеми:



Інфрачервоні спектри одержаних сполук записано на спектрометрі "Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR" у діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з KBr. Фазовий склад полікристалічних зразків встановлювали за даними порошкової рентгенографії. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків ($CuK\alpha$ випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2°/хв.; діапазон кутів 2θ від 5,0 до 90,0°; графітовий монохроматор перед лічильником). Спектри люмінесценції записані на спектрофлуориметрі FluoroLog-3 (Horiba Jobin-Yvon) при збудженні ксеноновою лампою. Отримані спектри скореговані з урахуванням спектральних характеристик приладу та спектрального розподілу енергій ксенонової лампи. СЕМ зображення отримано на покритого шаром золота (до 10 нм) зразку на мікроскопі JEOL 6060.

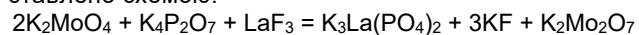
Результати та їх обговорення.

Детально процеси кристалотворення вивчалися у межах трьох псевдобінарних розрізів: $\text{KPO}_3\text{--MoO}_3$, $\text{KPO}_3\text{--K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ та $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{MoO}_4$. Для перших двох розрізів, спостерігається утворення ортофосфату LaPO_4 , що відповідає схемам взаємодії:



Не зважаючи на той факт, що калій димолібдат в даному випадку виконує функцію розчинника, що не входить до складу утвореної кристалічної фази, у розплаві відбувається зсув співвідношення К/Р та К/Мо у більш "основну" ділянку. Аналогічна взаємодія має місце у випадку кристалізації розплавів фосфатних солей в межах співвідношень К/Р = 1,0 – 2,5 [6]

На противагу першим двом розрізам, у розчинах-розплавах $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{MoO}_4$ виявлено утворення подвійного фосфату $\text{K}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$, що може бути представлено схемою:



Слід зауважити, що формування даного ортофосфату ускладнене за рахунок його високої температури плавлення та значної схильності фосфатних розплавів до полімеризації з утворенням кристалічного LaPO_4 . Успішна кристалізація подвійного ортофосфату реалізується за рахунок дії двох чинників: основної функції калій молібдату та деполімеризуючої дії фториду.

Встановлені закономірності стали в нагоді при підборі оптимальних реагентів для одержання заміщеного європієм подвійного фосфату. Так, за даними [6] при твердофазній взаємодії за участі амоній дигідрофосфату, суміші нітратів калію та лантану спостерігається домішка лантан ортофосфату. У наведеній роботі завдяки вдалому підбору компонентів та температури відпалу встановлено монофазність отриманого зразку.

За даними рентгенографії порошку $\text{K}_3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ ізоструктурний $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$, що кристалізується в моноклінній сингонії, пр.гр. $\text{P2}_1/\text{m}$, $a = 9,632(1) \text{ \AA}$, $b = 5,66(1) \text{ \AA}$, $c = 7,514(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90,55(1)^\circ$, $V = 409,62(2) \text{ \AA}^3$. В умовах твердофазної взаємодії сполука утворюється у вигляді мікрористалічного порошку з розміром зерен 20–100 мкм нерегулярної будови (рис. 1).

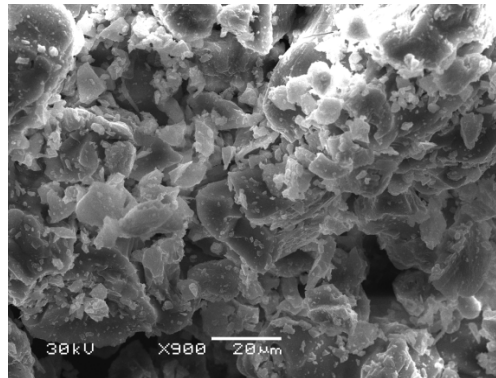


Рис. 1. СЕМ зображення $\text{K}_3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$

У табл. 1 вказані значення частот смуг поглинання для характеристичних валентних та деформаційних коливань отриманого зразка порівняно з іншими відомими подвійними фосфатами [7–8]. Інтенсивні смуги на ділянці $950\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ належать ν_{as} та $\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$ в тетраедрі PO_4 , а у діапазоні $400\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ – до відповідних деформаційних. Варто зазначити, що положення деформаційних коливань майже не залежить від комбінації одно- та тривалентного металу, тоді як у випадку валентних симетричних коливань зміна у положенні смуги змінюється в межах 20 cm^{-1} .

Таблиця 1

Характеристичні коливання фосфатного тетраедра для подвійних ортофосфатів

Сполука	ν_{as1}	ν_{as2}	ν_{s}	δ	δ
$\text{K}_3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$	1089	1025	984	577	545
$\text{Rb}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$	1061	1008	966	578	545
$\text{Rb}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$	1058	1015	975	572	542
$\text{K}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$	1087	1020	975	573	546
$\text{K}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_2$	1095	1011	989	578	544

З точки зору кристалохімічного аналізу, структура $\text{K}_3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ характеризується однією позицією лантану у координаційному оточенні одношапкової тригональної призми LaO_7 . Важливим аспектом структурного типу є ізолюваність таких поліедрів один від одного фосфатними групами, на противагу атоми калію знаходяться між площинами $[\text{La}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. При введенні європію(III) як активатора найбільш ймовірним є ізовалентний шлях заміщення лантану на європій(III).

Характеристичні електронні переходи для Eu^{3+} із синглетного рівня $^5\text{D}_0$ на рівні мультиплету $^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{--}4$) спостерігаються в жовто-червоній області спектра. Перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ заборонено для всіх видів випромінювання, але примішування стану $^7\text{F}_2$ до стану $^7\text{F}_0$ призводить до появи електро - дипольного переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, що спостерігають за умов відносно низької симетрії оточення йона. Найбільш інтенсивними в спостережених спектрах є переходи $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Якщо останній перехід є магнітно дозволеним і його інтенсивність не сильно залежить від геометрії координаційної сфери, на відміну від $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, який вважають "надчутливим" до локального оточення центра люмінесценції. В залежності від характеру оточення інтенсивність переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ також може помітно змінюватися. Таким чином, із відношення інтенсивності переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ до інтенсивності переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$

можна одержати інформацію стосовно характеру оточення активаторного йона як міри симетричності координаційного поліедра центрального атома європію [9].

Електродипольні переходи європію чутливі до симетрії координаційного оточення: чим нижча симетрія, тим більша інтенсивність цих переходів. Деформацію поліедра LnO_7 та зниження його симетрії може спричинити часткове заміщення на інший лантанід, який є меншим за розмірами, в результаті чого спостерігається перерозподіл інтенсивності поміж $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Мірою такого розподілу є відношення інтегральної інтенсивності в межах відповідних переходів (рис. 2).

Спектр люмінесценції $\text{K}_3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ характеризуються інтенсивною емісією в області $600\text{--}625 \text{ nm}$ і не залежить від довжини хвилі збудження (рис. 2). Встановлено присутність низькоінтенсивної смуги при $579,5 \text{ nm}$, що відноситься до переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Її положення та відносна інтенсивність не залежать від довжини хвилі збудження і є характеристичною для центрів світіння без центру інверсії. Штарківське розщеплення в області, яка належить до $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ електронного переходу включає три компоненти при $590, 595$ та 599 nm (рис. 2). Подібний характер розщеплення спостерігається у випадку $\text{Rb}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ [10] та $\text{K}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ [7]. У червоній ділянці спектру в області $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ виділено чотири компоненти штарківського розщеплення: $612, 615, 618$

та 624 нм, що характерно для активатора в координаційному оточенні C_{2v} . Симетрія такого центра близька до координаційного оточення лантану у структурі і свідчить на користь ізовалентного шляху заміщення.

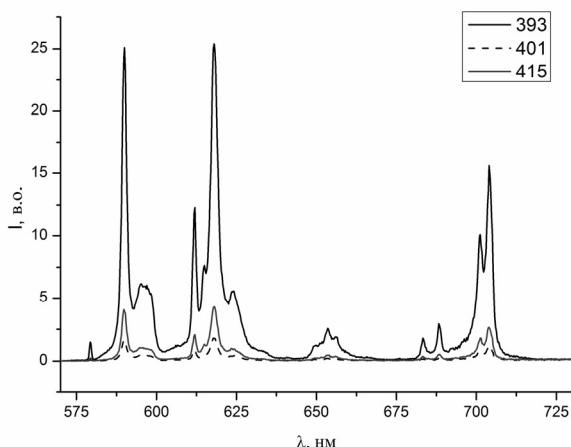


Рис. 2. Спектр люмінесценції $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$ при збудженні 393, 401 та 415 нм

Таким чином, у спектрі домінують дві добре розділені смуги, що відносяться до переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ та $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Як правило, для подвійних фосфатів одно- та тривалентних елементів, активованих європієм(III) співвідношення інтегральної інтенсивності вказаних смуг $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ змінюється в межах від 1 до 3. У випадку $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$ інтегральні інтенсивності відповідають $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) = 1,05$. Таким чином,

спостерігається рівномірний розподіл світіння в оранжево-червоній ділянці спектру, що можна використати для моделювання червоної компоненти світлодіодів.

Висновки. Досліджено процеси формування $K_3La(PO_4)_2$ в умовах кристалізації з розчинів - розплавів системи K-La-P-Mo-O. Дані ІЧ спектроскопії, рентгенографії порошку вказують на те, що вплив співвідношення K/Mo – ключовий фактор процесів кристалізації в даній системі. Аналіз спектрів фотолюмінесценції $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$ показав, що для даної сполуки відбувається перерозподіл інтенсивності світіння у області 600–630 нм, що відповідає червоно-оранжевій ділянці спектру.

Список використаних джерел

1. Li K., Zhang Y., Li X., Shang M., Lian H., Lin J. Dalton Trans., 2015, 44, 4683–4692.
2. Guzik M., Aitasalo T., Szuszkiewicz W., Hölsä J., Keller B., Legendziewicz J. J. Alloys Compd., 2004, 380, 368–375.
3. Komissarova L. N., Zhizhin M. G., Filaretov A. A., Russ. Chem. Rev., 2002, 71 (8), 619–650.
4. Toumi M., Smiri-Dogguy L., Bulou A. Eur. J. Inorg. Chem., 1999, 99, 1545–1550.
5. Bregiroux D., Audubert F., Charpentier T., Sakellariou D., Bernache-Assollant D. Solid State Sci., 2007, Vol. 9 (5), P. 432–439.
6. Gupta P., Bedyal A. K., Kumar V., Khajuria Y., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C., Indian J. Mater. Sci., 2014, 1, 1–4.
7. Kloss M., Schwarz L. Acta Phys. Pol. A, 1999, 95, 343–349.
8. Benarafa L., Rghioui L., Nejjar R., Saidi Idrissi M., Knidiri M., Lorriaux A., Wallart F. Spectrochim. Acta, Part A., 2005, 61, 419–430.
9. Vicentini G., Zinner B. L., Zukerman-Schpector J., Zinner K. Coord. Chem. Rev., 2000, 196, 353–382.
10. Pelczarska A., Watras A., Godlewska P., Radomińska E., Macalik L., Szczygieł I., Hanuza J., Dereń P. J. New J. Chem., 2015, 39, 8474–8483.

Надійшла до редколегії 31.05.16

Д. Киселев, асп.,
К. Теребиленко, канд. хим. наук, kterebilenko@gmail.com,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
Е. Хоменко, канд. хим. наук,
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса,
О. Петренко, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
В.П. Доценко, д-р хим. наук,
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса,
Н. Слободяник, д-р хим. наук., чл.-кор. НАН Украины,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ФОСФАТА $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$

Люминесцентный материал состава $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$ получен методом твердофазного взаимодействия при температуре 950°C. Фазовый состав и морфология образца изучены методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Спектр фотолюминесценции содержит характерные для европия(III) полосы эмиссии, обусловленные $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0-4$) переходами. Соотношение интегральных интенсивностей полос переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ соответствует красно-оранжевой области спектра.

Ключевые слова: люминофор, двойной фосфат, европий(III), спектр фотолюминесценции, твердофазный синтез

D. Kyselov, PhD stud., K. Terebilenko, PhD, kterebilenko@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
O. Khomenko, PhD,
A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine, Odesa
O. Petrenko, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
V. Dotsenko, Dr. Sci.,
A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine, Odesa
N. Slobodyanik Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENCE PROPERTIES OF BINARY PHOSPHATE $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$

The luminescent material $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$ has been prepared by solid state reaction at 950°C with average grain size 20–100 μm. The peculiarities of pure binary phosphate and lanthanum orthophosphate formation in molten system of K-La-P-Mo-O have been studied. For binary sections KPO_3 - $K_2Mo_2O_7$, KPO_3 - $K_2Mo_3O_{10}$ and $K_4P_2O_7$ - K_2MoO_4 the acid-base equilibrium has been studied as a key factor for the phase formation control. The crystallization area of $K_3La(PO_4)_2$ is found for the most basic melts, while di- and trimolybdate melts tend to $LaPO_4$ formation. The purity of single phases is checked by FTIR spectroscopy and X-Ray powder diffraction. The compound $K_3La(PO_4)_2$ crystallizes in monoclinic system, space group $P2_1/m$, $a = 9,632(1)$ Å, $b = 5,66(1)$ Å, $c = 7,514(1)$ Å $\beta = 90,55(1)^\circ$ $V = 409,62(2)$ Å³. Due to a structural peculiarity of lanthanum polyhedra to be isolated from each other by phosphate groups the latter compound has been used as a host for doping with Eu^{3+} luminescent center. The incorporation of the emitting center into $K_3La(PO_4)_2$ host is more likely to be realized by isovalent way. Their emission spectra consist of a well-known set of peaks which are associated with radiation transitions from excited 5D_0 level on 7F_j ($j = 0-4$) manifold levels of the ground state of the Eu^{3+} ion, showing the strongest emission lines in a region 590–625 nm. The emission spectra do not depend on excitation wavelength. The integral intensity corresponding to $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ bands shows equal redistribution of emission in orange-red region.

Keywords: phosphor, binary phosphate, europium(III), photoluminescence spectrum, solid state synthesis.

УДК 546.42'654'74

О. Дзязько, канд. хім. наук
dziazko@univ.kiev.ua;С. Неділько, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;В. Куліченко, ст. викп.,
Київський національний університет будівництва та архітектури, Київ**СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ В СИСТЕМІ $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$**

Досліджено вплив гетеровалентного ізоморфного заміщення в фазах Руддлсдена-Поппера (ФРП) загального складу $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ де $0 \leq x \leq 2$. Показано, що при заміщенні La^{3+} на Ba^{2+} в ФРП з $n=3$ ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) відбувається перехід до ФРП $n=1$ (La_2NiO_4) та виділення NiO і кисню. Вперше досліджено резистивні властивості одержаних складнооксидних сполук в низькотемпературній ділянці, визначена киснева нестехіометрія, досліджено фазовий склад системи $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Ключові слова: фази Руддлсдена-Поппера (ФРП), киснева нестехіометрія, резистивні властивості.

Вступ. Важливе значення для сучасної науки та техніки має пошук нових оксидних матеріалів, які мають задані фізико-хімічні характеристики. Серед таких матеріалів особливе місце займають оксидні сполуки на основі нікелатів рідкісноземельних елементів, що обумовлено їх потенційним застосуванням як магнітних, резистивних, та електродних матеріалів, а також призначеному їм комплексу корисних властивостей: висока термічна стабільність, електронна провідність металевих типу до 1000°C , вузька область гомогенності за киснем [1–4]. Тому для успішної експлуатації подібних сполук актуальним є знаходження умов синтезу, стабільності фаз, що утворюються, детального дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Відповідно до літературних джерел найменш дослідженими є межі стійкості та властивості складних нікелатів, що відносяться до фаз Руддлсдена-Поппера (ФРП) [5–7]. Це пов'язано з тим, що утворення складних оксидів у цій системі суттєво залежить від методу синтезу, атмосфери та температурного режиму прожарювання, а наявність катіонів нікелю з різним ступенем окиснення зумовлює стійкість цих сполук у досить вузькому стехіометричному інтервалі.

Загальну формулу ФРП можна уявити у вигляді $\text{A}_{n-1}\text{B}_2\text{C}_n\text{O}_{3n+1}$ де А, В, С – катіони, n – кількість октаедричних шарів в перовскітоподібній структурі. Катіони А мають кубооктаедричне аніонне оточення з координаційним числом $\text{KЧ}=12$ та входять до складу перовскітоподібного блоку. Катіони В з $\text{KЧ}=9$ розміщені в межах блоку з прошарком. Катіони С знаходяться всередині аніонних октаедрів, пірамід чи квадратів [8].

У системі La-Ni-O відомі складні оксиди для цього ряду з $n=1, 2$ і 3 . Детально досліджено лише ФРП і їх заміщені сполуки з $n=1$, та частково з $n=2$.

Систематичні дослідження ізоморфного заміщення для системи $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ не проводилися. В літературі відомо декілька робіт щодо дослідження ізоморфного заміщення в позиціях лантану та нікелю. Зокрема досліджено вплив заміщення в системі $\text{La}_{4-x}\text{M}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на резистивні властивості в інтервалі температур $273\text{--}1273\text{ K}$, і у системі $\text{La}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ в інтервалі температур $78\text{--}1273\text{ K}$ [9, 10].

Для ФРП з $n=3$ досліджено ізоморфне заміщення катіонів лантану в системі $\text{La}_{4-x}\text{M}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), зразки якої було синтезовано твердофазним методом з використанням розкладу суміші нітратів лантану і нікелю з добавками карбонатів кальцію, стронцію та нітрату барію відповідно [9].

Авторами [10] було досліджено заміщення лантану на магній в системі $\text{La}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$, для синтезу якої як вихідні сполуки було використано суміш нітратів лантану і нікелю з добавками ацетату магнію. В роботі [11] узагальнено відомості про термічну стабільність твердих розчинів $\text{La}_{4-x}\text{M}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Для ФРП з $n=3$ досліджено заміщення нікелю на кобальт у системі $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10+\delta}$ [12], мідь і залізо $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{B}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{B}=\text{Cu}, \text{Fe}$) [13] одержаних за золь-гель технологією по методу Печіні [14].

Беручи до уваги, що метод синтезу суттєво впливає на температуру одержання та властивості кінцевих сполук, метою нашої роботи було встановлення фазового та хімічного складу зразків при термічній обробці їх на повітрі, дослідження спектроскопічних характеристик, а також виявлення впливу кисневої нестехіометрії на резистивні властивості в низькотемпературному інтервалі ($273\text{--}78\text{ K}$) для системи $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, де $0 \leq x \leq 2$ з інтервалом заміщення $0,25$.

Методика експерименту. Оксидні композиції загального складу $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ де $0 \leq x \leq 2$ з інтервалом заміщення $0,25$ були синтезовані методом сумісного осадження компонентів (СОК) з наступним відпалом одержаної шихти.

Як вихідні речовини використовували розчини нітратів лантану, барію та нікелю кваліфікації "ч.д.а.". Аналіз розчинів проводили трилонометрично з індикаторами: ксиленоловим оранжевим (лантан), мурексидом (нікель) та еріохромом-чорним-Т (барій) [15]. У попередніх дослідженнях по знаходженню оптимальних умов одержання нікелатів лантану [16] було показано, що повне осадження іонів металів розчином K_2CO_3 досягається при мольному співвідношенні суми іонів металів, що осаджуються, до осаджувача $n=1,75$ в інтервалі $\text{pH}=10\text{--}10,2$. Як осаджувач використовували $0,25\text{ M}$ розчин K_2CO_3 (кваліфікації "х.ч."). Після осадження та старіння осадів впродовж трьох діб маточний розчин аналізували на повноту осадження іонів La^{3+} , Ba^{2+} та Ni^{2+} за стандартними методами [17]. Потім осади відфільтровували, промивали дистильованою водою, водно-спиртовою сумішшю (1:1), чистим етанолом та сушили на повітрі.

Для виявлення процесів, які відбуваються при термічному розкладі сумісноосадженої шихти, було проведено термогравіметричні дослідження на дериватографі Q-1500 фірми "MOM" (Угорщина). Для дослідження відбирали наважки шихти вагою $0,2\text{--}0,4\text{ г}$. Швидкість нагріву зразків складала 10 K/хв .

Рентгенографічні дослідження одержаних композицій для визначення фазового складу та знаходження параметрів елементарної комірки проводили за методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання, $\lambda=1,54178\text{ \AA}$, Ni-фільтр).

ІЧ спектри зразків досліджували на приладі UR-10 в таблетованому вигляді в твердому розчині з KBr в інтервалі частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Електропровідність зразків в низькотемпературному інтервалі ($273\text{--}78\text{ K}$) визначали чотирьохзондовим методом на таблетках $12 \times 2\text{ мм}$ з нанесеними In-Ga контактами на приладі АСТН-Р (Автоматична система тестування надпровідників – Р).

Хімічний аналіз на вміст надлишкового кисню проводили методом іодометричного титрування за методикою [18].

Результати та їх обговорення. На всіх спектрах повітряно-сухої шихти проявляються смуги поглинання, що відповідають внутрішнім коливанням CO_3^{2-} угруповань: дві вузькі смуги при 720–760 cm^{-1} , а також широка смуга в області 1300–1700 cm^{-1} . В області валентних коливань ОН-груп при 3000–3600 cm^{-1} спостерігається широка інтенсивна смуга. Деформаційні коливання молекул води проявляються при 1640 cm^{-1} .

Дані термогравіметричних досліджень дозволили встановити, що розклад сумісно осажденної шихти відбувається в три стадії.

На першій стадії відбувається відщеплення гідроксикарбонатних груп, що супроводжується видаленням адсорбованої та координаційної води при 420–430 К. Це підтверджується даними ІЧ спектрів, зокрема зменшенням валентних коливань ОН-груп в інтервалі частот 3000–3650 cm^{-1} і деформаційних коливань молекул води при 1640 cm^{-1} , коливань що не змінюються в області 1460 cm^{-1} . На другій стадії в інтервалі 720–730 К спостерігається остаточне виділення води та початок елімінації карбонатних груп: при цьому зникають валентні коливання ОН-груп в області валентних та деформаційних коливань, а також спостерігається незначне зменшення інтенсивності коливань CO_3^{2-} -груп при 1460 cm^{-1} . Остання стадія характеризується остаточним видаленням карбонатних груп та утворенням складних оксидних сполук в інтервалі 1130–1160 К, що підтверджується відсутністю валентних та деформаційних коливань CO_3^{2-} -груп.

Грунтуючись на проведених термогравіметричних дослідженнях було вибрано температуру синтезу зразків у системі $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ $T=1220$ К впродовж 100 годин на повітрі з проміжними перетираннями.

За даними рентгенофазового аналізу в системі La-Ba-Ni-O при заміщенні іонів лантану з різними координаційними числами (XII та IX відповідно взятих з роботи [19]) $r_{\text{La}^{3+}}^{\text{XII}} = 0,1369$ нм і $r_{\text{La}^{3+}}^{\text{IX}} = 0,1216$ нм більшими за розмі-

ром іонами барію $r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{XII}} = 0,161$ нм і $r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{IX}} = 0,147$ нм в інтервалі заміщень $0 < x \leq 0,5$ утворюються тверді розчини ромбічної сингонії (табл. 1) з просторовою групою Fmmm. При цьому відбувається зменшення середнього

ступеню окиснення нікелю (рис. 1) з +2,68 до 2,29 та одночасним збільшенням об'єму кристалічної ґратки.

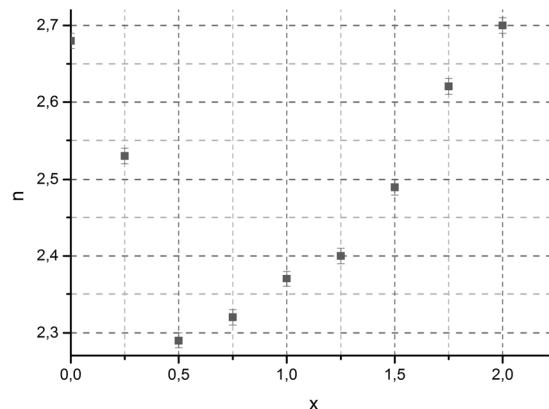
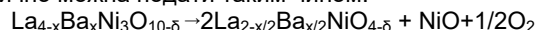


Рис. 1. Середній ступінь окиснення нікелю в системі $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$)

За даними рентгенофазового аналізу продуктів синтезу (табл. 1) знайдено, що утворюється обмежений твердий розчин $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ зі структурою ФРП з $n=3$ в інтервалі заміщень $0 < x \leq 0,5$. Збільшення кількості барію призводить до появи на рентгенограмах рефлексів твердого розчину $\text{La}_{2-x/2}\text{Ba}_{x/2}\text{NiO}_{4-\delta}$, (де δ – нестехіометричний коефіцієнт кисню) та NiO. В однофазній області заміщення спостерігається незначне зростання параметра c в аксіальній площині кристалічної ґратки, яке досягає межі при кількості замісника в 12,5 мольних відсотків від кількості лантану. При цьому впродовж заміщення лантану на барій відбувається в позиціях 4e (00z).

При заміщенні лантану барієм з $x > 0,5$ відбувається структурний перехід орторомбічної комірки в тетрагональну. Цей перехід пов'язаний з утворенням твердих розчинів $\text{La}_{2-x/2}\text{Ba}_{x/2}\text{NiO}_{4-\delta}$, (де δ – нестехіометричний коефіцієнт кисню) та виділенням NiO і кисню. При цьому спостерігається зростання середнього ступеня окиснення нікелю з +2,32 до +2,70.

Загальний вигляд перетворень при заміщенні ФРП з $n=2$ лантану на барій в межах заміщень $0,5 \leq x \leq 2,0$ схематично можна подати таким чином:



Це не протирічить роботам [11, 20].

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу для досліджених композицій $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Загальний склад	Фазовий склад	Параметри ґратки				Середній ступінь окиснення Ni
		a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02(2)}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02(2)}$	0,540(6)	0,546(2)	2,78(6)	0,822(6)	2,68
$\text{La}_{3,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,67(2)}$	$\text{La}_{3,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,67(2)}$	0,539(0)	0,546(1)	2,79(8)	0,823(6)	2,53
$\text{La}_{3,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,19(2)}$	$\text{La}_{3,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,19(2)}$	0,540(0)	0,546(5)	2,80(2)	0,827(1)	2,29
$\text{La}_{3,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Ni}_3\text{O}_{9,11(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(6)*	–	1,27(9)	0,188(1)	2,32
$\text{La}_3\text{BaNi}_3\text{O}_{9,05(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(5)*	–	1,27(9)	0,188(1)	2,37
$\text{La}_{2,75}\text{Ba}_{1,25}\text{Ni}_3\text{O}_{8,98(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(7)*	–	1,28(2)	0,188(7)	2,40
$\text{La}_{2,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Ni}_3\text{O}_{8,98(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,384(4)*	–	1,28(2)	0,189(4)	2,49
$\text{La}_{2,25}\text{Ba}_{1,75}\text{Ni}_3\text{O}_{9,05(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(4)*	–	1,28(2)	0,189(4)	2,62
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Ni}_3\text{O}_{9,05(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,384(6)*	–	1,283	0,189(8)	2,70

*Параметри кристалічної ґратки та об'єм елементарної комірки наведено для тетрагональної сингонії просторової групи I4/mmm

Розгляд динаміки зміни ІЧ спектрів продуктів синтезу для системи $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ від кількості замісника показує, що коливання октаедричних груп для нікелатів лантану лежать в області 400–650 cm^{-1} . Наявність двох смуг поглинання в вищевказаній ділянці є наслідком коливань двох кристалографічно нееквівалентних октаедрів $[\text{NiO}_6]$: $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^{9-}]$ і $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10-}]$. Беручи до уваги залежність частоти коливання від заряду центрального катіону октаедра можна виділити коливання в інтервалі 490–550 cm^{-1} до коливань октаедричних угруповань

$[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10-}]$, а коливання в інтервалі 650–700 cm^{-1} до коливань $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^{9-}]$ октаедричних угруповань. При цьому в інтервалі заміщень $0 \leq x \leq 0,5$ спостерігається зменшення частот коливання октаедричних угруповань з 520 до 500 cm^{-1} при збільшенні частоти коливань в інтервалі 650–665 cm^{-1} . Співвідношення між інтенсивністю коливань двох груп октаедрів в однофазній області змінюється симбантно до середнього ступеня окиснення нікелю в синтезованих ФРП.

Статистичному розподілу компонентів твердих розчинів зазвичай в багатьох випадках відповідають більш розмиті ІЧ спектри на яких спостерігається уширення смуг та зменшення їх інтенсивності порівняно зі спектрами чистих компонентів. Більша невпорядкованість кристалічної ґратки завжди призводить до менш чітко вираженого спектру.

ІЧ спектроскопічні дослідження складних оксидних композицій проводилися як для контролю вмісту карбонатних груп, так і дослідження еволюції частоти коливань $\text{-NiO}_6\text{-}$ октаєдрів при ізоморфному заміщенні. На рис. 2 зображено ІЧ спектри отриманих композицій в області $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Відповідно з дослідженнями авторів [21] коливання октаєдричних груп для нікелатів лантану лежать в області $400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Як видно з наведеного рисунку, частоти коливань $\text{-NiO}_6\text{-}$ октаєдрів в однофазних зразках зменшуються з 520 cm^{-1} ($x=0$) до 500 cm^{-1} ($x=0,5$), що може бути непрямим доказом заміщення лантану барієм.

Для аналізу впливу кисневої нестехіометрії на провідні властивості були досліджені оксидні композиції в однофазній області $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-5}$ з $x=0; 0,25; 0,5$.

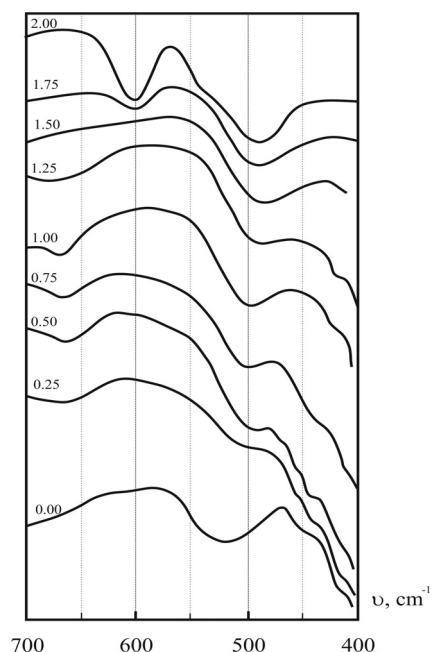


Рис. 2. ІЧ спектри $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-5}$ при різному значенні x

Як видно з рис. 3 при збільшенні кількості замісника відбувається перехід від металевий провідності ($x=0, 0,25$) до напівпровідної ($x=0,5$). Металевий тип провідності для перших двох досліджених зразків пов'язаний з наявністю в зразках тривалентного нікелю (68 та 53% відповідно). На резистивній кривій для зразка з вмістом барію 6,25 атомних відсотків спостерігається фазовий перехід в інтервалі температур $240\text{--}210\text{ K}$, подібний до того, який спостерігали автори роботи [1]. Така тенденція зміни провідності вірогідно пов'язана з заміною лантану, який має f -електронну оболонку, на барій (з більшим іонним радіусом), який є s -елементом, та зменшенням середнього ступеня окиснення нікелю із збільшенням кількості замісника.

Таким чином електропровідність оксидних композицій в системі La-Ba-Ni-O з структурою ФРП суттєво залежить від концентрації електронів провідності в елементарній комірці. Зміна залежності провідності може бути пов'язана також з дефектністю утворених ФРП, та заміщенню в них більш провідних шарів лантан-кисень на менш провідні шари барій-кисень.

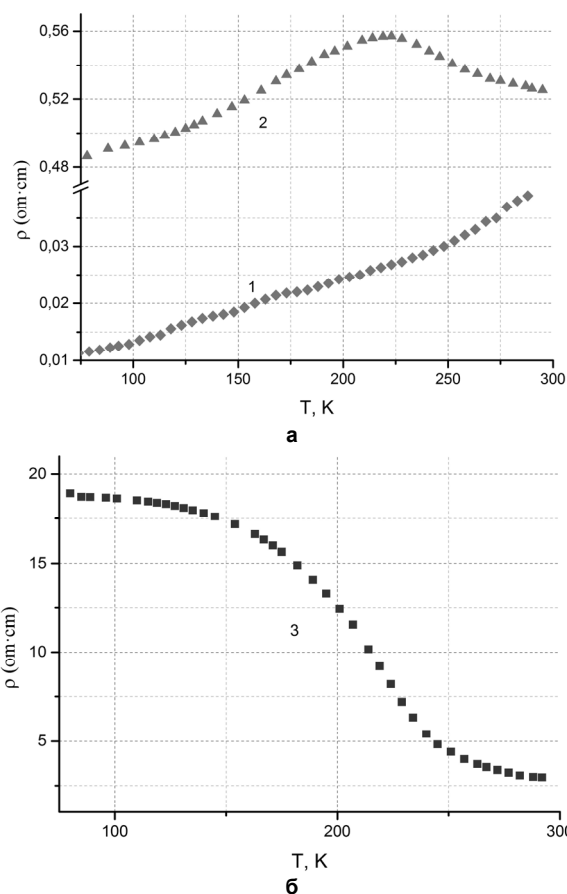


Рис. 3. Резистивні характеристики ізоморфно заміщених твердих розчинів загального складу $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-5}$ з різним ступенем заміщення: а) 1 – $x=0$; 2 – $x=0,25$; б) 3 – $x=0,5$

Висновки. Одержано нестехіометричні композиції в системі La-Ba-Ni-O . Показано, що при заміщенні La^{3+} на Ba^{2+} в фазі Руддлсдена-Поппера (ФРП) $\text{La}_{n-1}\text{La}_2\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ $n=3$ ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) відбувається перехід до більш термодинамічно стійкої ФРП $n=1$ та виділенням NiO . Знайдено, що збільшення концентрації барію призводить до погіршення провідних властивостей в системі La-Ba-Ni-O .

В той же час кількість нестехіометричного кисню зменшується із збільшенням кількості замісника. Максимальну провідність серед одержаних сполук має зразок $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02}$. Досліджено вплив кисневої нестехіометрії на резистивні властивості складних оксидних композицій. Показано, що в ФРП провідність корелює з ступенем окиснення нікелю, або з іншого боку з концентрацією нестехіометричного кисню та наявністю кисневих вакансій та заміщенню в них більш провідних шарів лантан-кисень на менш провідні шари барій-кисень. Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Список використаних джерел

1. Cruz M.M., Carvalho M.D., Wattiaux A., Bassat J.M., Casaca A., Bonfait G., Costa F.M.A., Godinho M. Physica B, 2000, 284, 1477–1478.
2. Terashima M., Takada N., Saga H., Kohn K. Phase Transitions, 1993, 41, 123–128.
3. Liu B.S., Au C.T. Appl. Catal., A, 2003, 244, 181–195.
4. Zhu J., Thomas A. Appl. Catal., B, 2009, 92, 225–233.
5. Ruddlesden S.N., Popper P. Acta Crystallogr., 1958, 11(1), 54–55.
6. Ruddlesden S.N., Popper P. Acta Crystallogr., 1957, 10(8), 538–539.
7. Greenblatt M. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 1997, 2(2), 174–183.
8. Безносиков Б.В., Александров К.С. Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлсдена-Поппера. Препринт Ин-та им. Л.В. Керенского СО РАН, Красноярск, 1998, 48 с.

Beznosikov B.V., Aleksandrov K.S. Ruddlesden-Popper type perovskite-like crystals. Preprint In-ta im. L.V. Kerenskogo SO RAN, Krasnojarsk, 1998, 48 s.

9. Вашук В.В., Ольшевская О.П., Савченко В.Ф., Пучкаева Е.Я. Неорг. матер., 1994, 30(11), 1454–1456.
- Vashuk V.V., Ol'shevskaja O.P., Savchenko V.F., Puchkaeva E.Ja. Neorg. Mater., 1994, 30(11), 1454–1456.
10. Вашук В., Ольшевская О.П., Продан С.А., Зонов Ю.Г., Толочко С.П. Неорг. матер., 1994, 30, 972–975.
- Vashuk V., Ol'shevskaja O.P., Prodan S.A., Zonov Ju.G., Tolochko S.P. Neorg. Mater., 1994, 30, 972–975.
11. Вашук В., Ольшевская О.П., Продан С.А. Неорг. матер., 1996, 32, 488–491.
- Vashuk V., Ol'shevskaja O.P., Prodan S.A. Neorg. Mater., 1996, 32, 488–491.
12. Amow G., Au J., Davidson I. Solid State Ionics, 2006, 177, 1837–1841.
13. Amow G., Parisien A., Chan, J. Abstracts of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne (Switzerland), 2008, p. A0614.
14. Pechini M. Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor U.S. Patent № 3330697, July 11, 1967.
15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.

- Shvarcenbah G., Flashka G. Trilonometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p.
16. Nedilko S.A., Kulichenko V.A., Dziashko A.G. J. Alloys Compd., 2004, 7(1–2), 251–254.
17. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Т. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975, 531 с.
- Umland F., Jansen A., Tiring D., Vjunsh T. Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of using. Moscow, Mir, 1975, 531 p.
18. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. Вісник Київського університету. Хімія, 1996, 33, 130–132.
- Kulichenko V.A., Nedilko S.A., Dzjazko O.G. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Khimii, 1996, 33, 130–132.
19. Shannon R.D. Acta Crystallogr. 1976, A32(5), 751–767.
20. Zinkevich M., Solak N., Nitsche H., Ahrens M., Aldinger F. J. Alloys Compd., 2007, 438(1–2), 92–99.
21. Nazri G.A., Rougier A., Kia K.F. Materials Research Society Symposium. Proceedings, 1997, 453, 635–646.

Надійшла до редколегії 28.06.16

А. Дзязько, канд. хим. наук
dziazko@univ.kiev.ua,
С. Неділько, д-р хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
В. Куличенко, ст. преподаватель,
Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

Исследовано влияние гетеровалентного изоморфного замещения в фазах Руддлессена-Поппера (ФРП) общего состава $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, где $0 \leq x \leq 2$. Показано, что при замещении La^{3+} на Ba^{2+} в ФРП с $n=3$ ($\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) происходит переход к ФРП $n=1$ (La_2NiO_4) и выделение NiO и кислорода. Впервые исследованы резистивные свойства полученных сложноокисидных соединений в низкотемпературной области, определена кислородная нестехиометрия, исследован фазовый состав системы $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Ключевые слова: фазы Руддлессена-Поппера (ФРП), кислородная нестехиометрия, резистивные свойства.

O. Dzyazko, PhD
dziazko@univ.kiev.ua,
S. Nedilko, Dr Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
V. Kulichenko, Senior lecturer,
Kyiv National University of Building and Architecture, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOLID SOLUTIONS IN THE SYSTEM $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

Oxide samples with chemical composition $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, where $0 \leq x \leq 2$, related to Ruddlesden-Popper phases were synthesized by coprecipitation method of components from nitrates solutions by 0.25 M K_2CO_3 solution with following calcination of obtained blend by 950°C during 100 hours. X-ray phase analysis of the obtained samples show that the substitution of lanthanum on barium with $0 < x \leq 0.5$ leads to formation of orthorhombic solid solutions, space group Fmmm. At this range of substitution the mean nickel oxidation degree reduces from +2.68 to 2.29. It was shown that when La^{3+} is substituted by Ba^{2+} in RPP with $n=3$ ($\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) transition to RPP $n=1$ (La_2NiO_4) takes place with separation of NiO and oxygen. For the first time a research of resistive properties of the obtained complex oxide compounds in low-temperature areas took place; oxygenic nonstoichiometry was determined; analyzed phase composition of the system $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$). Study of electrical conductivity shows that the increasing of barium content changes the conduction type from metal ($x=0$) to semiconductor ($x=0.25$, $x=0.5$). This trend of conductivity change can be explained by substitution of lanthanum that has f-electron shell on barium (with bigger ionic radius), which is p-element and the decreasing of the mean nickel oxidation degree by the increasing of substitution degree. Therefore electrical conductivity of mixed oxides in La-Ba-Ni-O system with Ruddlesden-Popper phase structure depends on the Ni^{3+} content and essentially depends on the conductivity electron concentration in the unit cell. The change of conductivity may be caused by the cationic vacancy formation in obtained Ruddlesden-Popper phases and the replacing of more conducting lanthanum-oxygen layers on less conducting barium-oxygen.

Keywords: ruddlesden popper phases, oxygen nonstoichiometry, electrical properties.

УДК 546.43'56'64+538.945

А. Пилипенко, асп.
pilipenko.anastasiya@yandex.ua;
С. Неділько, д-р хим. наук;
О. Дзязько, канд. хим. наук;
І. Фесич, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАДПРОВІДНОГО КУПРАТУ $\text{Y}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15.7}$

Методом твердофазного синтезу одержано надпровідну сполуку $\text{Y}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15.7}$. Синтез контролювали ІЧ-спектроскопічним аналізом. Фазовий склад сполуки визначали методом рентгенівської порошкової дифракції. Індуксування рентгенограм, визначення просторової групи та кристалографічних параметрів проводили за допомогою програм INDEX та X-Ray. Розраховано критерій орторомбічності зразка. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали йодометричним титруванням. Питомий електричний опір полікристалічного купрату вимірювали чотириконтактним методом. Знайдено характеристики надпровідного переходу: початкову та кінцеву критичні температури та ширину надпровідного переходу.

Ключові слова: надпровідний купрат, твердофазний синтез, ІЧ-спектроскопія, рентгенівська дифракція, надпровідні властивості.

Вступ. З моменту відкриття високотемпературних надпровідників в перовскітних оксидних сполуках на основі міді численні зусилля дослідників було спрямо-

вано на пошук нових сполук з більш високими температурами переходу у надпровідний стан (T_c). Чим вища

Tc та вужча ширина надпровідного переходу (ΔT), тим кращими вважаються надпровідні властивості сполук.

У родині купратів Y-Ba-Cu-O було відомо чотири надпровідні фази $YBa_2Cu_3O_y$ (Y123), $YBa_2Cu_4O_x$ (Y124), $Y_2Ba_4Cu_7O_x$ (Y247), $Y_3Ba_5Cu_8O_x$ (Y358), проте нещодавно з'явилися перші повідомлення про нову надпровідну фазу $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ (Y257) [1, 2]. Відомо, що найвищі критичні температури серед надпровідних купратів, що містять барій та ітрій, мають Y123 (близько 90K) та Y358 (90–100K). Це цілком виправдано зважаючи на те, що багато вчених вважають ідеальними надпровідниками ті фази, в яких сума атомів Y та барію дорівнює кількості атомів міді в стехіометричному складі. Крім того, кількість CuO_2 площин дорівнює числу атомів барію, а кількість CuO ланцюгів дорівнює числу атомів ітрію [3, 4]. При цьому повинна бути нестача атомів Y, як наприклад, у Y123 на кожний третій атом барію відсутній атом Y, а для Y358 атом ітрію відсутній на кожний п'ятий атом Ba, що пояснюється появою дірок за рахунок нестачі атомів. Таким чином, існує припущення, що при нестачі певної кількості атомів ітрію надпровідні властивості покращаться. При відсутності двох атомів Y, та враховуючи умови, наведені вище, загальна формула має бути $Y_{n-3}Ba_nCu_{2n-3}O_x$ [4]. Очевидно, що склад та стехіометрія надпровідного купрату Y257 відповідає даній формулі. Незважаючи на інтерес до даної сполуки, зумовлений можливістю покращення надпровідних властивостей, вона і досі залишається вивченою не достатньо. Мета нашої роботи полягала в синтезі та дослідженні властивостей складного надпровідного купрату $Y_2Ba_5Cu_7O_x$.

Матеріали та методи. Синтез полікристалічного зразка $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ проводили за стандартною твердофазною методикою. Як вихідні сполуки використовували карбонат барію, оксиди купруму (II) та ітрію. Чистота всіх реагентів відповідала кваліфікації "хч". Взяті у відповідних стехіометричних співвідношеннях оксиди та карбонат ретельно перетирали в агатовій ступці поки суміш не ставала рівномірно коричневого кольору.

Одержану шихту поміщали у фарфорові тиглі та прожарювали при температурі 950°C впродовж 24 годин в муфельній печі. Після цього порошок повторно перетирали, пресували у таблетки при тиску 100 МПа та піддавали термообробці впродовж 24 годин при 950°C. Кінцеве прожарювання проводили при температурі 500°C протягом 24 годин.

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектроскопічним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання в області 400–4000 cm^{-1} реєстрували за допомогою спектрофотометра Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr. Фазовий склад сполуки визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 з геометрією Бреґґа-Брентано ($CuK\alpha$ – випромінювання з Ni-фільтром, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, діапазон кутів $11 \leq 2\theta \leq 72^\circ$) при кімнатній температурі. Зйомку проводили зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$. Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2) [5]. Індексуння рентенограм, визначення просторової групи та розрахунок кристалографічних параметрів проводили за допомогою програм INDEX та X-Ray. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали за допомогою йодометричного титрування. Питомий електричний опір ρ полікристалічного купрату вимірювали чотиризондовим методом з використанням приладу Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 K.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 наведено ІЧ-спектри зразка $Y_2Ba_5Cu_7O_x$. До процесу термообробки шихта містила велику кількість карбонатів ($\nu=1430$

cm^{-1}) та води ($\nu=3400, 2400 \text{ cm}^{-1}$ та $\delta=1640 \text{ cm}^{-1}$), смуги поглинання яких можна побачити на спектрі (крива а). Після прожарювання сполуки протягом 24 годин при температурі 950°C вода і карбонати поступово видаляються, тому на ІЧ-спектрі в діапазоні 400–4000 cm^{-1} відсутні будь-які смуги поглинання (крива б). Зразок пресували у таблетки після того, як на ІЧ-спектрах не було смуг поглинання, характерних для води та карбонатів.

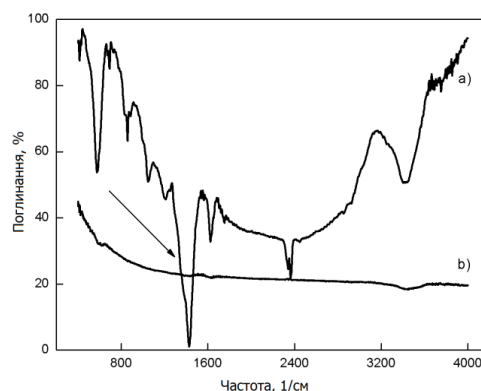


Рис. 1. ІЧ-спектри зразка $Y_2Ba_5Cu_7O_x$:
а) шихта, що не піддавалася термообробці;
б) після прожарювання протягом 24 годин при температурі 950°C. Стрілкою відмічено смугу з частотою поглинання карбонатної групи $\nu=1430 \text{ cm}^{-1}$

За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) зразка $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ встановлено наявність домішкової фази $BaCuO_{2.25}$ в кількості $\approx 5\text{--}10\%$. Зразок кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр. $Pmm2$) з параметрами, наведеними в таблиці 1. Критерій орторомбічності розраховано за формулою $\sigma=100(b-a)/(b+a)$ [6], та дорівнює $\sigma=0,574$. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали за допомогою йодометричного титрування за методикою [6], результати наведено в табл. 1.

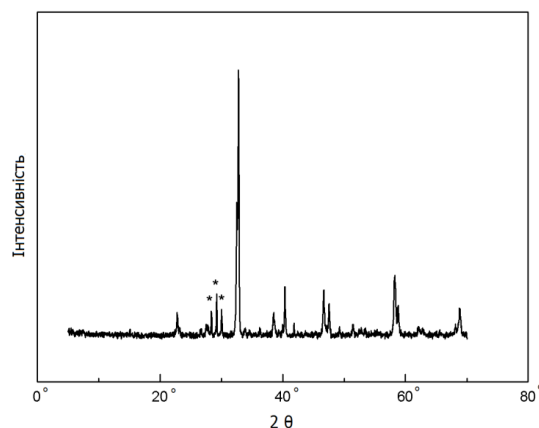


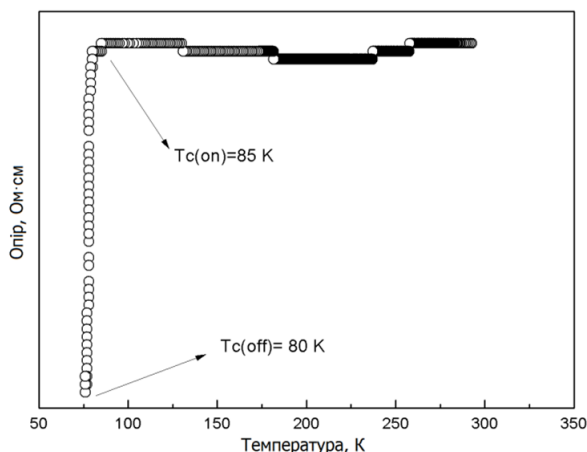
Рис. 2. Дифрактограма зразка $Y_2Ba_5Cu_7O_x$.
Зірочками показана домішкова фаза $BaCuO_{2.5}$

На рис. 3 наведено графік залежності питомого опору зразка від температури. Крім того, на графіку позначено основні характеристики надпровідного переходу: початкову та кінцеву критичні температури переходу в надпровідний стан, що становлять 85K та 80K, відповідно. В нормальному стані питомий опір зразка практично не змінюється з температурою, проте демонструє слабку напівпровідникову залежність із значенням при кімнатній температурі 4,6 $m\Omega\text{cm}$. Ширина надпровідного переходу $\Delta T_c = T_c(\text{on}) - T_c(\text{off})$ досить вузька та становить 5K. Не дивлячись на відносно невисоку T_c синтезований зразок має вузьку ширину переходу в надпровідний стан, що є гарною властивістю надпровідних сполук.

Таблиця 1

Фазовий склад, параметри елементарної комірки та результати йодометричного титрування

Фазовий склад	Параметри елементарної комірки				Просторова група	Кисневий індекс	Cu ⁿ⁺
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³			
90-95% - Y ₂ Ba ₅ Cu ₇ O _{15,7}	3,811(6)	3,855(3)	26,532(1)	389,79(2)	Pmm2	15,7	2,20
5-10% - BaCuO _{2,25}	18,299(7)	18,299(7)	18,299(7)	6128, 1(7)	Im-3m	2,5	3

Рис. 3. Температурна залежність питомого електричного опору Y₂Ba₅Cu₇O_{15,7}

Висновки. В результаті проведеного дослідження було синтезовано за твердофазною методикою надпровідну сполуку Y₂Ba₅Cu₇O_{15,7}. Процес синтезу контролювали ІЧ-спектроскопічним аналізом. Йодометричним титруванням визначено вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму. За допомогою РФА охарактеризовано її фазовий склад, розраховано параметри елементарної комірки та критерій орторомбічності

$\sigma=0,574$. Знайдено характеристики надпровідного переходу: початкову критичну температуру $T_c(\text{on}) = 85\text{K}$ та кінцеву критичну температуру $T_c(\text{off})=80\text{K}$. Знайдено ширину надпровідного переходу, який виявився відносно вузьким $\Delta T_c = 5\text{K}$, що дуже добре характеризує надпровідні властивості даної сполуки.

Список використаних джерел

1. Klinkova L.I., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Shevchun A.F., Fedotov V.K. Russ. J. Inorg. Chem., 2012, 57(9), 1278–1291.
2. Kruaehong T. Adv. Mater. Res., 2013, 770, 22–25.
3. Udomsamuthirun P., Kruaehong T., Nilkamjon T. and Ratreng S. Available at: <http://arxiv.org/abs/0911.4524>
4. Sujinnapram S., Udomsamuthirun P. Bull. Mater. Sci., 2011, 34(5), 1053–1057.
5. The International Centre for Diffraction Data, Available at: www.icdd.com.
6. Akduran N. J Low Temp. Phys., 2012, 168, 323–333.
7. Фесич І.В., Дзязько О.Г., Неділько С.А., Голубцов В.А., Булачок А.С. Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського Серія "Біологія, хімія", 2013, 26(65), 3, 313–319.
8. Fesych I.V., Dzyazko O.H., Nedilko S.A., Holubtsov V.A., Bulachok A.S. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'koho Seriya "Biologiya, khimiya", 2013, 26(65), 3, 313–319.
9. Kruaehong T. Int. J. Phys. Sci., 2014, 9(16), 360–367.
10. Mazaheri M., Ghasemi S., Heidarpour A. J. Supercond. Nov. Magn., 2015, 28, 2637–2640.
11. Aliabadi A., Akhavan Y., Farshchi M., Physica C. 2009, 469, 2012–2014.

Надійшла до редколегії 23.06.16

А. Пилипенко, асп.
pilipenko.anastasiya@yandex.ua;
С. Неділько, д-р хим. наук;
А. Дзязько, канд. хим. наук;
И. Фесич, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КУПРАТА Y₂Ba₅Cu₇O_{15,7}

Методом твердофазного синтеза получено сверхпроводящее соединение Y₂Ba₅Cu₇O_{15,7}. Синтез контролировали ИК-спектроскопическим анализом. Фазовый состав соединения определяли методом рентгеновской порошковой дифракции. Индексирование рентгенограмм, определение пространственной группы и кристаллографических параметров проводили с помощью программ INDEX и X-Ray. Рассчитан критерий орторомбичности образца. Содержание нестехиометрического кислорода и среднюю степень окисления меди определяли йодометрическим титрованием. Удельное электрическое сопротивление поликристаллического купрата измеряли четырех-контактным методом. Найдены характеристики сверхпроводящего перехода: начальную и конечную критические температуры и ширину сверхпроводящего перехода.

Ключевые слова: сверхпроводящий купрат, твердофазный синтез, ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция, сверхпроводящие свойства.

A. Pilipenko, PhD-student.
pilipenko.anastasiya@yandex.ua;
S. Nedilko, Dr. Sci.;
A. Dzyazko, PhD;
I. Fesych, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SUPERCONDUCTING CUPRATE Y₂Ba₅Cu₇O_{15,7}

The results from investigations into the structure, electrical and crystallographic properties of new high-temperature superconducting phase of Y₂Ba₅Cu₇O_{15,7}. The superconducting sample was synthesized by means of solid state reaction. The synthesis has been controlled by infrared spectroscopic analysis. Established that the compound gradually removed water and carbonates after calcination for 24 hours at a temperature of 950 °C. The phase composition of the compound was determined by X-ray powder diffraction. Indexing X-ray, determination of spatial and crystallographic parameters were set by INDEX and X-Ray. The sample consist of superconducting phase and non-superconducting phase. The superconducting phase Y₂Ba₅Cu₇O_{15,7} was orthorhombic structure and Pmm2 space group symmetry. The criterion of orthorhombicity equal $\sigma=0,574$. The Pmm2 space group was fit well on superconducting phase with the lattice parameters as $a=3,811\text{\AA}$, $b=3,855\text{\AA}$ and $c=26,532\text{\AA}$. The non-superconducting phase corresponds to BaCuO_{2,5} with Im-3m space group. Nonstoichiometric oxygen and the average oxidation state of copper content were determined of iodometric titration. Accordingly, the nonstoichiometric oxygen and the average oxidation state of copper equal 15.7 and 2.20 respectively. Specific electric resistance of the sample were measured by the method of four-contact. In the normal state resistivity of the sample varies little with temperature. However, resistance shows a weak dependence of the semiconductor value at room temperature $4,6\text{m}\Omega\text{cm}$. Beside this, were found the superconducting transition: start and end critical temperature that are 85K and 80K respectively and width superconducting transition which is $\Delta T_c = T_c(\text{on}) - T_c(\text{off}) = 5\text{K}$.

Keywords: superconducting cuprate, solid-phase synthesis, IR spectroscopy, x-ray diffraction, superconducting properties.

УДК: 678.01:539.4.014:544.163.3

З. Гаголкіна, канд. хім. наук;

Є. Лобко, канд. хім. наук
lobko_zhenia@i.ua;

В. Клепо, д-р фіз.-мат. наук

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

В. Кокозей, д-р хім. наук;

С. Петрусенко, канд. хім. наук;

Н. Плюта, студ.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;

В. Овсянкіна, канд. хім. наук

НТУУ "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ

ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ З ВВЕДЕНИМИ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛІЯДЕРНИМИ КОМПЛЕКСАМИ Ca/Cu ТА Sr/Cu

Досліджено діелектричні та механічні властивості сітчастих поліуретанів з гетерополядерними комплексами, які містять металоцентри CaCu та SrCu. Показано, що рівень діелектричної провідності систем зростає майже у 1,5 рази, порівняно з вихідною матрицею. Міцність на розрив металовмісних систем зростає від 4,3 до 9,2 МПа.

Ключові слова: сітчастий поліуретан, діелектричні властивості, механічні властивості, гетерополядерні комплекси

Вступ. Полімери, сформовані у присутності сполук металів, в тому числі координаційних, все частіше привертають увагу фахівців у різних галузях науки і техніки. Зокрема, останнім часом багато робіт присвячено отриманню металовмісних поліуретанових (ПУ) покриттів та матеріалів, завдяки їх механічній та термічній стійкості, еластичності та іншим властивостям [1].

Введення координаційних сполук металів у полімер покращує його механічні характеристики [2] завдяки дисипації внутрішніх напруг, спричинених відмінністю коефіцієнтів термічного розширення матеріалу та покриття. Так, додавання комплексів купруму (II) в ПУ веде до зростання міцності на розрив систем від 4,0 до 6,9 МПа (для лінійних ПУ) та від 4,9 до 9,6 МПа (для сітчастих ПУ) [3].

Окрім цього, іммобілізація *in situ* координаційних сполук металів в ПУ істотно впливає і на діелектричні властивості таких систем, які характеризуються йонною провідністю [2, 4, 5]. Йонний тип провідності характерний і для сегментованих ПУ із сполуками Cu(II) та Ni(II), введеними в ланцюг [6], а також для лінійних ПУ та сітчастих ПУ з введеними гетерополядерними сполуками перехідних металів [5]. Так, у роботі [5] спостерігалось підвищення протонної провідності в ПУ на 2–3 порядки, порівняно з вихідними ПУ. Такий ефект зумовлений взаємодією між функціональними групами полімерної матриці та координаційними сполуками металів, що супроводжується вивільненням гнучких сегментів і, відповідно, підвищенням їх сегментальної релаксації. Крім того, в роботах [7, 8] було розглянуто вплив зовнішньо-сферних аніонів гетерополядерних комплексів з фрагментами Cu_2Mn на структуру, механічні, термічні та діелектричні параметри сітчастих ПУ.

Експериментальна частина. Синтез сегментованих сітчастих поліуретанів (СПУ) проводили у дві стадії. На першій синтезували форполімер на основі поліпропіленгліколю (ППГ) з молекулярною масою 1000 та толуїлендіізоціанату (суміш 2,4-/2,6- ізомерів (80/20)). На другій стадії проводили реакцію зшивання триметилпропаном. З метою гомогенного розподілу модифікатора у полімерній матриці гетерополядерні комплекси металів вводили до реакційної суміші у вигляді диметилформамідних розчинів в кількості 1% мас.

Для синтезу металовмісних сітчастих поліуретанів було використано гетерополядерні комплекси складу $[\text{Sr}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2]\text{I}_2$ (H_2L – продукт конденсації о-ваніліну та моноетаноламіну). Надалі в тексті СПУ, модифіковані вищевказаними гетерополядерними комплексами ме-

талів, будуть позначені як СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3, відповідно, а вихідний немодифікований сітчастий поліуретан – як СПУ-0. Одержані СПУ є еластичними плівками, забарвленими в колір модифікатора.

Дослідження впливу гетерополядерних металокомплексів на механізми переносу заряду в СПУ проводили за допомогою діелектричної релаксаційної спектроскопії з використанням діелектричного спектрометра, реалізованого на базі моста змінного струму Р5083. Частотний інтервал цих досліджень складав від 10^2 до 10^5 Гц, а температурний – від 40 до 120°C . Аналіз експериментальних даних проводили з використанням таких формалізмів [9]: діелектричної проникності (ϵ') і втрат (ϵ''), комплексної провідності (σ^*), електричних модулів (M' , M''), імпедансів (Z' , Z''), для розрахунку яких використовували такі формули: $\epsilon' = C_1/C_0$, $\text{tg } \delta = \omega RC_1$, $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta$, $\sigma^* = \sigma' + \sigma''$, $\sigma' = \omega \epsilon'$, $M^* = M' + jM''$, $M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$, $M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$, $Z' = M' / (\omega C_0)$, $Z'' = M'' / (\omega C_0)$, де C_1 , C_0 – відповідно ємність еталонного та вимірюваного конденсаторів, ω – циклічна частота. З метою уникнення вкладів поверхневих поляризаційних ефектів, які є причиною зменшення інформативності залежностей $\epsilon^*(f)$ у використаному частотному діапазоні, був використаний формалізм комплексного діелектричного модуля M^* .

Механічні дослідження проводились згідно з [10] на розривній машині Р-50 при навантаженні 0,5 кН. Швидкість розтягнення складала 10 мм/хв.

Результати та обговорення. Температурно-частотні залежності уявної частини електричного модуля (M'') для вихідного СПУ-0 та СПУ-2 наведено на рис. 1.

На частотній залежності M'' (рис. 1) спостерігаються максимуми в інтервалі температур $60\text{--}120^\circ\text{C}$ (для СПУ-0) (рис. 1, а) та $40\text{--}80^\circ\text{C}$ (для металовмісних СПУ) (рис. 1, б).

Ці максимуми пов'язані з релаксаційними процесами в СПУ. З підвищенням температури релаксаційні максимуми зсуваються в область вищих частот. Введення модифікатора у всіх випадках також призводить до значного зміщення максимумів у бік вищих частот при відповідних температурах, порівняно з СПУ-0. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням сегментальної рухливості гнучких блоків СПУ (олігоетерна компонента) за рахунок її вивільнення внаслідок структуривання систем при введенні координаційних сполук [7, 8].

На частотній залежності дійсної частини комплексної провідності (σ') спостерігається наявність плато провідності в області температур $40\text{--}120^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Згідно з рис. 2, частота, на якій спостерігається максимум на $M''(f)$, відповідає перегику на $\sigma'(f)$. Ця кореля-

ція також вказує на те, що максимуми на залежностях $M''(f)$ (рис. 1) пов'язані з процесами релаксації провідності.

Спектри часів релаксації для СПУ розраховували з використанням рівняння $\tau_{max} = 1/(2\pi f_{max})$. Значення f_{max} було визначене з максимумів на $M''(f)$. Температурні залежності часу релаксації (τ_{max}) у координатах Арреніуса наведено на рис. 3.

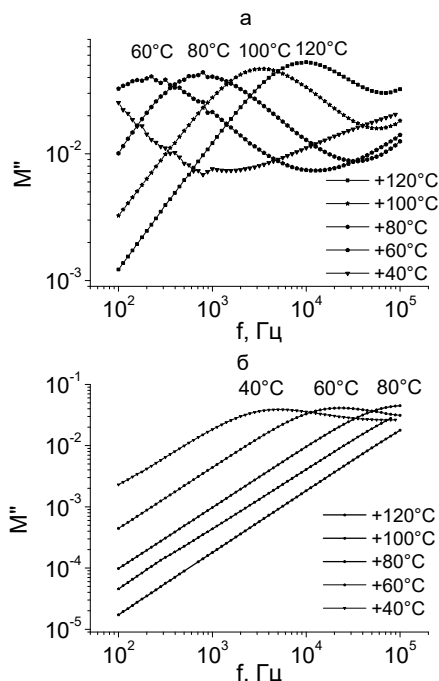


Рис. 1. Частотні залежності M'' для СПУ-0 (а) та СПУ-3 (б) при різних температурах

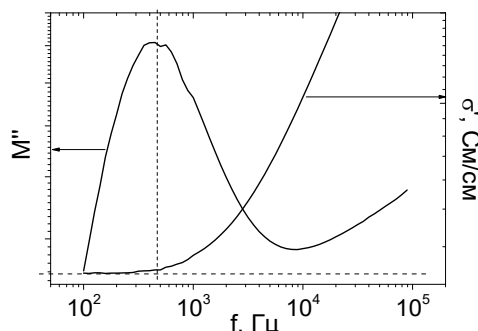


Рис. 2. Типова частотна залежність дійсної частини комплексної провідності (σ') та уявної частини електричного модуля (M'') для СПУ-0

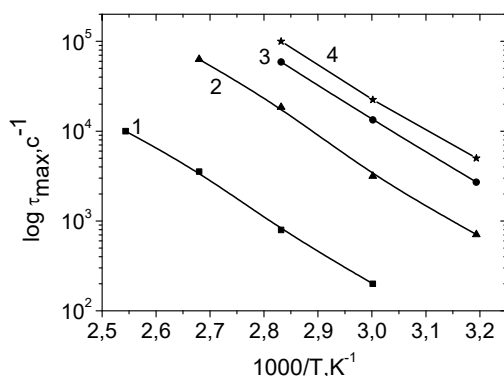


Рис. 3. Обернені температурні залежності часу релаксації для СПУ: 1 – СПУ-0; 2 – СПУ - 1; 3 – СПУ - 2; 4 – СПУ - 3

Аналіз результатів показує, що введення в СПУ гетерополіядерних металокомплексів у всіх випадках призводить до зменшення значень τ_{max} у діапазоні температур 40–120°C. Це також вказує на збільшення молекулярної рухливості полімерних ланцюгів з введенням гетерополіядерних комплексів. При цьому така рухливість вища у випадку присутності в полімерній матриці комплексів з металоцентрами Ca/Cu.

Формалізм імпедансів $Z''(Z')$ був використаний для розділення внесків об'ємної поляризації в системах та поляризаційних ефектів на межі розділу між СПУ і електродом. Аналіз $Z''(Z')$ для ізотерм досліджуваних СПУ дає можливість обчислити значення провідності при постійному струмі σ_{dc} . Температурні залежності σ_{dc} для СПУ наведено на рис. 4.

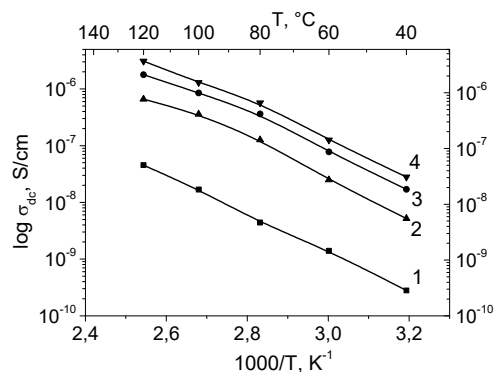


Рис. 4. Температурні залежності σ_{dc} для СПУ: 1 – СПУ-0; 2 – СПУ - 1; 3 – СПУ - 2; 4 – СПУ - 3

Як видно з рис. 4, провідність при постійному струмі (σ_{dc}) для СПУ зростає зі збільшенням температури на 1–1,5 порядки. Таке підвищення провідності зі зростанням температури є характерним для йонного типу провідності та, в даному випадку, пов'язане зі збільшенням сегментальної рухливості олігоетерної компоненти СПУ [8, 9].

Введення комплексів металів в полімерну матрицю може покращувати механічні характеристики полімерів [2, 3, 8]. Одержані значення міцності на розрив (σ) та відносного подовження при розриві (ϵ_p) для досліджених металовмісних СПУ наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Механічні характеристики
для вихідного та металовмісних СПУ

Зразок	Міцність на розрив, МПа	Подовження при розриві, %
СПУ-0	4,3	420
СПУ-1	9,2	564
СПУ-2	8,4	560
СПУ-3	7,8	568

З табл. 1 видно, що введення гетерополіядерних комплексів металів в СПУ приводить до підвищення міцності на розрив системи на 3,5–4,9 МПа. Це пов'язано зі здатністю функціональних груп СПУ взаємодіяти з гетерополіядерними комплексами, тим самим створюючи додаткові фізичні вузли зшивання [8, 9]. Варто зазначити, що найвищим значенням міцності на розрив характеризується СПУ, модифікований комплексом Sr/Cu (СПУ-1). При цьому значення подовження при розриві для всіх досліджених металовмісних СПУ зростає в середньому на 144%.

Висновки. Таким чином, введення гетерополіядерних комплексів у сітчасті поліуретани веде до зростання рівня провідності систем на 1–1,5 порядки. При цьому спостерігається зростання значень міцності на розрив від 4,3 МПа до 9,2 МПа, а значення подовження при розриві – в середньому на 144%.

Список використаних джерел

1. Krol P. Prog. Mater. Sci., 2007, 52, 6, 915–1015.
2. Нізельський Ю.М., Скакун Ю.В., Козак Н.В., Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Давиденко В.В., Нестеров О.А. Полімерний журнал, 2007, 29(3), 218–221.
3. Nizel's'kyj Yu.M., Skakun Yu.V., Kozak N.V., Mamunia Ye.P., Yurzhenko M.V., Davydenko V.V., Nesterov O.A. Polimernyj zhurnal, 2007, 29(3), 218–221 (in Ukrainian).
3. Козак Н.В., Лобко Є.В., Клепко В.В. Вопросы химии и химтехнологии, 2012, 1, 46–51.
4. Kozak N.V., Lobko Ye.V., Klepko V.V. Voprosy himii i himtehnologii, 2012, 1, 46–51 (in Ukrainian).
4. Нізельський Ю.М., Скакун Ю.В., Лобко Є.В., Козак Н.В. Полімерний журнал, 2007, 29, 2, 113–118.
5. Nizel's'kyj Yu.M., Skakun Yu.V., Lobko Ye.V., Kozak N.V. Polimernyj zhurnal, 2007, 29, 2, 113–118 (in Ukrainian).
5. Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Клепко В.В. Фізика конденсованих високомолекулярних систем, 2007, 12, 48–57.
6. Pissis P., Kyritsis A., Georgoussis G., Shilov V. V., Shevchenko V. V. Solid state ionics, 2000, 136, 255–260.
7. Gagol'kina Z.O., Lobko Eu.V., Fomenko A.O., Klepko V.V., Kokozay V.M., Petrusenko S.R., Stetsyuk O.M. Proceedings of the VII Intern. Sci. conf., Kyiv (In Ukrainian), 2014, p. 116–120.
8. Гаголкина З., Лобко Е., Козак Н., Гомза Ю., Клепко В., Кокозей В., Петрусенко С., Стецюк О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2014, 1(50), 29–32.
9. Kremer F., Schonhals A. Broadband dielectric spectroscopy, Springer, 2002, 729 p.
10. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение, Москва, 1981, 9 с.
- GOST 14236-81. Plenki polimernye. Metod ispytaniya na rastyzhenie, Moscow, 1981, 9 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 31.08.16

З. Гаголкина, канд. хим. наук,
Е. Лобко, канд. хим. наук,
lobko_zhenia@i.ua
В. Клепко, д-р физ.-мат. наук,
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев,
В. Кокозей, д-р хим. наук,
С. Петрусенко, канд. хим. наук,
Н. Плюта, студент,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
В. Овсянкина, канд. хим. наук
НТУУ "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", Киев

ДИЕЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ С ВВЕДЕННЫМИ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Ca/Cu И Sr/Cu

Исследованы диэлектрические и механические свойства сетчатых полиуретанов с гетерополиядерными комплексами, которые содержат металлоцентры CaCu и SrCu. Показано, что уровни диэлектрической проводимости систем увеличиваются почти в 1,5 раза по сравнению с исходной матрицей. Прочность на разрыв металлодержащих систем увеличивается с 4,3 до 9,2 МПа.

Ключевые слова: сетчатый полиуретан, диэлектрические свойства, механические свойства, гетерополиядерные комплексы.

Z. Gagolkyna, PhD,
Eu. Lobko, PhD
lobko_zhenia@i.ua,
V. Klepko, Dr. Sci.
The Institute of Macromolecular chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv,
V. Kokozay, Dr. Sci.,
S. Petrusenko, PhD,
N. Plyuta, student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
V. Ovsiankina, PhD,
NTUU "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv

DIELECTRIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYURETHANES WITH INTRODUCED *IN SITU* HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXES Ca/Cu AND Sr/Cu

The dielectric and mechanic properties of cross-linked polyurethanes (CPU) with introduced in situ heteropolynuclear complexes CaCu and SrCu were analyzed.

It is shown that the addition of metal complexes in polyurethane matrix leads to increasing of conductivity at direct current. Thus, the level of dielectric conductivity increases from 1 to 1.5 orders compared with the metal-free matrix. Besides, the growth of the temperature results in increasing of the conductivity of all investigated systems. This effect points on the ionic type of conductivity. Herewith, the macro chains mobility increase in polyurethanes with metal complexes compared with the metal-free matrix due to complexes formation between functional groups in polyurethane and heteropolynuclear metals' complexes.

The introduction of heteropolynuclear metals' complexes in polyurethane leads to increase in the values of tensile strength and elongation at break, compared with the corresponding values for the metal-free CPU. Thus, the values of tensile strength of polyurethanes with metal complexes grow from 4.3 to 9.2 MPa. This effect is observed due to the ability of the polyurethane functional groups interact with heteropolynuclear metal complexes. Thereby, the additional physical cross-linking nodes are created. The polyurethane, modified with heteropolynuclear complex Sr/Cu, is characterized with the highest values of tensile strength. The values of elongation at break for all polyurethane systems grow on average by 144%.

Keywords: cross-linked polyurethane, dielectric properties, mechanical properties, heteropolynuclear complexes.

УДК 546.791.6-381+547.792.4

О. Ващенко, асп.

alexvashchenko@ukr.net;

І. Росомаха, студ.;

Д. Хоменко, канд. хім. наук;

Р. Дорошук, канд. хім. наук;

Р. Лампека, д-р хім. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ УРАНІЛ-ІОНУ З ЕСТЕРАМИ 3-ГІДРОКСИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛІЛОЦТОВИХ КИСЛОТ

Описано методики синтезу нових похідних 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот та продуктів їх взаємодії з ураніл-іоном. Встановлено, що комплекси $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ біядерні, ліганди координуються за рахунок нітрогенів триазолу, карбоксильної групи та бідентатно-місткового кисню гідроксиметилу. Показано, що естери H_2L^1 та H_3L^2 в присутності ацетату уранілу гідролізують, утворюючи комплекси відповідних карбонових кислот H_3L^1 та H_4L^2 , запропоновано схему даного процесу.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ураніл-іон, гідроліз, ІЧ спектроскопія, ЯМР спектроскопія

Вступ. Вивчення координаційної хімії ураніл-іону з органічними лігандами важливе з декількох причин. Зокрема, використання таких лігандів дозволяє визначати вміст ураніл-іону за допомогою методик, що базуються на флуоресцентних [1] та інших спектральних характеристиках відповідних комплексів [2]. Координаційні сполуки уранілу з чотиридентатними лігандами, що містять в екваторіальній площині лабільні монодентатні ліганди, здатні активувати органічні субстрати в реакціях перенесення ацильних груп [3], приєднанні тіолів до циклічних та нециклічних енонів [4], метилвінілкетону до β -кетоестерів [5], тощо. Окрім того, здатність рухливих молекул розчинників в координаційній сфері уранілу замінюватися на інші ліганди, робить можливим використання комплексів ураніл-іону як сенсорів фторид, гідрофосфат аніонів та деяких нуклеозидів [6, 7]. Синтез та дослідження властивостей нових координаційних сполук ураніл-іону дозволяє очікувати більш ефективних методів регенерації урану з відходів ядерної промисловості. Цей напрямок значною мірою забезпечується використанням полідентатних екстрагентів, які селективно координують ураніл-іон [8–10]. Головні вимоги, що висуваються до екстрагентів – здатність утворювати з ураніл-іоном нейтральні комплекси та витіснити з координаційної сфери уранілу сольватовані молекули розчинників. Зокрема, хороша здатність до екстракції ураніл-іону показали азометинові O,N-донорні ліганди [9, 10], що здатні утворювати з ураніл-іоном біядерні комплекси. Стабільні в розчинах ДМСО комплексні сполуки з ураніл-іоном здатні також утворювати O,N_xO-донорні ліганди – похідні 1,2,4-триазолів [11, 12]. Зважаючи на це, нами було отримано комплексні сполуки уранілу з 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтовими кислотами та досліджено їх фізико-хімічні властивості.

Об'єкти та методи дослідження. Як вихідні сполуки для синтезу органічних лігандів було використано гідразин гідрат ("ч"), гідрозид гліколевої та іміноестер ціаноцтової кислот, що були отримані відповідно до відомих методик [13, 14]. Для синтезу координаційних сполук уранілу було використано $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("чда"). Використані розчинники (метанол, етанол) попередньо очищували та осушували за стандартними методиками [15].

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося з використанням спектрометра "Spectrum BX Perkin Elmer" в діапазоні 400–4000 cm^{-1} у таблєтках KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук реєстрували в розчині ДМСО- d_6 за допомогою спектрометра "Mercury 400" фірми Varian. Як стандарт для відліку хімічних зсувів використовували сигнал залишкових протонів ДМСО ($\delta = 2,503$ м.ч. [16]).

Синтез етилового естеру 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти (H_2L^1). До розчину 18,0 г (113 ммоль) моноіміноестеру маленової кислоти в 100 мл етанолу додавали 9,0 г (100 ммоль) гідрозиду гліколевої кислоти і суміш кип'ятили впродовж 6 год. Отриманий розчин упарювали, а залишок перекристалізовували зі 100 мл ацетонітрилу. Вихід: 16 г (86 %). Т. пл. 87–89°C. Спектр ^1H ЯМР, м.ч.: 1,18 (3H, т, CH_2CH_3); 3,65 (2H, с, CH_2); 4,08 (2H, к, CH_2CH_3); 4,54 (2H, с, CH_2OH); 5,67 (1H, с, CH_2OH); 13,68 (1H, с, NH).. Основні смуги ІЧ спектру (cm^{-1}): 3485, 1717, 1443, 1404, 1366, 1071. Розраховано для $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (%): C, 45,4; H, 5,99; N, 22,69. Знайдено: C, 45,45; H, 5,92; N, 22,6.

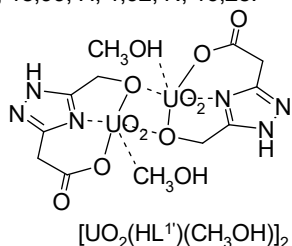
Синтез гідрозиду 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти. Суміш 5 г (0,027 моль) естеру H_2L^1 та 1,4 мл (0,027 моль) гідразин гідрату в 100 мл метанолу кип'ятили впродовж 16 годин. Утворений осад гідрозиду відфільтровували, промивали 3 рази метанолом (по 10 мл) та висушували на повітрі. Вихід: 3,9 г (84%). Т. пл. = 182°C. Спектр ^1H ЯМР, м.ч.: 3,45 (2H, с, CH_2); 4,22 (2H, с, NHNH_2); 4,47 (2H, с, CH_2); 5,37 (1H, с, OH); 9,15 (1H, NHNH_2); 13,38 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (cm^{-1}): 3287, 1665, 1456, 1496, 1400, 1259, 1030. Розраховано для $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2$ (%): C, 35,09; H, 5,30; N, 40,92. Знайдено: C, 35,14; H, 5,22; N, 40,81.

Синтез етилового естеру 2-[5-{[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]метил}-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти (H_3L^2). Суміш 3,5 г (0,02 моль) іміноестеру маленової кислоти та 3 г (0,017 моль) гідрозиду 2-[5-(гідроксиметил)-1H-1,2,4-триазол-3-іл]оцтової кислоти у 100 мл етанолу кип'ятили впродовж 24 годин. Утворений осад H_3L^2 відфільтровували, промивали 3 рази етанолом (по 10 мл) та висушували на повітрі. Вихід: 4,85 г (91%). Т. пл. = 174°C. Спектр ^1H ЯМР, δ м.ч.: 1,18 (3H, т, CH_2CH_3); 3,70 (2H, с, CH_2); 4,04 (2H, с, CH_2); 4,20 (2H, к, CH_2CH_3); 4,48 (2H, с, CH_2OH); 5,65 (1H, с, CH_2OH); 13,62 (2H, т, NH). Основні смуги ІЧ спектру (cm^{-1}): 3481, 3146, 3000, 1726, 1559, 1508, 1449, 1377, 1326, 1216, 1136, 1136, 1071, 866. Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_3$ (%): C, 45,11; H, 5,3; N, 31,56. Знайдено: C, 45,15; H, 5,27; N, 22,54.

Синтез $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$. До розчину 344 мг (8 ммоль) $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл метанолу приливали розчин 150 мг (8 ммоль) ліганду в 20 мл метанолу. З утвореного прозорого розчину при стоянні протягом двох днів випадали жовті кристали, які відфільтровували, промивали метанолом та висушили на повітрі до постійної маси. Вихід 197 мг (61%). Спектр ^1H ЯМР, м.ч.: 4,35 (2H, с, CH_2); 7,23 (2H, с, CH_2); 14,70 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (cm^{-1}): 1590, 1539, 1463, 1417, 1383, 1033, 923. Розраховано для

$C_{12}H_{18}N_6O_{10}U_2(\%)$: C, 16,33; H, 2,05; N, 9,52. Знайдено: C, 16,39; H, 2,08; N, 9,48.

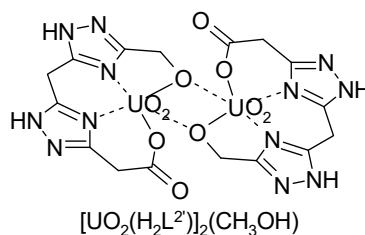
Синтез $[UO_2(HL^2)]_2(CH_3OH)$. До розчину 239 мг (5,6 ммоль) $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в 10 мл метанолу приливали розчин 150 мг (5,6 ммоль) ліганду в 20 мл метанолу. З утвореного прозорого розчину при стоянні протягом двох днів випали жовті кристали, які відфільтрували, промили метанолом та висушили на повітрі до постійної маси. Вихід 173 мг (67%). Спектр 1H ЯМР, м.ч.: 4,22 (2H, с, CH_2); 4,96 (2H, с, CH_2); 7,46 (2H, с, CH_2); 15,04 (1H, с, NH). Основні смуги ІЧ спектру (cm^{-1}): 1472, 1451, 1414, 1389, 1608, 1014, 920. Розраховано для $C_{16}H_{20}N_{12}O_{10}U_2(\%)$: C, 18,91; H, 1,98; N, 16,34. Знайдено: C, 18,99; H, 1,92; N, 16,28.



Утворення комплексів 3-гідроксиметил-1,2,4-триазол-5-карбонових кислот підтверджується зникненням в ІЧ спектрах інтенсивної смуги поглинання $\nu(C=O)$ естеру при 1710–1717 cm^{-1} , та появою інтенсивних смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням $\nu(COO^-)$ карбонових кислот в області 1590–1608 cm^{-1} (рис. 1). Присутність катіону UO_2^{2+} в складі комплексів $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$ та $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$ підтверджується наявністю смуги поглинання валентних коливань

Результати та їх обговорення. Для синтезу координаційних сполук $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$ та $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$ було використано ацетат уранілу, оскільки попередні дослідження показали, що присутність у реакційній суміші сильних кислот, що утворюються в процесі утворення комплексів з інших солей, зокрема нітрату уранілу, заважає координації гідроксильної групи в депротонованому вигляді [17].

Нами було встановлено, що взаємодія естерів H_2L^1 та H_2L^2 з ураніл-іоном призводить до утворення біядерних комплексів з відповідними карбоновими кислотами H_2L^1 та H_2L^2 наступної будови:



$\nu(U=O)$ в області 920–923 cm^{-1} . Інтенсивна смуга поглинання зв'язку $\nu(C-O)$ гідроксиметилу при 1060–1071 cm^{-1} у спектрах комплексів зміщується у низькочастотну ділянку (табл. 1), та знаходиться при 1021–1057 cm^{-1} , що характерно для координованої гідроксильної групи [18]. Про депротонування гідроксильної групи гідроксиметилу в комплексах уранілу свідчить відсутність смуги валентних коливань $\nu(O-H)$ при 3485 cm^{-1} .

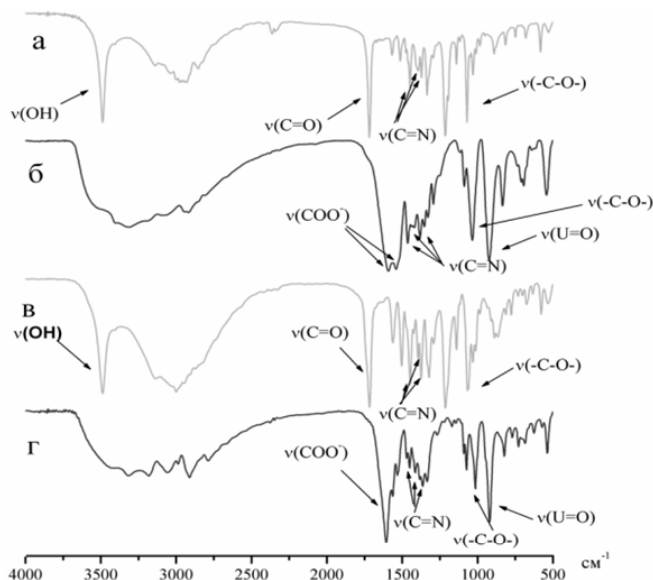


Рис. 1. ІЧ-спектри естерів H_2L^1 (а) та H_3L^2 (в) та комплексів $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$ (б) та $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$ (г)

Таблиця 1

Основні частоти ІЧ спектрів сполук H_2L^1 , H_3L^2 та отриманих на їх основі комплексів, cm^{-1}						
Сполука	$\nu(\text{триазол})$	$\nu(C-O)$	$\nu(OH)$	$\nu(OCO)$	$\nu(C=O)$	$\nu(COO^-)$
H_2L^1	1443, 1404, 1366	1071	3485	1216	1717	-
H_3L^2	1468, 1447, 1414, 1385	1060	3485	1216	1710	-
$[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$	1463, 1417, 1383	1021	-	-	-	1590
$[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$	1472, 1451, 1414, 1389	1057	-	-	-	1608

В 1H ЯМР спектрах комплексів $[UO_2(HL^1)(CH_3OH)]_2$ та $[UO_2(H_2L^2)]_2(CH_3OH)$ сигнал протону, що відповідає OH групі, відсутній (табл. 2), що добре узгоджується з даними ІЧ спектрів та свідчить про утворення зв'язку метал-оксиген. Дуже сильного зсуву в слабке поле на 3,1–3,3 м.ч. зазнають сигнали протонів метиленової групи гідроксиметилу, що, ймовірно, пов'язано з силь-

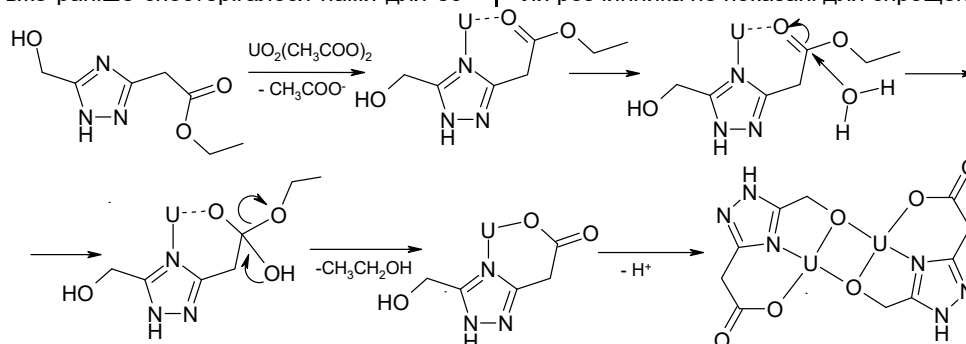
ним електроакцепторним впливом двох іонів уранілу, які бідентатно-містково координовані депротонованою гідроксильною групою. Слабопольного зсуву на 1,0–1,4 м.ч. зазнає сигнал протону NH групи триазольного кільця. Сигнали протонів гідроксиметилу в області 7–7,5 м.ч. можуть свідчити про стабільність біядерних комплексів в розчині ДМСО.

Таблиця 2

Дані ^1H ЯМР спектрів сполук H_2L^1 , H_3L^2 та комплексів уранілу з відповідними кислотами						
Сполука	CH_2CH_3	CH_2CH_3	CH_2OH	CH_2OH	CH_2	NH
H_2L^1	1,18	4,54	5,67	4,10	3,65	13,68
H_3L^2	1,18	4,52	5,65	4,10	3,64 3,82	13,68
$[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$	-	-	-	7,23	4,35	14,70
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$	-	-	-	7,46	4,22 4,96	15,04

Варто зазначити, що про гідроліз естерної групи лігандів під впливом координації ураніл-іоном та утворення комплексів відповідних карбонових кислот свідчить також відсутність сигналів групи $-\text{C}_2\text{H}_5$ в ^1H ЯМР спектрах комплексів $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$. Проходження процесу гідролізу естерних груп вже раніше спостерігалось нами для ес-

теру 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолілоцтової [11] та діестеру 1,2,4-триазолілдіоцтової [12] кислот, і на основі цих даних нами було запропоновано наступну схему взаємодії ураніл-іону з етиловими естерами 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот (на прикладі естеру H_2L^1 ; оксигени уранілу та координовані молекули розчинника не показані для спрощення схеми):



Ми вважаємо, що координація ураніл-іоном атома оксигену карбонільної групи естеру сприяє нуклеофільній атаці молекулою води атома карбону естерної групи. Присутні в розчині ацетат-іони виступають при цьому акцепторами протонів гідроксильних груп моноядерних комплексних частинок, сприяючи формуванню біядерного комплексу.

Таким чином, нами описано методики синтезу нових похідних 3-гідроксиметил-1,2,4-триазолілоцтових кислот, та продуктів їх взаємодії з ураніл-іоном. Встановлено, що естери H_2L^1 та H_3L^2 в присутності ацетату уранілу гідролізують, утворюючи комплекси відповідних карбонових кислот H_3L^1 та H_4L^2 , запропоновано схему даного процесу. Синтезовані органічні сполуки та комплекси уранілу було досліджено за допомогою ІЧ та ^1H ЯМР спектроскопії, елементного аналізу. За допомогою ^1H ЯМР спектроскопії досліджень комплексів $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ та $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ було показано, що комплекси біядерні, ліганди координуються за рахунок нітрогенів триазолу, карбоксильної групи та бідентатно-місткового оксигену гідроксиметилу.

Список використаних джерел

- Kumar S., Maji S., Joseph M., Sankaran K. Spectrochim. Acta, Part A, 2015, 138, 509–516.
- Kuntic V.S., Males'ev D.L., Radovic Z.V., Kosanic M.M. J. Agric. Food Chem., 1998, 46, 5139–5142.
- Van axel Castelli V., Cacciapaglia R., Chiosos G., van Veggel F.C.J.M., Mandolini L., Reinhoudt D.N. Inorg. Chim. Acta, 1996, 246, 181–193.

- Van axel Castelli V., Dalla Cort A., Mandolini L., Reinhoudt D.N., Schiaffino L. Eur. J. Org. Chem., 2003, 627–633.
- Cort A.D., Mandolini L., Schiaffino L. J. Org. Chem., 2008, 73, 9439–9442.
- Cort A.D., Forte G., Schiaffino L. J. Org. Chem., 2011, 76, 7569–7572.
- Ion A.C., Ion I., Antonisse M.M.G., Snelink-Rel B.H.M., Reinhoudt D.N. Russ. J. Gen. Chem., 2001, 71, 159–161.
- Sessler J.L., Melfi P.J., Pantos G.D., Coord. Chem. Rev., 2006, 250, 816–843.
- Bharara M.S., Strawbridge K., Vilesek J.Z., Bray T.H., Gorden A.E.V. Inorg. Chem., 2007, 46, 8309–8315.
- Bharara M.S., Hefflin K., Tonks S., Strawbridge K.L., Gorden A.E.V. Dalton Trans., 2008, 2966–2973.
- Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Ващенко О.В., Лампека Р.Д. Укр. хим. журнал, 2014, 80(12), 83–86.
- Khomenko D. M., Doroshuk R. O., Vashchenko O. V., Lampeka R. D. Ukrainskii himicheskii zhurnal, 2014, 80(12), 83–86.
- Ващенко О.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д. Доповіді НАН України, 2015, 4, 99–104.
- Vashchenko O. V., Khomenko D. M., Doroshuk R. O., Lampeka R. D. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2015, 4, 99–104.
- Volovelskii L.N., Knorozova G.V. J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 1964, 34, 343–349.
- Clickman S.A., Cope A.C. J. Am. Chem. Soc. 1945, 67(6), 1012–1016.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976, 541 с.
- Gordon A., Ford R. The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references, Moscow, Mir, 1976, 541 p.
- Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. J. Org. Chem., 1997, 62(21), 7512–7515.
- Vashchenko O.V., Khomenko D.M., Doroshuk R.O., Severynovska O.V., Starova V.S., Trachevsky V.V., Lampeka R.D. Theoretical and Experimental Chemistry, 2016, 52(1), 38–43.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A, 6th edition, New York, John Wiley & Sons, 2009, 432 p.

Надійшла до редколегії 18.07.16

А. Ващенко, асп.
alexvashchenko@ukr.net,
И. Росомаха, студ.
Д. Хоменко, канд. хим. наук
Р. Дорошук, канд. хим. наук,
Р. Лампека д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАНИЛ-ИОНА С ЭСТЕРАМИ 3-ГИДРОКСИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Описаны методики синтеза новых производных 3-гидроксиметил-1,2,4-триазолилукусных кислот и продуктов их взаимодействия с уранил-ионом. Показано, что эфиры H_2L^1 и H_3L^2 в присутствии ацетата уранила гидролизуют, образуя комплексы соответствующих карбоновых кислот H_3L^1 и H_4L^2 , предложена схема данного процесса. На основании данных ^1H ЯМР и ИК спектроскопии предложено биядерное строение комплексов $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$, в которых лиганды координируются за счет атома азота триазола, карбоксильной группы и бидентатно-мостикового кислорода гидроксиметилу.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, уранил-ион, гидролиз, ИК спектроскопия, ЯМР спектроскопия

O. Vashchenko, PhD-Student
alexvashchenko@ukr.net,
I. Rosomaha, Student,
D. Khomenko, PhD,
R. Doroschuk, PhD,
R. Lampeka, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

STUDY OF THE URANYL ION INTERACTION WITH 3-HYDROXYMETHYL-1,2,4-TRIAZOLYLACETIC ACID ESTERS

The synthesis of new derivatives of 3-hydroxymethyl-1,2,4-triazolylacetic acids were described as well as the products of their interaction with uranyl ion. It was shown that 3-hydroxymethyl-1,2,4-triazolylacetic acid esters undergo an hydrolysis in the presence of uranyl ions and form the uranyl complexes with corresponding acids. The composition and structure of obtained compounds were determined by IR and ^1H NMR spectroscopy and elemental analysis. Complexes $[\text{UO}_2(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]_2$ and $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^2)]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ have dinuclear structure and are stable in DMSO solution. The triazole nitrogen, the oxygen of carboxyl group and the hydroxymethyl oxygen take part in bond formation between uranyl ions and organic ligands. The disappearance in the IR spectra intense band $\nu(\text{C}=\text{O})$ from esters at $1710\text{--}1717\text{ cm}^{-1}$, and the appearance of the intensive stretching vibration bands $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ from carboxylic acids at $1590\text{--}1608\text{ cm}^{-1}$ confirmed formation of complexes with acids H_2L^1 and H_2L^2 . In the spectra of the complexes an intense absorption band of $\nu(\text{C}-\text{O})$ of hydroxymethyl fragment shifts in the low-frequency field from $1060\text{--}1071\text{ cm}^{-1}$ to $1021\text{--}1057\text{ cm}^{-1}$, that is typical for coordinated hydroxyl group. Furthermore in the spectra of the complexes the band $\nu(\text{O}-\text{H})$ at 3485 cm^{-1} disappears indicating the deprotonation of the hydroxyl group. The scheme of the interaction between the esters H_2L^1 and H_2L^2 and uranyl ion was proposed. In the reaction mixture acetate ions act as acceptors of protons of hydroxyl groups of mononuclear complex particles, helping to create binuclear complexes.

Keywords: 1,2,4-triazole, uranyl ion, hydrolysis, IR spectroscopy, NMR spectroscopy

УДК 546.98+547.792+543.429.23

Ю. Огороднік, студ.;
Б. Захарченко, асп.
stereoblum@ukr.net;

Д. Хоменко, канд. хім. наук;

Р. Дорошук, канд. хім. наук;

Р. Лампека д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 3-(2-ПІРИДИЛ)-N-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Pd(II) НА ЇХ ОСНОВІ

Алкілюванням 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу йодистим метилом було отримано два ліганди 3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазол (L^1) і 3-(2-піридил)-N²-метил-1,2,4-триазол (L^2) та комплекси паладію(II) складу PdLCl_2 на їх основі. Будову отриманих комплексів досліджено за допомогою ІЧ та ^1H ЯМР спектроскопії.

Ключові слова: 1,2,4-триазолі, паладій(II), ІЧ спектроскопія, ЯМР спектроскопія.

Вступ. Однією з актуальних задач сучасної координаційної хімії є створення сполук, що здатні проявляти протиракову активність. Цисплатин, $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, широко використовується в хіміотерапії раку [1, 2], проте є токсичним та має широкий діапазон побічних ефектів. Оскільки комплекси паладію(II) та платини(II) вважаються структурними аналогами, перспективним є дослідження координаційних сполук Pd(II) як потенційних протипухлинних препаратів [3, 4]. Також відомо, що токсична дія протиракових препаратів пов'язана саме із швидкістю гідролізу відповідних координаційних сполук [5], тому актуальним є синтез термодинамічно та кінетично інертних комплексів Pd(II). Ліганди на основі похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу відповідають вимогам, оскільки, по-перше, здатні до хелатоутворення, що сприяє отриманню стабільних комплексів [6, 7], по-друге, шляхом алкілювання можна варіювати замісники в першому та другому положенні азолу, по-третє, піридинові та триазольні фрагменти є хромофорами, тобто можуть бути ідентифіковані за допомогою фотометричних методів досліджень [8].

У даній роботі описано синтез, результати досліджень будови комплексів складу $\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2$, де L^1 – 3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазол і L^2 – 3-(2-піридил)-N²-метил-1,2,4-триазол. Ліганди такого класу здатні до хелатоутворення і на відміну від неалкільованих аналогів координуються виключно у молекулярній формі [9].

Об'єкти і методи досліджень. Під час проведення експериментальних робіт були використані органічні розчинники: метанол ("чда"), ацетонітрил ("чда"), хлористий метилен ("чда"), диметилформамід ("чда"), метил-трет-бутиловий етер ("чда"). Вихідними сполуками, що використовувались в органічному синтезі були:

2-ціанопіридин ("чда"), формілгідазин ("чда"), метилйодид ("чда"), карбонат калію ("ч"). При одержанні координаційних сполук як вихідне використовували сіль: $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ("Aldrich").

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук виконували за допомогою спектрометра "Spektrum BX Perkin Elmer" в діапазоні $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ з використанням таблеток KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук отримано з використанням спектрометра "Mercury 400" фірми Varian. Як розчинники використовували $\text{DMSO}-d_6$, CDCl_3 . Елементний аналіз синтезованих сполук виконували на CHN-аналізаторі фірми "Carlo Erba". Температури плавлення визначали за допомогою приладу "SMP3" (Stuart Scientific).

3-(2-піридил)-1,2,4-триазол. В 200 мл метанолу розчиняли 30,00 г (0,288 моль) 2-ціанопіридину і додавали при перемішуванні 1,8 г (0,078 моль) подрібненого металічного Na. Після повного розчинення натрію колбу закривали та залишили на одну годину. До отриманого розчину додавали 17,01 г (0,283 моль) гідразиду мурашиної кислоти та перемішували за кімнатної температури впродовж однієї години. Практично одразу після розчинення всієї наважки гідразиду спостерігалось утворення амідразону. Осад фільтрували, промивали метиловим спиртом, сушили на повітрі та розплавляли. Отриманий плав – спектрально чистий 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол придатний для використання у наступній стадії синтезу. Вихід реакції 30,8 г; (72 %). $T_{\text{пл}} = 166\text{--}167^\circ\text{C}$. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz); δ м.ч.: 14.42(1H, s, NH), 8.83(1H, d, py-H₆), 8.31(1H, d, py-H₃), 8.24(1H, s, trz-H), 7.91(1H, dd, py-H₄), 7.43(1H, dd, py-H₅). Теоретично розраховано для $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4$: C, 57,4; H, 4,1; N, 38,4. Знайдено: C, 57,5; H, 4,3; N, 38,9.

Алкілювання 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу метиліодидом. До суспензії 14,38 г (0,101 моль) карбонату калію в 200 мл диметилформаміду додавали 10 г (0,068 моль) 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу та 4,9 мл (0,079 моль) метиліодиду. Отриману реакційну суміш перемішували протягом 12 годин за кімнатної температури. Осад відфільтровували, фільтрат концентрували та випарювали досуха. Сухий залишок розчиняли у воді та екстрагували дихлорметаном. Органічну фазу сушили над сульфатом натрію та упарювали. За допомогою тонкошарової хроматографії було встановлено, що залишок після упарювання складається з двох речовин. Використовуючи колонкову хроматографію (сорбент – $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, елюент – МТБЕ, $R_f=0,5$) вдалось виділити **3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазол (L¹)**: Вихід 4,5 г (46%). $T_{\text{пл}}=55-61^\circ\text{C}$. ^1H NMR (ДМСО- d_6 , 400 МГц); δ м.ч.: 8,73(1H, d, py-H₆), 8,12(1H, d, py-H₃), 8,04(1H, s, trz-H), 8,01(1H, dd, py-H₄), 7,53(1H, dd, py-H₅), 4,23(3H, s, CH₃). ІЧ (табл. KBr); cm^{-1} : 3106, 1587, 1475, 1406, 1282, 1185, 915, 810, 754. Теоретично розраховано для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$: C, 60,0; H, 5,0; N, 35,0. Знайдено: C, 60,0; H, 5,3; N, 35,2.

Продовжуючи елюювання тим самим розчинником отримували **3-(2-піридил)-N²-метил-1,2,4-триазол (L²)**: Вихід 4,3 г (42%). $T_{\text{пл}}=132-138^\circ\text{C}$. ^1H NMR (ДМСО- d_6 , 400 МГц); δ м.ч.: 8,62(1H, d, py-H₆), 8,56(1H, s, trz-H), 8,02(1H, d, py-H₃), 7,88(1H, dd, py-H₄), 7,42(1H, dd, py-H₅), 3,93(3H, s, CH₃). ІЧ (табл. KBr); cm^{-1} : 3435, 3106, 1615, 1518, 1365, 1275, 1143, 1032, 900, 762, 630. Теоретично розраховано для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$: C, 60,0; H, 5,0; N, 35,0. Знайдено: C, 60,3; H, 5,5; N, 35,5.

Pd(L)Cl₂ (загальна методика). Розчин L (0,123 г, 0,771 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали до розчину $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (0,200 г, 0,771 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Одержаний темно жовтий розчин залишали при кімнатній температурі на одну добу. Оранжевий осад, що утворився, відфільтровували та сушили на повітрі.

Pd(L¹)Cl₂ Вихід 0,242 г (93%). $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ (розкл.). ^1H NMR (ДМСО- d_6 , 400 МГц); δ м.ч.: 9,08 (1H, s, trz-H); 8,37 (1H, d, py-H₆); 8,41 (1H, d, py-H₃); 8,30 (1H, dd, py-H₄); 7,89 (1H, dd, py-H₅); 4,33 (3H, s, CH₃). ІЧ (табл. KBr); cm^{-1} : 3438, 3120, 1615, 1525, 1462, 1350, 1268, 1212, 1143, 1080, 1004, 873, 782, 747, 699, 610, 519, 394. Теоретично розраховано для $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$: C, 28,5; H, 2,4; N, 16,6. Знайдено: C, 28,1; H, 2,1; N, 16,9.

Pd(L²)Cl₂ Вихід 0,162 г (62%). $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ (розкл.). ^1H NMR (ДМСО- d_6 , 400 МГц); δ м.ч.: 9,19 (1H, s, trz-H); 8,96 (1H, d, py-H₆); 8,30 (1H, d, py-H₃); 8,15 (1H, dd, py-H₄); 7,80 (1H, dd, py-H₅); 4,06 (3H, s, CH₃). ІЧ (табл. KBr); cm^{-1} : 3439, 3106, 1615, 1538, 1475, 1420, 1365, 1282, 1191, 1143, 1087, 990, 879, 775, 761, 692, 602, 546, 393. Теоретично розраховано для $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$: C, 28,5; H, 2,4; N, 16,6. Знайдено: C, 28,8; H, 2,2; N, 16,1.

Результати та їх обговорення: Як ліганди в даній роботі було використано похідні 3-(2-піридил)-N-метил-1,2,4-триазолу. Ліганди було синтезовано за схемою, наведеною на рис. 1. На основі L¹ та L² було синтезовано координаційні сполуки паладію (II). При взаємодії еквімолярних кількостей $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ та лігандів утворювались моноядерні комплекси складу – $\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2$ та $\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2$. Результати фізико-хімічних методів досліджень показали, що у всіх випадках реалізується бідентатно-хелатний спосіб координації ліганду через атоми нітрогену піридинового циклу та N⁴ триазолу.

ІЧ спектри некоординованих лігандів та комплексів складу $\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2$ очікувано мають спільні риси, що обумовлено схожістю їх будови. В ІЧ спектрах лігандів L¹ та L² спостерігається вузька інтенсивна смуга валентних коливань зв'язку C–H триазольного фрагменту в області біля 3000 cm^{-1} , що в комплексах зміщена на

20–30 cm^{-1} . Смуги поглинання в області 1200–1600 cm^{-1} , зумовлені валентними коливаннями подвійних зв'язків піридинового та триазольного гетероциклів лігандів, при координації зазнають невеликого зсуву в довгохвильову ділянку на 50–70 cm^{-1} .

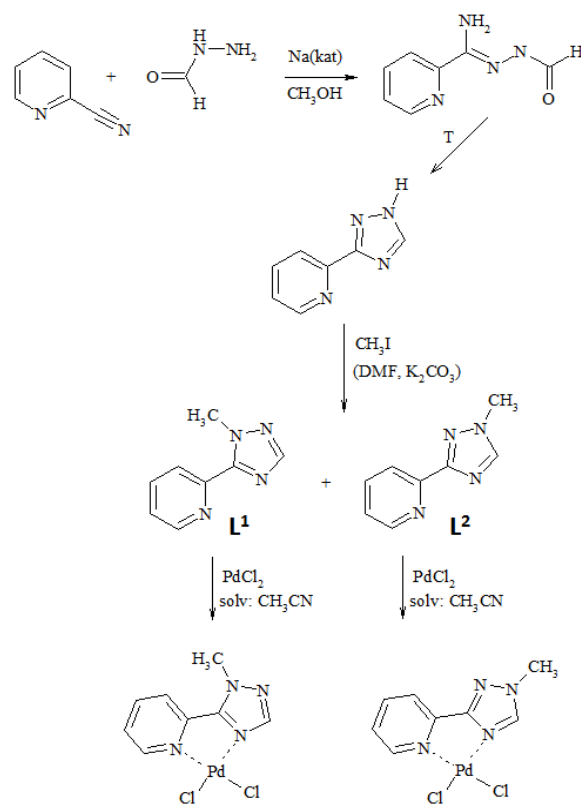


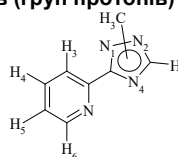
Рис. 1. Схема синтезу L¹ та L² та комплексів $\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2$ та $\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2$

ЯМР ^1H спектри отриманих лігандів також де в чому подібні, це обумовлено їх структурною схожістю. В ^1H ЯМР спектрі 3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазолу сигнали протонів піридинового циклу зміщені на 0,11–0,12 м.ч. в слабе поле порівняно з 3-(2-піридил)-N²-метил-1,2,4-триазолом. Сигнали протонів в 5-му положенні L¹ знаходяться в більш сильному полі порівняно з L². Сигнали N¹-CH₃ знаходяться в більш слабкому полі, ніж сигнал N²-CH₃, що можна пояснити близькістю перших до області від'ємної магнітної анізотропії, створеної піридиновим циклом.

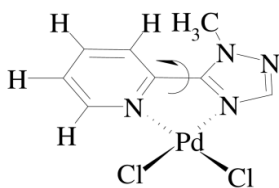
При координації сигнали всіх протонів лігандів тією чи іншою мірою зазнають зсуву у слабе поле. З таблиці 1 видно, що для піридинових протонів лігандів L¹ та L² цей зсув практично ідентичний. Для L¹ – $\Delta\delta=0,28\ldots0,36$, а для L² – $\Delta\delta=0,27\ldots0,38$. При координації L² сигнал орто-піридинового протону зсувається на 0,63 м.ч. в слабе поле, в той час як у випадку L¹ лише на +0,36 м.ч.

Також слід зазначити, що комплекс на основі 3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазолу частково дисоціює в розчині ДМСО. Про це свідчить поява сигналів протонів некоординованого ліганду, що зникають при додаванні до розчину зразка надлишкової кількості PdCl_2 . В $\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2$ аналогічних процесів не спостерігається. Це може бути зумовлено тим, що 3-(2-піридил)-N²-метил-1,2,4-триазолу при утворенні хелатних циклів мають планарну будову, а у випадку N¹ алкільованих лігандів при утворенні координаційних сполук метил направлений до піридинового циклу, що створює стеричні утруднення (рис. 2) і призводить до послаблення координаційного зв'язку іона металу з лігандом.

Таблиця 1

Хімічні зсуви та мультиплетності протонів (груп протонів) в ПМР спектрах сполук HL та Pd(L)Cl₂, м.ч.* $L^1 = N^1-CH_3$; $L^2 = N^2-CH_3$.

Сполука	Віднесення протонів					
	py-H ₃	py-H ₄	py-H ₅	py-H ₆	trz-H	CH ₃
L ¹	8,13 (д.)	8,00 (дд.)	7,53 (дд.)	8,73 (д.)	8,01 (с.)	4,27 (с.)
Pd(L ¹)Cl ₂	8,41 (д.)	8,30 (дд.)	7,89 (дд.)	9,08 (д.)	8,37 (с.)	4,33 (с.)
Δδ	+0,28	+0,30	+0,36	+0,35	+0,36	+0,06
L ²	8,02 (д.)	7,88 (дд.)	7,42 (дд.)	8,62 (д.)	8,56 (с.)	3,93 (с.)
Pd(L ²)Cl ₂	8,30 (д.)	8,15 (дд.)	7,80 (дд.)	7,96 (д.)	9,19 (с.)	4,06 (с.)
Δδ	+0,28	+0,27	+0,38	+0,34	+0,63	+0,13

*Спектри записано в ДМСО-d⁶.Рис. 2. Структурна формула 3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазолу

Висновки. Шляхом алкілювання 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу було отримано два ліганди: 3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазол (L¹) та 3-(2-піридил)-N²-метил-1,2,4-триазол (L²). Розроблено спосіб розділення отриманих лігандів за допомогою колонкової хроматографії та синтезовано комплекси паладію(II) Pd(L¹)Cl₂ та Pd(L²)Cl₂ на їх основі. Було встановлено, що комплекси на основі 3-(2-піридил)-N¹-метил-1,2,4-триазолу (L¹) частково дисоціюють в розчині ДМСО, що було показано за допомогою ЯМР-спектроскопії.

Список використаних джерел

1. Rosenberg B., VanCamp L., Krigas T. Nature, 1965, 205, 698-709.
2. Jamieson E.R., Lippard S.J. Chem. Rev., 1999, 99 (9), 2467-2498.
3. Akdi K., Vilaplana R.A., Kamah S., Navarro J.A.R., Salas J.M., González-Vílchez F. J. Inorg. Biochem., 2002, 90, 51-60.
4. Zhao G.H., Lin H.K., Yu P., Sun H., Zhu S., Xuncheng S., Chen Y. J. Inorg. Biochem., 1999, 73, 145-149.
5. R. Mital, T.S. Srivastava, H.K. Parekh, Chitnis M.P. J. Inorg. Biochem., 1991, 41, 93-103.
6. Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д. Укр. хим. журнал, 2012, 78(7), 45-49.
7. Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 49, 21-23.
8. Джоуль Дж., Миллс К., Химия гетероциклических соединений, М.: Мир, 2004, 728 с.
9. Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д. Укр. хим. журнал, 2009, 75(7), 30-33.
10. Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д. Український хімічний журнал, 2009, 75(7), 30-33.

Надійшла до редколегії 19.07.16

Ю. Огородник, студ.,
Б. Захарченко
асп., stereoblum@ukr.net,
Д. Хоменко, канд. хим. наук,
Р. Дорошук, канд. хим. наук,
Р. Лампека д-р хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 3-(2-ПИРИДИЛ)-N-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II) НА ИХ ОСНОВЕ

Алкилированием 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола йодистым метилом было получено два лиганда 3-(2-пиридил)-N¹-метил-1,2,4-триазол (L¹) и 3-(2-пиридил)-N²-метил-1,2,4-триазол (L²) и комплексы палладия(II) состава PdL¹Cl₂ и PdL²Cl₂ на их основе. Строение полученных комплексов было исследовано с помощью ИК и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, палладий(II), ИК спектроскопия, ЯМР-спектроскопия.

Yu. Ogorodnik, Student,
B. Zaharchenko, PhD-Student
stereoblum@ukr.net,
D. Khomenko, PhD,
R. Doroshchuk, PhD,
R. Lampeka, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF 3-(2-PYRIDYL)-N-METHYL-1,2,4-TRIAZOLES AND THEIR COORDINATION COMPOUNDS WITH Pd(II)

Alkylation of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole with iodomethane leads to formation of 3-(2-pyridyl)-N¹-methyl-1,2,4-triazole (L¹) and 3-(2-pyridyl)-N²-methyl-1,2,4-triazole (L²), which were used for synthesis of palladium(II) complexes PdL¹Cl₂ and PdL²Cl₂. The composition and structure of obtained compounds were proposed on the basis of IR and ¹H NMR spectroscopy data and elemental analysis.

IR spectra of synthesized ligands have a lot in common, due to their structure similarity. In the IR spectrum of ligands L¹ and L² we observe intense CH band of triazole fragment in the 3000 cm⁻¹, bands of valence and deformation vibrations of CH of pyridine ring in the 1200-1600 cm⁻¹. As a result of coordination all signals in the IR spectra are shifted.

Complexes PdL¹Cl₂ and PdL²Cl₂ have mononuclear structure. PdL¹Cl₂ partially dissociate in solution of DMSO, it is detected by means of ¹H NMR spectra in which we observe signals of ligands protons. It is could be due to structural features of formed coordination compound.

¹H NMR spectra of obtained ligands is bit similar, this is due to their structure. Signals of pyridine ring protons 3-(2-pyridyl)-N¹-methyl-1,2,4-triazol shifted to 0.11-0.12 ppm in a weak field in compare with 3-(2-pyridyl)-N²-methyl-1,2,4-triazol. Signals of protons in the 5th position L¹ are shifted in a strong field compared to L². N¹-CH₃ signals are shifted to weaker field than N²-CH₃, it can be explained by the influence of negative magnetic anisotropy of pyridine ring.

Coordination of all ligands occurs through the nitrogen atom of pyridine ring and N⁴-triazole. In this case all L¹ and L² signals of pyridine protons suffer shift to a weak field (L¹: Δδ = 0,28 ... 0,36; L²: Δδ = 0,27 ... 0,38). Triazole proton is shifted to 0.36 ppm for Pd(L¹)Cl₂ and 0.63 for Pd(L²)Cl₂ in compare with uncoordinated ligands.

Keywords: 1,2,4-triazole, palladium(II), IR spectroscopy, NMR spectroscopy.

УДК 546.64.43.55

М. Зеленько, канд. хім. наук,
zelikus@ukr.net;С. Неділько, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК СКЛАДУ $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ ТА $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$**

Синтезовано серію зразків складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ методом твердофазного синтезу. Розраховано параметри кристалічної ґратки та температури переходу до надпровідного стану для синтезованих сполук. Досліджено залежність параметрів та виду симетрії кристалічної ґратки систем від ступеня заміщення x . Встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом, є однофазними. Показано, що одержані сполуки мають орторомбічну сингонію, просторову групу $P4/mmm$.

Ключові слова: надпровідність, кристалічна ґратка, твердофазний синтез, критична температура.

Вступ. Складнооксидні сполуки на основі перехідних металів 3d-ряду та рідкісноземельних елементів з перовскітною структурою відіграють важливу роль при створенні сучасних функціональних матеріалів з особливими магнітними, надпровідними, електрофізичними властивостями [1]. Серед високотемпературних надпровідних сполук найбільш повно вивченою експериментально і теоретично можна вважати систему Y-Ba-Cu-O. Більше того, з технологічної точки зору ітрієві надпровідники залишаються найбільш перспективними завдяки своїм робочим характеристикам [2]. Тому зараз, одним з найважливіших завдань сучасної неорганічної хімії є пошук та одержання нових перспективних матеріалів, що мають різноманітні електрофізичні та магнітні властивості, а також вдосконалення характеристик вже існуючих речовин [3, 4].

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є синтез, дослідження складу та електрофізичних властивостей сполук складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$).

Всі вихідні сполуки, що було використано в даній роботі, були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Вихідними речовинами для синтезу слугували порошки BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , Y_2O_3 .

Всі реактиви, що використовувалися для синтезу керамічних матеріалів, було проаналізовано на вміст катіону відповідного металу. Аналіз SrCO_3 та CaCO_3 проводився оберненим трилонометричним титруванням з індикатором еріохромом чорним Т. Аналіз CuO – йодометричним титруванням з індикатором крохмалем. Вміст іонів Y^{3+} визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим. Вміст катіонів Ba^{2+} визначали ваговим методом [5, 6].

Вихідні речовини змішували у визначених стехіометричних співвідношеннях, ретельно перетирали і відпалювали у муфельній печі при температурі близько 900°C протягом 48 годин з періодичним перетиранням зразків до зникнення ліній CO_3^{2-} в ІЧ-спектрах. Далі зразки

зразки пресували в таблетки та відпалювали в струмені кисню протягом 12 годин при температурі 850°C .

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу отримували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М, CuK_α -випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю $1\text{--}4^\circ/\text{хв}$. Подальшу обробку отриманих даних (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили за допомогою ПК, використовуючи програмне забезпечення Match, FullProf, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDSPDF-2).

Електроопір зразків та їх температурну залежність в інтервалі $300\text{--}77\text{ K}$ вимірювали на приладі Pillar-1UM стандартним чотириконтактним методом зі швидкістю охолодження 3 K/хв . Інтервал вимірюваних опорів $10^5\text{--}10^2\text{ Ом}$, точність вимірювання опорів $\pm(0,01+10^{-5}/R)\cdot 100\%$, точність вимірювання температури $\pm 1^\circ\text{C}$. Дослідження проводили на зразках, що пресувались у таблетки діаметром $\approx 15\text{ мм}$ та товщиною $\approx 2,5\text{ мм}$.

Результати та їх обговорення. Рентгенографічні дослідження показали, що одержані сполуки мають орторомбічну сингонію, просторову групу $P4/mmm$. Результати досліджень свідчать, що зразки кераміки $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ були гомогенними та повністю відповідали одержаним фазам. Встановлено, що сполуки складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ – багатофазні. Окрім надпровідної фази, до їх складу входять домішкові фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ та BaCuO_2 . Розраховано параметри кристалічної ґратки надпровідних сполук складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ (табл.1). Заміна барію на інший лужноземельний елемент призводить до зміни параметрів кристалічної ґратки.

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки для сполук складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$				
Склад	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	V, cm^3
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,782	3,983	11,758	177,163
$\text{YBa}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,777	3,854	11,710	174,265
$\text{YBa}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,761	3,840	11,668	169,970
$\text{YBa}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,754	3,837	11,584	167,577
$\text{YBa}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,734	3,810	11,431	166,039
$\text{YBa}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,703	3,875	11,614	173,014
$\text{YBa}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,693	3,868	11,541	168,492
$\text{YBa}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,690	3,853	11,497	165,880
$\text{YBa}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,686	3,830	11,346	164,029

Так, зі зменшенням величини іонного радіусу лужноземельного елемента та зі збільшенням ступеню заміщення x відбувається зменшення параметрів a , b та c орторомбічної фази одержаних сполук. Крім того, із зменшенням іонного радіусу спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки.

Резистивні вимірювання сполук складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ проводили в інтервалі температур $77\text{--}300\text{ K}$. Проведені дослідження показали, що перехід до надпровідного стану при температурі вище 77 K спостерігається для усіх синтезованих сполук. Графіки залежності електричного опору від критичної температури наведено на рис. 1.

Елементи Ca та Sr, що мають характерну валентність +2, входять у позицію Ba^{2+} досить легко, та при цьому не всі сполуки зберігають надпровідні властивості.

Результати досліджень показали, що надпровідні властивості сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ зникають при ступені заміщення $x > 0,5$.

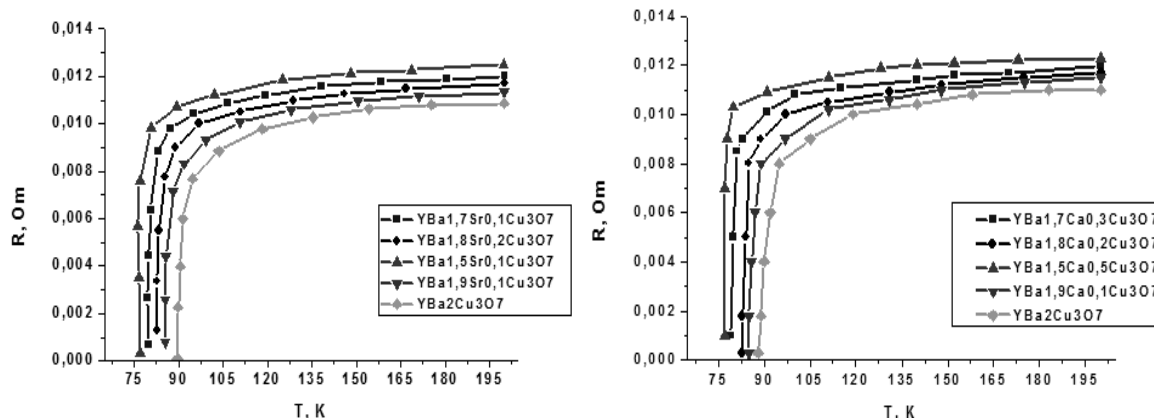


Рис. 1. Графік залежності електричного опору від температури для сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Таблиця 2
Температури переходу до надпровідного стану для сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Склад	$T_{c_{onset}}$, K	$T_{c_{zero}}$, K
$YBa_2Cu_3O_7$	93	89
$YBa_{1.9}Sr_{0.1}Cu_3O_7$	91	85
$YBa_{1.8}Sr_{0.2}Cu_3O_7$	89	83
$YBa_{1.7}Sr_{0.3}Cu_3O_7$	87	80
$YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_7$	86	77
$YBa_{1.9}Ca_{0.1}Cu_3O_7$	92	85
$YBa_{1.8}Ca_{0.2}Cu_3O_7$	88	83
$YBa_{1.7}Ca_{0.3}Cu_3O_7$	87	79
$YBa_{1.5}Ca_{0.5}Cu_3O_7$	85	77

Як видно з табл. 2, температура переходу до надпровідного стану зменшується зі зменшенням величини іонного радіусу для усіх сполук порівняно з незаміщеним $Y123$ і також зменшується зі збільшенням ступеня заміщення для кожної із сполук.

Висновки. В результаті досліджень встановлено, що зі збільшенням ступеню заміщення в сполуках складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) відбувається зміна параметрів кристалічної ґратки та зменшення об'єму елементарної комірки, а також спостерігається зниження температури переходу до надпровідного стану.

Список використаних джерел

1. Wu M.K., Chen D.H., Sheen S.R., Chien F.Z., Chen D.Y. J. Sci. Eng., 2000, 3, 139–144.
2. Kavečanský V., Diko P. Acta Phys. Pol., A, 2010, 118, 1034.
3. Park S.D., Kim H.J., Park B.J., Han Y.H., Jun B.H. Physica C, 2011, 471, 880–883.
4. Dey T.K., Chattopadhyay M.K. J. Supercond., 1999, 12(2), 435–440.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, 1206 с.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
7. Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 29.06.16

Н. Зеленько, канд. хим. наук
zelikus@ukr.net,
С. Недилько, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ И $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Синтезирована серия образцов $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ и $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ методом твердофазного синтеза. Рассчитаны параметры кристаллической решетки и температуры перехода в сверхпроводящее состояние для синтезированных соединений. Исследована зависимость параметров и вида симметрии кристаллической решетки систем от степени замещения x . Установлено, что образцы, полученные твердофазным методом, являются однофазными. Показано, что полученные соединения имеют орторомбическую сингонию, пространственную группу $P4/mmm$.

Ключевые слова: сверхпроводимость, кристаллическая решетка, твердофазный синтез, критическая температура.

M. Zelenko PhD,
zelikus@ukr.net
S. Nedilko, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOUNDS $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ AND $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Complex oxide compounds based on transition metals 3d-series and rare earth elements with perovskite structure play an important role in the development of modern functional materials with special magnetic, superconducting, electro properties. Among the high-temperature superconducting compounds most closely studied experimentally and theoretically can be considered a system of Y-Ba-Cu-O. Moreover, from a technological point of view yttrium superconductors are the most promising because of its performance. So now, one of the most important problems of modern inorganic chemistry is to search for and obtain new promising materials with different magnetic and electro, as well as improving the performance of existing substances. We synthesized the set of samples of $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ and $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ composition using the method of solid-state synthesis. The crystal lattice parameters and the superconducting transition temperature were calculated for synthesized compounds. We investigated the dependence of systems parameters and crystal lattice symmetry type on x substitution degree. It was determined that the samples obtained by the solid-state method are single-phased. It is shown that obtained compounds have orthorhombic syngony, space group $P4/mmm$. It is shown that a decrease in the ionic radius of alkaline earth element and with increasing degree of substitution decreases parameters a , b and c orthorhombic phase synthesized compounds. In addition, with decreasing ionic radius decrease the volume of the unit cell. Investigated that the transition temperature to the superconducting state decreases with decreasing ionic radius values for all compounds compared to unsubstituted $Y123$ and also decreases with increasing degree of substitution for each of the compounds.

Keywords: superconductivity, crystal lattice, solid-state synthesis, critical temperature.

УДК 546.05'65'88

Т. Войтенко, канд. хім. наук
voitana@ukr.net;

С. Неділько, д-р хім. наук;

А. Сліпець, асп.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

С. Манченко, асист.

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

С. Неділько, д-р фіз.-мат. наук;

О. Чукова, канд. фіз.-мат. наук;

В. Щербацький, інж.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ МЕТОДУ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

Синтезовано серію зразків складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) методом твердофазного синтезу та методом сумісного осадження компонентів. Досліджено залежність параметрів та виду симетрії кристалічної ґратки системи від ступеня заміщення x . Встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом та методом сумісного осадження компонентів є однофазними. Симетрія чистого ортованадату лантану відповідає структурному типу монациту $P2_1/n$. В усіх випадках при збільшенні концентрації Європію при заміщенні лантану на Європій відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури (просторова група $I41/amd$). Морфологію та розміри частинок, що можуть складатися з одного або кількох кристалітів, а також містити аморфну частину, було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Для сполук $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) також було отримано спектри люмінесценції.

Ключові слова: твердофазний синтез, співосадження, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, люмінесценція.

Вступ. Сполуки на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів, завдяки своїм особливим оптичним, магнітним, електрофізичним показникам, широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Відомо, що властивості складних оксидів, в більшості випадків, суттєво залежать від методу синтезу. Вибір того чи іншого способу одержання дозволяє впливати на структурні, морфологічні характеристики (ступінь кристалічності, пористість, розміри зерен), оптичні, електричні властивості [3–6, 8]. Так, в роботі [4] показано, що гідротермальним методом синтезу можна одержати моноклінний, і тетрагональний LaVO_4 , а визначальним чинником при одержанні тетрагонального LaVO_4 є використання ЕДТА. В роботі [5] описується одержання і тетрагонального, і моноклінного LaVO_4 поверхневим методом осадження, а значення рН є визначальним для встановлення кристалічної структури. Морфологія також відіграє важливу роль при дослідженні фізичних властивостей сполук даного типу [3]. Таким чином, одержання різних за структурою, морфологією зразків відповідно матиме вплив і на фізичні, зокрема люмінесцентні, властивості даних сполук [3–6].

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є вивчення впливу методу синтезу, зокрема, твердофазного та методу співосадження на структурні, морфологічні та люмінесцентні властивості сполук складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ $0 \leq x \leq 0,3$.

Всі зразки систем виготовляли методом твердофазного синтезу та методом сумісного осадження компонентів. Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Для синтезу зразків використовувалися лантан (III), Європій (III), ванадій (V) оксиди, розчини лантан (III), Європій (III) нітратів та натрій ванадату.

Всі реактиви, що використовувались для синтезу матеріалів, аналізували на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим, ванадію – титруванням гідрохіномом з індикатором фероїном [1–2].

Для синтезу зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ твердофазним методом порошки La_2O_3 , V_2O_5 та Європію (III) оксиду ретельно гомогенізували та прожарювали, використовуючи ступінчастий нагрів з проміжними перетираннями протягом 10 годин. Початкова температура нагріву складала 200°C з кроком нагріву 100°C до кінцевої температури 680°C .

Для синтезу системи складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ були використано стехіометрично розраховані кількості розчинів $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Na_3VO_4 , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Вихідні компоненти послідовно зливали, наприкінці додаючи краплями розчин Na_3VO_4 та перемішували на магнітній мішалці до встановлення рівноваги. Утворені осаді відфільтровували, висушували у сушильній шафі, ретельно гомогенізували та прожарювали у муфельній печі при $t=680^\circ\text{C}$ протягом 6 годин, використовуючи ступінчастий нагрів, з проміжним перетиранням.

Термогравіметричний аналіз шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур $293\text{--}1223^\circ\text{C}$.

Формування ортованадат-аніону контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі PerkinElmer у проміжку $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання з Ni-фільтром) та Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK_α -випромінювання, діапазон кутів $10 < 2\theta < 90^\circ$, зразки у формі порошків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв .

Спектри збудження люмінесценції одержували у широкому діапазоні довжин хвиль збуджуючого випромінювання: $50\text{--}200\text{ нм}$ (вакуумний ультрафіолет) і $200\text{--}330\text{ нм}$: синхротронне випромінювання, станція SUPERLUMI, лабораторія HASYLAB синхротрон DESY, м. Гамбург, Німеччина; ультрафіолет ($250\text{--}350\text{ нм}$) і збудження у видимому діапазоні $350\text{--}600\text{ нм}$ (НДЛ "Спектроскопія конденсованого стану речовини", фізичний факультет).

Результати та їх обговорення. Фазову індивідуальність сполук системи $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{VO}_4$ ($\text{R}=\text{Eu}, \text{Sm}$) $0 \leq x \leq 0,3$ характеризували за допомогою РФА. Було встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом та методом сумісного осадження компонентів є однофазними. Симетрія чистого ортованадату лантану відповідає структурному типу монациту $P2_1/n$ (рис. 1). В усіх випадках при збільшенні концентрації Європію при заміщенні лантану на Європій відбувається перехід від моноклінної структури до тетрагональної (просторова група $I41/amd$) [6].

У випадку заміщення $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ спостерігається деяке зменшення об'єму елементарної комірки порівняно з чистою фазою LaVO_4 при збільшенні значення ступеня заміщення x , що узгоджується з різницею йонних радіусів лантану та Європію $\text{La}^{3+}=0,118\text{ нм}$, $\text{Eu}^{3+}=0,107\text{ нм}$ (табл. 1) [7].

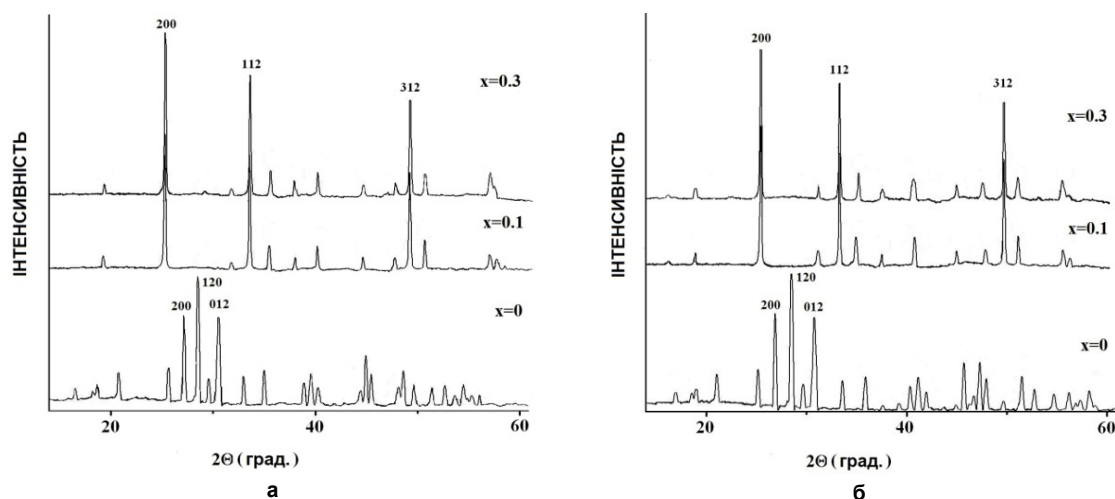


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$, одержаних твердофазним методом (а) і методом сумісного осадження компонентів (б)

Таблиця 1

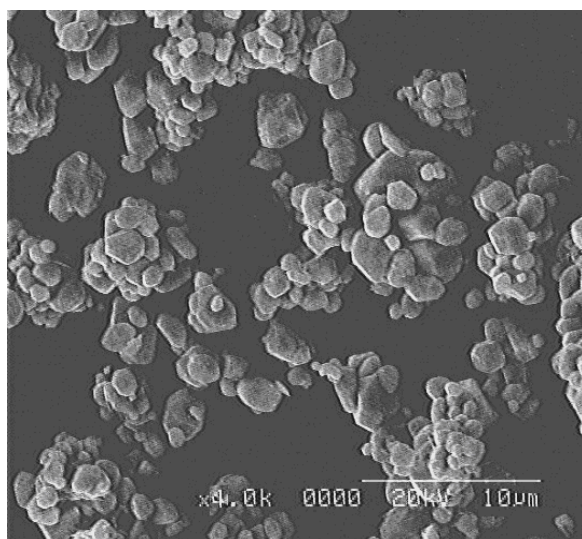
Параметри елементарної комірки для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$, одержаних твердофазним методом та методом сумісного осадження компонентів

Склад	а, нм		b, нм		с, нм		β , °	
	тверд.	осадж.	тверд.	осадж.	тверд.	осадж.	тверд.	осадж.
LaVO_4	0,7045(1)	0,7043(3)	0,7281(1)	0,7280(1)	0,6725(1)	0,6722(2)	104,855(1)	104,855(1)
$\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_4$	0,7043(1)	0,7041(1)	0,7043(1)	0,7041(1)	0,6723(1)	0,6723(1)	—	—
$\text{La}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{VO}_4$	0,7039(1)	0,7038(1)	0,7039(1)	0,7038(1)	0,6722(1)	0,6724(2)	—	—
$\text{La}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{VO}_4$	0,7037(1)	0,7035(1)	0,7037(1)	0,7035(1)	0,6722(1)	0,6724(2)	—	—

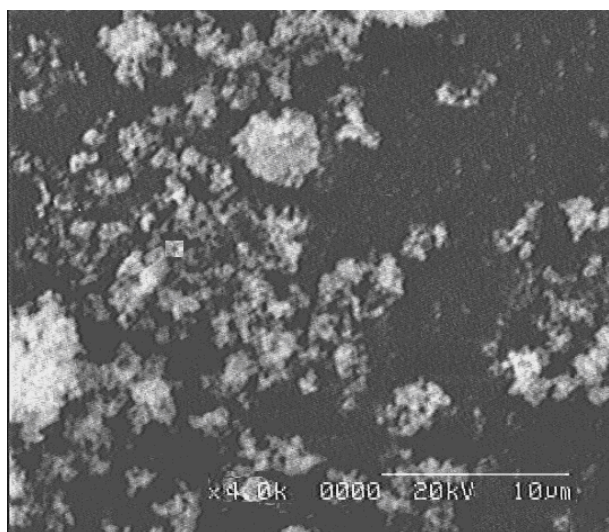
Показано, що поверхня кристалітів у випадку методу співосадження компонентів є більш рихлою і пористою. Розміри частинок при цьому, порівняно з матеріалом, отриманим твердофазним методом, зменшуються приблизно в 4 рази. На СЕМ-фотографіях об'єктів видно частинки різної форми і середніми розмірами, зокрема, 2 мкм для твердофазного методу, 0,5 мкм для методу сумісного осадження компонентів.

Таким чином, використовуючи метод сумісного осадження компонентів вдається одержувати матеріал з меншим розміром полікристалітів (приблизно сотні нанометрів), що, можливо, буде мати вплив на люмінесцентні властивості одержаних сполук.

Так, згідно зображень, отриманих за допомогою скануючої електронної мікроскопії, розміри зерен порошків, отриманих методом сумісного осадження, значно менші, ніж у випадку порошків, отриманих твердофазним синтезом. Тому, варто очікувати підвищення ролі поверхневих ефектів із збільшенням співвідношення поверхні наночастинок до їх об'єму, яке має місце із зменшенням розмірів зерен цих порошків. Кількість іонів Eu^{3+} у поверхневому шарі, де їх локальне оточення відрізняється від оточення моноклінної ґратки, має бути вищою для зразків, отриманих методом сумісного осадження, і при підвищенні концентрації іонів Eu^{3+} до $x = 0,1$.



а



б

Рис. 2. СЕМ-фотографії LaVO_4 , одержаного твердофазним методом (а) і методом сумісного осадження компонентів (б)

Для сполук $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ також було отримано спектри люмінесценції. Показано, що люмінесценція іонів Eu^{3+} у твердих розчинах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ може бути спричинена безпосередньо внутрішніми переходами в доміш-

кових йонах. Має місце і енергетичний перехід від кристалічної матриці до Eu^{3+} -йонів. Ефективність передачі енергії від матриці до Eu^{3+} -йонів залежить від методу синтезу і концентрації іонів Eu^{3+} .

Висновки. Таким чином, було досліджено вплив методів синтезу (твердофазного та сумісного осадження компонентів) на фазовий склад, кристалографічні характеристики, морфологічні особливості та люмінесцентні властивості сполук складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$. Показано, що розміри зерен порошків отриманих методом сумісного осадження значно менші, ніж у випадку порошків отриманих твердофазним синтезом. Досліджено залежність пікової інтенсивності основних ліній на спектрах люмінесценції від вмісту Eu^{3+} . Встановлено, що характер зміни симетрії кристалічної ґратки залежить від складу та різниці йонних радіусів заміщених елементів, при збільшенні концентрації європію при заміщенні лантану на європій відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури.

T. Войтенко, канд. хим. наук,
voitana@ukr.net,
С. Недилько, д-р хим. наук,
А. Слепец, асп.,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
С. Манченко, ассист.,
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Киев,
С. Недилько, д-р физ.-мат. наук,
О.В. Чукова, канд. физ.-мат. наук,
В.П. Щербатский, инж.,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

Синтезирована серия образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$ методом твердофазного синтеза и методом совместного осаждения компонентов. Исследована зависимость параметров и вида симметрии кристаллической решетки системы от степени замещения x . Симметрия чистого ортованадата лантана соответствует структурному типу монацита, пространственная группа $P2_1/n$. С увеличением концентрации европия при замещении лантана на европий происходит переход от моноклинной к тетрагональной структуре (пространственная группа $I41/amd$). Морфология и размеры частичек были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Для соединений состава $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$ также были получены спектры люминесценции.

Ключевые слова: твердофазный синтез, соосаждение, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, люминесценция.

T. Voitenko, PhD, voitana@ukr.net,
S. Nedilko, Dr. Sci.,
A. Slepets, PhD Student,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
S. Manchenko, assistant
Bogomolets National Medical University, Kyiv,
S. Nedilko, Dr. Sci.,
O. Chukova, PhD,
V. Scherbatsky, engineer,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF SYNTHESIS METHOD ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

Rare earth orthovanadates are widely used in optical electronic devices due to their interesting optic, magnetic and electrophysical properties. It is known that properties of composite oxides can essentially depend on method of synthesis. Choosing one or other method of preparation enables one to influence the structural and morphological characteristics (degree of crystallinity, porosity, grain size) as well as optical and electrical properties. Therefore, aim of our work is to investigate dependencies of spectral properties on method of synthesis. The samples $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ obtained by the solid-state reaction and co-precipitation method. The $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) compounds were identified using x-ray diffraction (XRD). It was found that the samples obtained by the solid state method are single phase, as well as those obtained using co-precipitation of components. The crystal structure of pure lanthanum orthovanadates LaVO_4 is monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a = 0.7045(1)$ nm, $b = 0.7281(1)$ nm, $c = 0.6725(1)$ nm, $\beta = 104.854(1)$ for solid state synthesis method and $a = 0.7043(3)$ nm, $b = 0.7280(1)$ nm, $c = 0.6722(2)$ nm, $\beta = 104.855(1)$ for co-precipitation synthesis method. In two series of the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ solid solutions with increasing component concentration of europium at substitution lanthanum on europium the changing from monoclinic phase to tetragonal (space group $I41/amd$) is observed. We have studied the morphology (that may consist of one or several crystallites) and size of particles using scanning electron microscopy (SEM). Luminescence of the Eu^{3+} ions can be excited in the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ solid solutions directly by inner transitions in the impurity ions. Energy transfer from the crystal matrix to the Eu^{3+} ions takes place. Efficiency of energy transfer from matrix to the Eu^{3+} ions depends on method of synthesis of and on concentration of the Eu^{3+} ions. We consider that features of crystal microstructures and neighbor surrounding of the Eu^{3+} ions influence on efficiency of energy transfer to centers of the Eu^{3+} emission.

Keywords: solid-state synthesis, coprecipitation, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, luminescence.

Список використаних джерел

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, 1206 с.
2. Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. Moscow, Chemistry, 1969, 1206 p. (in Russian).
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
4. Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p. (in Russian).
5. Bashir J., Nasir Khan M. Mater. Lett., 2006, 60, 470–473.
6. Huang Z., Huang S., Ou G. Nanoscale, 2012, 4, 5065–5070.
7. Labis Joselito P., Alrokayan Salman A.H. J. Nanopart. Res., 2012, 14, 999–1002.
8. Ma Jie, Wu Qingsheng, Ding Yaping. J. Nanopart. Res., 2008, 10, 775–786.
9. Shennon R.D. Acta Crystallogr., 1976, A32, 751–752.
10. Wang L.-P., Chen L.-M. Mater. Charact., 2012, 69, 108–114.

Надійшла до редколегії 12.05.15

УДК: 541.14; 541.49; 541.64; 535.015

В. Кокозей, д-р хім. наук;

Г. Бувайло, асп.;

В. Маханькова, канд. хім. наук

leram@univ.kiev.ua;

С. Студзинський, канд. хім. наук;

М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ФОТОПРОВІДНІСТЬ ПЛІВКОВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ЧАСТОЧКАМИ КОМПЛЕКСІВ Cu(II)/Mo(VI) НА ОСНОВІ АНІОНА СТРАНДБЕРГА

Отримано нові фоточутливі полімерні плівкові композити на основі нефотопровідного полівінілбутиралю з часточками гетерометалічних сполук Cu(II)/Mo(VI) на основі аніона Страндберга. Досліджено фотопровідні властивості композитів при їх опроміненні в області поглинання комплексів. Встановлено зростання фотоструму і зменшення його енергії активації при використанні комплексів з меншою жорсткістю полімерних ланцюгів. Результати пояснюються впливом структурної жорсткості фрагментів комплексів на транспорт нерівноважних носіїв заряду по цим фрагментам.

Ключові слова: полімерні плівкові композити; гетерометалічні комплекси; фотопровідність; транспорт носіїв заряду.

Вступ. Плівки полімерних композитів (ППК), які містять гетерометалічні комплекси, при наявності в них внутрішнього фотоефекту розглядаються як середовища для інформаційних технологій і фотоелектричних перетворювачів [1–3]. Якщо ППК не містять спеціально введених сенсibilізаторів, домішок з акцепторними чи донорними властивостями, котрі інколи застосовують для підсилення внутрішнього фотоефекту [4–6], то власна фотопровідність таких ППК забезпечується оптичними $d-d$ -переходами іонів металу, переносом електронів всередині часточок комплексів і між цими частинками. Для практичного застосування переважно використовуються зразки, в яких ППК знаходяться між двома електричними контактами. В результаті поглинання світла в об'ємі ППК відбувається фотогенерація нерівноважних носіїв заряду, які збираються електричними контактами. Фотострум в таких зразках є тим більшим, чим більшою є ймовірність утворення нерівноважних носіїв і швидкість їх руху в об'ємі ППК у напрямку збираючих контактів. ППК є твердим розчином з ізотропним розподілом частинок комплексів у полімерному зв'язуючому. Фотострум у зразках з ППК залежить від типу металічних центрів в частинках комплексів [7], розміру частинок і відстані між ними [8]. Але в літературі не досліджено вплив структурної жорсткості молекул, з яких можуть бути утворені часточки комплексів. Тому в роботі проведено порівняльне дослідження зразків з ППК, що містять частинки гетерометалічних полімерних комплексів, які є подібними за складом, але відрізняються структурною жорсткістю.

Об'єкти і методи досліджень. Досліджено фотопровідні властивості ППК на основі нефотопровідного полівінілбутиралю (ПВБ) з домішками часточок комплексів $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Cu(en)}_2][\text{Cu(en)}(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**K1**) і $(\text{NH}_4)_{4n}[\text{Cu(en)}(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]_n \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$ (**K2**), де en – етилендіамін. ПВБ характеризується гарними плівкоутворюючими, діелектричними і оптичними властивостями, що дозволяє використовувати його як полімерне зв'язуюче в ППК [9]. В **K1** і **K2**, які мають 1D полімерну будову, відстані між сусідніми металічними центрами (Cu–Cu, Cu–Mo, Mo–Mo) є близькими, але полімерні ланцюги в **K2** більш гнучкі порівняно з **K1** з огляду на наявність у останніх додаткового зв'язуючого фрагмента $[\text{Cu(en)}_2]$ між поліоксометалатними аніонами [10].

Зразки для досліджень готували у вигляді сендвіч-структур (скляна підкладка) – (електропровідний шар ІТО) – ППК – Ag, де ІТО – $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$. При виготовленні зразків суспензії частинок **K1** чи **K2**, які отримано за методикою [8], і ПВБ (масове співвідношення **K1/K2** : ПВБ = 1 : 1) у хлористому метилені поливали на скляні підкладки з шаром ІТО, висушували 24 год. за кімнатної

температури, а потім – 24 год. в сушильній шафі при температурі 80°C. В результаті на поверхні шару ІТО були отримані плівки товщиною 4–5 мкм синьо-блакитного кольору (рис. 1). Колір ППК з частинками **K1** і **K2** відповідає кольору вихідних комплексних сполук і визначається $d-d$ переходами Cu(II) [11]. Для приготування срібного електрода на вільну поверхню ППК наносили срібну пасту.

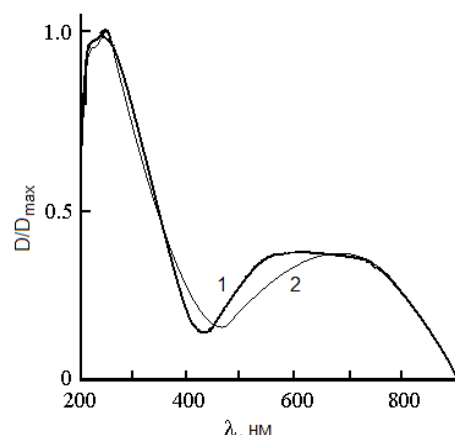


Рис. 1. Нормовані спектри оптичної густини ППК з часточками **K1**(1) і **K2** (2)

У зразках сендвіч-структури вимірювали густину струму (j_d) до опромінення світлом та густину струму під час і після опромінення світлом з боку прозорого електрода ІТО залежно від електричної напруги (U), яка прикладена до електричних контактів, та її полярності, тривалості (t) опромінення та часу після вимкнення світла, а також температури (T). Як джерело світла використовували лампу розжарювання зі скляним світлофільтром ОС11 з пропусканням в діапазоні довжин хвилі $\lambda > 550$ нм. Інтенсивність (I) світла змінювали нейтральними світлофільтрами. Величину j_d визначали після завершення перехідних процесів у зразку з моменту включення електричної напруги. Величину густини фотоструму (j_{ph}) та її максимальне значення (j_{phmax}) визначали як доданку до j_d в процесі опромінення зразка світлом. Величину U змінювали в діапазоні 0–310 В. При температурних вимірах j_d і j_{ph} використовували термостат з оптичним вікном. Величину T зразка змінювали в діапазоні 293–340 К та вимірювали її з використанням термометра, прикріпленого срібною пастою до срібного електрода. Кінетику струму реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осцилографа.

Результати та їх обговорення. У зразках сендвіч-структури ІТО – (ПВБ + 50 мас. % **K2**) – Ag величина j_d в

декілька разів більша, ніж у зразках ІТО – (ПВБ + 50 мас. % **K1**) – Ag. Після початку опромінення ППК світлом з області поглинання Cu(II) з боку прозорого електроду ІТО струм провідності зростає і через деякий час досягає квазістаціонарного значення j_{PHmax} (рис. 2). Але у зразках з **K2** цей час у 2–3 рази менший, ніж у зразках з **K1**. Кінетика фотоструму після включення і вимкнення світла є симетричною та не залежить від I , U , T . Встановлено, що $|j_{PHmax}|$ не залежить від полярності U , лінійно залежить від I , нелінійно залежить від U та T (рис. 3). Одержані експериментальні результати можна описати залежністю $j_{PHmax} \sim I \cdot U^m \exp(-W_{арн}/k_B T)$, де m – показник ступеня вольт-амперної характеристики, $W_{арн}$ – енергія активації фотоструму, k_B – стала Больцмана. Але при однакових I та U величина $|j_{PHmax}|$ більша у зразках з **K2** порівняно з **K1** (рис. 3). Також у зразках з **K1** і **K2** відрізняються значення m і $W_{арн}$, а саме: для зразків з **K1** $m = 2,0 \pm 0,1$, $W_{арн} = 0,75 \pm 0,02$ еВ, а у зразках з **K2** $m = 1,4 \pm 0,1$, $W_{арн} = 0,40 \pm 0,02$ еВ. Величини значень m і $W_{арн}$ не залежать від U .

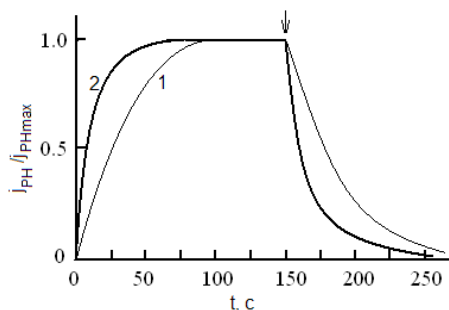


Рис. 2. Кінетика фотоструму після включення та вимкнення світла в зразках з часточками **K1** (1) і **K2** (2). Момент вимкнення світла вказаний вертикальною стрілкою

Для пояснення експериментальних результатів використано раніше розроблені модельні уявлення про механізми фотогенерації, рекомбінації, транспорту і захоплення в енергетичні пастки нерівноважних носіїв заряду в ППК з гетерометалічними комплексами [4–8]. Згідно з цими уявленнями, після поглинання світла в часточках **K1** чи **K2** відбуваються електронні переходи між металічними центрами, і у зовнішньому електричному полі нерівноважні носії заряду рухаються всередині цих часточок і між ними через електронейтральний ПВБ в напрямку до збираючих електричних контактів. Оскільки дослідні зразки були приготовані однаковою методом, оптична густина ППК однакова (рис. 1) та відстані між металічними центрами в **K1** і **K2** близькі, то можна зробити припущення, що для **K1** і **K2** є однаковою ймовірність переходів електронів між збудженими світлом іонами Cu(II) та сусідніми металічними центрами на першій стадії фотогенерації носіїв заряду. Оскільки залежність $|j_{PH}|$ від полярності електричної напруги U відсутня, а залежність $|j_{PH}|$ від I лінійна, то можна припустити, що збільшення $|j_{PHmax}|$, зменшення часу наростання і релаксації фотоструму і зменшення $W_{арн}$ (рис. 2, 3) при переході від зразків з **K1** до зразків з **K2** пов'язані з покращенням умов транспорту нерівноважних носіїв заряду в часточках **K2** порівняно з **K1**. Це може бути, наприклад, завдяки тому, що ланцюги полімерної структури **K2** є більш гнучкими порівняно з **K1** через наявність у останніх додаткового зв'язуючого фрагмента $[Cu(en)_2]$ між поліоксометалатними аніонами [10]. Саме це може бути основною причиною збільшення фотопровідності при переході від ППК з **K1** до ППК з **K2**. При транспорті нерівноважних носіїв заряду менш жорстка структура **K2** ніби "підлаштовується" для

кращого переносу електронів між сусідніми металічними центрами.

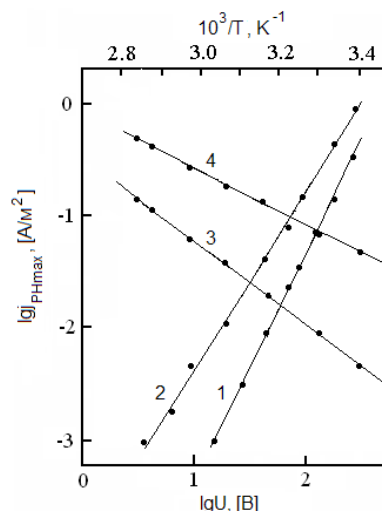


Рис. 3. Графіки залежності $\lg j_{PHmax}$ від $\lg U$ (1, 2) для $T = 293$ К і залежності $\lg j_{PHmax}$ від T^{-1} (3, 4) для $U = 50$ В в зразках з часточками **K1** (1, 3) і **K2** (3, 4)

Висновки. На прикладі ППК з часточками гетерометалічних комплексів Cu(II)/Mo(VI) на основі аніона Страндберга близької структури встановлено, що зменшення жорсткості полімерного ланцюга призводить до зменшення часу наростання та релаксації фотовідгуку, а також до збільшення фотопровідності. Зроблено припущення, що при зменшенні жорсткості полімерних структур покращуються умови транспорту нерівноважних носіїв заряду в частинках гетерометалічних комплексів. Отримані результати можуть бути корисними при розробці нових фотопровідних ППК з координаційними сполуками.

Список використаних джерел

- Walsh J.J., Bond A.M., Forstera R.J., Keyesa T.E. Coord. Chem. Rev., 2016, 306 (1), 217–234.
- Li L., Niu S.-Y., Jin J., Meng Q., Chi Y.-X., Xing Y.-H., Zhang G.-N. J. Solid State Chem., 2011, 184 (5), 1279–1285.
- Davidenko N.A., Kokozay V.N., Pavliuk M.V., Makhankova V.G., Studzinskiy S.L., Davidenko I.I. J. Appl. Spectrosc., 2013, 80 (2), 244–248.
- Davidenko N.A., Kokozay V.N., Ishchenko A.A., Beznishchenko A.A., Makhankova V.G., Spitsyna N.G., Lobach A.S., Davidenko I.I., Popenaka A.N. Semiconductors, 2007, 41 (6), 634–640.
- Davidenko N., Kokozay V., Shevchenko D. Phys. Status Solidi C, 2004, 12, 3423–3427.
- Davidenko N.A., Kokozay V.N., Nesterova O.V., Semenaka V.V., Dekhtyarenko S.V., Spitsyna N.G., Lobach A.S., Kostenko L.I., Markin G.V. High Energ. Chem., 2008, 42 (3), 227–231.
- Davidenko N.A., Degtyarenko S.V., Kokozay V.N., Kozinets A.V., Semenaka V.V., Skryshevskii V.A., Tretyak O.V. Semiconductors, 2009, 43 (4), 485–489.
- Davidenko N.A., Nikitina V.N., Shevchenko D.V., Kokozay V.N., Studzinskiy S.L., Dekhtyarenko S.V. Physics of the Solid State, 2007, 49 (12), 2256–2261.
- Давиденко М., Кокозей В., Студзинський С., Петрусенко С., Плюта Н. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2015, 51 (1), 5–8.
- Davydenko M., Kokozey V., Studzynskiy S., Petrusenko S., Pliuta N. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii, 2015, 51 (1), 5–8. (In Ukrainian).
- Бувайло Г.І., Маханькова В.Г., Кокозей В.М. Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ, 2016, с. 6.
- Buvajlo H.I., Makhankova V.H., Kokozey V.M. Simnadtsiata mizhnarodna konferentsiia studentiv ta aspirantiv "Suchasni problemy khimii", Kyiv, 2016, p. 6. (In Ukrainian).
- Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987, 493 с.
- Liver E. Electronic spectroscopy of inorganic compounds. Moscow, Mir, 1987, 493 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 02.08.16

В. Кокозей, д-р хим. наук,
Г. Бувайло, асп.,
В. Маханькова, канд. хим. наук
leram@univ.kiev.ua
С. Студзинский, канд. хим. наук,
М. Давиденко, д-р физ.-мат. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЧАСТИЧКАМИ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)/Mo(VI) НА ОСНОВЕ АНИОНА СТРАНДБЕРГА

Получены новые фоточувствительные полимерные пленочные композиты на основе нефотопроводящего поливинилбутирала с добавками гетерометаллических соединений Cu(II)/Mo(VI) на основе аниона Страндберга $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$. Оба комплекса имеют подобное 1D полимерное строение с близкими расстояниями между соседними ионами металлов (Cu–Cu, Cu–Mo, Mo–Mo), но различную конформационную жесткость по причине связывания полиоксометаллатных анионов одним или двумя фрагментами $[\text{Cu(en)}_2]$. Исследованы фотопроводящие свойства композитов при их облучении в области поглощения комплексов. Установлено, что, несмотря на близкий состав и строение комплексов, наблюдается различное время нарастания и релаксации фотоотклика, а также различная энергия активации фототока. Впервые было предложено объяснить результаты влиянием структурной жесткости фрагментов комплексов на транспорт неравновесных носителей заряда по этим фрагментам: уменьшение жесткости полимерной цепочки приводит к возрастанию фототока и уменьшению его энергии активации, то есть улучшаются условия транспорта неравновесных носителей заряда в частичках гетерометаллических комплексов.

Ключевые слова: полимерные пленочные композиты; гетерометаллические комплексы; фотопроводимость; транспорт носителей заряда.

V. Kokozyay, Dr. Sci.,
H. Buvailo, PhD Student,
V. Makhankova, PhD
leram@univ.kiev.ua,
S. Studzinsky, PhD,
N. Davidenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

PHOTOCONDUCTIVITY OF POLYMER FILM COMPOSITES WITH PARTICLES OF Cu(II)/Mo(VI) COMPLEXES BASED ON THE STRANDBERG ANION

The novel photosensitive polymeric film composites based on non-photoconducting polyvinyl butyral with heterometallic Cu(II)/Mo(VI) compounds have been obtained. The complexes $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Cu(en)}_2][\text{Cu(en)}(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (1) and $(\text{NH}_4)_{4n}[\text{Cu(en)}(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]_n \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$ (2) are constructed from Strandberg $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ anions linked through copper-ethylenediamine subunits. Both compounds possess similar polymeric structure with close metal-metal distances (Cu–Cu, Cu–Mo and Mo–Mo), but different chain rigidity. The structure of 1 has a same 1D chain as in the case of 2 with the exception of additional bridging fragments $[\text{Cu(en)}_2]$ providing extra connectivity between the neighbouring Strandberg anions. Photoconducting properties of the composites under illumination by light from the complex absorption region have been studied. It was shown, that despite similar composition and structure of the complexes, there are different saturation and relaxation time of photoresponse as well as different activation energy. It can be explained by the influence of chain flexibility on transport of non-equilibrium charge carriers. Thus, decreasing of the chain rigidity leads to increasing of photocurrent and decreasing of activation energy by reason of more favorable conditions for charge carriers transport in the particles of the heterometallic coordination compounds.

Keywords: polymeric film composites; heterometallic complexes; photoconductivity; charge carriers transport.

УДК 547.022+543.421/.424

В. Труш, канд. хим. наук
trush@univ.kiev.ua
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФOSFATY ТА ДЕЯКИХ ЙОГО СПОЛУК

Синтезовано частково заміщений ($\text{H}[L-d_6]$) та повний дейтероаналог ($\text{D}[L-d_6]$) диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату ($\text{H}[L]$), а також його натрієві солі ($\text{Na}[L]$) і ($\text{Na}[L-d_6]$), відповідно. На підставі детального аналізу даних ІЧ-спектрів було віднесено смуги поглинання, що відповідають коливанням за участю імідних та метокси-угрупвань в молекулі карбаціламідодифосфату.

Ключові слова: диметил-N-трихлорацетиламідодифосфат, дейтероаналог, ІЧ-спектроскопія.

Вступ. Довжини хвиль (або частоти), при яких спостерігається максимальне поглинання ІЧ-випромінювання, можуть свідчити про присутність в молекулах зразка тих чи інших функціональних груп та фрагментів, що, в свою чергу, ефективно використовуються для встановлення структури хімічних сполук. Крім того, ІЧ-спектр для кожної індивідуальної сполуки має унікальний вигляд [1].

Зазвичай, ІЧ-спектр конкретного зразка містить ряд смуг поглинання, за положенням та відносною інтенсивністю яких робиться висновок про його будову. Такий підхід став можливим завдяки величезній кількості накопиченої експериментальної інформації: існують спеціальні таблиці, які пов'язують частоти поглинання з наявністю у зразку певних молекулярних фрагментів. Створені також бази ІЧ-спектрів деяких класів сполук, котрі дозволяють автоматично порівнювати спектр невідомої досліджуваної речовини з уже відомим, і, таким чином, ідентифікувати цю речовину [2].

З цієї точки зору було б доцільно провести детальний ІЧ-спектральний аналіз диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату – одного з представників класу достатньо широко досліджених органічних сполук карбаціламідодифосфатного типу (КАФ). КАФ містять у своєму складі рухливий N–H протон, тобто проявляють кислотні властивості, а завдяки наявності щонайменше двох атомів кисню, КАФ в ацидо-формі виступають в ролі ефективних хелатуючих лігандів по відношенню до величезного ряду іонів металів [3, 4]. Така координаційно-хімічна поведінка цілком аналогічна добре відомим β-дикетонатам.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез протієвих та дейтерованих КАФ сполук базується на класичній фосфазо-реакції [5] з подальшими вдосконаленнями та модифікаціями, які стосуються їхнього взаємного перетворення (рис. 1).

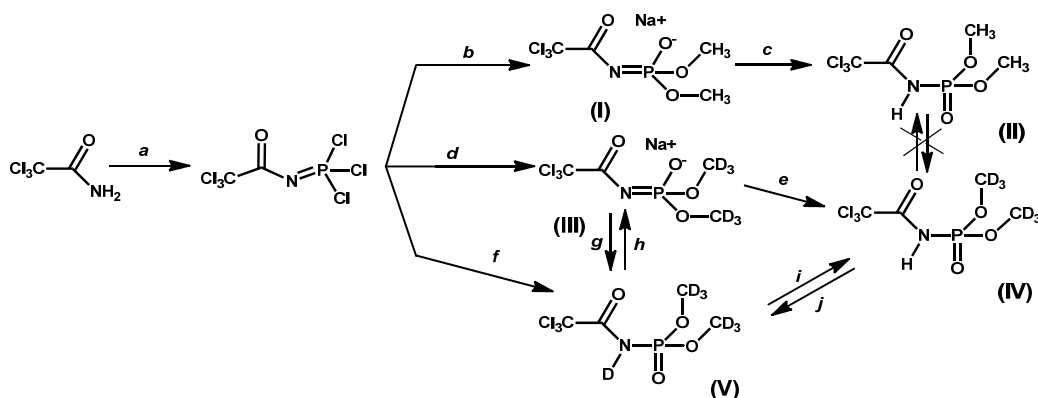


Рис. 1.

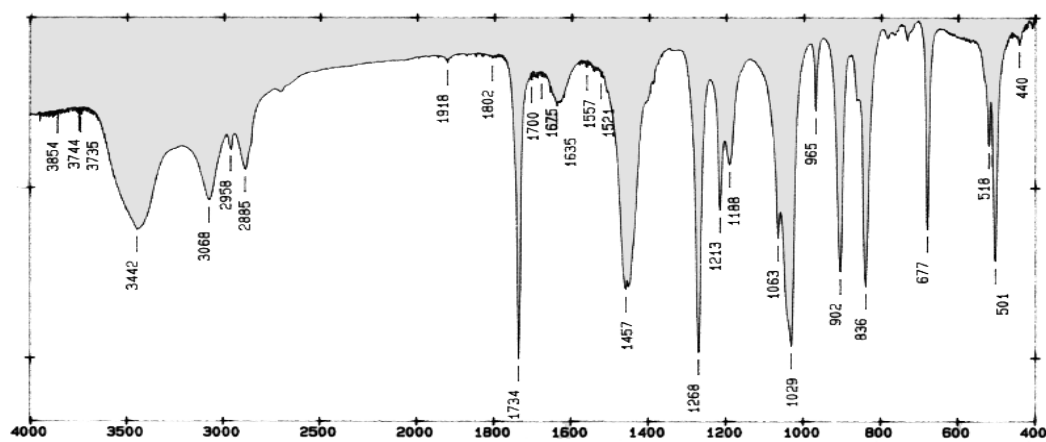
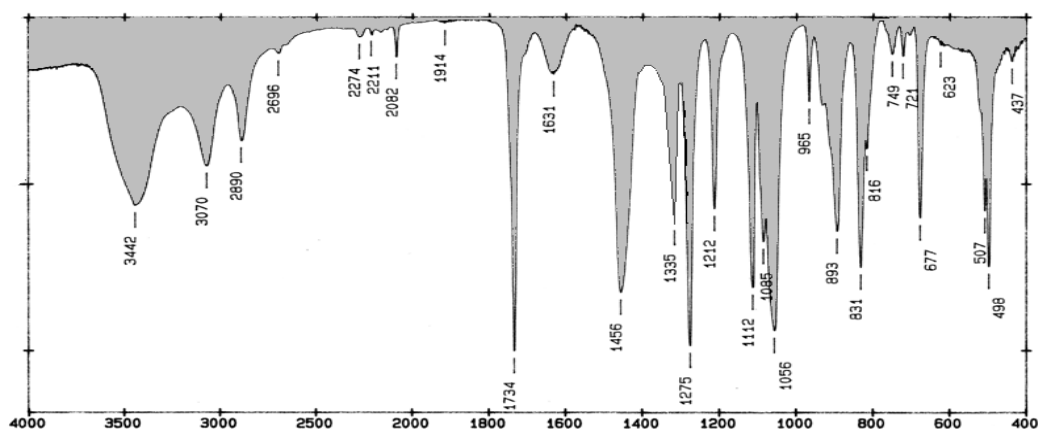
а: PCl_5 в CCl_4 , нагрівання; б: NaOCH_3 в CH_3OH , $t \approx 0^\circ\text{C}$; в: HCl (10%), $\text{pH} \approx 2$; д: NaOCD_3 в CH_3OD , $t \approx 0^\circ\text{C}$; е: HCl (10%), $\text{pH} \approx 2$; ф: CH_3OD , $t 0-10^\circ\text{C}$, потім 2 год. при t кімн.; г: DCl (10%) в D_2O , $\text{pH} \approx 2$; h: NaOD в D_2O , $\text{pH} \approx 7,5$; i: NaOH (5%), далі HCl (5%), $\text{pH} \approx 2$; j: NaOH (5%), далі DCl (10%) в D_2O , $\text{pH} \approx 2$

Умови проведення ізотопного заміщення не є жорсткими, а виходи реакцій у більшості випадків перевищують 90 відсотків.

Аналіз та фізико-хімічні методи дослідження. Склад сполук підтверджено за допомогою елементного аналізу (C,H,N – EL III Universal CHNOS Elemental Analyzer), NMR спектроскопії у дейтерованому ДМСО з TMS як внутрішнім стандартом (^1H , ^{13}C та ^{31}P – WR-500 "Bruker") та ESI MS на спектрометрії Bruker APEX IV. Використовуючи програму Isorgo 3.1, були теоретично розраховані патерни, що відповідають даним сполукам. ІЧ спектри синтезованих сполук записували у таблетках

KBr на Фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer.

Результати та їх обговорення. Для вирішення питання про детальне віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих КАФ сполук, що містять диметил-N-трихлорацетиламідфосфат, було синтезовано частково заміщений $\text{H[L-d}_6\text{]}$ (IV), повний дейтероаналог ліганду $\text{D[L-d}_6\text{]}$ (V) та його натрієва сіль $\text{Na[L-d}_6\text{]}$ (III) і досліджено їх спектри. На рис. 1–4 наведено ІЧ-спектри H[L] (II), $\text{D[L-d}_6\text{]}$ (V), Na[L] (I), і $\text{Na[L-d}_6\text{]}$ (III) в областях $400-4000\text{ cm}^{-1}$, а у табл. 1 – значення основних частот коливань та їх віднесення.

Рис. 2. Фур'є ІЧ-спектр диметил-N-трихлорацетиламідфосфату H[L] (II) в області $400-4000\text{ cm}^{-1}$ Рис. 3. Фур'є ІЧ-спектр частково заміщеного дейтероаналогу диметил-N-трихлорацетиламідфосфату ($\text{H[L-d}_6\text{]}$) (IV) в області $400-4000\text{ cm}^{-1}$

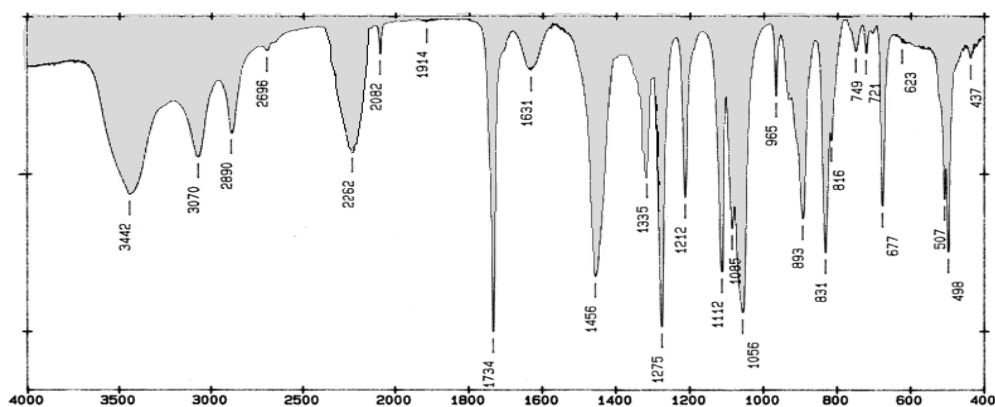


Рис. 4. Фур'є ІЧ-спектр повного дейтероаналогу диметил-N-трихлорацетиламідфосфату (D[L-d₆]) (V) в області 400–4000 см⁻¹

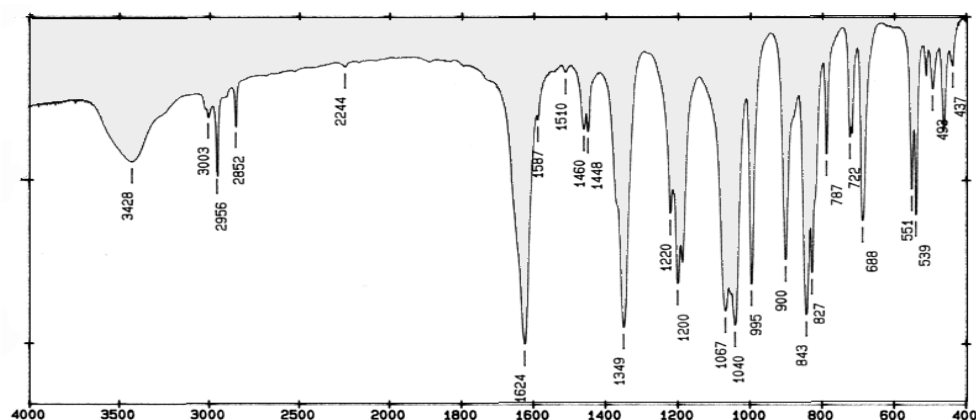


Рис. 5. Фур'є ІЧ-спектр Na[L] (I) в області 400–4000 см⁻¹

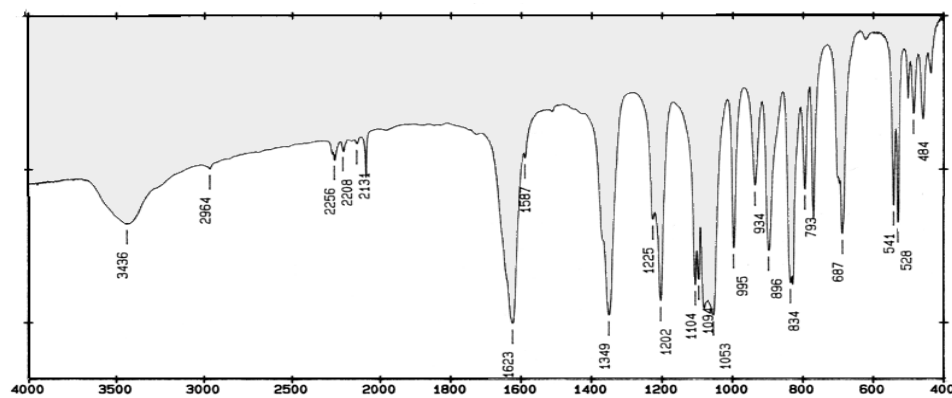


Рис. 6. Фур'є ІЧ-спектр Na[L-d₆] (III) в області 400–4000 см⁻¹

При порівнянні спектрів H[L], H[L-d₆] і D[L-d₆], вдається однозначно віднести валентні коливання N-H групи, враховуючи низькочастотний ізотопний зсув смуги поглинання в області 3000-3100 см⁻¹ [6]. Так, в спектрах сполук (II) і (IV) смуга поглинання від імідної групи $\nu(\text{N-H})$ знаходиться при 3068 см⁻¹, тоді як в спектрі дейтероаналогу (V), $\nu(\text{N-D})$ знаходиться при 2262 см⁻¹ ($\Delta = 806$ см⁻¹) (табл. 1). Подібним чином поведуть себе смуги валентних коливань $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ і $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$: 2958 і 2885 см⁻¹ для H[L] та 2274 і 2082 см⁻¹ для H[L-d₆] і D[L-d₆] відповідно.

Частоти деформаційних коливань метильних груп мають такі значення: в H[L] $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 1460$ см⁻¹, а в H[L-d₆] і D[L-d₆] – 1335 см⁻¹ ($\Delta = 125$ см⁻¹). При аналізі інших ділянок спектру, вдалося віднести симетричні ротаційні коливання метильних (дейтерометильних) груп: $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 1188$ см⁻¹ та $\rho_{\text{s}}(\text{CD}_3) = 1112$ см⁻¹. Для спектрів натрієвих солей, порівняно зі спектрами H[L] і D[L-d₆], спосте-

рігається цілком аналогічна картина, що обумовлено нечутливістю коливань, пов'язаних із метильними групами до депротонування та координації ліганду.

В табл. 2 наводяться значення основних частот коливань на ділянці 400–4000 см⁻¹ для деяких синтезованих сполук на основі диметил-N-трихлорацетиламідфосфату.

Різницю між частотами коливань певної функціональної групи в КАФ та лігандвмісній сполуці, тобто параметр Δ ($\Delta_n = \nu_n(\text{H}[L]) - \nu_n(\text{M}[L])$), можна застосувати для оцінки відносного подовження чи скорочення зв'язку відповідної функціональної групи у складі тої чи іншої таутомерної форми (1, 2 або 3) (Рис. 7), або при утворенні іонної сполуки (4), при комплексоутворенні (5), чи при утворенні координаційних контактів (6) [7].

Таблиця 1

Деякі частоти коливань у спектрах H[L], натрієвої солі та їх дейтероаналогів					
Сполука					Віднесення
H[L]	H[L-d ₆]	D[L-d ₆]	Na[L]	Na[L-d ₆]	
3068	3068	2262	-	-	$\nu(\text{N-H})$
2958	2274	-	2956	2256	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
2885	2082	2082	2852	2131	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
1734	1734	1734	1624	1623	$\nu(\text{C=O})_{(\text{амід-1})}$
1460	1335	1335	1460	1335	$\delta_{\text{as+s}}(\text{C-H})$
1457	1456	1456	1349	1349	$\nu(\text{C-N})_{(\text{амід-2})}$
1268	1275	1275	1200	1202	$\nu(\text{P=O})$
1188	1112	1112	1190	1104	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1063	1056	1056	1067	1094	$\nu(\text{P-O}), \nu(\text{C-C})$
1029	1056	1056	1040	1053	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$
965	965	965	995	995	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O}), \nu(\text{C-C})$
902	893	893	900	896	$\delta(\text{NCC}), \delta(\text{NCO})$
836	831	831	827	834	$\nu(\text{P-N})$
677	677	677	688	687	$\nu(\text{C-Cl})$
518	507	507	551	541	$\delta(\text{PNC})$
501	498	498	539	528	$\delta_{\text{s}}(\text{NPO})$
440	437	437	437	437	$\delta(\text{OPO})$

Частота коливання, см⁻¹

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах досліджених сполук (см ⁻¹)					
Сполука					Віднесення
H[L]	Na[L]	PPh ₄ [L]*	(PPh ₄) ₂ [L]Br·H ₂ O*	SbPh ₄ [L]*	
3068	-	-	-	-	$\nu(\text{N-H})$
2958	2956	2960	2960	2950	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
2885	2852	2850	2850	2850	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
1734	1623	1670	1640	1645	$\nu(\text{C=O})_{(\text{амід-1})}$
1460	1460	1455	1450	1440	$\delta_{\text{as+s}}(\text{C-H})$
1457	1349	1350	1350	1325	$\nu(\text{C-N})_{(\text{амід-2})}$
1268	1200	1230	1195	1140	$\nu(\text{P=O})$
1188	1190	1190	1190	1180	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1063	1067	1070	1070	1070	$\nu(\text{P-O}), \nu(\text{C-C})$
1029	1040	1040	1040	1035	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$
965	995	1000	1000	995	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O}), \nu(\text{C-C})$
902	900	880	880	885	$\delta(\text{NCC}), \delta(\text{NCO})$
836	827	830	830	835	$\nu(\text{P-N})$
677	688	680	680	680	$\nu(\text{C-Cl})$
518	551	530	535	530	$\delta(\text{PNC})$
501	539	500	500	510	$\delta_{\text{s}}(\text{NPO})$
440	437	460	460	460	$\delta(\text{OPO})$

* - Смуги поглинання, що відповідають коливанням в іонах PPh₄⁺ і SbPh₄⁺ у таблиці не наведені.

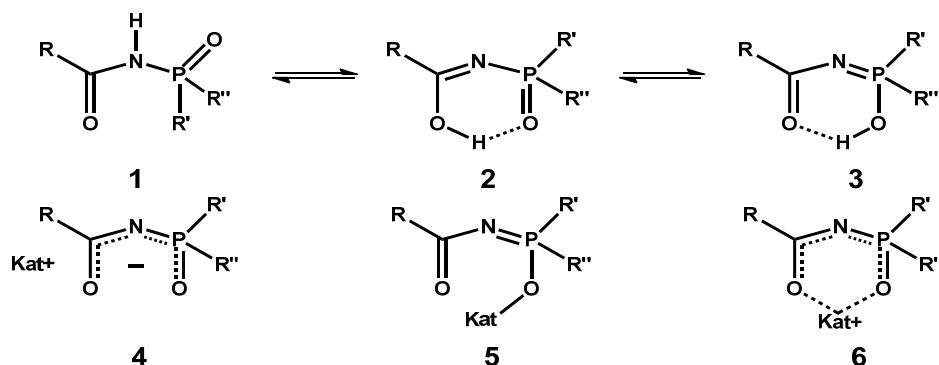


Рис. 7. Явище амід-імідольної прототропної таутомерії для H[L], як представника карбациламідфосфатів естерного типу, його депротонування та комплексоутворення (R = CCl₃, R'=R''= OCH₃)

У роботі [8] було показано, що карбациламідфосфати, як і β-дикетони, теоретично можуть існувати у вигляді трьох рівноважних таутомерних форм 1, 2 та 3.

У спектрі вільного диметил-N-трихлорацетиламідфосфату (H[L]), широка смуга поглинання в області 3068 см⁻¹ відноситься до валентних коливань $\nu(\text{N-H})$, тобто реалізується форма 1. Уширення цієї смуги пов'язано з тим, що протон імідній групи в H[L] бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом кисню фосфорильної групи сусідньої молекули [6].

Відсутність смуг поглинання в спектрах солей та комплексів на цій ділянці свідчить про те, що диметил-

N-трихлорацетиламідфосфат входить до складу останніх в ацидоформі.

В області 1600–1800 см⁻¹ спостерігаються характеристичні смуги поглинання $\nu(\text{C=O})$ карбонільної групи. У спектрі вільного ліганду $\nu(\text{C=O})$ спостерігається в області 1732 см⁻¹, що є характерним для коливань карбамідного подвійного зв'язку карбон – кисень у заміщених амідах і естерах карбонових кислот [9].

Оскільки у випадку сполуки PPh₄[L], спостерігається найменший низькочастотний зсув смуги $\nu(\text{C=O})$, то можна стверджувати, що ліганд, імовірно за все, знаходиться у некоординованому та неасоційованому стані ($\Delta = 64 \text{ см}^{-1}$) [7]. Смуга поглинання $\nu(\text{C=O})$ у спектрі

(PPh₄)₂[L]Br·H₂O займає проміжне положення між аналогічними смугами для PPh₄[L] та Na[L], з чого можна припустити наявність певної взаємодії між аніоном [L]⁻ та молекулою води.

У спектрі H[L] у області 1455 см⁻¹ спостерігається інтенсивна смуга поглинання, котру ми відносимо до коливання амід-2. Вона співрозмірно з ν(CO) зсувається у низькі частоти у спектрах солей і комплексів (Δ ≈ 100 см⁻¹). В області 1455 і 1190 см⁻¹ знаходяться малоінтенсивні смуги поглинання деформаційних та ротаційних (відповідно δ_{as+s}(C-H) і ρ_s(CH₃)) коливань метокси-груп ліганду, котрі характеризуються постійним положенням у спектрах всіх синтезованих сполук. Ці коливання не є чутливі до депротонування та координації. Аналогічний висновок можна зробити і про валентні коливання ν(C-C) + ν(P-O)_{естерна} (1070–1060 см⁻¹), ν_{as+s}(C-O)_{естерна} (1040–960 см⁻¹), та ν(C-Cl) (680 см⁻¹).

В ІЧ спектрах розглянутих сполук, смуги, котрі відповідають коливанням фосфорильної групи в цілому, не є характеристичними, але детальний порівняльний аналіз спектрів дозволяє віднести їх з високим ступенем достовірності. Слід вказати на факт максимального зсуву цих смуг поглинання у низькі частоти при переході від H[L] до (PPh₄)₂[L]Br·H₂O (Δ_{max} = 73 см⁻¹). З урахуванням змін в ряду розглянутих сполук, ми вважаємо, що смугу поглинання в області 520–550 см⁻¹ можна віднести до деформаційних коливань δ(PNC).

Дослідження координаційно-хімічної поведінки диметил-N-трихлор-ацетиламидофосфату H[L], як амполідатного ліганду, цікаве з точки зору способів його координації, оскільки він містить щонайменше три потенційних донорних центри (карбонільний та фосфорильний атоми кисню та амідний атом нітрогену).

З метою встановлення переважного центру координації ліганду був отриманий тетрафенілстибонієвий комплекс SbPh₄[L]. SbPh₄⁺-катион, в силу стеричних перешкод та специфіки координаційної поведінки, може координувати лише один донорний атом.

Аналіз ІЧ-спектральних даних для тетрафенілстибонієвої сполуки, у порівнянні з даними для H[L] та солі PPh₄[L] (табл. 2), свідчить про практичне співпадіння положень основних смуг поглинання у КАФ частині, окрім тих, на положення яких впливає депротонування чи (та) координація.

B. Труш, канд. хим. наук
trush@univ.kiev.ua
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМИДОФОСФАТА И НЕКОТОРЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Синтезировано частично замещенный (H[L-d₃]) и полный дейтероаналог (D[L-d₃]) диметил-N-трихлорацетиламидофосфата (H[L]), а также его натриевые соли (Na[L]) и (Na[L-d₃]), соответственно. На основании детального анализа данных ИК-спектров было отнесено полосы поглощения, которые отвечают колебаниям с участием имидных и метокси- группировок в молекуле карбазиламидофосфата.

Ключевые слова: диметил-N-трихлорацетиламидофосфат, дейтероаналог, ИК- спектроскопия

V. Trush, PhD
trush@univ.kiev.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

IR-SPECTRAL INVESTIGATIONS OF DIMETHYL-N-TRICHLOROACETYLAMIDOPHOSPHATE AND ITS SOME COMPOUNDS

Partially H[L-d₃] and full (D[L-d₃]) deuterio-substituted analogues of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate (H[L]) as well as its sodium salts (Na[L]) and (Na[L-d₃]) have been synthesized. It was shown the possibility of their interconversion excepting the direct replacement of protons of the methyl groups on deuterons. The detailed comparative analysis of IR- spectra clearly allowed ascribing of the absorption bands corresponding to N-H and C-H valence and deformation vibrations in dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate molecule. The shape of the absorption band N-H in the region 3068 cm⁻¹ (for N-D – 2262 cm⁻¹) demonstrates the realization of imidic structure among three of theoretically possible tautomeric forms of H[L] in solid state. In the spectra of the sodium salts the absence of these bands indicates the existence of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate in the anionic form. Isotopic substitution of methyl protons leads to a significant low-frequency shift of the bands of stretching and deformation vibrations: (ν_{as+s}C-H) 2958–2885 cm⁻¹, (δ_{as+s}C-H) 1460 cm⁻¹ in the spectrum of H[L] and (ν_{as+s}C-D) 2274–2082 cm⁻¹, (δ_{as+s}C-D) 1335 cm⁻¹ in the spectrum of D[L-d₃] respectively. The low-frequency shifts (Δ ≈ 60–100 cm⁻¹) of characteristic ν(C=O) band were observed in the spectra of onic- salts and complexes due to delocalization of π-electron density in the OCNPO – chelate fragment under deprotonation or coordination. The same tendency reveals ν(P=O) band (Δ ≈ 38–128 cm⁻¹). The biggest low-frequency shift (128 cm⁻¹) was fixed for this absorption band in the spectrum of SbPh₄[L], that allowed the definition of the most preferable donor centre of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate-anion [L]⁻ - the oxygen atom of phosphoryl group.

Keywords: dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate, deuterioanalogue, IR-spectroscopy.

Так, наприклад, ν(CO) для комплексу тетрафенілстибонію, очевидно, можна віднести до коливань карбонільної групи, яка не бере участі в координації до катіону, оскільки її положення практично співпадає з ν(CO) в іонній сполуці PPh₄[L]. Відповідно, в ряді розглянутих сполук для SbPh₄[L] спостерігається максимальний зсув частоти ν(PO) у низькочастотну ділянку (Δ = 60 см⁻¹ у порівнянні з положенням ν(PO) в ІЧ спектрі Na[L]). Завдяки цим даним нами було встановлено переважний центр координації у диметил-N-трихлорацетиламидофосфаті – фосфорильний атом кисню.

Висновок. Таким чином, проведення ізотопного заміщення в диметил-N-трихлорацетиламидофосфаті N-H протонів та протонів метильних груп на атоми дейтерію, дало можливість віднести в ІЧ-спектрах всіх синтезованих простих та комплексних сполук ті смуги поглинання, які відповідають коливанням імідної та метильних груп в КАФ.

Список використаних джерел

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982, 328 с.
2. Smit A. Applied infrared spectroscopy: fundamentals, techniques, analytical application. Moscow, Mir, 1982, 328 p.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411 с.
4. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Moscow, Mir, 1966, 411 p.
5. Е.А. Бундя, В.М. Амирханов, В.А.Овчынников, В.А.Труш, К.В. Домасевич, Ж.Сиелер, В.В. Скопенко. З. Naturforsch, 1999, 54b, 1033-1038.
6. Сушич О.В., Труш В.О., Амирханов В.М., Домасевич К.В. Вісник КНУ імені Тараса Шевченка, 2004, №41, 12–15.
7. Suschik O.V., Trush V.O., Amirkhanov V.M., Domasevich K.V. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2004, 41, 12–15.
8. Фосфазосоединения. (Под ред. А.В. Кирсанова). Киев: Наук. думка, 1965, 154–160.
9. Phosphazocompounds. (Editor A.V. Kirsanov). Kiev, Nauk. dumka, 1965, 154–160.
10. Амирханов В.М., Труш В.А. Журн. общ. химии, 1995, № 7, 1120-1124.
11. Amirkhanov V.M., Trush V.A. Zhurnal obshhej himii, 1995, 7, 1120–1124.
12. К.Е. Губина, В.М. Амирханов, Ж.Сиелер-Козловска, В.А. Труш, К.В. Домасевич. Polyhedron, 2005, 24(9), 1007-1014.
13. М.И. Кабачник, В.А. Гиляров, Е.М. Попов. Изв. АН СССР отд. х. н., 1961, 1022–1030.
14. Kabachnik M.I., Giljarov V.A., Popov E.M. Yzv. AN SSSR, otdelenie himicheskikh nauk, 1961, 1022-1030.
15. Деркач Г.И., Губницкая Е.С., Шокол В.А., Кисиленко А.А. Журн. общ. химии, 1964, 34(1), 82-85.
16. Derkach H.I., Gubnickaja E.S., Shokol V.A., Kisilenko A.A. Zhurnal obshhej himii, 1964, 34(1), 82-85.

Надійшла до редколегії 29.09.16

УДК 543.432'831

А. Трохименко, канд. хім. наук
annatrohimenko@ukr.net;
О. Запорожець, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ДЕТЕКТУВАННЯ КОНЦЕНТРАТУ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДУ НА ПІНОПОЛІУРЕТАНІ ПОРТАТИВНИМ КОЛОРИМЕТРОМ

Оцінено метрологічні характеристики портативного колориметра COLORIMETER C1001 вітчизняного виробництва при детектуванні аналітичного сигналу екстрагованого на пінополіуретані молекулярного йоду порівняно з методами колориметричної та твердофазної спектрометрії.

Ключові слова: йод, йодид, пінополіуретан, портативний фотометр, твердофазна спектрофотометрія, колориметрія.

Вступ. Колориметричний аналіз – ефективний і інформативний метод експрес-визначення забарвлених сполук [1]. Як аналітичний сигнал у колориметрії використовують параметри кольору: координати кольору (в системах RGB, XYZ, CIE LAB, HSB, CMYK та ін), світлота L, загальна колірна відмінність, білизна, жовтизна, насиченість, колірний тон тощо [2]. Зазвичай, характеристики кольору розраховують на підставі спектрів дифузного відбиття зразків із використанням відповідних комп'ютерних програм [3]. Недоліком методу є необхідність застосування в умовах стаціонарної лабораторії спектрометра, що має приставку для реєстрації спектрів відбиття. Втім завдяки бурхливому розвитку цифрових технологій вимірювання параметрів кольору, доступності планшетних сканерів [4], цифрових фото- і відеокамер у поєднанні з програмним забезпеченням для обробки зображень (графічними редакторами), колориметрію усе частіше використовують у хімічному аналізі, особливо при проведенні аналізу безпосередньо на місці відбору проби. Асортимент твердих носіїв, що використовуються при роботі з портативними рефлектометрами, досить широкий: забарвлені плівки, паперові смужки, таблетки пінополіуретану (ППУ), скельця тощо.

Для експрес-аналізу твердих зразків вітчизняними вченими розроблено триколірний колориметр-рефлектометр Colorimeter C1001 на базі датчика кольору ADJD-S311-CR999 від AVAGO, що адаптується під різні рівні освітлення калібруванням по білому або чорному стандарту. Колориметр (габаритні розміри 70х60х35 мм) має датчики без оптичних фільтрів з робочим діапазоном довжин хвиль від 400 до 720 нм і матрицю оптичних перетворювачів з оптичними фільтрами в червоному, синьому і зеленому діапазонах спектру ($\lambda_R=615$ нм, $\lambda_G=540$ нм, $\lambda_B=465$ нм). Програмне забезпечення приладу дає можливість градувати його під різні тест-системи. Управління пристроєм здійснюється за допомогою персонального комп'ютера через USB-інтерфейс.

В зв'язку зі збільшенням програм зі збагачення йодом продуктів харчування, розширенням асортименту очищувальних фільтрів, що йодують воду, та появою нових способів йодування побутових вод для їх знезараження, виникає необхідність у швидких і надійних методиках визначення вмісту йоду у таких об'єктах. Раніше нами було запропоновано методику [5] визначення йоду в харчових продуктах з детектуванням аналізу на ППУ методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) та колориметричної тест-шкали. На основі сорбційного вилучення ППУ молекулярного йоду було розроблено також індикаторну систему I₂-ППУ для твердофазного йодометричного визначення деяких окисників та сіркувмісних відновників з детектуванням аналітичного сигналу ТСФ методом. Оскільки індикаторна система I₂-ППУ має жовте забарвлення з $\lambda_{\max}$ 370 нм, доцільно було на її прикладі оцінити можливості портативного колориметра для детектування аналітичного сигналу, що дасть можливість перенести спект-

рометричні методики із стаціонарної лабораторії безпосередньо до місця відбору проби.

Мета роботи – оцінка метрологічних характеристик портативного колориметра при детектуванні вилученого на ППУ молекулярного йоду у порівнянні із ТСФ та візуальним тест-методами.

Методи та об'єкти дослідження. Всі реагенти були марок х. ч. і використовувалися без додаткового очищення. Розчини готували на деаерованій воді, одержаній пропусканням потоку аргону крізь дистильовану воду. Використовували свіжо приготовані розчини йодиду, отримані шляхом розбавлення вихідного $1 \cdot 10^{-2}$ М розчину KI. Для приготування робочого розчину оксону (діюча речовина пероксимонсульфат калію) 0,100 г $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Merck) розчиняли в 100,0 см³ води. Розчини інших реагентів (х.ч.) готували за загальновідомими методиками.

ППУ на основі простих поліетерів марки М-40 виробництва Київського заводу "Радикал" нарізали у формі дисків діаметром 15 мм і висотою 5 мм (маса дисків $0,025 \pm 0,002$ г). Перед використанням диски промивали 0,5 М сірчаною кислотою і водою до нейтральної реакції, а потім ацетоном.

Кислотність середовища контролювали приладом рН-метр 150-М.

Кольорові координати таблеток I₂-ППУ в системі RGB реєстрували портативним рефлектометром Colorimeter C1001 вітчизняного виробництва. Прилад попередньо калібрували по білому стандарту - тефлону. Таблетку ППУ розміщували на білій тефлоновій підкладці, щільно притискали до предметного скла приладу і реєстрували середнє значення аналітичного сигналу каналів R, G, B, що виводиться в діалогове вікно програми рефлектометра (n=5).

Математичну обробку отриманих результатів здійснювали в редакторі Origin 7.5. Будували градувальні залежності як функції світлоти R, G, B каналів від кількості йоду на ППУ. Для кожної залежності знаходили апроксимуючу функцію.

Сpektри дифузного відбиття таблеток I₂-ППУ реєстрували спектрофотометром Specord M-40 відносно необробленої йодом таблетки ППУ і обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції.

Експерименти і відповідні вимірювання здійснювали в один день.

Результати та їх обговорення. Реєстрація світлоти колориметричної шкали I₂-ППУ портативним колориметром. Для вибору оптимальних кольорових координат детектування йоду на ППУ було співставлено значення колориметричних характеристик градувальної шкали в кольорових системах RGB, одержаних безпосередньо з показників портативного колориметра. Для побудови градувальної шкали за йодом у шприці ємністю 10,0 см³ відбирали від 0,25 до 10,0 см³ стандартного розчину йоду з концентрацією 1,2 мг/дм³ (рН~2) та сульфатну кислоту (рН~2) до загального об'єму 10,0 см³, перемішу-

вали, вилучали йод на ППУ-1, як описано в [5], та реєстрували аналітичний сигнал від ППУ при 370 нм відносно зразка порівняння за допомогою портативного колориметра. Для побудови *градуювальної шкали за йодидом* здійснювали попереднє окиснення йодиду до I_2 . Для цього використано відому методику із застосуванням оксону. До $10,0 \text{ см}^3$ водного розчину йодиду з $1,0 < \text{pH} < 4,0$ додавали $0,1 \text{ см}^3$ 0,1%-вого робочого розчину оксону, витримували 0,5 хв. і утворений йод екстрагували на ППУ. Далі діяли, як описано вище. Для кожної точки градувальної шкали виконували 5 паралельних дослідів.

За результатами вимірювання кольорових координат шкали йоду на ППУ в системі RGB, побудовано градувальні залежності інтенсивності одного з кольорових каналів, що зазнає найбільших змін, від кількості йоду в зразку. З рис. 1 видно, що в разі жовто-коричневої системи I_2 -ППУ таким є синій В-канал.

Обробка отриманих результатів за допомогою програми Origin 7.5 показує, що градувальна залежність світлоти каналу В від кількості I_2 на таблетці ППУ найбільш адекватно описується спадаючою експонентою першого порядку [3]:

$$y = y_0 + a_1 \exp(-m/t_1),$$

де y_0 , a_1 , t_1 – параметри регресивного рівняння, що описує положення і форму кривої, y – світлота каналу, що змінюється в інтервалі від 0 до 4095, m – кількість I_2 в мкг на таблетці ППУ.

Логарифмуванням згаданої залежності отримували рівняння лінійної залежності:

$$\ln [a_1/(y-y_0)] = m/t_1.$$

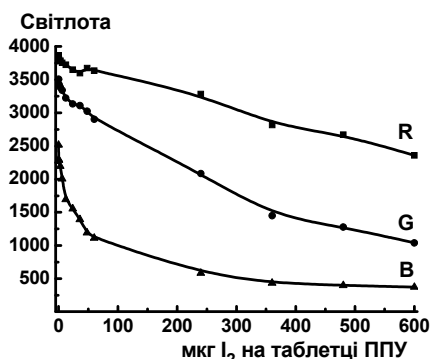


Рис. 1 Залежність світлоти R-, G-, B-каналів від кількості йоду на ППУ при колориметричному його детектуванні. $m(\text{ППУ}) = (0,025 \pm 0,002) \text{ г}$.

Градувальний графік будували в координатах $[t_1 \ln(a_1/(y-y_0))] - f(m)$. Лінеаризована градувальна залежність В-складової забарвленого йодом ППУ при детектуванні колориметром описується рівнянням $y = 1,32 + 0,92 \cdot 10^{-4} \cdot x$ (мг/дм³), $R^2 = 0,998$, де y світлота каналу В. Встановлено, що довірчий інтервал змінюється від максимального значення $\pm 9,7\%$ для $c(I_2) = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ до мінімального значення $\pm 6,0\%$ для $c(I_2) = 1,0 \text{ мг/дм}^3$ ($n=5$, $P=0,95$). Метрологічні характеристики колориметричного методу та ТСФ визначення йоду (рівняння градувального графіка $A = (0,046 \pm 0,003) + (3,04 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \cdot C$ (мкг/дм³), $R^2 = 0,996$, $n=5$, $P=0,95$), на ППУ [5] наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики визначення йоду та йодиду на ППУ колориметричним та ТСФ [5] методами

Прилад	Параметри для розрахунку функції $t_1 \ln[a_1/(y-y_0)]$			Параметри рівняння градувальної залежності $y = a + bx$		Діапазон лінійності градувального графіка, мкг I_2 /таблетка ППУ	R^2	МВ*, мкг I_2 на таблетці ППУ
	y_0	a_1	t_1	a	b			
Colorimeter C 1001	424±51	1878±71	52±6	1,32	0,92	0,6–360	0,998	0,3*
Specord M 40	-	-	-	0,046	3,04	0,5–36	0,996	0,3
Кольорова тест-шкала	-	-	-	-	-	6–600	-	2

*Межа виявлення дорівнює $3s_0$, де s_0 – стандартне відхилення контрольного дослідів.

З табл. 1 видно, що чутливість визначення йоду на ППУ колориметричним і ТСФ методами практично співпадає. Водночас у разі колориметричного детектування діапазон лінійності градувального графіка значно розширюється. Зазначимо тут, що йод за допомогою візуальної тест-шкали визначається в межах 5–600 мкг з МВ 2 мкг/проба [5].

Визначення мікрокількостей молекулярного йоду в бутильованих водах. Для оцінки метрологічних характеристик методики аналізу до питних бутильованих вод додавали $1,0 \text{ моль/дм}^3$ сульфатну кислоту до $\text{pH} \sim 3$ і вводили добавку молекулярного йоду. Шприцом ємніс-

тю $10,0 \text{ см}^3$ відбирали $10,0 \text{ см}^3$ одержаного розчину та вилучали йод на ППУ. Далі діяли як при побудові градувального графіка.

Визначення мікрокількостей йодиду в бутильованих водах. Шприцом ємністю $10,0 \text{ см}^3$ відбирали $10,0 \text{ см}^3$ водного розчину з вмістом йодиду від 0,1 до $0,6 \text{ мг/дм}^3$ ($\text{pH} \sim 2$), додавали $0,01 \text{ см}^3$ розчину оксону з концентрацією $1,0 \text{ г/дм}^3$, перемішували та далі діяли так, як при побудові градувального графіка.

В табл. 2 та 3 наведено результати визначення добавок молекулярного йоду та йодиду до бутильованих вод колориметричним та ТСФ методами.

Таблиця 2

Результати визначення добавок йоду до питних бутильованих вод ($n=5$, $P=0,95$)

Введено I_2 , мг/дм ³	Знайдено I_2 , мг/дм ³		s_R	
	Colorimeter C 1001	Specord M 40	Colorimeter C 1001	Specord M 40
–	<0,03	<0,03	–	–
0,10	0,11±0,01	0,10±0,01	0,10	0,10
0,20	0,21±0,02	0,20±0,02	0,09	0,09
0,30	0,31±0,03	0,32±0,02	0,07	0,08

Таблиця 3

Результати визначення добавок йодиду до питних бутильованих вод ($n=5$, $P=0,95$)

Введено I_2 , мг/дм ³	Знайдено I_2 , мг/дм ³		s_R	
	Colorimeter C 1001	Specord M 40	Colorimeter C 1001	Specord M 40
–	<0,02	<0,02	–	–
0,10	0,09±0,01	0,10±0,01	0,10	0,10
0,20	0,21±0,02	0,22±0,02	0,08	0,09
0,30	0,32±0,02	0,31±0,03	0,07	0,08

З табл. 2 та 3 видно, що результати визначення йоду та йодиду до бутильованих вод колориметричним та ТСФ методами добре узгоджуються між собою.

Висновки. Застосування колориметра-рефлектометра, забезпечує значно більшу точність аналізу порівняно з візуальним його варіантом та у випадку визначення йоду не поступається методу ТСФ з використанням спектрофотометрів стаціонарних лабораторій. Портативний колориметр завдяки своїй чутливості і точності перспективний і зручний для використання *in situ* (на місці відбору проб). Також він може бути корисним для архівування кольорових зображень з метою їх обробки в будь-який зручний для цього момент часу. Відносна дешевизна і доступність колориметричних порта-

тивних засобів, що не вимагає висококваліфікованого персоналу, дає можливість виконувати визначення йоду з досить високою чутливістю на рівні кількох мкг/дм³.

Список використаних джерел

1. Ivanov V.M., Monogorova O.V., Oskolok K.V. J. Anal. Chem., 2015, 70(10), 1165–1178.
2. Khimchenko S.V., Eksperiandova L.P. Color Measurements in Instrumental and Visual Test Analysis. Lambert Academic Publishing, 2014, 220 p. (In Russian)
3. Ivanov V.M., Kuznetsova O. V. Russ. Chem. Rev., 2001, 70(5), 357–374.
4. Apyari V.V., Dmitrienko S.G. J. Anal. Chem., 2008, 63(6), 530–537.
5. Trokhimenko A. Yu., Zaporozhets O. A. J. Anal. Chem., 2014, 69(5), 408–412.

Надійшла до редколегії 10.07.16

А. Трохименко, канд. хим. наук,
annatrohimenko@ukr.net,
О. Запорожец, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОДА НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ ПОРТАТИВНЫМ КОЛОРИМЕТРОМ

Оценены метрологические характеристики портативного колориметра COLORIMETER C1001 отечественного производства при детектировании аналитического сигнала экстрагированного на пенополиуретане молекулярного йода по сравнению с методами цветной тест-шкалы и твердофазной спектрофотометрии.

Ключевые слова: йод, йодид, пенополиуретан, портативный фотометр, твердофазная спектрофотометрия, колориметрия.

A. Trohimenko, PhD, annatrohimenko@ukr.net,
O. Zaporozhets, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CONCENTRATE OF MOLECULAR IODINE DETECTION WITH PORTABLE COLORIMETER ON POLYURETHANE FOAM

The possibility to use the portable photometer for registering color characteristics of the polyurethane foam (PUF) was studied. For the system I₂-PUF was plotted calibration curve: dependence of the intensity of the B color channel from the amount of iodine in the sample. Construction of calibration dependences was performed in the following way. In syringes was taken from 0,25 to 10,0 cm³ of a standard solution of iodine with a concentration of 1,2 mg/dm³ (pH~2) and sulfate acid (pH~2) to a total volume of 10,0 cm³, stirred, removed the iodine on surface of PUF, and recorded the analytical signal at 370 nm with two method relative to pure tablets sorbent. To build a calibration curve with iodide carried out a preliminary oxidation of iodide to I₂ using oxone. The dependence of the analytical signal of iodine on the surface of the sorbent using a portable photometer described by the equation $y = 1,32 + 0,92 \cdot 10^{-4} \cdot x$ (mg/dm³), $R^2 = 0,998$, where y – the analytical signal B-channel. The results for iodine PUF and colorimetric methods solid-phase spectrophotometry almost the same. Range of linearity calibration curve is wider in the case of colorimetric detection. The results of determination supplementation of I₂ and I to bottled drinking water using a portable photometer. Established that confidence interval changes from the maximum value for $\pm 9,7\%$ $c(I_2) = 0,1$ mg/dm³ to a minimum for $\pm 6,0\%$ $c(I_2) = 1,0$ mg/dm³ (n=5, P=0,95). Portable colorimeter due to its sensitivity and accuracy promising and convenient for use in situ (at sampling site).

Keywords: iodine, iodide, polyurethane foam, portable photometer, solid-phase spectrophotometry.

УДК 543.5+546.15

О. Трохименко, канд. хим. наук
trohimenko@univ.kiev.ua;
В. Сухан, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Київ

ФОТОМЕТРИЧНЕ ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДАТУ В СТОЛОВОЇ СОЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ ЙОДИДУ І БАРВНИКА МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО

Розроблено фотометричну методику визначення йодату в столовій солі з використанням ампліфікаційного відновлення йодату йодидом до молекулярного йоду у середовищі ортофосфатної кислоти та наступного окиснення йодом барвника метиленового синього.

Ключові слова: йодат, йодид, метиленовий синій, фотометрія, столова сіль.

Вступ. Йод є важливим мікроелементом в дієті людини. Добова норма споживання йоду, згідно з рекомендаціями ВОЗ, становить 100 мкг для дитини і 150 мкг для дорослої людини. Накопичувачем йоду є щитоподібна залоза, у якій синтезуються йодвмісні гормони. Відомі захворювання, пов'язані як з йододефіцитом, так і з надмірним споживанням йоду. Природними джерелами йоду для організму людини є продукти харчування, насамперед такі доступні, як молоко і морські водорості. За деякими даними в Україні частина населення потерпає від йододефіциту. Для запобігання ендемічному зобу ВОЗ рекомендує додавати 10 мг цього елемента на 1 кг столової солі. В Україні рівень йодування становить 40 мг йоду на кг солі або в перерахунку на йодат(V) калію 67 мг/кг і є законодавчо обов'язковим. Для

порівняння: у США рівень йодування становить 100, у Німеччині 25, а у Швейцарії – лише 5 мг йоду на 1 кг солі. У Канаді і США для йодування використовують йодид калію, в Україні, як і у більшості інших країн, особливо з жарким і вологим кліматом, – йодат(V) калію. Зазначимо, що наразі на ринку України наявна столова сіль з вмістом йоду <40 мг/кг йоду у формі як йодату, так і йодиду. Організмом людини йод засвоюється лише у формі йодиду. Отже, у процесі приготування їжі або в кишковому тракті окисник йодат мусить відновитися саме до йодиду, а не до проміжної форми I₂, руйнуючи при цьому еквівалентну кількість відновників, у тому числі й вітамінів (аскорбінова кислота). Крім того, у літературі є дані про токсичність оксогалогенатів.

Для визначення йоду в столовій солі і високомінералізованих водах відомі різні аналітичні методики [1–3]. З новітніх розробок можна відмітити кінетичні, фотометричні, флуоресцентні методики, а також методики із застосуванням таких методів, як ВЕРХ з амперметричним детектуванням, капілярний ізотахофоре́з, ГХ-МС, потенціометрія, нейтронноактиваційний. Іонну хроматографію в поєднанні з ІЗП-МС використано для одночасного визначення йодату і йодиду в морських водах. Застосування деяких із згаданих аналітичних методик для визначення йодату в столовій солі ускладнюється присутністю значного надлишку хлориду, наприклад, у разі іонообмінної хроматографії з кондуктометричним детектуванням необхідне попереднє видалення надлишку хлориду з матриці зразка. Отже, розробка методик, які є селективними на йодат, чутливими і водночас потребують простого та недорогого експериментального обладнання має значний практичний і науковий інтерес.

Мета роботи – розробити фотометричну методику визначення йодату в столовій солі з використанням ампліфікаційного відновлення йодату йодидом до молекулярного йоду у середовищі ортофосфатної кислоти та наступного окиснення йодом барвника метиленового синього (МС).

Методи та об'єкти дослідження. Реагенти та розчини з них. Усі реагенти, зокрема NaCl, KIO₃, KI, Na₂S₂O₃, ортофосфорна кислота були кваліфікації х. ч. чи ч. д. а., крохмаль – водорозчинний, барвник МС – виробництва Merck (Німеччина). У роботі використано також зразки комерційної столової солі низки виробників. Стандартні та робочі розчини реагентів готували на дистильованій воді за загальноприйнятими методиками. Крім того в роботі використано *фоновий розчин хлориду натрію* (розчиняли 10,0000 г NaCl у воді і розбавляли до 100,0 см³).

Апаратура. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-26, електронні спектри реєстрували на спектрофотометрі Specord UV Vis в кюветках з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм.

Пробопідготовка зразків для визначення йодату. Загалом було проаналізовано 8 комерційних зразків йодованої столової солі (торгівельна мережа Києва). Після розпакування зразки негайно переносили в цупкі поліетиленові пакети, стискували їх від надлишку повітря, герметично закривали і зберігали в прохолодному сухому місці. Необхідні наважки зразків розчиняли в певному об'ємі дистильованої води.

Оптимізація концентраційних умов перебігу редокс-реакцій. Впродовж цих експериментів кількість йоду у досліджуваних розчинах було зафіксовано сталою. Оптимізовано різні параметри, пов'язані з перебігом досліджуваних реакцій, а саме: кількість МС, KI, концентрацію і природу кислоти. Оптичну густину розчинів вимірювали через кожні 30 с впродовж 30 хв.

Визначення вмісту йодату. Аліквотну частину розчину столової солі переносили в колбу ємністю 10,0 см³ і додавали необхідну кількість розчинів йодиду, мінеральної кислоти і МС певної концентрації. Перемішували, розбавляли водою до 10,0 см³ і через оптимальний час вимірювали оптичну густину одержаного розчину відносно води. Одержане значення оптичної густини віднімали від значення оптичної густини розчину порівняння (усі компоненти, як при визначенні йодату, але замість аліквотної частини досліджуваного розчину столової солі використано відповідну кількість фоновий розчину NaCl). Оптичну густину розчину порівняння вимірювали відносно води.

Встановлення заважаючого впливу супутніх компонентів. Аліквотну частину фоновий розчину NaCl переносили в колбу ємністю 10,0 см³, додавали 1,0 см³ водного розчину, що містив 4,0 мкг йоду у складі йодату

та 1,0 см³ розчину досліджуваного супутнього компонента необхідної концентрації. Далі додавали реагенти і діяли, як при визначенні йодату.

Результати та їх обговорення. При визначенні вмісту йодату в столовій солі передбачається додавання до водного розчину солі надлишку йодиду в сульфатнокислому середовищі ($\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$) та наступне титриметричне йодометричне ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [4, 5] чи фотометричне (йод-крохмальний комплекс) [6] визначення утвореного йоду. Реакція є ампліфікаційною (з одного моля йодату утворюється три моля йоду). Згадані стандартні методики є експресними і простими у виконанні, що мають, однак, певні недоліки. Насамперед це незадовільна точність завдяки втратам йоду внаслідок його леткості з водних розчинів. Це обмеження можна подолати зв'язуванням йоду в момент його виділення твердофазною сорбцією [7] або його хімічним перетворенням у сполуку з прийнятним аналітичним сигналом [2]. Крім того, наявність у комерційному продукті феруму(III) (залежно від ґатунку продукту від 0,005 до 0,040 мас. % у перерахунку на Fe₂O₃ [4]) та додавання до нього, як антизлежувача, триводного гексаціаноферату(II) калію (до 0,001 мас. % [5]) в умовах визначення викликає редокс реакцію між йодидом і ферумом(III), що може призвести до помилкових результатів аналізу.

У даній роботі йод, що виділявся в результаті перебігу йодат-йодидної реакції, реагував з барвником МС. МС є відомим хромогенним реагентом [8]. Водний розчин лейкоформи цього барвника є безбарвним. При окисненні лейкоформи утворюється система супротивних подвійних зв'язків і МС у водному розчині характеризується кількома смугами поглинання з найбільшим ϵ при $\lambda_{\text{max}}=655$ нм. Йод, як окисник, підвищує електронодефіцитність молекули барвника і світлопоглинання його розчинів у видимій частині спектру зі збільшенням концентрації йоду відповідно зменшується. Використання МС, як барвника, має таку перевагу, як швидкий перебіг реакції знебарвлення, що забезпечує повне зв'язування йоду, що утворюється, запобігаючи цим його втрати з водних розчинів внаслідок леткості.

Оптимізація умов перебігу редокс-реакцій. Концентрацію МС впродовж експериментів підтримували сталою ($8,4 \cdot 10^{-6}$ М). За такої концентрації барвника при відсутності йодату (редокс-реакції не перебігають) оптична густина його розчину має значення 0,80 ($l=1$ см). При поступовому збільшенні вмісту йодату, а отже перебігу редокс-реакцій, та виділенням зростаючої кількості йоду, оптична густина розчинів МС зменшується (рис. 1). Оптимізовано умови перебігу редокс-реакцій за концентрацією кислоти і йодиду. При сталій концентрації йодату і надлишку йодиду найменше значення оптичної густини розчинів, а отже найповніший перебіг редокс-реакцій, спостерігали у середовищі 0,1 М ортофосфатної кислоти. Природа аніону мінеральної кислоти при підкисненні йодат(V)-йодидної суміші практично не впливає на світлопоглинання трийодидного комплексу. Перевагою використання ортофосфатної кислоти порівняно з іншими мінеральними кислотами у даному разі є те, що ортофосфат-іон здатен до комплексоутворення з Fe(III), а отже до його маскування і запобігання окиснення катіоном цього металу йодиду до йоду. Знайдено, що введення йодиду калію до його концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ М було достатньо для кількісного перетворення йодату в йод і наступного часткового окиснення утвореним йодом МС (рис. 2). При вивченні впливу часу на поглинання барвника усі концентраційні умови зберігали сталими, а світлопоглинання реєстрували через кожні 30 с в інтервалі часу від 30 с до 30 хв. Знайдено, що час, необхідний для завершення реакції, становить 180 с, після чого оптична густина розчинів залишається

сталою. Отже, подальші експерименти виконано при $c(\text{MC}) 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{KI}) 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) 0,1 \text{ M}$ та тривалості витримування розчинів перед вимірюванням їхньої оптичної густини 3 хв.

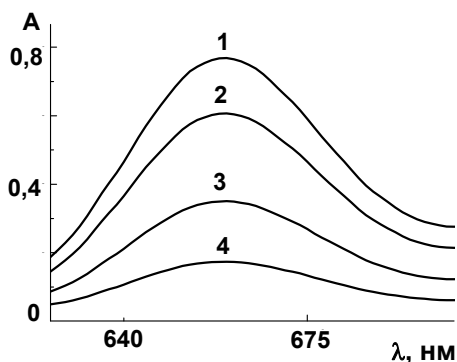


Рис. 1. Електронні спектри поглинання MC
с, М: MC – $8,4 \cdot 10^{-6}$; KI – $1,0 \cdot 10^{-2}$; H_3PO_4 – 0,1. $c(\text{IO}_3^-) \cdot 10^{-6}$, М:
1 – 0; 2 – 1,77; 3 – 4,72; 4 – 6,51

Побудова градувального графіка. До шести мірних колб (градувальних пробірок) на $10,0 \text{ cm}^3$ вносять 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 cm^3 розчину йодату з концентрацією 1,0 мкг I/cm^3 . Далі у кожен колбу додають $1,0 \text{ cm}^3$ фоновому розчину NaCl і по $1,0 \text{ cm}^3$ 0,1 М розчину йодиду калію, 1,0 М ортофосфатної кислоти і $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ MC. Вміст колб перемішують і за 3 хв. вимірюють оптичну густину одержаних розчинів при 655 нм відносно води.

Розчин порівняння. У мірну колбу (градувальну пробірку) на $10,0 \text{ cm}^3$ вносять по $1,0 \text{ cm}^3$ фоновому розчину NaCl, 0,1 М розчину йодиду калію, 1,0 М ортофосфатної кислоти, $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ MC і воду до загального об'єму $10,0 \text{ cm}^3$. Вміст колби перемішують і за 3 хв. вимірюють оптичну густину (A_0) одержаного розчину при 655 нм відносно води.

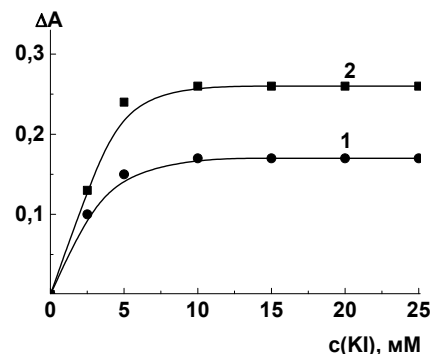


Рис. 2. Залежність аналітичного сигналу ($\Delta A = A_0 - A_x$) від концентрації йодиду калію
с, М: MC – $8,4 \cdot 10^{-6}$; H_3PO_4 – 0,1
Мкг I у формі йодату – 2,30 (1), 3,39 (2)

За аналітичний сигнал ΔA при побудові градувального графіка приймали різницю між значенням оптичної густини розчину порівняння A_0 і відповідного розчину градувального графіка A_x . У даному разі $\Delta A = A_0 - A_x = 0,80 - A_x$ при 655 нм, де 0,80 – значення оптичної густини розчину порівняння. За цих умов градувальний графік має висхідний характер.

Градувальний графік описується рівнянням $\Delta A = 0,075 \cdot c$, $\text{мкг I в } 10 \text{ cm}^3$. Лінійність градувального графіка зберігається до вмісту йоду у формі йодату 7 мкг при загальному об'ємі розчину $10,0 \text{ cm}^3$.

Вплив сторонніх компонентів на визначення йодату. Досліджено вплив низки аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, VO_3^-) на визначення йоду у складі йодату у водних розчинах. Досліджено впливу сторонніх компонентів на результати визначення йодату здійснювали, як описано в методиці експерименту та при побудові градувального графіка, однак при сталому вмісті йоду. Надлишок хлорид-іонів не заважає перебігу редокс реакцій, оскільки хлорид не окиснює йодид до йоду, хоча частково зв'язує йод у нестійкий комплекс складу ClI_2^- . Похибка визначення йоду не перевищувала $\pm 5\%$ у присутності масових співвідношень $[\text{A}]/[\text{IO}_3^-]$, наведених у табл. 1, де $[\text{A}]$ – доданий аніон.

Таблиця 1

Вплив деяких аніонів на визначення 4,0 мкг йоду у формі йодату

Аніон	Масове співвідношення $\leq [\text{A}]/[\text{IO}_3^-]$	Аніон	Масове співвідношення $\leq [\text{A}]/[\text{IO}_3^-]$
Cl^-	400	HPO_4^{2-}	100
NO_3^-	100	HCO_3^-	5
SO_4^{2-}	100	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	25
Br^-	50	BrO_3^-	5

Визначення йодату в зразках столової солі. У мірну колбу (градувальну пробірку) на $10,0 \text{ cm}^3$ вносять 1,0 cm^3 розчину столової солі, що містить 1–6 мкг йоду у вигляді йодату. Далі у кожен колбу додають по $1,0 \text{ cm}^3$ 0,1 М розчину йодиду калію, 1,0 М ортофосфатної кислоти і $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ MC. Вміст колб перемішують і за 3 хв. вимірюють оптичну густину (A_x) одержаних розчинів при 655 нм відносно води. За аналітичний сигнал при визначенні йодату (ΔA) приймали різницю між значенням оптичної густини розчину порівняння ($A_0 = 0,80$) і досліджуваного розчину (A_x). Вміст йоду в зразках столової солі розраховують за градувальним графіком.

Кілька зразків столової солі різних торгових марок було проаналізовано на вміст йоду за описаною методикою визначення йодату. У проаналізованих зразках вміст йоду у формі йодату знаходився в інтервалі від 10 до 40 мкг/г і практично співпадав із вмістом, заявленим виробником (табл. 2). У табл. 2 наведено також вміст йоду у зразках, знайдений за стандартною йодометричною титриметричною методикою [6]. Видно, що результати, одержані двома незалежними методами, задовільно узгоджуються між собою. Розроблена методика є точнішою та потребує в 50 разів меншої наважки проби для аналізу порівняно зі стандартною методикою.

Таблиця 2

Результати визначення йоду в зразках столової солі ($n=3$)

Зразок	Вміст за розробленою методикою, мкг I/г	Знайдено за [6], мкг I/г	Зразок	Вміст за розробленою методикою, мкг I/г	Знайдено за [6], мкг I/г
1	$40,50 \pm 3,00$	$40,5 \pm 0,2$	5	$20,54 \pm 0,99$	$20,3 \pm 0,2$
2	$39,51 \pm 2,34$	$39,5 \pm 0,2$	6	$10,55 \pm 0,66$	$10,5 \pm 0,2$
3	$30,44 \pm 1,95$	$30,4 \pm 0,1$	7	$10,59 \pm 0,69$	$10,5 \pm 0,2$
4	$20,53 \pm 1,28$	$20,3 \pm 0,1$	8	$6,05 \pm 0,69$	$6,0 \pm 0,1$

Отже, при різноманітному раціоні харчування споживання людиною 2–3 г столової солі на добу з вмістом йоду 20–30 мкг/г є прийнятним. Споживання за добу понад 5 г столової солі з вмістом йоду 40 мкг/г є надмірним за йодом.

Висновки. Розроблено просту і швидку методику визначення йодату у водних розчинах столової солі, що ґрунтується на перебігу попередньої окисно-відновної ампліфікаційної реакції між йодатом і йодидом та наступної реакції між барвником МС і йодом, що виділився. Перебіг йодат-йодидної реакції у середовищі ортофосфатної кислоти запобігає перебігу реакції між йодидом і наявним у складі столової солі ферумом(III) внаслідок маскування останнього фосфат-іонами. Оптимальними концентраційними умовами перебігу реакцій є: $c(\text{MC})$ $8,4 \cdot 10^{-6}$ М, $c(\text{KI})$ $1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $c(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 0,1 М та час витримування розчинів перед вимірюванням їхньої оптичної густини 3 хв. Методику використано для визначення 1–4 мкг йоду у формі йодату в об'ємі 10,0 см³. Вміст йоду у формі йодату у зразках, що проаналізовано, становив 6–40 мкг/г. Результати, одержані за розробленою методикою, задовільно співпадають з ре-

зультатами, одержаними за стандартною титриметричною методикою.

Список використаних джерел

1. Shelor C. P., Dasgupta P. K. Anal. Chim. Acta, 2011, 702, 16–36.
2. Moreda-Pineiro A., Romaris-Hortas V., Bermejo-Barrera P. J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26, 2107–2152.
3. Трохименко О. М. Укр. хим. журнал, 2013, 79(2), 108–113.
4. Трохименко О. М. Ukrainskii himicheskii zhurnal, 2013, 79(2), 108–113.
5. ГОСТ 13685-84 Соль поваренная пищевая. Методы испытаний. М. Госстандарт, 1985, 29 с.
6. ГОСТ 13685-84 Sol' povarennaja pishhevaja. Metody ispytaniy. Moscow, Gosstandart, 1985, 29 p.
7. ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97). Соль поваренная пищевая. Общие технические условия. К., Держстандарт України, 2000 р., 44 с.
8. ДСТУ 3583-97 (HOST 13830-97). Sol' povarennaja pishhevaja. Obshhie tehnicheckie uslovija. Kyiv, Derzhstandart Ukrainy, 2000 r., 44 s.
9. ДСТУ 4886.9:2007. Національний стандарт України. Сіль кухонна. Визначення вмісту йоду. К., Держстандарт України, 2009 р. С. 63–67.
10. ДСТУ 4886.9:2007. Natsional'nyj standart Ukrainy. Sil' kukhonna. Vyznachennia vmistu jodu. Kyiv, Derzhstandart Ukrainy, 2009, P. 63–67.
11. Trokhimenko A. Yu., Zaporozhets O. A. J. Anal. Chem., 2014, 69(5), 408–412.
12. Хольцбеккер З., Дивиш Л., Крал М., Шука Л., Влацил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с.
13. Kholtsbekher Z., Dvysh L., Kral M., Shukha L., Vlachyl F. Organic reagents in inorganic analysis. Moscow, Mir, 1979. 752 p.

Надійшла до редколегії 17.06.16

О. Трохименко, канд. хим. наук
trohimenko@univ.kiev.ua
В. Сухан, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДАТА В СТОЛОВОЙ СОЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОДИДА И КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Разработано фотометрическую методику определения иодата в столовой соли с использованием амплификационного восстановления иодата йодидом до молекулярного иода и последующего окисления иодом красителя метиленового синего.

Ключевые слова: иодат, йодид, метиленовый синий, фотометрия, столовая соль.

О. Trohimenko, PhD
trohimenko@univ.kiev.ua,
V. Sukhan, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

PHOTOMETRIC REDOX DETERMINATION OF IODATE IN TABLE SALT SAMPLES BY USING A IODIDE AND A DYE METHYLENE BLUE

A simple and rapid method has been developed for determination of iodate in aqueous samples. The method is based on their amplification reaction with iodide in the presence of 0,1 M H_3PO_4 and following oxidation of methylene blue (MB). The nature of the anions of mineral acids has actually no effect on absorption of triiodide complexes. The advantage of using orthophosphate acid compared to other mineral acids in this case is that the orthophosphate-ion capable to complexing with Fe(III) , and consequently his masking and preventing the oxidation iodide to iodine. The reaction can be monitored spectrophotometrically by measuring the decrease absorbance at 665 nm of methylene blue. The effect of interfering anions on determination of iodate in aqueous samples like Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, BrO_3^- was studied. The tolerance ratio $[\text{Cl}^-]/[\text{IO}_3^-]$ was 400. Optimized parameters for the method are $8,4 \cdot 10^{-6}$ M KI ($1 \cdot 10^{-2}$ M), H_3PO_4 (0,1 M), MB ($8,4 \cdot 10^{-6}$) M.

The equation of the calibration plot calculated in the range of 1 to 7 μg iodine in a final volume of 10,0 ml is $\Delta A = A_0 - A_x = 0,75 \cdot C$, μg , where A_0 – optical density in the absence of iodate, A_x – optical density in the presence of iodate.

In volumetric flask (10,0 cm³) was transferred 1,0 cm³ of a solution of table salt containing 1–6 μg of iodine in form of iodate. Then in each flask was added 1,0 cm³ of 0,1 M solution of potassium iodide, 1,0 M orthophosphate acid and $8,4 \cdot 10^{-6}$ M MB. The contents of the flask was mixed and after 3 min was measured the optical density (A_x) of the obtained solution at 655 nm relative to water. The iodine content in table salt samples is calculated by calibration plot.

The results obtained by the present method are in good agreement with those obtained by conventional iodometry.

Keywords: iodate, iodide, methylene blue, photometry, table salt.

УДК 543.544; 547.596.2

Т. Губецька, студ.;
В. Левчик, канд. хім. наук;
Н. Кобилінська, канд. хім. наук
kobilinskaya@univ.kiev.ua
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ В ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБАХ ТЮТЮНЗАМІСНОЇ ТЕРАПІЇ

Розроблено просту, швидку і екобезпечну аналітичну методику для визначення нікотину в деяких фармацевтичних препаратах. Методика включає в себе швидку рідинну екстракцію органічними розчинниками з подальшим кількісним визначенням капілярною газовою хроматографією з полум'яно-іонізаційним детектором (ГХ-ПІД). Досліджено та оптимізовано параметри, що впливають на ефективність вилучення діючої речовини з ЛЗ (природа розчинника, об'єм екстрагента та час екстрації, пробопідготовка). Три різні органічні розчинники було використано як екстрагенти – метанол, етанол та хлороформ. При екстракції метанолом з полімерної матриці жувальної гумки не вдалося досягнути повного вилучення нікотину за прийнятний час аналізу. Показано, що кількісне вилучення нікотину із пластиру досягається екстрагуванням CHCl_3 протягом 1 годин, а з жувальної гумки – 30 хв. Встановлено, що екстракційне вилучення нікотину етанолом в фармпрепаратах є непридатним, через часткове окиснення аналіту. Межа виявлення розробленої газохроматографічної методики визначення нікотину становить 0,25 мкг/мл (за 3 δ -критерієм). Градувальні залежності лінійні в інтервалі концентрацій 0,0005–1000,0 мг/мл. Цей інструментальний метод буде успішно застосований для визначення вмісту нікотину в жувальній гумці та трансдермальному пластирі з відносним стандартним відхиленням, відповідно, 0,4 та 2,0%.

Ключові слова: рідинна екстракція, нікотин, лікарські засоби, жувальна гумка, трансдермальний пластр, газохроматографічний аналіз.

Вступ. В наш час існують ефективні методи лікування тютюнозалежності, які надають реальну можливість поліпшити якість життя без паління. Ключовий момент багатокomпонентної допомоги пацієнтам при лікуванні тютюнозалежності є використання нікотинвмісних лікарських засобів (ЛЗ) [1]. Вони підтримують базовий рівень нікотину в крові і зменшуючи тяжкість проявів синдрому тютюнозалежності, дозволяють спрямувати сили курця на подолання психологічної залежності і, таким чином, підвищують ефективність позбавлення від тютюнової залежності. Нікотинвмісні фармацевтичні препарати не створюють, характерних для паління сигарет, високих концентрацій нікотину в крові, загальна доза якого коливається від третини до половини тієї, що отримується з сигаретою [2,3]. До сучасних лікарських засобів нікотинзамісної терапії відносять фармацевтичні препарати у формі жувальних гумок, спреїв, трансдермальних пластрів та таблеток [4, 5].

Хоча різні інструментальні методи знайшли застосування для аналізу нікотину і його метаболітів в тютюні та біологічних рідинах людини, в т.ч. капілярний електрофорез [6] та газова хроматографія [7], але їх використання при аналізі нікотинвмісних ЛЗ обмежене. Відповідно до монографії Європейської Фармакопеї кількісне визначення нікотину у субстанції проводять неводним потенціометричним титруванням з хлоратною кислотою [8], тоді як фармакопея США (USP) регламентує - газохроматографічний аналіз з полум'яно-іонізаційним детектуванням (ГХ-ПІД) [9]. Згідно з USP, контроль вмісту нікотину в фармацевтичних препаратах проводять виключно високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ) з УФ-детектуванням й лише для тих ЛЗ, до яких нікотин входить у вигляді солей: дитартрату або полакрилату [9, 10]. Проте всі ці методи ВЕРХ передбачають використання дорогих і шкідливих для навколишнього середовища та здоров'я людини органічних розчинників, а також потребують складної пробопідготовки з значними затратами часу на рідинно-рідинну екстракцію. Адже хроматографічному визначенню нікотину в фармацевтичних композиціях передують стадії екстракції аналіту неполярним або слабополярним розчинником, з послідовною рідинно-рідинною екстракцією нікотину в кислому або лужному середовищі. Зазвичай, для досягнення кількісного вилучення нікотину в водну фазу необхідно два або більше екстракційних цикли кожен з яких займає до 24 годин. Описано в літе-

ратурі полярографічне та вольтамперометричне визначення нікотину в лікарських засобах [11,12], а також біосенсиори [13, 14], але через погану відтворюваність ці методи не знайшли широкого практичного застосування, в т.ч. й серед методик Державної Фармакопеї України [15]. Описано міцелярну ВЕРХ з колонкою C18 та рухомою фазою, що містить додецилсульфат натрію з межею визначення (МВ) на рівні 4 нг/мл [16], а також йон-парну хроматографію [11]. Останні дослідження показали [18], що обробка ультразвуком зразків в органічних розчинниках є вигідною альтернативою для прискорення екстракції нікотину з фармацевтичних препаратів з наступним ГХ-ПІД детектуванням (МВ=0,25 мкг/мл). Показано, що ефективність екстракції нікотину з трансдермального пластиру досягається за 1 годину при нагріванні до температури 37°C з використанням гептану як розчинника. Але, незважаючи на це, для аналізу нікотину в жувальних гумках та трансдермальних препаратах на практиці широкого застосування набули лише різні види ВЕРХ, наприклад (МКВ=0,31 мкг/мл [17]), які дають можливість аналізувати проби на вміст нікотину з високою точністю, чутливістю та селективністю, а рідинно-рідинна екстракція, яка не відповідає сучасним вимогам щодо експресності та екобезпечності, залишається найпоширенішим способом пробопідготовки для таких ЛЗ. Таким чином, розробка нових методик та поліпшення хіміко-аналітичних характеристик існуючих методик визначення нікотину в фармацевтичних препаратах залишається актуальною задачею.

Мета роботи полягала в розробці методики газохроматографічного визначення нікотину в лікарських засобах тютюнзамісної терапії доступних на фармацевтичному ринку України, спрощенні та оптимізації пробопідготовки для вилучення діючих речовин в трансдермальному пластирі та жувальній гумці.

Об'єкти і методи дослідження: У роботі використовували CHCl_3 , MeOH, EtOH хроматографічної чистоти, стандарт нікотину (99,8%, Sigma-Aldrich). Наважку нікотину зважували на аналітичних вагах фірми METTLER TOLEDO AB54 з точністю 0,0001 г (10 мг-51 г). Стандартний розчин нікотину готували розчиненням точної наважки аналіту в хлороформі (1 мг/мл). Градувальні розчини готували шляхом розведення стандартного розчину відповідним розчинником (хлороформом, метанолом та етанолом), отримано наступні розчини: 0,8; 0,4; 0,1; 0,08; 0,04 мг/мл нікотину.

Об'єктами дослідження обрано ЛЗ фірми "НІКОРЕТТЕ"® (Виробник: МакНіл АБ, Швеція): трансдермальний пластр 15 мг (1 пластр з силою дії 15 мг/16 год містить нікотину 23,62 мг) та жувальну гумку зі смаком свіжої м'яти (1 гумка лікувальна містить нікотин-полімерний комплекс 22,0 мг, що відповідає нікотину 4 мг).

Ультразвукову обробку проб проводили на установці *Elmasonic P 30N* на частоті 80 кГц протягом 15-45 хв при кімнатній температурі та нагріванні до 35°C. Центрифугування проводили на мікроцентрифузі *Thermo Scientific Espresso*.

Аналіз проводили на газовому хроматографі "Agilent 6890"; колонка HP-5, 30м×0,32мм×0,25 мкм; детектор – полум'яно-іонізаційний (ПІД); Газ-носії – He (ТУ 51-40-80); Водень технічний (марки А, ГОСТ 3022-80); Повітря стиснене (ГОСТ 17433-80 клас 0); Аналіз нікотину проводили за підібраними умовами хроматографування: Швидкість потоку He - 2,0 мл/хв. Проби вводили в режимі без поділу потоку газу-носія (Splitless). Початкову температуру печі 50°C збільшували до 200°C зі швидкістю 10°C/хв. Температура інжектора і детектора, відповідно, 270°C і 350°C. Об'єм введеної проби - 1 мкл.

Пробопідготовка. Екстракція нікотину із трансдермального пластиру: До наважки пластиру масою $0,019 \pm 0,003$ мг (1/12 від заявленої маси) додавали 0,5; 1,0; 2,0 мл розчинника. Екстракцію проводили протягом 30, 60, 75, 85 хвилин при механічному струшуванні. Одержаний екстракт центрифугували 5 хв при 12000 об/хв, фільтрували через паперовий фільтр "синя" стрічка, а потім через мембранний фільтр.

Екстракція нікотину із жувальної гумки: До наважки жувальної гумки масою $0,021 \pm 0,003$ мг (1/16 від заявленої маси), із вмістом нікотину 0,25 мг, додавали 0,5, 1, 2,0 мл розчинника. Щільно закривали пробкою, перемішували на механічному струшувачі або піддавали ультразвуковій обробці протягом 15, 30, 60 хвилин. Одержаний екстракт фільтрували через мембранний фільтр.

Результати та їх обговорення. Оптимізацію умов рідинної екстракції проводили змінюючи природу (полярний чи неполярний) та об'єм розчинника, тривалість контакту фаз, а також використовуючи ультразвукову та термічну обробку. Ефективність рідинної екстракції значною мірою залежить від вибору екстракційного розчинника. В представленій роботі як екстрагенти використовували хлороформ, метанол та етанол. Встановлено, що ступінь вилучення нікотину з трансдермального пластиру метанолом при механічному перемішуванні за кімнатної температури впродовж 60 хв становив 99,9 % (рис. 1). При використанні ультразвукової обробки час екстракції аналізу з матриці зменшувався на 20 %.

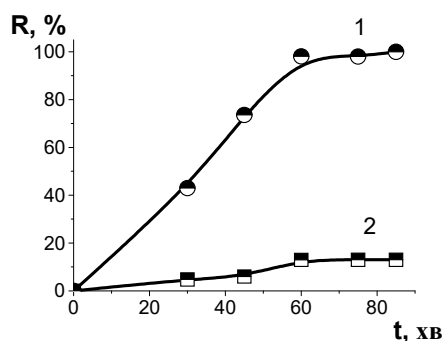


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення нікотину метанолом від часу екстракції із трансдермального пластиру (1) та жувальної гумки (2) ($V_{\text{розч}} = 1$ мл, $g = 20$ мг)

Оптимізацію об'єму екстрагента проводили при постійній наважці, розчиняючи його в різних об'ємах роз-

чинника в діапазоні 0,5–2 мл. Встановлено, що максимальний ступінь вилучення аналіту з фармацевтичних препаратів спостерігався при екстракції 1 мл розчинника. Максимальний ступінь вилучення нікотину метанолом з трансдермального пластиру при механічному струшуванні досягається за 1 годину екстракції (рис. 1). Як видно з рис. 1, при використанні метанолу як екстрагенту не вдається досягнути кількісного вилучення нікотину з полімерного комплексу жувальної гумки. При високочастотній ультразвуковій обробці проби ефективність вилучення нікотину з полімерної матриці жувальної гумки поліпшується незначно (до 20%), після чого кількість вилученого аналіту не змінюється. Термічна обробка проби не вплинула на ефективність екстракції нікотину з полімерної матриці. Повне розчинення полімерної частини матриці жувальної гумки та кількісного вилучення нікотину було досягнуто лише при використанні хлороформу як екстрагента. Час екстракції не перевищував 30 хв, навіть без перемішування та додаткової обробки ультразвуком.

Умови хроматографічного розділення екстрактів, що містили нікотин, оптимізували шляхом регулювання швидкості потоку газу-носія, вибором температурного режиму печі та інжектора. Використовуючи модельну суміш, що містила стандарт нікотину було підібрано умови хроматографування, за якими розділення піків нікотину і супутніх речовин, відповідає R_s критерію ($R_s \geq 1$). На хроматограмі екстракту нікотину CHCl_3 із трансдермального пластиру пік нікотину спостерігається на 9,3 хв (рис. 2).

На отриманих хроматограмах екстрактів нікотину з метанолу та хлороформу відсутні піки близькі за часом утримання до стандарту нікотину (рис. 2). Показано, що ефективність екстракції нікотину метанолом та етанолом з фармацевтичних препаратів близька, однак, на хроматограмах екстрактів нікотину етанолом спостерігається розщеплення піку досліджуваної речовини (рис. 3), що, ймовірно, пов'язано з частковим окисненням нікотину екстрагентом та появою продуктів деградації нікотину [8]. Таким чином, за умов проведення експерименту екстракція нікотину етанолом з нікотин-місних ЛЗ нікотинзамісної терапії є непридатною.

Вміст нікотину в досліджуваних об'єктах визначали з градувальних залежностей, що були побудовані в області лінійності, наведених в таблиці 1.

З урахуванням визначених умов хроматографування проведено визначення нікотину у реальних зразках жувальної гумки та трансдермального пластиру компанії НІКОРЕТТЕ®, що є референтним препаратом на фармацевтичному ринку України (табл. 2).

Як видно з даних табл. 2, екстракція нікотину хлороформом із фармацевтичних препаратів є найефективнішою серед досліджуваних розчинників. Межа виявлення розробленої газохроматографічної методики визначення нікотину при екстракції хлороформом становить 0,25 мг/мл (за 3σ -критерієм), градувальна залежність лінійна в інтервалі концентрації 0,0004–1000,0 мг/мл (табл. 1). Розроблена методика була успішно застосована для визначення вмісту нікотину в жувальній гумці та трансдермальному пластирові з відносним стандартним відхиленням, відповідно, 0,4% та 2,0 %. Показано, що вміст нікотину в трансдермальному пластирі дещо перевищує зазначений на упаковці виробником (табл. 2), але потрапляє в довірчий інтервал.

Таким чином, хоча запропонована методика для визначення нікотину в ЛЗ за чутливістю і поступається описаній в літературі [16], однак, перевершує відомі аналоги за екобезпечністю, адже ГХ-ПІД не передбачає використання токсичних органічних розчинників, як мо-

більні фази для ВЕРХ [17]. Знайдено, що використання хлороформу як розчинника для екстракції нікотину дозволяє досягнути його кількісного вилучення, без додаткової термічної та ультразвукової обробки. При цьому

час підготовки одиначної проби в десятки раз менше, ніж для методик ВЕРХ. Крім того, розроблена методика, не поступаючи у чутливості, є більш експресною порівняно з аналогами відомими в літературі [18].

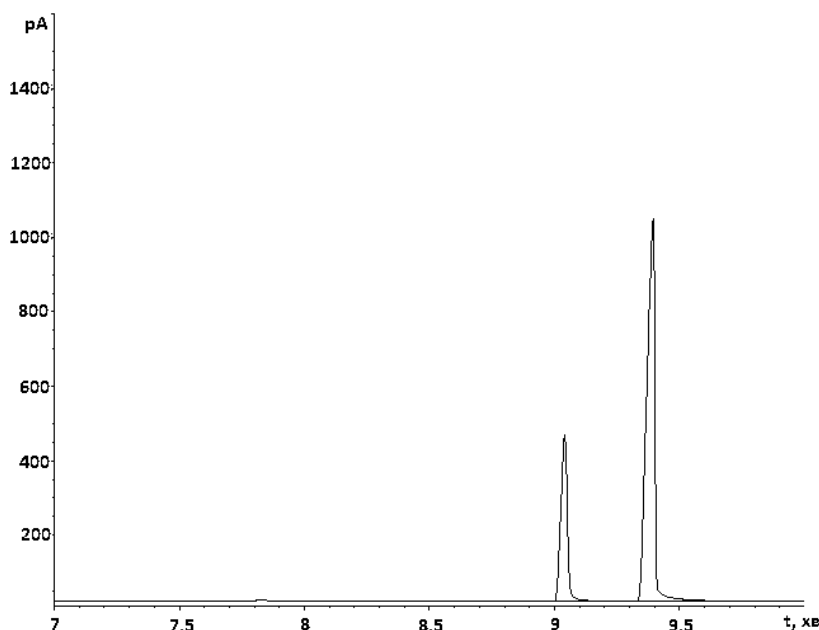


Рис. 2. Хроматограма екстракту нікотину CHCl_3 із трансдермального пластиру ($V_{\text{розч}} = 1$ мл, $g = 19$ мг)

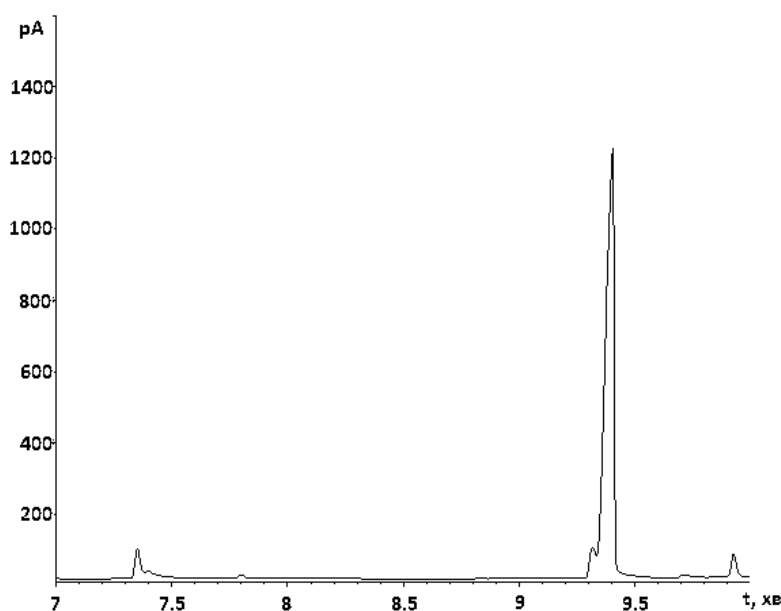


Рис. 3. Хроматограма екстракту нікотину етанолом із трансдермального пластиру ($V_{\text{розч}} = 1$ мл, $g = 19$ мг)

Таблиця 1

Метрологічні характеристики газохроматографічної методики визначення нікотину в різних органічних розчинниках.

Розчинник	Рівняння градувального графіку	r^2	МВ, мкг/мл	Діапазон лінійності, мг/мл
CHCl_3	$S = (13,5 \pm 0,9) + (10880,7 \pm 0,2) \cdot C$ (мг/мл)	0,9998	0,25	0,004–1,0000
MeOH	$S = (52,3 \pm 6,6) + (9434,0 \pm 10,1) \cdot C$ (мг/мл)	0,9999	2,10	0,005–1,1000

Таблиця 2

Результати газохроматографічного визначення нікотину (мг) в ЛЗ компанії НІКОРЕТТЕ® при екстракції різними органічними розчинниками

Розчинник	Трансдермальний пластир			Жувальна гумка		
	$C_{\text{теор}}, \text{мг}$	$C, \text{мг}$	S_r	$C_{\text{теор}}, \text{мг}$	$C, \text{мг}$	S_r
CHCl_3	1,47	$1,51 \pm 0,04$	0,004	0,25	$0,24 \pm 0,05$	0,02
MeOH		$1,44 \pm 0,08$	0,022		$0,03 \pm 0,02$	0,03

Висновки. Підібрано умови хроматографічного розділення нікотину в органічних розчинниках методом ГХ-

ПІД. Показано, що повне вилучення аналіту з досліджуваних фармацевтичних композицій досягається за 60 хв

в 1 мл CHCl_3 без додаткової обробки. Повного вилучення нікотину з жувальної гумки, через вплив полімерної матриці, вдалось досягнути лише при використанні хлороформу як екстрагента. Встановлено, що екстракція етанолом нікотину з ЛЗ нікотинзамісної терапії є непридатною, внаслідок часткового окиснення нікотину. Показано, що за прийнятний час хроматографування (до 10 хв) можливе розділення багатокомпонентних нікотинвмісних екстрактів відповідно до R_s -критерію. Розроблено газохроматографічну методику визначення нікотину у фармпрепаратах, що характеризується $\text{MB}=0,25$ мкг/мл в інтервалі лінійності 0,0004–1,0000 мг/мл.

Список використаних джерел

1. Fucito L.M., Bars M.P., Forray A., Rojewski A.M., Shiffman S., Selby P., West R., Foulds J., Toll B.A., Writing Committee for the SRNT Policy and Treatment Networks. Nicotine Tob. Res., 2014, 16(7), 909–914.
2. Balfour D., Benowitz N., Fagerstro K., Kunze M., Keil U. Eur. Heart J., 2000, 21, 438–445.
3. Ministry of Health and Family Welfare; Government of India, Indian Pharmacopoeia, The Controller of Publication, New Delhi, 2007, II, 749.
4. Kolassa E. J. Pharmaceut. Market. Manag., 2002, 14(3,4), 101–108.
5. The Order Ministry of Health of Ukraine № 645 from 10.11.2008. Available at: http://www.moz.gov.ua/ua/portal/dn_20081110_645.

Т. Губецкая, студ.,
В. Левчик, вед. инж.,
Н. Кобылинская, канд. хим. наук
kobilinskaya@univ.kiev.ua,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКОТИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ НИКОТИНАЗАМЕСТИТЕЛЬНОЙ ТЕРАПИИ

Разработано простую, быструю и экобезопасную аналитическую методику для определения никотина в некоторых фармацевтических препаратах. Методика включает в себя быструю жидкостную экстракцию органическими растворителями с последующим количественным определением капиллярной газовой хроматографией с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). Исследованы и оптимизированы параметры, влияющие на эффективность извлечения действующего вещества из лекарственных средств (природа растворителя, объем экстрагента и время экстракции, пробоподготовка). Три типа органических растворителей, было использовано в качестве экстрагента – метанол, этанол и хлороформ. При экстракции метанолом из полимерной матрицы жевательной резинки не удалось достичь полного извлечения никотина за приемлемое время анализа. Показано, что количественное извлечение никотина из трансдермального пластыря достигается экстрагированием CHCl_3 в течение 1 часа, а из жевательной резинки – 30 мин. Установлено, что экстракционное извлечение никотина этанолом в фармацевтических препаратах непригодно из-за частичного окисления аналита. Предел обнаружения разработанной газохроматографической методики определения никотина составляет 0,25 мкг/мл (за 3σ -критерием). Градуировочные зависимости линейны в интервале концентраций 0,0004–1000,0 мг/мл. Этот аналитический метод был успешно применен для определения содержания никотина в жевательной резинке и трансдермальном пластыре с относительным стандартным отклонением 0,4 и 2,0%, соответственно.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, никотин, лекарственные средства, жевательная резинка, трансдермальный пластырь, газохроматографический анализ.

Т. Hubetska, stud.,
V. Levchik, ingeneer,
N. Kobylynska, PhD
kobilinskaya@univ.kiev.ua,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

NEW TRENDS IN GC-FID TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF NICOTINE IN THE ANTISMOKING PHARMACEUTICAL FORMULATION

A simple, rapid, accurate and eco-friendly analytical method was developed for the determination of nicotine in some pharmaceutical formulations. The method comprises a fast liquid extraction with organic solvent followed by direct capillary gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) separation and quantitation. Various experimental conditions, affecting on the efficiency of nicotine extraction (types of extracting solvents, volume, time of extraction, ultrasonic and thermal treatments) were investigated and optimized. Three various solvents (methanol, ethanol and chloroform) were tested and the best extraction from pharmaceutical formulations was attained with chloroform. The result for the recovery of nicotine from pharmaceutical formulations was in the range of 99 %. Under the optimal extraction condition of the quantitative recovery of nicotine from the patch by CHCl_3 was achieved within 1 hour and chewing gum – 30 min. The ethanol extraction of nicotine from the antismoking pharmaceutical formulations is inapplicable, due to the partial oxidation of nicotine. This GC-FID method has been successfully applied to determine the nicotine content in both chewing and transdermal systems. The subsequent GC analysis does not consume any organic solvent as mobile phase while HPLC does. The limit of detection of the GC-FID method, established as three times of the noise of nicotine profile, was 0.25 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The standard calibration curves were linear over the concentration range 0.0004–1000.0 mg/mL and with the relative standard deviations for chewing and transdermal systems were less than 0.4% and 2.0%, respectively.

Keywords: liquid extraction, nicotine, antismoking pharmaceutical formulations, chewing gum, transdermal patch, chromatographic analysis

6. Marsh A., Clark B.J., Altria K.D. Electrophoresis, 2004, 25, 1270.
7. Gorrod J.W., Jacob P. Analytical determination of nicotine and related compounds and their metabolites. Elsevier Science, 1999, 772 p.
8. The European Pharmacopoeia 8.0, 2016. Monograph 01/2009: 1452 (corrected 6.6).
9. The United States Pharmacopoeia USP 37.2. The National Formulary NF 32. Rockville: The United States Pharmacopoeial Convention; 2016. Official Monographs/Nicotine. P.4501.
10. The British Pharmacopoeia. Volume 1. HMSO London on behalf of The British Pharmacopoeial Commission, London; 2012, 301–307.
11. Hannisdal A., Mikkelsen O., Schroder K.H., Collect. Czech. Chem. Commun., 2007, 72 (9), 1207–1213.
12. Geto A., Amare M., Tessema M., Admassie S. Electroanal., 2012, 24(3) 659–665.
13. Campanella L., Favero G., Tomassetti M. Anal. Lett. 2001, 34 (6), 855–866.
14. Švorc L., Stanković D.M., Kalcher K. Diamond Relat. Mater., 2014, 42, 1–7.
15. The State Pharmacopoeia of Ukraine. Second edition (SPHU 2.0). Ukrainian scientific Pharmacopoeial center for quality of medicines. 2016, 657 p.
16. Chin-Chen M.L., Rambla-Alegre M., Durgavanshi A., Bose D., Esteve-Romero J. J. Chromatogr. B, 2010, 878, 2397–2402.
17. Dash A.K., Wong S.T. J. Chromatogr. A, 1996, 749, 81–85.
18. Zuo Y., Zhang L., Wu J., Fritz J., Medeiros S., Rego Ch. Anal. Chim. Acta, 2004, 526, 35–39.

Надійшла до редколегії 28.09.16

УДК 543.34; 543.062; 543.42.062

Г. Сумарокова, асп.
sumarokova_90@mail.ru;
О. Запорожець, д-р хім. наук;
Л. Зінко, канд. хім. наук;
А. Паустовська, інж. I кат.;
К. Поліщук, асп.;
Ю. Прокапало, студ.
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ У ПІСНИХ ТА СОЛОНИХ ВОДАХ

Запропоновано методику непрямого спектрофотометричного визначення ортофосфату, що базується на знебарвленні у його присутності комплексу Zr(IV) з Арсеназо I. За оптимальних умов визначення градіювальна залежність є лінійною у діапазоні концентрацій 0,24–1,0 мг PO_4^{3-} /л, межа виявлення становить 0,07 мг PO_4^{3-} /л за об'єму проби 10,0 мл. Методика була успішно апробована на стандартних та модельних зразках морської води.

Ключові слова: ортофосфат, Арсеназо I, Цирконій, морська вода

Вступ. Фосфор зустрічається в усіх клітинних утвореннях та регулює важливі життєві процеси: фотосинтез, дихання та обмін речовин [1]. Фосфоліпіди складають основу клітинних мембран, від їх властивостей залежать швидкість та характер обміну речовин на межі розділу клітинна речовина – навколишнє середовище [2]. Нещодавні дослідження показують, що доступність сполук фосфору є основним фактором росту різних видів водоростей та фітопланктону [3]. Саме ортофосфат виступає джерелом їх живлення. У випадку його нестачі мікроорганізми піддають ферментативному гідролізу органічні фосфоровмісні сполуки [4]. Проте, за його надлишку у водоймах значно зростає критична маса хвороботворних організмів та водоростей. Тому наявність доступних, дешевих методик, які є придатними для постійного контролю вмісту фосфату у різних водних об'єктах, є запорукою вчасного виявлення та оперативного вирішення проблеми.

Стандартні спектрофотометричні (СФ) методики базуються на детектуванні ортофосфату у формі відновлених фосфоровмісних гетерополікіслот (ГПК) [5, 6]. Підвищення чутливості досягається шляхом екстракційного [7, 8] або сорбційного [9; 10] їх вилучення з катіонними барвниками [11–15], а також "MAGIC" співсаджень [16]. Проте, за умов проведення експерименту у розчині можливий частковий кислотний гідроліз органічних фосфоровмісних сполук, що призводить до отримання завищених результатів аналізу [17, 18]. Крім того, через псевдоколідний стан відновлених ГПК у водних розчинах вплив електролітів і температури на забарвлення кінцевого продукту є значним, що призводить до погіршення правильності та відтворюваності СФ методик [19].

Тому метою даної роботи стала розробка альтернативної СФ методики визначення ортофосфату у природних водах, яка не передбачає утворення в розчині відновленої ГПК.

Експериментальна частина. У роботі використовували препарати KH_2PO_4 (Merck, х.ч.), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), NaHCO_3 (ч.д.а.), Na_2SO_4 (ч.д.а.), KCl (ч.д.а.), KBr (ч.д.а.), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), NaCl (х.ч.), NaF (ч.д.а.), BaCl_2 (ч.д.а.), H_3BO_3 (ч.д.а.), HCl (14–15%, ч.д.а.), NaOH (~2 М, ос.ч.), Арсеназо I (ч.д.а.) (APC). Реактиви та дистильовану воду використовували без додаткової очистки, точну концентрацію HCl та NaOH встановлювали титриметрично [20]. Розчин Zr(IV) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували з точної наважки препарату ZrOCl_2 у 0,998 М HCl . Робочі розчини Zr(IV) з меншою концентрацією готували шляхом розбавлення 0,1 моль/л HCl безпосередньо перед проведенням експерименту. Стандартний розчин з концент-

рацією фосфату 0,7230 мг/мл готували розчиненням наважки препарату KH_2PO_4 в дистильованій воді.

Розчини фосфату з меншою концентрацією готували розбавленням стандартного розчину дистильованою водою. Концентрований розчин реагенту готували з наважки препарату APC та зберігали не більше місяця за кімнатної температури.

Зважування проводили на електронних аналітичних терезах Kern ABS 80-4. Спектрофотометричні дослідження проводили за допомогою спектрофотометра UV-2401PC UV-Vis (Shimadzu). Контроль pH розчинів здійснювали за допомогою pH тестера фірми Hanna Instruments (США).

Отримання індикаторного комплексу (ІК) проводили у такий спосіб: до аликвоти досліджуваного зразка вносили аликвоту HCl , солянокислий розчин Zr(IV) , останнім додавали розчин APC, значення pH встановлювали в межах $1,7 \pm 0,2$. За необхідності pH регулювали додаванням стандартних розчинів HCl або NaOH . Загальний об'єм визначуваної суміші становив 10,0 мл. Після цього отриманий розчин ретельно перемішували та витримували 3 хв для досягнення рівноваги утворення комплексу. Світлопоглинання розчинів вимірювали у скляних кюветах з довжиною оптичного шляху 1,0 см. Як розчин порівняння використовували солянокислий розчин APC. У випадку реєстрації світлопоглинання розчину при довжинах хвиль 575/580 нм аналітичний відгук ΔA_λ (AB) обраховували за формулою: $\Delta A_\lambda = A_{\text{I}} - A_{\text{II}}$, а у випадку вимірювання при 500 нм – за формулою $\Delta A_\lambda = A_{\text{I}} - A_{\text{I}}$, де A_{I} – оптична густина розчину ІК без додавання фосфату, A_{II} – оптична густина розчину ІК з додаванням фосфату.

Вплив іонної сили досліджували, вносячи до розчину індикаторного комплексу NaCl у концентраціях від 10 до 149 г/л. Вплив сторонніх компонентів морських вод вивчали введенням до розчину індикаторного комплексу катіонів у формі хлоридів або нітратів, аніонів – у формі натрієвих або калієвих солей. Допустимим вважали такий вміст стороннього іона, за якого зміна аналітичного відгуку (AB) не перевищувала 10%.

Штучну морську воду отримували змішуванням солей NaHCO_3 , Na_2SO_4 , KCl , KBr , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , NaF , H_3BO_3 у кількостях, як вказано у [21].

Відокремлення сульфату у модельних розчинах морської води та в зразках морської води здійснювали у такий спосіб. До 40,0 мл досліджуваного зразку додавали 1,14 мл стандартного розчину HCl ($C(\text{HCl}) = 3,89$ М) та 2,0 мл стандартного розчину барію хлориду ($C(\text{BaCl}_2) = 1,15$ моль/л). Осад BaSO_4 відокремлювали від розчину фільтруванням крізь фільтр "синя стрічка". Фільтрат збирали у мірну колбу ємністю 50,0 мл та до-

водили дистильованою водою до мітки. До аліквотної частини отриманого розчину об'ємом 5,0 мл додавали 0,31 мл 2,2 М розчину лугу до pH $1,7 \pm 0,2$ для нейтралізації надлишку кислоти. Подальші операції проводили згідно методики отримання ІК.

Маскування флуориду у модельних розчинах та у зразках морської води здійснювали після відокремлення сульфатів. Для цього до 5,0 мл розчину, отриманого після проведення вищезазначених процедур з pH $1,7 \pm 0,2$, додавали $1,5 \text{ мл } 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину Zr(IV), дистильовану воду до загального об'єму 10,0 мл та ретельно перемішували.

Для визначення фосфату у стандартних розчинах до 5,0 мл розчину вводили стандартні добавки фосфату (0,09; 0,19; 0,48 мг PO_4^{3-} /л), додавали розчин HCl, розчин Zr(IV), дистильовану воду до загального об'єму 10,0 мл, витримували 3 хв та фотометрували розчин при $\lambda = 575$ нм.

Визначення фосфату у модельних розчинах морської води. Зразки штучної морської води готували відповідно до [21]. Загальний об'єм проби становив 40,0 мл. Відокремлення сульфатів та маскування фторидів проводили, як описано вище. Концентрації добавок після розбавлення розчину становили 0,28 та 1,0 мг/л. Фотометрування зразків за оптимальної довжини хвилі здійснювали, як описано вище.

Результати дослідження та їх обговорення. Вибір індикаторної системи. Як індикаторний комплекс було обрано комплекс Zr(IV) з Арсеназо І (Zr-APC) з огляду на його високу стійкість ($\lg K = 16,7$ [22]) та задовільні спектральні характеристики, зокрема високий молярний коефіцієнт поглинання ($\epsilon^{575} = 9700 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та контрастність фотометричної реакції ($\Delta\lambda = 75$ нм [23]).

В присутності фосфату спостерігається зміна забарвлення розчину від винного до червоного, що супроводжується зміною електронних спектрів (рис. 1). Зменшення плеча в ділянці $\lambda = 570\text{--}630$ нм, що відповідає поглинанню комплексу Zr-APC ($\lambda_{\text{max}} = 575$ нм), та зростання інтенсивності смуги поглинання при $\lambda = 500$ нм, що відповідає максимуму в спектрі поглинання APC ($\lambda_{\text{max}} = 500$ нм) може свідчити про руйнування у присутності фосфату ІК. Це було покладено в основу розробки СФ методики визначення фосфату. Як аналітичний відгук можна використовувати ΔA_{500} та ΔA_{575} .

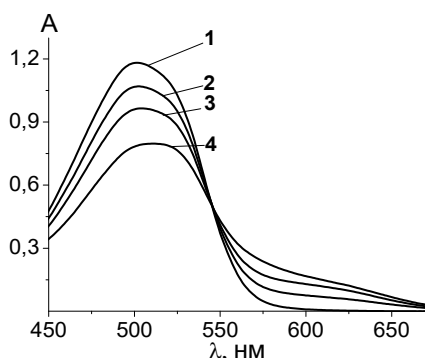


Рис. 1. Спектри поглинання APC (1) у присутності Zr(IV) (2-4) та фосфату (2, 3)
C(APC)=60 мкМ (1-4), C(Zr(IV))=20 мкМ (2-4), C(PO_4^{3-}), мг/л: 0 (1, 4), 1,40 (2), 0,95 (3)

На основі вивченого впливу порядку змішування реагентів на величину аналітичного відгуку (AB) показано, що максимальне його значення досягається при такій послідовності додавання компонентів: PO_4^{3-} – HCl – Zr(IV) – APC. За даними літератури при pH 1,5–1,8 Zr(IV) знаходиться у розчині переважно у формі мономерних гідроксокомплексів ($\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_3^{+}$), а також

меншою мірою у формі полімерних частинок ($\text{Zr}_2(\text{OH})_6^{2+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Zr}_3(\text{OH})_8^{4+}$) [24]. Відомо, що флуорид, сульфат та карбонат здатні замішувати гідроксильні групи в координаційній сфері Zr(IV) з утворенням у випадку надлишку ліганду розчинних сполук складу ZrF_6^{2-} [25], $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [26] та $\text{Zr}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ [27] відповідно. Присутні у розчині олігомери при цьому також можуть утворювати відповідні моноядерні комплекси [26]. З огляду на високу стійкість фосфатних комплексів Zr(IV), взаємодія фосфату з Zr(IV) у розчині може супроводжуватись утворенням аналогічних комплексних форм. Проте, у літературі відсутні переконливі дані щодо складу сполук, які утворюються в розчині при змішуванні мікрокількостей фосфату та Zr(IV). Тому, враховуючи найбільш ймовірні форми існування реагентів у розчині [28] та можливість утворення у розчині фосфату цирконію [29], запропонована наступна схема взаємодії Zr(IV) з фосфатом:

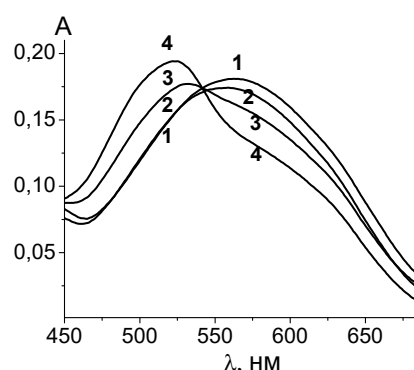


Рис. 2. Спектри поглинання ІК (1) у присутності фосфату (2-4)
C(APC)=20 мкМ, C(Zr(IV))=40 мкМ, C(PO_4^{3-}), мг/л: 0 (1), 0,14 (2), 0,76 (3), 2,85 (4).

Метал, що не прореагував, зв'язується у комплекс з APC за схемою, наведеною у [30].

Вибір оптимального співвідношення реагентів у ІК. Відомо, що збільшення концентрації реагентів сприяє збільшенню виходу ІК [31]. З метою отримання більшого АВ дослідили його величину залежно від співвідношення компонентів реакції. Дослідження зміни інтенсивності в максимумі поглинання комплексу при різних співвідношеннях Zr(IV):APC показало, що за однакової кількості фосфату величина АВ збільшується у випадку створення у розчині надлишку металу або реагенту (рис. 2). Однак, ефект є більшим у випадку наявності у розчині надлишку APC.

СФ визначення фосфату можна проводити, використовуючи як АВ оптичну густину у максимумі поглинання комплексу або реагенту. Градувальні залежності будували у координатах " $\Delta A_{\lambda} - f(C(\text{PO}_4^{3-}))$ ", де $\Delta A_{\lambda} = A_I - A_{II}$ (575/580 нм) або $\Delta A_{\lambda} = A_{II} - A_I$ (500 нм), а A_I та A_{II} – величини оптичної густини розчинів ІК при певній λ , нм за відсутності та у присутності ортофосфату відповідно. У обох випадках градувальні залежності мали форму висхідної функції. Результати підсумовані у табл. 1. Як видно з таблиці, для градувальних залежностей, отриманих при 575 нм, спостерігали більш широкий лінійний діапазон, а також вищу чутливість визначення.

У разі створення в розчині надлишку реагенту межі виявлення є нижчими. За таких умов проведення реакції на градувальних залежностях спостерігаємо дві ділянки лінійності з тангенсами кутів нахилу, що відрізняються приблизно у два рази. Така ситуація може бути обумовлена складністю самої індикаторної системи, зокрема великою кількістю рівноважних реакцій за участю мономерних і

полімерних форм Zr(IV), що у ній протікають одночасно [32, 33]. Найвища чутливість визначення спостерігається для співвідношень Zr:APC 1:1 та 1:3, проте у другому випадку величина АВ у чотири рази вища, що збільшує надійність визначення за цих умов (рис. 3). У подальшому АВ детектували у максимумі поглинання ІК (575/580 нм) при співвідношенні Zr:APC = 1:3.

Заважаючий вплив макрокомпонентів морських вод. Досліджено сторонній вплив низки катіонів та аніонів на величину оптичної густини розчину ІК. Серед макрокомпонентів морських вод найбільший вплив на значення АВ мають сульфати та фториди (табл. 2), що обумовлено здатністю цих аніонів зв'язувати Zr(IV) у стійкі комплекси. При цьому значні кількості хлоридів лужних та лужно-земельних металів не впливають на величину АВ, а отже, не впливатимуть на результати визначення фосфату за розробленою СФ методикою.

Заважаючий вплив сульфатів усували додаванням до сильноокислового розчину надлишку барію хлориду, фториди зв'язували надлишком Zr(IV). Надлишок Zr(IV), необхідний для зв'язування флуориду, додавали, виходячи з найпростішої стехіометрії утвореного комплексу та враховуючи відому внесу кількість флуориду.

Вміст NaCl за концентрації 40,4 г/л, що відповідає іонній силі 0,69 М, не заважає СФ визначенню фосфату. Беручи до уваги середнє значення іонної сили у

морській воді (0,71 М [21]), за незначного розбавлення проби води можливо визначати ортофосфат у даному об'єкті за розробленою методикою.

Апробація СФ методики. Методику було апробовано на стандартних розчинах фосфату та на модельному розчині морської води. Результати наведено в табл. 3.

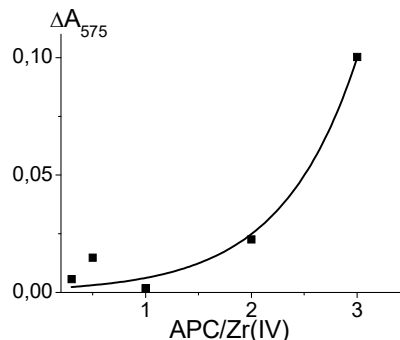


Рис. 3. Вплив добавки фосфату на величину АВ залежно від співвідношення компонентів індикаторної системи

$\Delta A_{575} = A_I - A_{II}$, де A_I та A_{II} – оптичні густини розчину ІК без та у присутності фосфату відповідно. $C(PO_4^{3-}) = 0,95$ мг/л, $C(Zr(IV)) = 20$ мкМ, $C(APC) = 60$ мкМ, $pH = 1,7 \pm 0,2$, $\ell = 1,0$ см

Таблиця 1

Параметри градувальних залежностей ($\Delta A_{\lambda} = (a + \Delta a) + (b + \Delta b) \cdot C(PO_4^{3-})$, мкг/л, де $\Delta A_{\lambda} = A_{\lambda}^I - A_{\lambda}^{II}$ (575/580 нм) та $\Delta A_{\lambda} = A_{\lambda}^{II} - A_{\lambda}^{III}$ (500 нм), а A_{λ}^I та A_{λ}^{II} – оптичні густини розчину ІК за відсутності та у присутності фосфату відповідно) для визначення PO_4^{3-} при різному співвідношенні компонентів індикаторної системи "Zr(IV):APC". $pH = 1,7 \pm 0,2$; $\ell = 1,0$ см

C(Zr(IV)), мкМ	C(Ars I), мкМ	C(Zr(IV)): C(Ars I)	λ , нм	(a+Δa), 10^{-3}	(b+Δb)	Діапазон лінійності, мг/л	МВ(3s), мг/л	R ²
20	20	1:1	500	-9 ± 6	-85 ± 7	0,05–1,9	0,2	0,949
			575	-0,2 ± 0,9	84 ± 4	0,1–0,5	0,03	0,987
			575	19 ± 6	38 ± 5	0,5–1,9	–	0,942
100	67	1,5:1	500	-15 ± 6	-92 ± 2	2,4–3,8	1,5	0,999
			575	-78 ± 8	29 ± 2	2,8–4,8	0,8	0,990
40	20	2:1	500	4 ± 5	-85 ± 5	0,01–2,4	0,2	0,965
			580	-0,4 ± 0,6	21 ± 1	0,14–0,95	0,09	0,991
			580	14 ± 2	6 ± 1	0,95–1,9	–	0,930
20	40	1:2	500	-1 ± 2	-120 ± 5	0,09–0,8	0,05	0,992
			500	-50 ± 12	-56 ± 9	0,8–1,9	–	0,929
			575	3 ± 2	90 ± 10	0,25–0,5	0,08	0,928
20	60	1:3	575	21,2 ± 0,4	45,8 ± 0,3	0,5–1,9	–	0,999
			500	6 ± 4	-180 ± 20	0,2–0,5	0,07	0,964
			500	45 ± 9	-74 ± 9	0,5–1,4	–	0,953
20	60	1:3	575	2 ± 2	82 ± 5	0,24–1,0	0,07	0,983
			575	30 ± 10	52 ± 7	1,0–3,0	–	0,933

Таблиця 2

Результати дослідження заважаючого впливу макрокомпонентів при визначенні фосфору у морській воді
C(Zr(IV))=20 мкМ, C(APC)=60 мкМ, pH=1,7±0,2, ℓ=1,0 см, λ=575 нм

Сіль	Максимально допустимий вміст, мМ	Вміст у морській воді [21], мМ
Na ⁺	774	442
K ⁺	12	10
Mg ²⁺	68	55
Ca ²⁺	13	10
Ba ²⁺	14	–
SO ₄ ²⁻	7	29
HCO ₃ ⁻	3	2
H ₃ BO ₃	1	0,4
Cl ⁻	690	474
Br ⁻	1,1	0,8
F ⁻	0,02	0,1

Таблиця 3

Визначення фосфату в різних матрицях. C(Zr(IV))=20 мкМ, C(APC)=60 мкМ, pH=1,7±0,2; ℓ=1,0 см, λ=575 нм

Зразок	Вміст PO ₄ ³⁻ , мг/л		s, (n=3, p=0,95)
	Введено	Знайдено	
Стандартні розчини	0,09	0,09±0,03	0,14
	0,19	0,19±0,03	0,07
	0,48	0,5±0,1	0,10
Модельний розчин морської води	0,28	0,3±0,1	0,05
	1,0	0,9±0,2	0,09

Як видно з табл. 3, похибка визначення фосфату у різних матрицях знаходиться в межах 10%. Загалом, розроблена СФ методика характеризується задовільною правильністю та повторюваністю.

У табл. 4 співставлено запропоновану методику із відомими з літератури. Розроблена методика відрізняється від інших СФ методик вищою чутливістю або більш широким лінійним діапазоном визначуваніх концентрацій, незначно поступаючи за величиною

цих параметрів проточно-інжекційним та хроматографічним методам. Проте, головною перевагою запропонованої методики залишається використання значно менш концентрованих розчинів реактивів, порівняно із методиками, які передбачають отримання ГПК як аналітичної форми. Це здешевлює процедуру аналізу та дозволяє уникнути похибок, пов'язаних зі створенням в розчині сильноокислого середовища, необхідного для утворення ГПК.

Таблиця 4

Порівняння запропонованої методики визначення PO_4^{3-} у стічних та солоних водах із аналогами та стандартними СФ методиками

Метод/метод детектування	Аналітична форма (відновник/носії)	Діапазон лінійності, мг/л	МВ, мкг/л	Література
ІХ-ПІА/ЕП	HPO_4^{2-}	0,31–15,3	18	[34]
ПІА /СФ	$\text{PMo-ГПК (SnCl}_2\text{)}$	0,08–0,31	15	[35]
ВЕРХ /СФ	PSbMo-ГПК (Аск)	$(0,9\text{--}95) \cdot 10^{-3}$	0,09	[36]
СФ	PMo-ГПК (Аск)	0,01–20	–	[37]
	$\text{PMo-ГПК (дифеніламін)}$	0,5–3,0	440	[38]
	$\text{PVMo-ГПК (Аск + Sb(III)/ППУ)}$	0,12–1,2	60	[39]
	Zr(IV)-Арсеназо I	0,06–1,5	70	Дана робота

PMo – молибдофосфатна ГПК; PSbMo – молибдостибієвофосфатна ГПК; PVMo – молибдованадієвофосфатна ГПК; Аск – аскорбінова кислота; ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія; ЕП – електропровідність; ІХ – іонна хроматографія; ПІА – проточно-інжекційний аналіз.

Висновки. Розроблено методику спектрофотометричного визначення ортофосфату, яка базується на руйнуванні забарвленого комплексу Zr(IV) з Арсеназо I у присутності фосфату у розчині. Методика є достатньо чутливою та придатна для визначення фосфату у водах з високим сольовим фоном. Розроблена методика позбавлена недоліків, пов'язаних з використанням концентрованих, а також сильноокислих розчинів як у випадку використання відновлених ГПК як аналітичної форми.

Список використаних джерел

- Paytan, A., McLaughlin. Chem. Rev., 2007, 107, 563–76.
- Elser J.J. Curr. Opin. Biotech., 2012, 23, 833–838.
- Karl D.M. Nature, 2000, 406, 31–33.
- Lin S., Litaker R.W., Sunda W.G. J. Phycol., 2016, 52, 10–36.
- Strickland J.D.H., Parsons T.R. A Practical Handbook of Seawater Analysis, 2nd ed. Ottawa, Fisheries Research Board of Canada, 1972, 310 p.
- Standard Method for Examination of Water and Wastewater, 20th edition. Washington, American Public Health Association (APHA), 1999, 1325 p.
- Huang X.-L., Zhanga J.-Z. Anal. Chim. Acta, 2006, 580, 55–67.
- Motomiz S., Wakimoto I., Toei K. Anal. Chim. Acta, 1982, 138, 329–338.
- Liang Y., Yuan D., Li Q., Lin Q. Mar. Chem., 2007, 103, 122–130.
- Ma J., Yuan D., Liang Y., Dai M., 2008. J. Oceanogr., 64, 443–449.
- Nasu T., Minami H. Analyst, 1989, 114, 955–958.
- Taniai T., Sukegawa M., Sakuragawa A., Uzawa A. Talanta, 2003, 61, 905–912.
- Frank C., Schroeder F., Ebinghaus R., Ruck W. Talanta, 2006, 70, 513–517.
- Fogg A.G., Soleymanloo S., Burns D.T. Anal. Chim. Acta, 1977, 88, 197–200.
- Susanto J.P., Oshima M., Motomizu S., Mikasa H., Hori Y. Analyst, 1995, 120, 187–191.
- Karl D.M., Tien G. Limnol. Oceanogr., 1992, 37, 105–116.
- Thomson-Buldis A., Karl D.M. Limnol. Oceanogr., 1998, 43, 1565–1577.
- Laws E.A., Pei S., Bienfang P., Grant S. Aquaculture, 2011, 322–323, 117–121.
- Katsaounos C.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G., Paleologos E.K., Karayannis M.I. Sci. Total Environ., 2003, 305, 157–167.
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 398 с.
- Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Nauka, 1964, 398 p. (In Russian).
- Kester D.R., Duedall I.W., Connors D.N., Pytkowicz R.M. Limnol. Oceanogr., 1967, 12 (1), 176–179.
- Кутейников А.Ф. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 1962, 28(10), 1179–1182.

- Kuteynikov A.F. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 1962, 28(10), 1179–1182. (In Russian).
- Savvin S.B. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966, 256 с.
- Savvin S.B. Arsenazo III. Methods for photometric determination of rare and actinide elements. Moscow, Atomizdat, 1966, 256 p. (In Russian).
- Ekberg C., Källvenius G., Albinsson Y., Brown P.L. J. Solution Chem., 2004, 33(1), 47–79.
- Pershina V., Trubert D., Le Naour C., Kratz J.V. Radiochim. Acta, 2002, 90, 869–877.
- Hu Y.-J., Knope K.E., Skanthakumar S., Kanatzidis M.G., Mitchell J.F., Soderholm L. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 14240–14248.
- Takasaki F., Fujiwara K., Nakajima Y., Nishikawa T., Masu H., Imanari M., Hidakac Y., Ogawa N. Dalton Trans., 2015, 44, 645–652.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989, 448 с.
- Lure Yu. Yu. Reference book of analytical chemistry. Moscow, Chemistry, 1989, 448 p. (In Russian).
- Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Из-во иностранной литературы, 1963, 343 с.
- Blyumental U.B. The chemistry of zirconium. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literature, 1963, 343 p. (In Russian).
- Паустовська А., Запорожець О., Поліщук К., Коноваленко А. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка: Хімія, 2015, 51(1), 42–47.
- Paustovska A., Zaporozhets O., Polishchuk K., Konovalenko A. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka: Khimiia, 2015, 51(1), 42–47. (In Ukrainian).
- Паустовська А.С., Зінченко Л.С., Запорожець О.А., Наконечна В.В., Погребняк О.С. Методы и объекты химического анализа, 2015, 10(2), 53–60.
- Paustovska A.S., Zinko L.S., Zaporozhets O.A., Nakonechna V.V., Pogrebnyak O.S. Methods and Objects Chem. Anal., 2015, 10(2), 53–60. (In Ukrainian).
- Бабко А.К., Гридчина Г.И. Журн. неорг. химии, 1961, 6, 1326.
- Babko A.K., Gridchina G.I. Zh. Neorg. Khim., 1961, 6, 1326. (In Russian).
- Бабко А.К., Гридчина Г.И. Журн. неорг. химии, 1962, 7, 889.
- Babko A.K., Gridchina G.I. Zh. Neorg. Khim., 1961, 7, 889. (In Russian).
- Karmarkar S.V. J. Chromatogr. A, 1999, 850, 303–309.
- Lyddy-Meaney A.J., Ellis P.S., Worsfold P.J., Butler E.C.V., Mckelvin I.D. Talanta, 2002, 58(6), 1043–53.
- Huber J.L., Brandes J.A. Mar. Chem., 2003, 82, 185–196.
- Ueda T., Hojo M., Shimizu K. Anal. Sci., 2001, 17(12), 1431–1435.
- Giokas D.L., Paleologos E. K., Karayannis M. I. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2003, 83(2), 167–175.
- Медведский А.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии, 2003, 58(9), 944–947.
- Medvetkiy A.V., Tihomirova T.I., Tsizin G.I., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Zhurn. Analit. Himii., 2003, 58(9), 944–947. (In Russian).

Надійшла до редколегії 06.09.16

Г. Сумарокова, асп.
sumarokova_90@mail.ru
О. Запорожец, д-р хим. наук,
Л. Зинько, канд. хим. наук,
А. Паустовская, асп.,
К. Полищук, асп.,
Ю. Прокапало, студ.
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ИНДИКАТОРНАЯ СИСТЕМА "Zr(IV)–АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРТОФОСФАТА В ПРЕСНЫХ И СОЛЕННЫХ ВОДАХ

Предложена методика непрямого спектрофотометрического определения ортофосфата, которая основывается на обесцвечивании в его присутствии комплекса Zr(IV) с Арсеназо I. При оптимальных условиях определения градуировочная зависимость сохраняет линейность в диапазоне концентраций 0,24–1,0 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{л}$, предел обнаружения составляет 0,07 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{л}$ при объеме пробы 10,0 мл. Методика была успешно апробирована на стандартных и модельных образцах морской воды.

Ключевые слова: ортофосфат, Арсеназо I, Цирконий, морская вода.

G. Sumarokova, PhD Student
sumarokova_90@mail.ru,
O. Zaporozhets, Dr. Sci.,
L. Zinko, PhD,
A. Paustovska, PhD Student,
K. Polischuk, PhD Student,
Yu. Prokapalo, Student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INDICATOR SYSTEM "Zr(IV)–ARSENAZO I" FOR ORTHOPHOSPHATE DETERMINATION IN FRESH AND BRAKISH WATERS

An indirect spectrophotometric method for the determination of orthophosphate in brackish waters is proposed. The method is based on the discoloration of a Zr(IV) with arsenazo I complex in the presence of a detectable anion. The Zr(IV) and arsenazo I complex is chosen due to its satisfactory spectroscopic characteristics. Previously the system was used for the determination of fluoride in care products for the oral cavity and bioactive supplements [30]. The present results proclaimed that the order of reagents' mixing had a decisive effect on the analytical response. However, in the case when Zr(IV) solution occurred in excess, the mixing order was not of a great importance. Conversely, adding arsenazo I solution in excess demanded the adherence of the mixing order. Latter provided the largest difference between the analytical response obtained in the absence and in the presence of phosphate for the preposed system. Accordingly, the most efficient interaction was observed after the binding of phosphate with Zr(IV) solution, followed by the reaction of residual Zr(IV) amounts with arsenazo I. It was shown that the analytical response could be detected either at the complex' absorption maximum (575 nm) or at the reagent's absorption maximum (500 nm). However, wider linear ranges and lower detection limits were obtained for the signal detection at the complex' absorption maximum. Among the electrolytes that form a marine water inorganic matrix the greatest impact had sulphates and fluorides on the developed system. Sulfates were removed by the precipitation with barium chloride in highly acidic medium. Fluorides were eliminated by adding the equimolar quantity of Zr(IV) solution. Under optimal conditions the linearity range was 0.24–1.0 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, the detection limit was 0.07 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ for the sample volume of 10.0 ml. The method was successfully applied to the orthophosphate determination in standard solutions and artificial marine water solutions.

Keywords: orthophosphate, arsenazo I, Zirconium, marine water.

УДК 676.03+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хим. наук
liudmyla.grishcheko@yandex.ru;

Т. Безуглая, канд. хим. наук;

А. Вакалюк, асп.;

А. Беда, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев;

В. Радкевич, канд. хим. наук
Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск;

А. Мисчанчук, вед. инж.
Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Проведено модифицирование углеродного волокна Бусофит парами серы в температурном интервале 400–800°C с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода, в результате чего получены образцы углеродного волокна, содержащие на поверхности сульфогруппы. Методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии показано, что десорбция сульфогрупп происходит в виде SO_2 в температурном интервале 90–570°C. Изучена каталитическая активность полученного волокна в реакции дегидратации изопропилового спирта. Установлено, что при использовании всех модифицированных образцов происходит полное превращение изопропилового спирта в пропилен, температура полного превращения реагента в продукты реакции составляет 150–220°C.

Ключевые слова: углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропилового спирта.

Введение. Углеродные волокна (УВ), как известно, имеют развитую поверхность и высокую термическую и механическую стабильность. Они могут быть использованы не только в сорбционных процессах, но также в качестве катализаторов или носителей катализаторов [1, 2]. Основным преимуществом УВ по сравнению с гранулированными углеродными материалами является возможность их приготовления в технологически оптимальной форме. Свойства УВ могут существенно

изменяться вследствие модифицирования их поверхности функциональными группами различной химической природы [3–6]. Перспективным направлением является создание новых активных низкотемпературных гетерогенно-каталитических систем, содержащих термически и гидролитически устойчивые центры высокой кислотности на основе волокон [7, 8]. При получении таких систем на основе углеродных материалов достичь высокой концентрации кислотных групп можно с

использованием пропитки углеродных носителей нужными компонентами (кислотами, соединениями металлов и др.), а также с помощью сульфирования карбонизатов природных органических материалов, либо при карбонизации серосодержащих соединений, в частности сульфоароматических углеводов [9–11]. Применение катализаторов, полученных методом пропитки гранулированных углеродных носителей, ограничивается использованием их преимущественно в газофазных процессах, а катализаторы, полученные на основе карбонизатов, обладают неудовлетворительными механическими характеристиками, что усложняет их использование в жидкофазных реакциях, особенно при нагревании, вследствие быстрой дезактивации и уменьшения каталитической активности [10, 11]. Поэтому актуальным является создание гетерогенных катализаторов кислотно-основных процессов на основе волокон, которые могут быть альтернативой жидким кислотам, используемым в таких промышленно важных процессах, как этерификация, гидролиз, дегидратация, алкилирование, изомеризация и т.д.

В данной работе рассматривается метод функционализации углеродного волокна S-содержащими группами с помощью паров серы с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала было использовано промышленное углеродное волокно Бусофит, производимое ОАО "Светлогорск Химволокно" (г. Светлогорск, Беларусь) на основе технической вискозной нити путем ее карбонизации и последующей активации. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ, и суммарный объем пор для Бусофита составляют: $S_{\text{БЭТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$. Углеродное волокно Бусофит вырабатывается из вискозных технических материалов различной текстильной структуры и относится к карбонизованным материалам с конечной температурой термообработки 600°C и содержанием углерода 92–96 масс. %. Активация водяным паром проводилась при 870°C .

Функционализацию углеродного волокна S-содержащими группами осуществляли путем обработки исходного материала парами серы при температурах 400, 500, 600, 700 и 800°C . Реакцию проводили в среде аргона в течение 1 ч, затем образцы выдерживали в инертной атмосфере в течение 1 ч при температуре синтеза для удаления физически сорбированной серы и, не отсоединяя от линии подачи аргона, охлаждали до комнатной температуры. После этого полученные материалы окисляли 30%-м раствором пероксида водорода при комнатной температуре в течение 2 ч. Указанные температуры функционализации углеродного волокна S-содержащими группами были использованы для обозначения названий синтезированных образцов.

Исследования термической устойчивости каталитических систем проводили с помощью метода термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС). Образцы волокна размещали в кварцевой ювенте, соединенной с масс-спектрометром MX 7304 A (разрешение – 40 000), где вакуумировали до 10^{-4} Па при 25°C для удаления физически сорбированных веществ и записывали масс-спектры продуктов десорбции в диапазоне температур $25\text{--}850^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. При анализе полученных зависимостей использовали известные данные о температурных интервалах десорбции определенных типов поверхностных групп активированного угля [12–14].

Общее количество кислотных центров определяли с помощью потенциометрического титрования, согласно которому предварительно высушенную навеску волокна заливали на 24 часа раствором NaOH, затем опре-

деляли концентрацию NaOH в растворе до и после контакта с образцом и по разнице находили общее количество всех кислотных центров на поверхности.

Газофазную реакцию дегидратации изопропилового спирта изучали в проточной установке в условиях равномерного нагрева со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $30\text{--}250^\circ\text{C}$. Концентрацию продукта – пропилена определяли ИК-спектрометрически на частоте поглощения 3105 см^{-1} . Мерой каталитической активности служила температура, при которой происходит полное превращение спирта в продукты реакции ($t_{100\%}$). Навеска волокна составляла 0,2 г, а скорость общего потока газовой смеси – 60 мл/мин. Общий газовый поток состоит из двух газовых линий – аргона и спирта. После выхода из баллона и очистки часть аргона используется для разбавления, а вторая часть проходит через колонку, в которой происходит насыщение потока аргона парами спирта. Концентрация изопропанола в общем потоке газовой смеси составляет $1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Обсуждение результатов. Методом ТПДМС показано (рис. 1), что после обработки парами серы с последующим окислением пероксидом водорода десорбция серосодержащих групп с поверхности волокна происходит в виде SO_2 (m/z 64) в интервале температур $90\text{--}570^\circ\text{C}$, что характерно для разложения сульфогрупп [15]. Температурный интервал выделения SO_2 является достаточно широким и может быть разделен на две области: низко- и высокотемпературную – $90\text{--}250(300)^\circ\text{C}$ и $250(300)\text{--}550^\circ\text{C}$, соответственно. В ТПДМС-спектре присутствуют также сигналы при m/z 48, что соответствует десорбции SO, но их интенсивность гораздо меньше интенсивности SO_2 . Термодесорбционные кривые выделения монооксида серы полностью синхронны с кривыми десорбции диоксида, что свидетельствует об образовании SO в результате диссоциации SO_2 в источнике ионов масс-спектрометра, а не в результате разложения других возможных серосодержащих групп на поверхности волокна. Температурный интервал десорбции SO_2 с поверхности большинства образцов модифицированного волокна является достаточно широким. Его обработка с помощью функций Гаусса дает возможность выделить две составляющие с температурами максимумов при $200 \pm 10^\circ\text{C}$ и $300 \pm 20^\circ\text{C}$. Эти формы могут быть связаны с различным окружением SO_3H -групп. С помощью метода ТПДМС было рассчитано соотношение этих форм и показано, что в зависимости от температуры синтеза образца изменяется соотношение высоко- и низкотемпературной формы и максимальной эта величина является для образца Бус/S/600 (рис. 2).

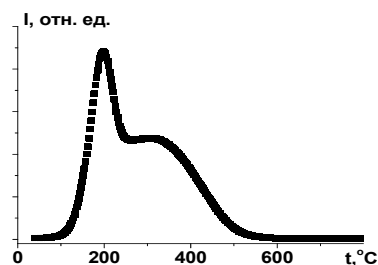


Рис. 1. Типичные ТПДМС профили m/z 64 для образцов волокна, модифицированного сульфогруппами, на примере образца Бус/S/500

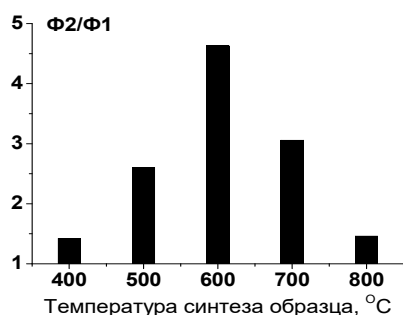


Рис. 2. Соотношение высоко- и низкотемпературной форм десорбции диоксида серы в зависимости от температуры синтеза образца для модифицированного волокна

В ТПДМС спектрах кроме оксида и диоксида серы наблюдается интенсивная десорбция с поверхности волокна оксидов углерода и воды, что указывает на формирование кислородсодержащих групп на поверхности углеродного волокна.

Поскольку на ТПДМС спектрах исходного Бусофита наблюдаются сигналы незначительной интенсивности монооксида углерода и воды, можно утверждать что образование различных кислородсодержащих групп на поверхности происходит при окислении волокна на последней стадии синтеза. Как видно из рис. 3 а, на поверхности исходного волокна присутствуют кислородсодержащие группы, разложение которых происходит с образованием преимущественно монооксида углерода (m/z 28). Кислородсодержащие группы, деструкция которых происходит при достаточно высоких температурах (выше 600°C) с образованием CO могут быть идентифицированы как фенольные группы [12–14]. Десорбция воды (m/z 18) и CO_2 (m/z 44) происходит при относительно низких температурах — большая часть их выделяется при температуре до 200°C, что свидетельствует о присутствии на поверхности исходного волокна в основном физически сорбированных форм воды и диоксида углерода, а также H_2O и CO_2 , образующихся в результате взаимодействия кислородсодержащих групп.

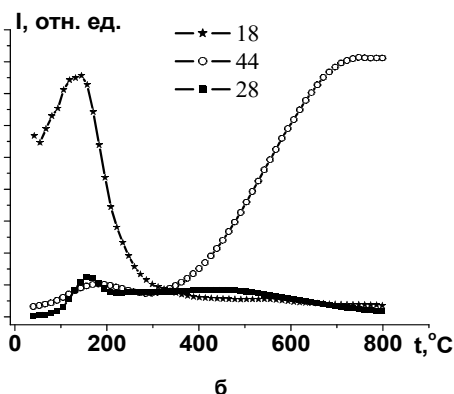
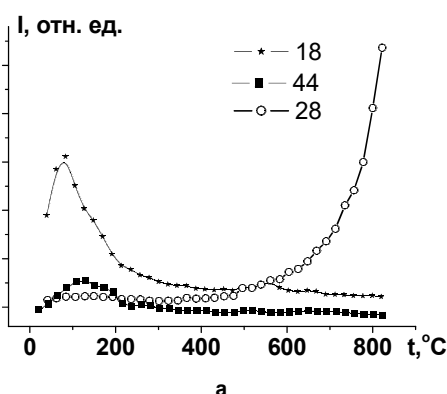


Рис. 3. ТПДМС профили m/z 18, 28 и 44 для образцов исходного волокна (а) и волокна, модифицированного сульфогруппами, на примере образца Бус/S/500 (б). Интенсивность выделения CO_2 для образца исходного волокна увеличена в 5 раз

По сравнению с исходным волокном для серосодержащих образцов увеличивается десорбция CO_2 в низкотемпературной области, что указывает на формирование карбоксильных групп, а также увеличивается его десорбция в высокотемпературной области (выше 200°C), что соответствует формированию лактонных и ангидридных групп [12–14] и подтверждается данными по десорбции CO — его интенсивная десорбция наблюдается выше 300°C (рис. 3 б). Также наблюдается интенсивная десорбция CO в интервале температур выше 600°C, что указывает на образование фенольных групп. Десорбция воды для всех серосодержащих волокон также существенна, что связано с увеличением гидрофильности волокна после модифицирования. Наиболее интенсивно вода десорбируется в температурном интервале до 300°C, что указывает на присутствие физически адсорбированной воды, а также воды,

образующейся в результате взаимодействия кислородсодержащих групп (например, взаимодействие двух близко находящихся карбоксильных групп может приводить к образованию поверхностного ангидрида и воды). Выделение воды при высоких температурах связано с деструкцией фенольных групп [12–14].

Для всех образцов после модифицирования наблюдается существенное увеличение общей концентрации всех кислотных групп, определенное методом потенциометрического титрования, по сравнению с исходным волокном (табл.), причем наибольшее количество кислотных групп наблюдается для образца Бус/S/600, что согласуется с данными, полученными методом ТПДМС. Согласно полученным данным по общей концентрации групп, образцы можно разместить в следующий ряд: Бус/S/600 > Бус/S/400 > Бус/S/500 > Бус/S/700 > Бус/S/800.

Таблица

Температурные интервалы десорбции сульфогрупп с поверхности волокна (ΔT), температуры максимумов их десорбции (T_{max}), определенные методом ТПДМС, общая концентрация всех кислотных групп, определенная методом потенциометрического титрования (с) и температуры полного превращения ($t_{100\%}$) изопропилового спирта в пропилен для первого цикла нагрева-охлаждения образцов модифицированного Бусофита

Образец	ΔT , °C	T_{max} , °C	С, ммоль/г	$t_{100\%}$
Бус/S/400	105–500	240, 395	1,87	150
Бус/S/500	90–570	190, 315	1,77	170
Бус/S/600	85–550	195, 300	1,91	160
Бус/S/700	90–570	210, 325	0,54	190
Бус/S/800	95–520	210, 280	0,49	220

При исследовании каталитической активности полученных образцов волокна показано, что при использовании их в качестве катализаторов в продуктах реакции наблюдается образование только пропилена и воды, других продуктов реакции (диизопропилового эфира, альдегида) зафиксировано не было, т.е. полученные катализаторы имеют 100% селективность по отношению к образованию пропилена. Кроме того, для всех полученных образцов наблюдается полное превращение изопропанола в продукты реакции. Температура 100%-го превращения реагента в продукты реакции составляет 150–220°C (табл.). Следует отметить, что исходное (немодифицированное) волокно, а также волокно, окисленное пероксидом водорода, практически не проявляют каталитической активности при тестировании в режиме температур до 250°C (выход пропилена составляет 2–3%).

Следует отметить, что активность полученных катализаторов сохраняется при многократном их использовании. Для проверки изменения активности работы синтезированных образцов в нескольких циклах катализа были проведены исследования активности в 3-х циклах их нагрева-охлаждения. Эксперимент проводили следующим образом: сначала образцы нагревали до температуры полного превращения спирта в пропилен со скоростью 5°C/мин, затем охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры с такой же скоростью. После этого нагревали и охлаждали, как указано выше, еще несколько раз (как правило, еще 2 раза). Установлено, что при многократном использовании всех образцов выход пропилена для них не уменьшае-

тся, т.е. активность катализаторов сохраняется стабильной. Некоторое увеличение температур протекания реакции дегидратации с каждым циклом работы катализаторов (на 5–7°C) может быть связано с влиянием реакционной среды.

Важно отметить то, что температуры полного превращения изопропилового спирта в пропилен для наиболее активных образцов (образцы Бус/S/400 и Бус/S/600) ниже температур максимумов деструкции кислотных групп, что обеспечивает достаточную термическую устойчивость полученных образцов и возможность их использования как активных гетерогенных катализаторов.

Полученные каталитические системы являются более эффективными катализаторами дегидратации изопропилового спирта по сравнению с ранее описанными катализаторами, полученными на основе бромированных волокон [16]. На рис. 4 а и б приведены данные по каталитической активности для трех циклов нагрева-охлаждения для серосодержащих образцов волокна, полученного на основе двух методов: при модифицировании парами серы (а) и при предварительном бромировании (б), последние описаны в [16]. Как видно из полученных данных, катализаторы на основе бромированных прекурсоров теряют свою активность – на втором цикле выход пропилена падает до 80%, а на третьем – до 63%, в то время как для наиболее активных образцов, полученных обработкой парами серы, наблюдается сохранение активности, выход пропилена при многократном использовании этих образцов не уменьшается.

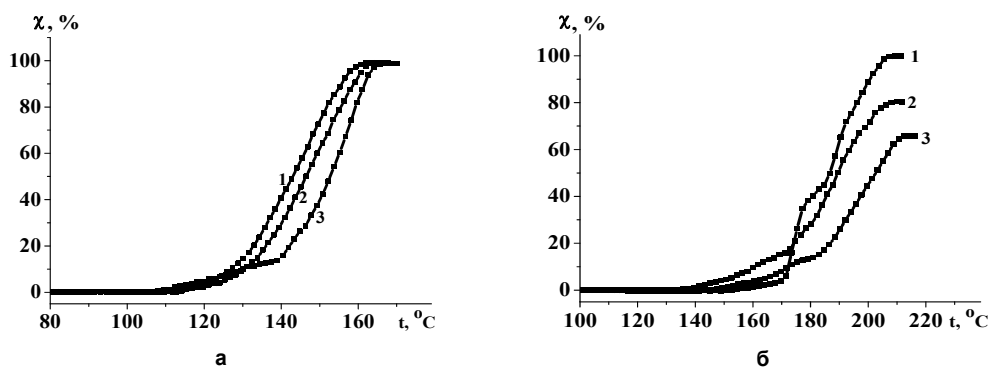


Рис. 4. Температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен для трех циклов катализа: а – Бус/S/600, б – Бус/Br₂/Na₂S

Выводы. Таким образом, при модифицировании парами серы с последующим окислением полученных материалов перекисью водорода получены образцы углеродного волокна, содержащие на поверхности сульфогруппы. Исследованы термодесорбционные свойства полученных образцов. Данные материалы характеризуются достаточно высокой термической стабильностью и могут быть использованы как эффективные низкотемпературные кислотно-основные катализаторы при проведении реакций в интервале температур до 200–220°C.

Список использованных источников

1. Zverev M.P. *Fibre Chem.*, 2002, 34, 6, 456–465.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. *Catal. Lett.*, 1994, 27, 97–101.
3. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishchenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. *Appl. Catal.*, A, 2008, 335(2), 241–251.
4. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V., *Catal. Commun.*, 2012, 27, 33–37.
5. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. *Activated carbon*. Amsterdam, Elsevier, 2006, 536 p.
6. Meng L., Cho Ki-S., Park S-J. *Carbon Lett.*, 2009, 10(3), 221–224.

7. Rao B.V.S.K., Chandra Mouli K., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. *Catal. Commun.*, 2011, 14, 20–26.
8. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. *J. Catal.*, 2010, 271, 33–42.
9. Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. *Catal. Commun.*, 2008, 9, 1709–1714.
10. Moa X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Lu C. *J. Catal.*, 2008, 254, 332–338.
11. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Тарковская И.А. *Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования*. Киев, 1995, 79 с.
12. Stavickaja S.S., Strelko V.V., Tarkovskaja I.A. *The catalytic properties of activated carbons, the ways of their management and use*. Kiev, 1995, 79 p. (In Russian).
13. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. *Active carbon*. New York, Basel, Marcel Dekker, 1988, 449 p.
14. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. *Carbon*, 1999, 37, 1379–1389.
15. Puri B. R. *Surface Complexes on Carbons*. Chemistry and Physics of Carbon. New York, Marcel Dekker, 1970, 638 p.
16. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. *Catal. Commun.*, 2012, 27, 33–37.
17. Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E. *Catalysis and Petrochemistry*, 2015, 24, 35–37.

Поступила в редколлегию 21.12.15

Л. Гріщенко, канд. хім. наук
liudmyla.grishcheko@yandex.ru
Т. Безугла, канд. хім. наук,
А. Вакалюк, асп.,
О. Бєда, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
В. Радкєвич, канд. хім. наук
Інститут фізико-органічної хімії НАН Біларусі, Мінськ,
О. Місчанчук, пров. інж.
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Київ

МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА СІРКОВІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Проведено модифікування вуглецевого волокна Бусофіт парами сірки в температурному інтервалі 400–800°C з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню, в результаті чого отримані зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні сульфогрупи. Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії показано, що десорбція сульфогруп відбувається у вигляді SO₂ в температурному інтервалі 90–570°C. Вивчено каталітичну активність отриманого волокна в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Встановлено, що при використанні всіх модифікованих зразків відбувається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен, температура повного перетворення реагенту в продукти реакції складає 150–220°C.

Ключові слова: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропілового спирту.

L. Grishchenko, PhD
liudmyla.grishcheko@yandex.ru,
T. Bezugla, PhD,
A. Vakaliuk, PhD student,
O. Byeda, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
V. Radkevich, PhD,
Institut of Physical-Organic Chemistry the National Academy of Science of Belarus, Minsk
O. Mischanchuk, lead engineer
Chuiko Institute of Surface Chemistry the National Academy of Science of Ukraine, Kiev

FUNCTIONALIZATION OF CARBON FIBRE WITH SULFUR-CONTAINING GROUPS

Modification of the carbon fibre Busofit with sulfur vapors in the temperature range of 400–800°C with following oxidation with hydrogen peroxide was carried out. The samples containing sulfogroups on the surface were obtained. By means of temperature-programmed desorption mass spectrometry method it is shown that the desorption of sulfogroups occurs as SO₂ in the temperature range of 90–570°C. It is established that the desorption of SO₂ occurs as two forms – high- and low-temperature, and the content of the high-temperature form is the highest for the sample synthesized at 600°C. By potentiometric titration method the total number of acid groups on the surface of sulfonated fibres was determined.

The catalytic activity of the obtained fibres in the gas-phase dehydration reaction of isopropanol was investigated. The reaction was processed under regular heating using a fixed continuous flow reactor. The isopropanol undergoes intramolecular dehydration forming propylene. All the obtained catalysts were selective to the olefin. The temperature of complete conversion of the reactant in the reaction products is 150–220°C. The synthesized catalytic systems are more efficient catalysts for the dehydration of isopropyl alcohol compared with the previously described catalysts prepared on the basis of brominated fibres. Catalysts, obtained of brominated precursors, lose their activity when they are repeatedly used – in the second cycle propylene yield decreased to 80% and in the third – to 63%, whereas for the most active samples obtained by treating with sulfur vapors, there is the retention of activity, propylene yield reusing these samples does not decrease.

Thus, the obtained materials have a sufficiently high thermal stability and can be used as effective low-temperature acid-base catalysts if the reactions proceeds at temperatures up to 200–220°C.

Keywords: carbon fibre, surface modification, sulfogroups, dehydration of isopropyl alcohol.

УДК 676.03+621.794+544.47

Л. Гріщенко, канд. хім. наук
liudmyla.grishcheko@yandex.ru;

Т. Безугла, канд. хім. наук;

А. Вакалюк, асп.;

В. Діюк, канд. хім. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;

О. Місчанчук, пров. інж.

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Київ;

О. Іщенко, д-р хім. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА Br- ТА S-ВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ

Проведено бромовання вуглецевого волокна та отримано активні бромовмісні прекурсори, в яких бром здатний замінюватися на сірковмісні функціональні групи. Досліджено хімічні та термодесорбційні властивості отриманих зразків. Показано, що синтезовані матеріали, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи, мають значну термічну стійкість і можуть бути використані як кислотно-основні каталізатори.

Ключові слова: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, бромовання, сульфування.

Вступ. Вуглецеві волокна (ВВ) характеризуються високою термічною і механічною стійкістю та розвиненою питомою поверхнею, що обумовлює можливість їх застосування в адсорбційних і каталітичних процесах [1, 2]. Адсорбенти і каталізатори на основі ВВ можуть бути виготовлені у різних технологічно зручних формах: ткани та неткані матеріали, нитки, стрічки, джгути, дисперсні порошки з розмелених волокон тощо. Істотно варіювати властивості вуглецевих матеріалів можна шляхом вве-

дення в поверхневий шар функціональних груп різної хімічної природи [3, 4]. Перспективним є створення нових активних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем, що містять сульфогрупи – термічно і гідролітично стійкі центри високої кислотності [5, 6]. Основним методом отримання вуглецевих матеріалів з прищепленими сульфогрупами є їх обробка олеумом або сірчаною кислотою [7–10], причому найвищу концентрацію сульфогруп вдається отримати при сульфуванні неповністю кар-

бонізованих вуглецевих матеріалів [11, 12]. Проте отримані таким чином каталізатори мають незадовільні механічні характеристики та недостатню хімічну стійкість, що ускладнює їх використання в рідкофазних процесах, особливо при нагріванні [11, 12]. Застосування каталізаторів, отриманих іншими методами, зокрема, просоченням вуглецевих носіїв потрібними компонентами (кислотами, сполуками металів та ін.), обмежується використанням їх переважно в газофазних процесах, оскільки при проведенні реакції в рідкій фазі може відбуватися вимивання активного компонента в розчин, видалення його із зони проведення реакції і внаслідок цього зменшення активності каталізатора. Актуальним завданням при створенні каталітичних систем на основі вуглецевих матеріалів є ковалентне закріплення сульфогруп в поверхневому шарі, що потребує розробки нових методів модифікування, які не погіршують основних параметрів та характеристик.

Одним з найбільш поширених синтетичних підходів, що застосовуються в органічному синтезі для отримання різних похідних, є початкове отримання галогенвмісного прекурсор, в якому атом галогену може бути заміщений на різні функціональні групи [13–16]. Значна частина даних літератури присвячена бромованню вуглецевих матеріалів, яке відбувається в досить жорстких умовах (зокрема, плазмохімічна обробка поверхні), вимагає складного і дорогого обладнання та спеціальних умов проведення реакції (створення плазмових камер, необхідність використання генераторів плазми тощо) [17–20]. Отримані матеріали часто містять бром у вигляді інтеркалятів або адсорбований бром, який не здатний до подальшого заміщення на інші типи функціональних груп [21–23]. Як правило, в подібних роботах досліджуються здебільшого фізичні та механічні властивості отриманих матеріалів та вплив обробки поверхні на ці параметри (стабільність на повітрі, у високому вакуумі, при високій вологості та температурі, електропровідність, опір, адгезія, зміна структурних параметрів тощо). В той же час досить мало уваги приділяється хімічному модифікуванню поверхні вуглецевих матеріалів в м'яких умовах, при якому ковалентно закріплений бром є активним і може бути заміщений на інші функціональні групи.

Дана робота присвячена бромованню вуглецевого волокна з використанням рідкого бромиду та комплексу $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ у водному розчині. У роботі також досліджено можливість використання синтезованих бромвмісних прекурсорів для отримання сірковмісного вуглецевого волокна.

Експериментальна частина. Як вихідний матеріал було використано промислове вуглецеве волокно, виготовлене на основі поліакрилонітрилу (ВВПАН). Питомі поверхня ($S_{\text{ВЕТ}}$) та сорбційний об'єм пор за водою (V_s) вихідного ВВПАН складають відповідно $950 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$. Бромовання волокна проводили за двома методиками, розробленими таким чином, щоб уникнути використання розчинників, що містять галоген, або розчинників, які можуть при реакції утворювати бромвмісні похідні, що міцно адсорбуються на поверхні волокна.

Бромовання розчином $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ або рідким бромом: зразок волокна масою 5 г обробляли 50 мл водного розчину, що містить 10% Br_2 і 15% KBr або 10 мл рідкого Br_2 при кімнатній температурі протягом 1 год. Потім зразок обробляли 200 мл 10% розчину оксалату калію до припинення виділення вуглекислого газу, фільтрували і промивали водою до відсутності в промивних водах іонів Br^- і висушували на повітрі при 120°C . Отримані зразки позначені як ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 .

Заміщення бромиду на сульфогрупи. Зразки ВВПАН, ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 (1 г) заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (МА) або сульфиду натрію (5 мл) і витримували при 120°C впродовж 15 год. Для гідролізу отриманого S-похідного зразок, оброблений меркаптоацетатом, кип'ятили у 15%-му розчині соляної кислоти, а зразок, оброблений сульфідом натрію, промивали 15% соляною кислотою. Потім зразки відмивали від кислоти, обробляли 30%-м розчином пероксиду водню протягом 3 год. [4]. Зразки відмивали і висушували як описано вище. Зразки ВВ, отримані при обробці МА, позначено як ВВПАН/МА, ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$ і ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{МА}$, а отримані при обробці сульфідом натрію – як ВВПАН/ Na_2S , ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ і ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$.

Концентрацію бромиду в зразках встановлювали методом Фольгарда з попереднім переведенням волокна в розчинну форму, сплавляючи його з сумішшю NaOH і NaNO_3 [24]. Дослідження зразків волокна проводили з використанням методів термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією частинок (ТПДМС) та термогравіметрії (ТГА). Температурний інтервал дослідження $30\text{--}800^\circ\text{C}$, швидкість нагріву $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Методи ТГА та ТПДМС використовували також для аналізу процесу окиснення, що відбувається паралельно з бромованням. Кількість оксидів вуглецю, які утворюються при деструкції поверхневих груп, визначали як різницю між загальною втратою маси в температурному інтервалі $200\text{--}800^\circ\text{C}$ (за методом ТГА) та масою бромиду в зразку, що визначена хімічним аналізом. Методом ТПДМС визначали відношення кількості десорбованого бромиду до кількостей оксидів вуглецю, які утворюються при розкладі кисневмісних функціональних груп. Для цього інтегрували частини ТПДМС-спектрів, які відносяться до $^{79}\text{Br}^+$, $^{81}\text{Br}^+$, H^{79}Br^+ і H^{81}Br^+ та CO^+ і CO_2^+ .

Загальну концентрацію кислотних центрів визначали титриметричним методом, згідно з яким попередньо висушену наважку волокна заливали на добу 0,1 М розчином NaOH , визначали концентрацію NaOH в розчині до та після контакту зі зразком і за різницею знаходили загальну кількість кислотних центрів на поверхні. Газофазну модельну реакцію – дегідратацію ізопропанолу вивчали у проточній установці в інтервалі температур $30\text{--}250^\circ\text{C}$ в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю $5\text{--}7^\circ\text{C}/\text{хв}$. Концентрацію продукту – пропілену визначали ІЧ-спектрометрично на частоті поглинання 3105 см^{-1} . За міру каталітичної активності було обрано температуру 100%-го перетворення спирту в пропілен ($t_{100\%}$).

Результати та їх обговорення. Хімічним аналізом було встановлено, що бромовання за наведеними методиками приводить до введення в поверхневий шар ВВ бромиду в кількості 0,4–0,5 ммоль/г і його концентрація мало залежить від обраного методу модифікування. Методом ТПДМС встановлено присутність в продуктах десорбції фрагментів m/z 80 і 82 (HBr) в рівній кількості, що відповідає природному співвідношенню ізотопів бромиду (рис. 1). Відповідно до одержаних даних ТПДМС криві виділення HBr для ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 є подібними. Десорбція бромоводню відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить про неоднорідність поверхневих центрів, які беруть участь в бромованні. Виділення HBr з поверхні відбувається у двох температурних інтервалах: $90\text{--}300$ та $300\text{--}590^\circ\text{C}$, з максимумами при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ та при $350\text{--}380^\circ\text{C}$, відповідно (рис. 1).

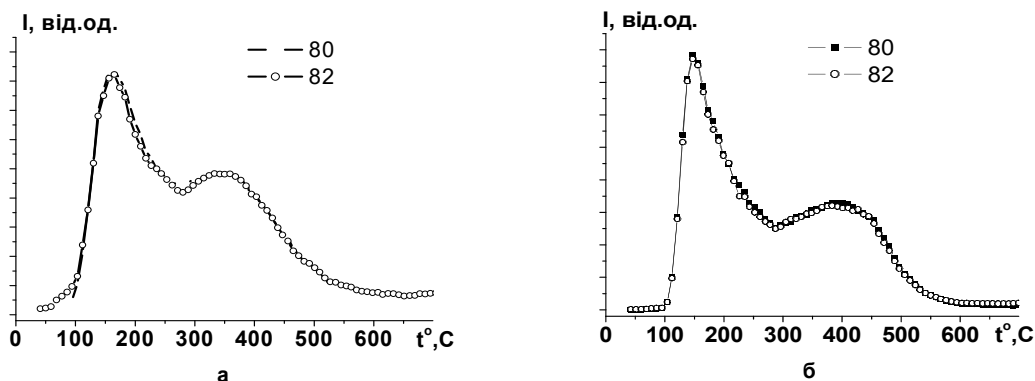


Рис. 1. ТПДМС профілі m/z 80 та 82: а – ВВПАН/ KBr_3 , б – ВВПАН/ Br_2

Прищеплений бром є достатньо стійким і не гідролізує при тривалому зберіганні зразків за кімнатної температури як на повітрі, так і у воді (відсутність бромід-іонів у рідкій фазі). При нетривалому кип'ятінні з водою зразків ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 гідроліз також не відбувається, про що свідчить відсутність іонів Br^- у фільтраті. Однак при обробці лугами, особливо при нагріванні, поверхневий бром гідролізує доволі швидко. Так, при обробці бромованого волокна 10%-м розчином КОН при кімнатній температурі вміст броду зменшується протягом 5 год. з 0,5 до 0,07 ммоль/г.

Згідно даних ТПДМС встановлено (рис. 2 а), що для вихідного волокна спостерігається незначне виділення CO і CO_2 , що пояснюється невеликою концентрацією поверхневих кисневмісних груп. Деструкція кисневмісних груп, які знаходяться на поверхні вихідного волокна, відбувається при високих температурах ($>550^\circ C$) з виділенням CO . Вони можуть бути ідентифіковані як фенольні групи [25–27]. Розкладання термодесорбційних кривих виділення CO та CO_2 за функціями Гауса дозволяє встановити, що на поверхні ВВ в невеликій

кількості присутні також карбоксильні групи (інтервал $100\text{--}300^\circ C$) та ангідридні і лактонні групи (інтервал $350\text{--}550^\circ C$) [25–27]. За даними потенціометричного титрування загальна кількість всіх кисневмісних груп на поверхні волокна складає 0,92 ммоль/г.

Бромовання волокна призводить до помітного окиснення вуглецевої матриці, про що свідчить зміна форми та відносних інтенсивностей виділення CO , CO_2 і H_2O (рис. 2 б, в). Внаслідок паралельного окиснення на поверхні бромованих зразків волокна формуються низькотемпературні CO та CO_2 центри. Згідно з ТПДМС-спектрами найінтенсивніше відбувається десорбція CO (температурний інтервал $300\text{--}500^\circ C$ з максимумом при $430^\circ C$), що, за даними літератури, відповідає розкладанню лактонних та ангідридних груп [25–27]. Значною також залишається десорбція CO в високотемпературній області, що вказує на високу концентрацію фенольних груп на поверхні бромованих зразків. Бромовання також призводить до інтенсивного формування карбоксильних груп, про що свідчить виділення CO_2 в температурному інтервалі $100\text{--}300^\circ C$.

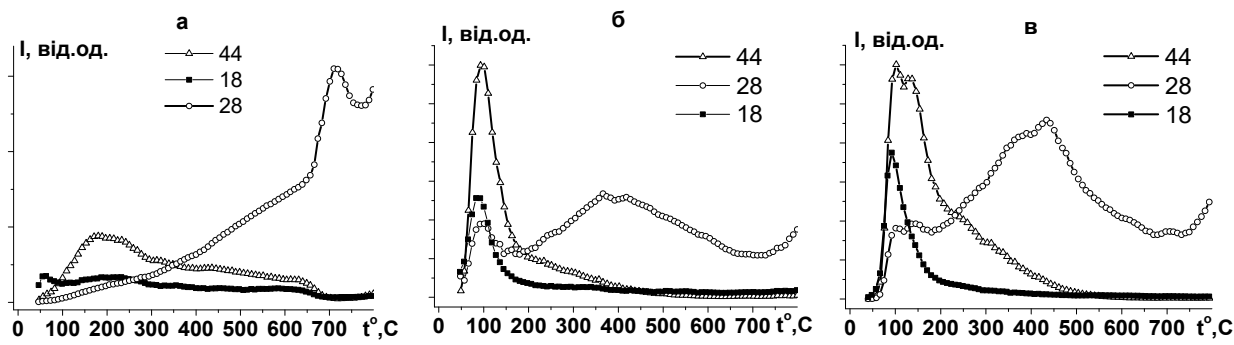


Рис. 2. ТПДМС профілі m/z 18, 28 і 44: а) – ВВПАН, б) – ВВПАН/ KBr_3 , в) – ВВПАН/ Br_2

За даними ТГА для вихідного волокна в температурному інтервалі $30\text{--}850^\circ C$ відбувається незначна втрата маси (6,5%), що пояснюється розкладанням кисневмісних груп (рис. 3). Для бромованих зразків, порівняно з вихідним волокном, спостерігаються суттєві втрати маси, а на диференціальних кривих з'являється новий пік в області температур $180\text{--}320^\circ C$, що, згідно з даними ТПДМС, відповідає десорбції низькотемпературної форми броду (рис. 4). На диференціальних залежностях втрати маси ВВПАН/ Br_2 та ВВПАН/ KBr_3 (рис. 4) присутні три ефекти – перший, що відповідає десорбції фізично сорбованої води з поверхні волокна ($95\pm 25^\circ C$), другий відповідає деструкції низькотемпературної форми броду в температурному інтервалі $180\text{--}320^\circ C$ (з максимумом при $220\text{--}230^\circ C$) та третій, що відповідає десорбції високотемпературної форми броду та оксидів вуглецю в температурному інтервалі $330\text{--}850^\circ C$, з максимумом при $555\pm 15^\circ C$.

Згідно даних ТПДМС та ТГА для бромованих зразків, порівняно з вихідним волокном відбувається збільшення максимуму виділення води на $30\text{--}50^\circ C$ у високотемпературну ділянку, при цьому суттєво зростає кількість адсорбованої води для бромованих зразків: для ВВПАН/ KBr_3 – в 1,7 рази, а для ВВПАН/ Br_2 – більше, ніж у два рази, що свідчить про підвищення гідрофільності поверхні волокна після бромовання, порівняно з вихідним волокном.

За даними ТГА, втрата маси, що відповідає виділенню оксидів вуглецю, утворених в результаті паралельного окиснення, для зразка ВВПАН/ KBr_3 складає 0,13 г, а для ПАН/ Br_2 – 0,11 г, що свідчить про те, що ступінь окиснення поверхні майже не залежить від обраного методу бромовання, хоча для другого зразка окиснення відбувається дещо меншою мірою. Ці дані підтверджуються також методом ТПДМС.

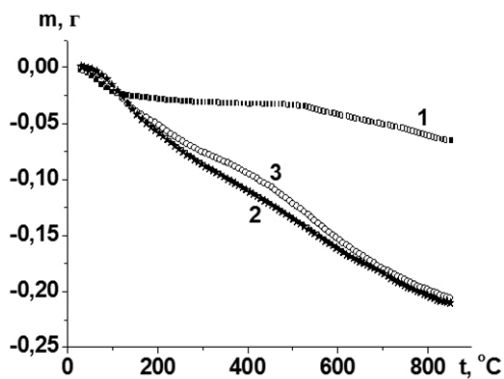


Рис. 3. Температурні залежності втрати маси для 1) – ВВПАН, 2) – ВВПАН/Br₂, 3) – ВВПАН/KBr₃

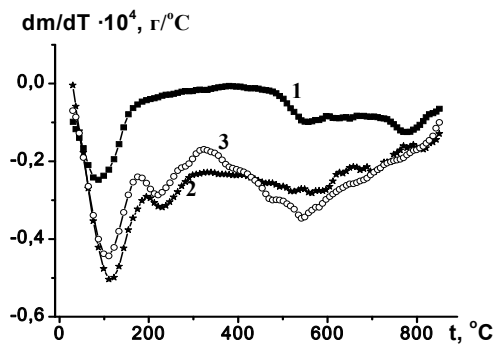


Рис. 4. Температурні залежності втрати маси в диференціальній формі для 1) – ВВПАН, 2) – ВВПАН/Br₂, 3) – ВВПАН/KBr₃.

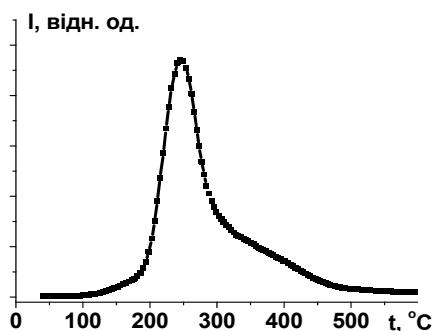


Рис. 5. Типові ТПДМС профілі m/z 64 сірковмісного волокна (зразок ВВПАН/Br₂/Na₂S)

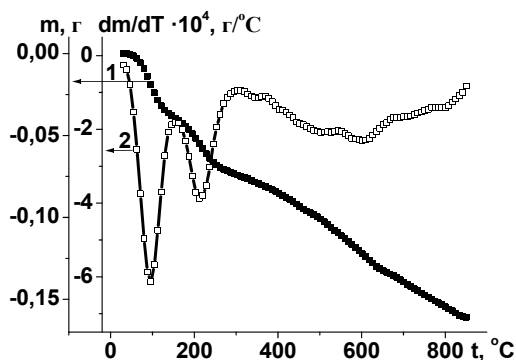


Рис. 6. Типові температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) сірковмісного волокна (зразок ВВПАН/Br₂/Na₂S)

Отже, при бромованні вуглецевого волокна з використанням обох методик було отримано зразки, що містять приблизно однакову кількість бромів. Температурні інтервали та температури максимумів десорбції бромів, визначені методами ТПДМС та ТГА, узгоджуються між собою – ці параметри не сильно відрізняються для обох

зразків, але для ВВПАН/Br₂ вони є дещо вищими (на 10–30°C). Десорбція бромів в обох випадках відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить, з одного боку, про досить високу термічну стійкість прищепленого бромів, а з іншого – про можливість його заміщення на інші типи функціональних груп.

При обробці бромованих зразків сірковмісними реагентами з подальшим їх гідролізом та окисненням отримано зразки вуглецевого волокна, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи. Згідно з даними ТПДМС деструкція поверхневого шару в температурному інтервалі 90–550°C супроводжується виділенням SO₂ (m/z 64), що характерно для розкладання сульфогруп [4]. У ТПДМС спектрі присутні також сигнали m/z 48, що відповідає десорбції SO, але їх інтенсивність значно менша, ніж інтенсивність SO₂ (рис. 5). Термодесорбційні криві виділення монооксиду сірки повністю синхронні з кривими десорбції діоксиду, що свідчить про утворення SO результаті дисоціації SO₂ в джерелі іонів мас-спектрометра, а не в результаті розкладання інших можливих S-вмісних груп на поверхні волокна. Температурний інтервал десорбції SO₂ з поверхні волокна є досить широким і при обробці за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при 240 і 330°C. Різні температури деструкції сульфогруп можуть бути пов'язані з їх різним хімічним оточенням.

Згідно з даними хімічного аналізу в зразках ВВПАН/KBr₃/MA, ВВПАН/Br₂/MA, ВВПАН/KBr₃/Na₂S і ВВПАН/Br₂/Na₂S бромів не виявлено, а на кривих втрати маси присутній пік в температурній області 130–370°C, який відноситься до процесів деструкції сульфогруп і десорбції SO₂ з поверхні волокна (рис. 6). Температура максимуму десорбції сульфогруп з поверхні зразків модифікованого ВВ становить в середньому 230±50°C. Цей факт підтверджується даними ТПДМС, згідно яких в цьому температурному інтервалі відбувається значне виділення SO₂. Однак, крім діоксиду сірки в цьому температурному інтервалі відбувається також десорбція оксидів вуглецю, що утворюються внаслідок розкладання різних кисневмісних груп, які формуються в результаті окиснення сірковмісних волокон пероксидом водню на останній стадії модифікування волокна. Кисневмісні групи, термодесорбція яких з поверхні відбувається з виділенням CO₂ в цьому температурному інтервалі, можна віднести переважно до карбоксильних груп, а групи, що десорбуються з виділенням CO і CO₂ – до лактонних та ангідридних груп [25–27]. Отже, ефект втрати маси в зазначеному інтервалі відноситься до десорбції як сильнокислотних груп (сульфогруп), так і слабкокислотних – кисневмісних груп вуглецевої поверхні. Згідно отриманих даних, зазначений ефект втрати маси (загальна концентрація всіх кислотних груп) для зразків ВВПАН/KBr₃/MA, ВВПАН/Br₂/MA, ВВПАН/KBr₃/Na₂S і ВВПАН/Br₂/Na₂S є більшим, порівняно з ВВПАН/MA і ВВПАН/Na₂S і складає 0,049–0,074 г/г (табл.). Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими при титруванні зразків – загальна кількість кислотних груп, визначена за допомогою методу потенціометричного титрування, для цих зразків складає 1,34–2,08 ммоль/г (табл.). Для ВВПАН/MA і ВВПАН/Na₂S ефект втрати маси в інтервалі 130–370°C становить 0,034–0,038 г/г, а концентрація кислотних центрів, визначена титриметрично – 0,92–1,04 ммоль/г. Отже, концентрація кислотних груп в отриманих зразках практично не залежить від методу бромовання, але залежить від сульфуючого агента – в обох випадках обробка сульфідом натрію приводить до формування в поверхневому шарі волокна більшої кількості кислотних груп, ніж у разі застосування МА. За кількістю кислотних груп досліджені зразки можна розмістити в наступний ряд: ВВПАН/Br₂/Na₂S > ВВПАН/KBr₃/Na₂S > ВВПАН/Br₂/MA > ВВПАН/KBr₃/MA > ВВПАН/Na₂S > ВВПАН/MA.

Хімічні перетворення поверхневого шару при модифікуванні бромвмісних прекурсорів сірковмісними сполуками можна узагальнити наступною схемою (рис. 7). При бромованні вуглецевого волокна (I) відбувається приєднання броду до подвійного зв'язку з утворенням бромвмісного прекурсору (II). При взаємодії бромованих зразків волокна з сульфуючим агентом відбувається приєднання останнього до подвійного зв'язку (продукти IIIa і IIIб) з відщепленням бромоводню та віднов-

ленням спряженої структури C=C зв'язків. При взаємодії з соляною кислотою утворюється продукт IV, а при подальшому окисненні відбувається утворення сульфогруп (продукт V). Взаємодія вихідного волокна відбувається аналогічно до цієї ж схеми, проте попереднє бромовання сприяє більш повному залученню активних центрів поверхні вуглецевого волокна (зв'язків C = C) в реакцію сульфуювання.

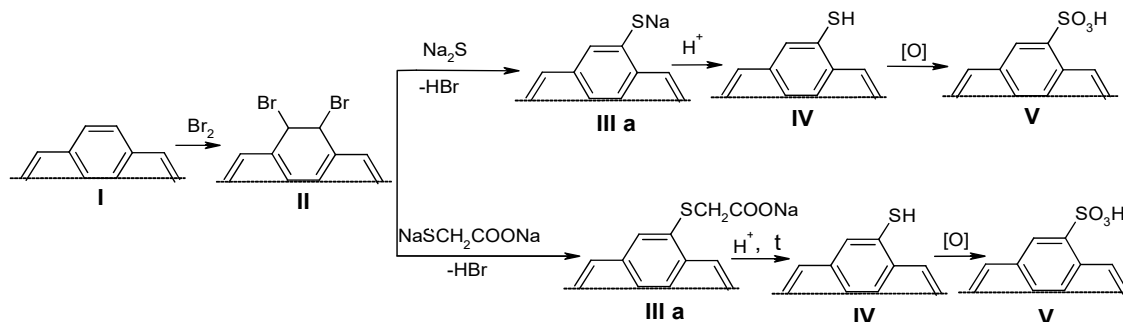


Рис. 7. Схема бромовання та сульфуювання вуглецевого волокна

Як модельну реакцію для тестування каталітичної активності зразків використовували газозафазну дегідратацію ізопропанолу. На рис. 8 наведено температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу в пропілен для вихідного і модифікованих зразків ВВ.

Видно, що зразки ВВ з нанесеними сульфогрупами виявляють значно вищу каталітичну активність, ніж вихідне ВВ. Для всіх зразків, модифікованих кислотними групами, спостерігається повне перетворення ізопропанолу в пропілен.

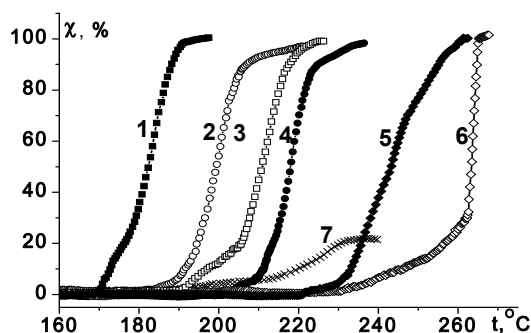


Рис. 8. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу в пропілен для: 1 – ВВПАН/Br₂/Na₂S, 2 – ВВПАН/KBr₃/Na₂S, 3 – ВВПАН/Br₂/MA, 4 – ВВПАН/KBr₃/MA, 5 – ВВПАН/Na₂S, 6 – ВВПАН/MA, 7 – ВВПАН

Таблиця

Температурний інтервал (Δt), температура максимуму ($t_{\max}$) десорбції сульфогруп, втрата маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta t}$), загальна концентрація кислотних груп, визначена титриметрично (с, ммоль/г), температури початку реакції ($t_{\text{поч}}$) та 100%-го перетворення ізопропанолу в пропілен ($t_{100\%}$).

Зразок	Δt , °C	$t_{\max}$, °C	$\Delta m_{\Delta t}$, r/г	с, ммоль/г	$t_{\text{поч}}$	$t_{100\%}$
ВВПАН/MA	185–350	285	0,034	1,04	230	265
ВВПАН/KBr ₃ /MA	190–370	230	0,049	1,34	200	235
ВВПАН/Br ₂ /MA	140–330	200	0,055	1,46	190	225
ВВПАН/Na ₂ S	170–370	200	0,038	1,17	220	260
ВВПАН/KBr ₃ /Na ₂ S	130–340	180	0,062	1,90	180	220
ВВПАН/Br ₂ /Na ₂ S	150–370	210	0,068	2,08	170	195

Як видно, найбільшу каталітичну активність проявляють S-вмісні зразки ВВ, одержані на основі бромованих прекурсорів, модифікованих сульфідом натрію, найнижча активність спостерігається для зразків волокна, модифікованих сірковмісними сполуками прямим методом, що повністю корелює з наведеним вище рядом по концентрації кислотних груп. $t_{100\%}$ для найбільш активних зразків – ВВПАН/Br₂/Na₂S та ВВПАН/KBr₃/Na₂S, складають відповідно 195 та 220°C; причому за цих умов конверсія ізопропанолу в пропілен для вихідного волокна складає лише 5%. Температури перебігу реакції дегідратації для ВВПАН/Br₂/Na₂S та ВВПАН/KBr₃/Na₂S є на 40–65°C

нижчими, порівняно із ВВПАН/Na₂S. При порівнянні ВВПАН/Br₂/MA і ВВПАН/KBr₃/MA з ВВПАН/MA різниця у $t_{100\%}$ не така істотна і складає 30–40°C. Невисока каталітична активність вихідного волокна (вихід пропілену близько 20%) може бути пояснена присутністю на його поверхні різних кисневмісних груп, найбільшу кислотність з яких мають карбоксильні групи, які і беруть участь в реакції дегідратації. Оскільки їх кислотність значно менша порівняно з сульфогрупами, для вихідного волокна не спостерігається повного перетворення спирту в продукти реакції.

Отже, при взаємодії бромвмісних зразків із сульфуючими реагентами, отримано зразки, які мають віднос-

но високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропанолу, причому застосування бромвмісних прекурсорів приводить до введення в поверхневі шар більшої кількості кислотних груп, ніж у випадку вихідного волокна, що і приводить до підвищення каталітичної активності отриманих каталізаторів, особливо у випадку модифікування сульфідом натрію.

Висновки. Проведено бромовання вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу та отримано активні бромвмісні прекурсори, в яких бром здатний заміщуватися на сірковмісні функціональні групи. Досліджено хімічні та термодесорбційні властивості отриманих зразків. Показано, що попереднє бромовання волокна і подальше його модифікування S-вмісними сполуками дозволяє отримати матеріали, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи. Синтезовані каталітичні системи на основі сульфованого вуглецевого волокна характеризуються високим загальним вмістом кислотних груп в поверхневому шарі і можуть бути використані як гетерогенні каталізатори.

Список використаних джерел

1. Zverev M.P. *Fibre Chem.*, 2002, 34, 456–465.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. *Catal. Lett.*, 1994, 27, 97–101.
3. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. *Appl. Catal., A*, 2008, 335, 241–251.
4. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. *Catal. Commun.*, 2012, 27, 33–37.
5. Rao B.V.S.K., Mouli C.K., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. *Catal. Commun.*, 2011, 14, 20–26.
6. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. *J. Catal.*, 2010, 271, 33–42.
7. Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. *Catal. Commun.*, 2008, 9, 709–714.

Л. Грищенко, канд. хім. наук
liudmyla.grishchenko@yandex.ru,

Т. Безуглая, канд. хім. наук,
А. Вакалюк, асп.,

В. Диук, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;
А. Мисчанчук, ведучий інж.

Інститут хімії поверхності імені А.А. Чуйко НАН України, Київ;
Е. Іщенко, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА Br- И S-СОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Проведено бромовання вуглецевого волокна і отримані активні бромсодержащие прекурсори, в яких бром способен замещаться на серодержащие функциональные группы. Исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Показано, что синтезированные образцы, содержащие в поверхностном слое сульфогруппы, имеют достаточно высокую термическую устойчивость и могут быть использованы как кислотно-основные катализаторы.

Ключевые слова: углеродные волокна, модифицирование поверхности, бромование, сульфирование

L. Grishchenko, PhD
liudmyla.grishchenko@yandex.ru,

T. Bezugla, PhD,
A. Vakaliuk, PhD Student,

V. Diyuk, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv;

O. Mischanchuk, lead engineer
Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv;

O. Ishchenko, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CHEMICAL MODIFICATION OF SURFACE LAYER OF CARBON FIBRE WITH BR- AND S-CONTAINING COMPOUNDS

Bromination of PAN-based carbon fibres (CFs) was carried out and active precursors, in which bromine is capable to be substituted by S-containing functional groups, were obtained. The properties of the synthesized samples were studied by chemical and thermogravimetric analyses as well as thermodesorption with mass-spectrometry registration of the escaped particles. Bromination of carbon fibres both with liquid bromine and aqueous solution of Br_2/KBr complex provides obtaining samples with up to 0.4–0.5 mmol/g of bromine in the surface layer. CFs with grafted bromine are sufficiently stable and do not hydrolyze being kept in air or water for a long time. Short-term boiling in pure water does not ruin the brominated fibres, but hydrolysis occurs under treatment with alkali, especially when heated.

It is shown that CFs bromination is accompanied by surface oxidation. The TG data and changes in mass spectra (shapes and relative intensities of signals that are assigned to carbon oxides) confirm this parallel process.

The treatment of brominated fibres with aqueous solutions of sodium sulfide or sodium mercaptoacetate provides replacement of surface bromine by S-containing functional groups. Further oxidation of obtained samples by hydrogen peroxide leads to formation of strong acidic SO_3H -groups in the surface layer. According to the data obtained, concentration of acidic groups in the synthesized samples does not depend on bromination method, but treatment with sodium sulfide provides higher concentration of these groups compared to sodium mercaptoacetate.

The catalytic activity of CFs samples containing strong acidic groups was investigated in model reaction of gas phase dehydration of isopropanol. It is shown that fibres modified with SO_3H -groups have significantly higher catalytic activity compared to initial ones: conversion of isopropanol to propylene is increased from 5–20% to 100%. Temperature of 100% conversion was chosen to compare catalytic activity of CFs with acidic SO_3H -groups. The highest catalytic activity of the modified CFs is observed for samples that are obtained from brominated precursors treated with sodium sulfide. The lowest activity is observed for samples modified with S-containing compounds without pre-bromination. In accordance to their catalytic activity all CFs samples are arranged in sequence that fully correlates with the concentration of surface SO_3H -groups.

Keywords: carbon fibres, surface modification, bromination, sulfonation.

8. Moa X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Lu C. *J. Catal.*, 2008, 254, 332–338.
9. Dehkoda A.M., West A.H., Ellis N. *Appl. Catal., A*, 2010, 382, 197–204.
10. Rao B.V.S.K., Mouli K.C., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. *Catal. Commun.*, 2011, 14, 20–26.
11. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 2955–2958.
12. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. *Nature*, 2005, 438, 178.
13. Do Nascimento G.M., Hou T., Kim Y.A., Muramatsu H., Hayashi T., Endo M., Akuzawa N., Dresselhaus M.S. *Nano Lett.*, 2008, 8, 4168–4172.
14. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra B., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S. *Chem. Rev.*, 2011, 112, 6156–6214.
15. Salvagione H.J., Martinez G., Ellis G. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, 32, 1771–1789.
16. Kühn G., Ghode A., Weidner S., Retzko I., Unger W., Friedrich J.F. In: Mittal K.L. (editor). *Polymer surface modification: relevance to adhesion*. Brill Academic Publishers, 2000, 45–64.
17. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hennecke M. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, 203, 3647–3655.
18. Friedrich J.F., Hidde G., Lippitz A., Unger W.E.S. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2013, 34, 621–645.
19. Wettmarshausen S., Kühn G., Hidde G., Mittman H.U., Friedrich J.F. *Plasma Process. Polym.*, 2007, 4, 832–839.
20. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S., Mach R., Mix R., Zeynalov E.B., Meyer-Plath A. *Carbon*, 2010, 48, 3884–3894.
21. Gaier J.R., Dittmars N.F., Dillon A.R. *Carbon*, 2005, 43, 189–193.
22. Jaworske D.A., Gayer J.R., Maciag C., Slabe M.E. *Carbon*, 1987, 25, 779–782.
23. Mathur R.B., Bahl O.P., Kannan A., Flandrois S., Marchand A., Gijpta V. *Carbon*, 1996, 34, 1215–1220.
24. Williams W.J. *Handbook of Anion Determination*. London, Butterworths, 1979, 360 p.
25. Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. New York, Basel, Marcel Dekker, 1988, 449 p.
26. Puri B. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. New York, Marcel Dekker, 1970, 638 p.
27. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. *Carbon*, 1999, 37, 1379–1389.

Надійшла до редколегії 11.11.15

УДК 541.11

Н. Котова, канд. хім. наук
nkotova61@gmail.com;

Н. Усенко, канд. хім. наук;

Н. Головата, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Ce-Cu-Sb

Ентальпії змішування рідких сплавів потрійної системи Ce-Cu-Sb змодельовані для всього концентраційного трикутника з використанням раніше успішно застосованого до систем такого типу "геометричного" рівняння Тула. Найбільше значення розрахованої нами інтегральної ентальпії змішування розплавів цієї системи дорівнює $-121,4$ кДж·моль⁻¹, що не перевищує максимального значення аналогічної величини у розплавах системи Sb-Ce. Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпій змішування від кута купруму до сторони трикутника, утвореної системою Ce-Sb, що вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної. Цей факт дозволяє зробити висновок про те, що внесок взаємодії компонентів стибію та церію в енергетику потрійного сплавоутворення в системі Ce-Cu-Sb є визначальним, і додавання атомів купруму призводить тільки до суттєвого зниження енергії взаємодії компонентів потрійного сплаву. Показано, що область максимальної взаємодії компонентів у рідкому стані в цій системі повністю відповідає концентраційному інтервалу існування у твердому стані потрійних сполук, що свідчить про збереження суттєвої взаємодії між різноименними компонентами і в рідкому стані.

Ключові слова: церій, купрум, стибій, ентальпії змішування.

Вступ. Рідкісноземельні антимоніди, особливо багатоконтактні фази, що містять перехідні метали, викликають великий інтерес завдяки важливим фізичним властивостям та особливостям електронної будови. Вважається, що наявна f-p і f-d гібридизація забезпечує механізми магнітного обміну в фазах, таких як UMSb₂ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Au) [1]. Автори [2] встановили анізотропні магнітні та електричні властивості потрійних сполук CeTSb₂ (де T = Cu, Au, Ni). В роботі [3] автори досліджували іншу потрійну сполуку цієї системи Ce₃Cu₃Sb₄ і показали, що вона є напівпровідниковим феромагнетиком на основі церію, а дослідники [4] назвали цю сполуку напівметалом зі спонтанним магнітним моментом. Слід зазначити, що зараз широко досліджуються нові термоелектричні матеріали зі структурою скутерудиту, що містять 3d-перехідні метали та РЗМ [5, 6], до яких належать і сполуки досліджуваної потрійної системи.

Достовірні знання щодо термодинамічних властивостей таких систем є важливими для встановлення взаємозв'язку між енергіями взаємодії компонентів та структурою і властивостями таких матеріалів, для встановлення фазових співвідношень в них в залежності від температури. Крім того, дослідження властивостей рідкої фази дає можливість встановити зв'язок між структурою і властивостями твердої й рідкої фаз та зрозуміти, наскільки рідина зберігає впорядкування, властиве твердим потрійним сполукам. Висвітлення цього питання є фундаментальним і нагальним завданням теорії рідкого стану.

Об'єкти та методи дослідження. Раніше методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії нами було досліджено термохімічні властивості двох потрійних систем: Ce-Co-Sb при 1600 K [7] та Ce-Fe-Sb при 1700 K [8], а в системі Ce-Ni-Sb, для якої натепер відсутні експериментальні дані, було змодельовано [9] ентальпії змішування розплавів із застосуванням "геометричного" методу розрахунку властивостей потрійних систем за даними тільки граничних подвійних систем. В даній роботі ми продовжили дослідження властивостей систем ряду Ce-3d-метал-Sb, розглянувши систему, що містить купрум.

Для системи Ce-Cu-Sb відомі лише проведені авторами роботи [10] дослідження фазового складу системи методом рентгенівської дифракції на порошок та електронно-зондового рентгенівського аналізу, де побудовано ізотеру при 670/870 K та визначено 5 потрійних сполук: CeCu₂Sb₂, Ce₃Cu₃Sb₄, CeCuSb₂, Ce₅₀Cu₈Sb₄₂, Ce₂Cu_{0,2}Sb_{0,8}.

Літературні відомості про дослідження термохімічних властивостей рідких сплавів цієї системи натепер відсутні.

Для отримання уявлення про енергетику взаємодії компонентів у розплавах цієї системи в цій роботі ми змодельовали величини інтегральних ентальпій змішування ($\Delta_m H$) і побудували проекції ізоентальпій змішування для всього концентраційного трикутника.

Відомі декілька "геометричних" моделей, які описують термодинамічні властивості розчинів за допомогою поліноміальних функцій різних типів. Потрійні та більш складні системи характеризуються шляхом усереднення властивостей граничних подвійних систем з використанням різних схем геометричного підсумовування параметрів граничних бінарних систем (методи Колера [11], Боньє-Кабо [12], Тула [13] та Мугтіану [14] та інш.). Кожний метод використовує ваговий фактор, який побудовано таким чином, що кінцевий вираз може бути зведений до формули моделі регулярного розчину.

Результати та їх обговорення. Для вибору найбільш адекватної моделі ми застосували висновки, зроблені нами при використанні зазначених "геометричних" моделей для розрахунку ентальпій змішування в розплавах систем Ce-Co(Fe)-Sb та подальшому порівнянні результатів розрахунку з експериментально встановленими величинами [7, 8]. Так, найбільш оптимальним методом розрахунку для системи Ce-Co-Sb є метод Тула, для Ce-Fe-Sb – Боньє-Кабо.

Нами було використано такі відомості про термохімічні властивості розплавів граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Ce-Cu-Sb:

- Sb-Ce – [7], високотемпературна калориметрія при 1600 K ($\Delta_m H^{\text{extr.}} = -123,0$ кДж·моль⁻¹ при $x_{\text{Ce}} = 0,55$);

- Cu-Sb – [15], для всього інтервалу концентрацій термодинамічні властивості змодельовані за теорією ідеального асоційованого розчину з використанням процедури ThermoCalc на основі експериментальної інформації, наведеної в літературі (при 1375 K ($\Delta_m H^{\text{extr.}} = -5,9$ кДж·моль⁻¹ при $x_{\text{Sb}} = 0,75$);

- Cu-Ce – [16], високотемпературна калориметрія при 1523 K ($\Delta_m H^{\text{extr.}} = -12,3 \pm 0,6$ кДж·моль⁻¹ при $x_{\text{Ce}} = 0,34$).

На рис. 1 наведені концентраційні залежності $\Delta_m H$ розплавів цих систем.

Очевидно, що найбільш екзотермічною є взаємодія компонентів у подвійній системі Sb-Ce, а найменша взаємодія між різноименними частинками спостерігається у розплавах системи Cu-Sb.

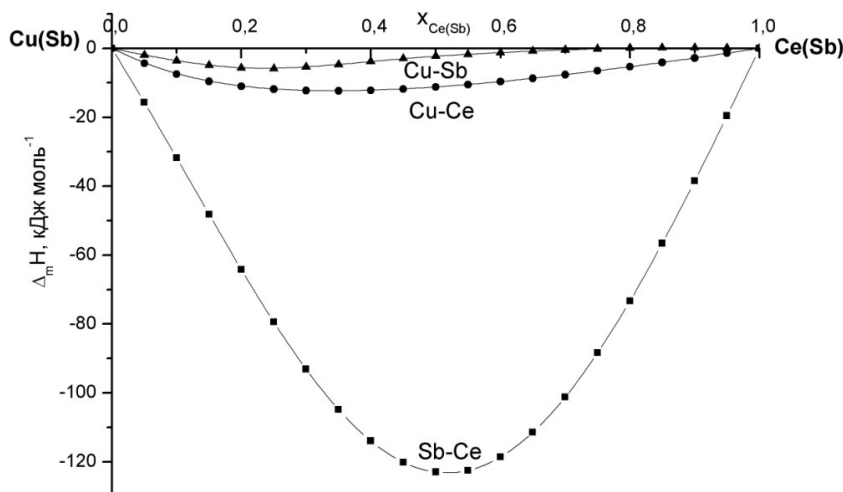


Рис. 1. Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів систем Sb-Ce – [7], 1600 K, Cu-Sb [15], 1375 K; та Cu-Ce – [16], 1523 K

Серед досліджених нами раніше систем ряду Ce-Fe(Co, Ni)-Sb найбільш подібною до Ce-Cu-Sb за співвідношенням енергетики взаємодії компонентів у граничних подвійних системах є система Ce-Co-Sb: в розплавах системи Co-Sb $\Delta_m H^{\text{extr}} = -6,27$ кДж·моль⁻¹, Co-Ce $\Delta_m H^{\text{extr}} = -14,63$ кДж·моль⁻¹. Для цієї системи найбільш близькими до експериментальних виявились дані, змодельовані за методом Тупа із використанням як базисної граничної системи Co-Sb. Мінімальне відхилення значень експериментальних ентальпій від змодельова-

них склало 4% відн., тоді як за моделлю Бонье-Кабо – 6%, Колера – 9% та Муггіану – 13%. Слід зазначити, що практично всі методи (крім Муггіану) забезпечують похибку, меншу за похибку калориметричного експерименту, яку зазвичай вважають рівною 10%.

Тому для розрахунку інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Ce-Cu-Sb ми застосували саме метод Тупа з використанням як базисної граничної подвійної системи Cu-Sb. На рис. 2 наведено схему розрахунку за цим методом.

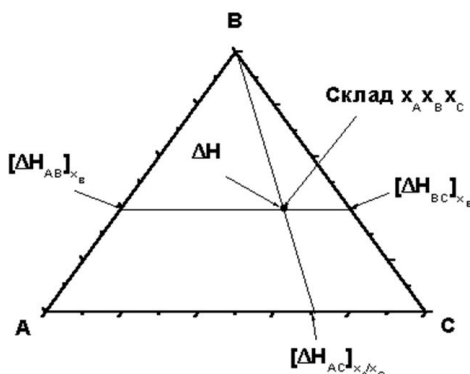


Рис. 2. Геометрична підсумовування для розрахунків за рівнянням Тупа

Формула, за якою проводилось моделювання за методом Тупа, має такий вигляд:

$$\Delta H_{ABC} = \frac{x_C}{1-x_B} (\Delta H_{BC})_{x_B} + \frac{x_A}{1-x_B} (\Delta H_{AB})_{x_B} + (1-x_B)^2 (\Delta H_{AC})_{x_C}$$

де ΔH_{ABC} – інтегральна ентальпія змішування сплаву потрійної системи складу $x_A x_B x_C$; ΔH_{BC} , ΔH_{AB} , ΔH_{AC} – інтегральні ентальпії змішування сплавів подвійних систем для складів, вибраних за схемою, зображеною на рис. 2.

Найбільше значення розрахованої нами інтегральної ентальпії змішування потрійних розплавів системи Ce-Cu-Sb дорівнює $-121,4$ кДж·моль⁻¹, що не перевищує максимального значення аналогічної величини у розплавах системи Sb-Ce. На рис. 3 наведено проекції отриманих ізоліній інтегральних ентальпій змішування розплавів Ce-Cu-Sb на концентраційний трикутник.

Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпій змішування від кута купруму до сторони трикутника, утвореної системою Ce-Sb, що вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної. На наш погляд, є сенс наочно порівняти розташування областей максимальної взає-

модії компонентів цієї системи в рідкому і твердому станах. Для цього на рис. 3б наведено її ізотермічний переріз при 670/870 K за даними [10]. З рис. 3 очевидно, що область максимальної взаємодії компонентів у рідкому стані в цій системі повністю відповідає концентраційному інтервалу існування у твердому стані потрійних сполук за даними [10], що свідчить про зберігання суттєвої пріоритетної взаємодії між різноіменними компонентами і в рідкому стані.

Тому обґрунтовано можна сказати, що внесок взаємодії компонентів стибію та церія в енергетику потрійного сплавоутворення в системі Ce-Cu-Sb є визначальним і додавання атомів міді призводить тільки до суттєвого зниження взаємодії компонентів потрійного сплаву. Можна також висунути припущення, що хімічний зв'язок в цій системі в рідкому стані також частково йонний з певною металічною складовою по аналогії із висновками з дослідження розплавів системи Ce-Co-Sb, оскільки існує повна аналогія в топології ізоліній інтегральних ентальпій змішування із такими в розплавах системи Ce-Co-Sb [7].

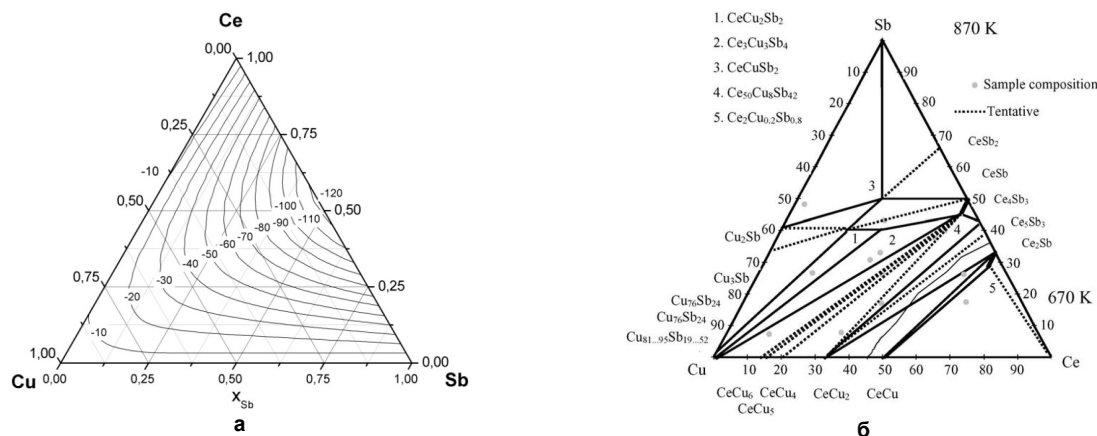


Рис. 3. Ізоентальпії змішування розплавів потрійної системи Ce-Cu-Sb, розраховані за методом Тупа, (а) та ізотермічний переріз системи Ce-Cu-Sb при 670/870 К [10] (б)

Висновки. Інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ce-Cu-Sb на основі даних граничних подвійних систем Ce(Cu)-Sb та Ce-Cu змодельовано за "геометричною" моделлю Тупа та побудовано проекції ізоентальпій для всього концентраційного інтервалу. Область максимальної взаємодії компонентів у рідкому стані в цій системі повністю відповідає концентраційному інтервалу існування в цій системі у твердому стані потрійних сполук. Внесок взаємодії компонентів стибію та церію в енергетику потрійного сплавоутворення в системі Ce-Cu-Sb є визначальним і додавання атомів міді призводить тільки до суттєвого зниження взаємодії компонентів потрійного сплаву.

Список використаних джерел

1. Kaczorowski D., Kruk R., Sanchez J.P., Malaman B., Wastin F. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1998, 58, 9227–9237.
2. Thamizhavel A., Takeuchi T., Okubo T., Yamada M., Asai R., Kirita Sh., Galatanu A., Yamamoto E., Ebihara T., Inada Y., Settai R., Onuki Y. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2003, 68, 054427.
3. Patil S., Hossain Z., Paulose P.L., Nagarajan R., Gupta L.C., Godart C. Solid State Commun., 1996, 99, 419–422.

4. Wachter P., Degiorgi L., Wetzel G., Schwer H. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1999, 60, 9518–9524.
5. Min Xin-min, Xiao Rui-juan, Wang Hao, Wang Wei-min. J. Wuhan Univ. Technol., 2001, 16(1), 10–13.
6. Nolas G.S., Morelli D.T., Tritt T.M. Annu. Rev. Mater. Sci., 1999, 29, 89–116.
7. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Int. J. Mater. Res., 2013, 104, 46–50.
8. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Int. J. Mater. Res., 2016, 107, 13–20.
9. Котова Н.В., Усенко Н.І. Вісник Українського матеріалознавчого товариства, 2015, 8, 52–57.
10. Kotova N.V., Usenko N.I. Visnyk Ukrain'skoho Materialoznavchoho Tovarystva, 2015, 8, 52–57.
11. Morozkin A.V., Nikiforov V.N., Imaoka N., Morimoto I. J. Alloys Compd., 2006, 422, L5–L8.
12. Kohler F. Monatsh. Chem., 1960, 91(4), 738–742.
13. Bonnier E., Caboz R. Comptes Rendus, 1960, 250, 527–529.
14. Toop G.W. T. Metall. Soc. AIME, 1965, 233, 850–855.
15. Muggianu Y.N., Gambino M., Bros J.P. J. Chem. Phys., 1975, 72, 83–88.
16. Gierlotka W., Jendrzeczyk-Handzik D. J. Alloys Compd., 2009, 484(1–2), 172–176.
17. Турчанін М.А., Ніколаєнко І.В., Баталін Г.І. Расплавы, 1988, 2(1), 25–28.
18. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V., Batalin G.I. Rasplavy, 1988, 2(1), 25–28.

Надійшла до редколегії 21.06.16

Н. Котова, канд. хим. наук
nkotova61@gmail.com,
Н. Усенко, канд. хим. наук,
Н. Головатая, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЕНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ce-Cu-Sb

Энтальпии смешения жидких сплавов тройной системы Cu-Ce-Sb смоделированы для всего концентрационного треугольника с использованием ранее успешно примененного к системам такого типа "геометрического" уравнения Тупа. Наибольшее значение рассчитанной нами интегральной энтальпии смешения расплавов этой системы равно $-121,4 \text{ кДж·моль}^{-1}$, что не превышает максимальное значение аналогичной величины в расплавах системы Sb-Ce. Установлено монотонное увеличение экзотермических значений энтальпий смешения от угла купрума к стороне треугольника, образованной системой Ce-Sb, отличающейся наибольшей энергией взаимодействия компонентов среди трех граничных двойных систем указанной тройной системы. Этот факт позволяет сделать вывод об определяющем вкладе взаимодействия компонентов сурьмы и церия в энергетику тройного сплавообразования в системе Ce-Cu-Sb, и добавление атомов купрума приводит только к существенному снижению энергии взаимодействия компонентов тройного сплава. Показано также, что область максимального взаимодействия компонентов в жидком состоянии в этой системе полностью соответствует концентрационному интервалу существования в твердом состоянии тройных соединений, что свидетельствует о сохранении существенного приоритетного взаимодействия между разноименными компонентами и в жидком состоянии.

Ключевые слова: церий, купрум, сурьма, энтальпии смешения.

N. Kotova, PhD
nkotova61@gmail.com,
N. Usenko, PhD,
N. Golovata, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ENTHALPIES OF MIXING OF THE CE-CU-SB MELTS

Enthalpies of mixing of liquid alloys of the ternary Ce-Cu-Sb system, solid alloys of which are the promising thermoelectric materials that demonstrate a series of important electro-physical properties, were simulated through the whole concentration triangle using the thermodynamic data for the binary boundary systems obtained in our previous investigations by means of the Toop "geometric" equation, which was successfully applied to analogous systems previously. The calculated value of minimum integral enthalpy of mixing for ternary melts is equal to $-121.4 \text{ kJ·mol}^{-1}$, which is less than the same value in the binary Sb-Ce liquid alloys. A monotone increase of exothermic enthalpies of mixing was established from the copper corner to the Ce-Sb side of the triangle, which has the highest energy of the component interaction among the three binary boundaries of the ternary system. This fact allows us to conclude that Sb and Ce interaction provides the main contribution to the energy of ternary alloy formation, the addition of copper atoms only leads to a significant reduction of component interaction of alloys of the Ce-Cu-Sb system. It is also shown that the region of maximum interaction of the components in the liquid state in this system fully corresponds to a concentration range of existence of ternary compounds in the solid state, which indicates the same order of components interaction in the liquid and solid state in studied system. The calculation of the thermodynamic properties of the liquid ternary alloys of the studied Cu-Ce-Sb system is an important stage in establishing the general aspects of phase equilibria in this system, as well as in determination of a relationship between the distinctive features of component interaction in solid and liquid phases.

Keywords: cerium, copper, antimony, enthalpy of mixing.

УДК 544.47:544.344+546.72+546.74+546.264-31

Р. Мешкінар, асп.;
О. Іщенко, д-р хім. наук;
Т. Захарова, канд. хім. наук;
А. Дяченко, канд. хім. наук
dyachenko-alla@yandex.ru
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

АКТИВНІСТЬ Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ У РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНУВАННЯ CO₂

Досліджено властивості Ni-Fe каталізаторів у широкому діапазоні співвідношення концентрацій для реакції гідрогенування CO₂ та отримано стабільно високі показники каталітичної активності для зразка складу 80 мас.% Ni-20 мас.% Fe в інтервалі температур 300–500°C. Визначено оптимальну температуру відновлення каталізаторів до металічного стану та знайдено зв'язок між активністю Ni-Fe каталізаторів та їх фазовим складом.

Ключові слова: реакція гідрогенування CO₂, метанування, Ni-Fe каталізatori, каталітична активність.

Вступ. Необхідність скорочення використання традиційних викопних палив диктується не тільки їх обмеженими запасами, але і вимогами щодо зменшення викидів в атмосферу парникових газів. Одним з перспективних напрямків вирішення енергетичної проблеми є забезпечення альтернативним природному газу видом палива — каталітично отриманим з вуглекислого газу метаном. Відомо, що вуглекислий газ окрім шкоди, якої він завдає довкіллю своїм парниковим впливом на клімат, може також слугувати сировиною для отримання метану, спиртів та інших органічних сполук [1, 2]. Метан і водень можуть стати заміниками багатьох видів пального, яке традиційно використовується в системах енергетики [3].

Каталітичне гідрогенування CO₂ у метан — реакція Сабатьє, або метанування — є важливим каталітичним процесом. Незважаючи на значний експериментальний доробок у напрямку пошуку каталізаторів реакції Сабатьє [4], підбір оптимальних умов для ефективного перебігу цього процесу триває.

Для пришвидшення процесу метанування вуглекислого газу використовуються як масивні так і нанесені гетерогенні каталізatori. До низки металів, які успішно каталізують реакцію метанування, входять Pd, Pt, Ru, Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn. Використання у промисловості благородних металів перешкоджає їх висока вартість. Серед інших широкий інтерес викликають нікель та залізо [5–7], які в індивідуальному вигляді дають високий рівень конверсії CO₂ та значний вихід метану, а отже можна припустити, що поєднання їх у сплаві приведе до створення високоефективного каталізатора гідрогенування CO₂.

Метою роботи є дослідження каталітичної активності масивних Ni-Fe каталізаторів в широкому концентраційному діапазоні та встановлення оптимального співвідношення компонентів для одержання максимальних значень виходу та селективності по CH₄ в реакції гідрогенування CO₂.

Експериментальна частина. У роботі досліджувалися каталітичні властивості системи Ni-Fe каталізаторів у широкому концентраційному інтервалі від 65 до 100 мас. % Ni з кроком у 5 мас. %.

Синтез каталізаторів проводили шляхом сумісного осадження заданого співвідношення нітратів металів амоніаком. Для цього розраховану кількість металів у необхідному співвідношенні розчиняли у концентрованої нітратній кислоті при нагріванні та перемішуванні, після чого охолоджували до кімнатної температури і осаджували розчином NH₄OH. Для одержання твердого залишку зразки сушили спочатку при температурі 110°C протягом 4 год, а потім 5 годин при 300°C. Наступними етапами синтезу було відновлення отриманих оксидів до металевого стану газовою сумішшю (50 %об. H₂ – 50 %об. He) за атмосферного тиску протягом 1 години при

температурі 300°C з подальшим припращуванням у реакційній суміші.

Вимірювання каталітичної активності проводили у проточному реакторі шляхом хроматографічного аналізу реакційної суміші газів, що складається із: 2,0 %об. CO₂, 55 %об. H₂ та 43%об. He за допомогою хроматографа Shimadzu GC-2014. Швидкість загальноного потоку становила 0,1 л/хв., наважка зразка 1 г.

Вимірювання питомої поверхні проводили за методом низькотемпературної адсорбції аргону.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) застосовувався для дослідження термічних перетворень оксидних каталізаторів, а саме, для оцінки їх термічної стійкості та визначення температури відновлення оксидної фази до металевого стану. В цьому аналізі зразки нагрівали в атмосфері аргону при температурі від 30 до 850°C зі швидкістю 10°C/хв.

Результати та їх обговорення. За допомогою методу термогравіметричного аналізу було отримано дані, які описують процес відновлення суміші оксидів в потоці водню до металів (рис. 1 і 2), а також значення енергії активації процесів відновлення для активного та неактивного зразків.

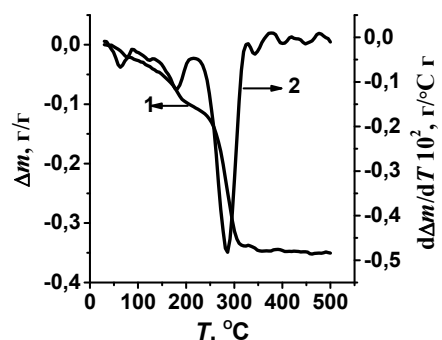


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси зразка Ni₇₅Fe₂₅ в інтегральній (1) та диференціальній формі (2).

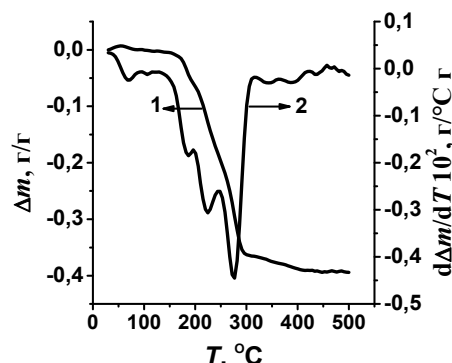


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси зразка Ni₈₀Fe₂₀ в інтегральній (1) та диференціальній формі (2).

На диференціальній кривій (рис. 1.) видно, що можна виділити 3 етапи втрати маси, дві з яких зовсім незначні. Перші дві сходинки при 30°C і майже 180°C відповідають втраті фізично адсорбованої води, а найінтенсивніший пік спостерігається при температурі приблизно 285°C, що, згідно з [6], свідчить про відновлення оксидів Fe та Ni. Отже, ефекти втрати маси та їх температури узгоджуються з відповідними ефектами виділення газоподібної H₂O та відновлення оксидів до металевому стану.

Згідно рис. 2 диференціальна крива показує, що втрата маси в цьому зразку проходить у 4 стадії. В цьому випадку не спостерігається різкого піку як у випадку попереднього зразка. Як і на рис. 1. на перших стадіях йде втрата фізично адсорбованої води і, оскільки вона слабо зв'язана з поверхнею, зразки можуть її втрачати вже при невисоких температурах. Наступні стадії втрати маси при температурах 220 та 280°C говорять про поступове повне відновлення досліджуваного зразка.

Із даних термогравіметричного аналізу можна зробити висновок, що оптимальною для відновлення зразків Ni-Fe системи у потоці водню є температура 300°C.

З одержаних експериментальних даних втрати маси було розраховано енергію активації відновлення зразків (E_a) для Ni₈₀Fe₂₀ та Ni₇₅Fe₂₅. Розрахунки проводилися із лінеаризованої логарифмічної залежності втрати мас від температури за формулою $\ln \Delta m = -E_a / RT + \ln C$, де Δm – зміна маси зразка, C – константа. Відповідно було отримано такі значення енергії активації:

$$E_a = 66 \text{ кДж/моль для зразка Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$$

$$E_a = 20 \text{ кДж/моль для зразка Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$$

Видно, що енергія активації процесу відновлення зразка Ni₈₀Fe₂₀ виявилася значно більшою за енергію відновлення зразка Ni₇₅Fe₂₅. Така велика різниця у значеннях енергії активації пояснюється тим, що в області 72–77 мас. % Ni за даними діаграми фазового стану [8] спостерігається утворення інтерметаліда FeNi₃, тому відповідно енергія активації відновлення індивідуальної сполуки буде нижчою, ніж для твердого розчину γ -FeNi₃, який існує в інтервалі концентрацій 60–70 мас. % та 80–100 мас. % Ni.

Фазовий склад зразків впливає також на значення питомої поверхні і як видно із таблиці 1 для зразків Ni₈₀Fe₂₀ та Ni₇₅Fe₂₅ ці дані суттєво відрізняються.

Таблиця 1

Питома поверхня одержаних каталізаторів

Склад, % мас.		Форма зразків	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$
Ni	Fe		
80	20	оксидна	120
		відновлена	16
75	25	оксидна	58
		відновлена	2

Видно, що оксидна форма каталізаторів має високі значення питомої поверхні, які після процесу відновлення і переходу зразків у металічний стан значно зменшуються. Питома поверхня відновленого зразка, що містить 80% Ni у вісім разів вища за таку ж для зразка зі 75% Ni.

Склад зразків, синтезованих у широкому діапазоні концентрацій, та дані каталітичної активності наведено у табл. 2.

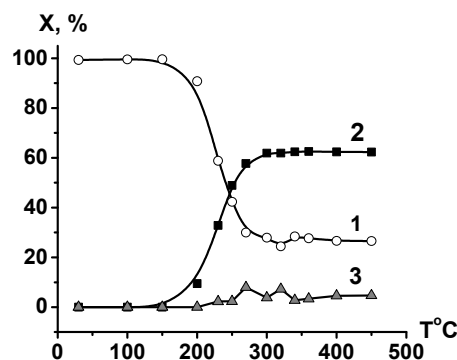
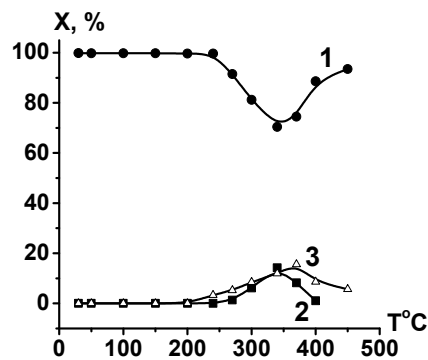
Як видно з даних, наведених вище, усі зразки, окрім одного, показали високі значення виходу метану при достатньо низьких температурах. Із них зразок 5 є найактивнішим, оскільки досягає максимального перетворення CO₂ в CH₄ при температурі у 350°C і при цьому вихід метану становить 62%. Водночас бачимо, що зразок 6 (Ni₇₅Fe₂₅) проявляє найнижчу активність і це при тому, що різниця у відсотковому співвідношенні компонентів, порівняно з ак-

тивним зразком, становить лише 5%. На думку авторів, таке різке пониження активності пов'язане із утворенням інтерметаліда FeNi₃ [8]. Нижче наведені результати дослідження каталітичної активності для активного (рис. 3.) та неактивного (рис. 4.) зразків.

Таблиця 2

Склад каталізаторів, температура максимального перетворення та % вихід CH₄

Зразок	Склад, мас.%		$t^{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{CH}_4}, \%$
	Ni	Fe		
1	100	0	400	60
2	95	5	370	62
3	90	10	350	58
4	85	15	360	60
5	80	20	350	62
6	75	25	350	14
7	70	30	400	49
8	65	35	350	48

Рис. 3. Температурна залежність зміни концентрації вихідних речовин та продуктів реакції у процесі гідрогенування CO₂ для зразка Ni₈₀Fe₂₀Рис. 4. Температурна залежність зміни концентрації вихідних речовин та продуктів реакції у процесі гідрогенування CO₂ для зразка Ni₇₅Fe₂₅

Як видно з рис. 3, активність зразка Ni₈₀Fe₂₀ підтверджується майже повною конверсією двоокису вуглецю з, водночас, високим виходом метану. Натомість зразок Ni₇₅Fe₂₅ демонструє свою практично повну нездатність каталізувати процес метанування. Свідченням цього (рис. 4) є дуже низькі показники перетворення CO₂ та утворення CH₄.

Ймовірно, така поведінка каталізатора пояснюється тим, що в цій області співвідношення концентрацій нікелю та феруму можливе існування інтерметалічної сполуки FeNi₃ [8]. Відомо, що каталітичні процеси перебігають на межі поділу фаз, тому утворення індивідуальної сполуки із точно визначеним складом призводить до зменшення межі поділу фаз і, як наслідок, зменшення активності зразка Ni₇₅Fe₂₅. Однак ці припущення потребують детального дослідження фазового складу зразків.

Висновки. Досліджено каталітичну активність Ni-Fe каталізаторів реакції гідрогенування CO₂ у інтервалі концентрацій (100–65 мас.%) Ni – (0–35 мас.%) Fe. Встановлено, що оптимальною температурою для відновлення оксидів металів до їх металевому стану є 300°C. Показано, що висока каталітична активність в реакції метанування CO₂ спостерігається для зразків в інтервалах 60–70 мас. Ni та 80–100 мас. Ni. Зразок, що складається з 80% Ni та 20% Fe дає максимальний вихід метану (62%) при температурі 350°C.

Список використаних джерел

1. Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, Jinlong Gong. Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3369–4260.
2. Wei Wang. Front. Chem. Sci. Eng., 2011, 5(1), 2–10.

Р. Мешкинфар, асп.,
Е. Ищенко, д-р хим. наук,
Т. Захарова, канд. хим. наук,
А. Дяченко, канд. хим. наук
dyachenko-alla@yandex.ru
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

АКТИВНОСТЬ Ni-Fe КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

Исследованы свойства Ni-Fe катализаторов в широком диапазоне соотношения концентраций для реакции гидрирования CO₂ и получены стабильно высокие показатели каталитической активности для образца, содержащего 80 масс.% Ni и 20 масс.% Fe, в интервале температур 300–500°C. Также определена оптимальная температура восстановления катализаторов в металлическое состояние и установлена связь между активностью Ni-Fe катализаторов и их фазовым составом.

Ключевые слова: реакция гидрирования CO₂, метанирование, Ni-Fe катализаторы, каталитическая активность.

R. Meshkinifar, PhD student,
O. Ishchenko, Dr. Sci.,
T. Zakharova, PhD,
A. Dyachenko, PhD
dyachenko-alla@yandex.ru
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ACTIVITY OF Ni-Fe CATALYSTS IN THE REACTION OF CO₂ HYDROGENATION

Under the same condition, a series of the catalysts of Ni-Fe system with different metal ratio (100–65 mass. % of Ni — 0–35 mass. % of Fe) were prepared by coprecipitation method with NH₄OH as a precipitation agent. All samples were reduced by He+H₂ mixture from oxide form to the metal state and then they were used in methane production from CO₂ and H₂. The optimal temperature (300°C) of Ni-Fe oxides reduction to metal condition was determined by TGA method. Based on the experimental data on loss of mass, activation energy (E_a) of samples' reduction for Ni₈₀Fe₂₀ and Ni₇₅Fe₂₅ was estimated. The explanation of such a significant difference in activation energy rates is the formation of intermetallic FeNi₃ in the range of 72–77 mass % of Ni, as well as that the reduction activation energy of a particular substance is lower then in solid solution of γ-FeNi₃ within the concentration range of 60–70 mass. % and 80–100 mass. % of Ni.

Investigation of catalytic activity of Ni-Fe systems in the reaction of CO₂ hydrogenation was performed. Among the tested samples, Ni₈₀Fe₂₀ catalyst with the most specific surface area showed the best performance at 300–500°C, and the methane yield amounted to 62%. Ni₇₅Fe₂₅ sample with smallest specific surface area showed the worst catalytic performance in term of conversion of CO₂ and yield for CH₄. The correlation between samples' phase composition and their catalytic activity was estimated.

Keywords: reaction of CO₂ hydrogenation, methanation, Ni-Fe catalysts, catalytic activity.

УДК 544.272

О. Яковенко, асп.
eveon@ukr.net;

В. Півницька, студ.;

В. Казіміров, д-р хим. наук;

О. Роїк, канд. хим. наук;

В. Сокольський, д-р хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ Al-Ge-Ni ВЗДОВЖ ПЕРЕРІЗУ Al₆₀Ge₄₀ – Al₆₀Ni₄₀

Рентгенодифракційним методом та методом оберненого Монте-Карло проведено комплексне дослідження структури розплавів системи Al-Ge-Ni вздовж перерізу Al₆₀Ge₄₀ – Al₆₀Ni₄₀. Встановлено суттєвий вплив нікелю на формування атомної структури потрійних розплавів, що обумовлено інтенсивною взаємодією атомів в парах Al-Ni та Ge-Ni, показано існування мікроугруповань рідкого германію в розплаві складу Al₆₁Ge_{28,5}Ni_{10,5} та мікроугруповань, близьких за складом до інтерметаліду Ni₅Ge₃ в розплаві складу Al₆₁Ge₁₅Ni₂₄.

Ключові слова: розплав Al-Ge-Ni, метод оберненого Монте Карло, локальна структура розплаву.

Вступ. Сплави алюмінію з нікелем широко використовуються в авіаційній та космічній промисловості і відомі як суперсплави. Одним з основних методів з'єднання деталей із цих сплавів є дифузійне зварювання, що передбачає застосування хімічно спорідненого матеріалу з нижчою температурою плавлення. Зручним кандидатом є потрійні сплави Al-Ge-Ni завдяки тому факту, що германій з алюмінієм та нікелем у твердому стані формують евтектики. Якщо фазові рівноваги в твердих сплавах системи

Al-Ge-Ni досить добре досліджені, то структура рідкої фази ще потребує детального вивчення.

Потрійні сплави Al-Ge-Ni з вмістом нікелю ≤ 50 ат.% утворюють ряд потрійних сполук: τ₁ (AlGeNi₂, просторова група оС24, тип CoGe₂), τ₂ (Al₁₅Ge₄Ni₃, просторова група cI88) та τ₃ (Al₄Ge₆Ni₅, просторова група cF12, тип CaF₂), що співіснують поряд з кристалічним германієм та бінарними інтерметалідами Al₃Ni, Al₃Ni₂ та AlNi [1], причому розчинність Германію в Al₃Ni₂ сягає 3,0 ат.%, а

в AlNi – до 7,0 ат.%. При швидкому загартуванні розплаву методом спінінгування на мідний диск, що обертається, в досить вузькій концентраційній області з центром у $\text{Al}_{61}\text{Ge}_{28,5}\text{Ni}_{10,5}$ [2] можна отримати зразки, що містять аморфну фазу, структурний аналіз якої вказує на присутність високовпорядкованих зон, збагачених атомами Нікелю, та некристалічних зон, збагачених атомами Германію [3].

Методи та об'єкти дослідження. Досліджувані зразки було одержано сплавленням алюмінію (99,99 %), монокристалічного зонноочищеного германію та нікелю (99,96%) в електродуговій печі в інертній атмосфері. Криві інтенсивності розсіяння рентгенівського випромінювання отримані на автоматичному θ - θ дифрактометрі в діапазоні кутів розсіювання 6 – 92° , при фіксованому часі набору імпульсів, з використанням монохроматизованого MoK_α -випромінювання при температурі на 50°C вище лінії ліквідус та при 1350°C . Нормування експериментальних даних до електронних одиниць проведено з урахуванням дисперсійних поправок в атомних факторах, поляризації, некогерентного розсіювання з подальшим використанням для розрахунку кривих структурного фактору (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА).

Моделювання структури розплавів проводилося методом оберненого Монте-Карло [4]. Число атомів в основній комірці, яка мала форму куба, становило 10^4 , розмір комірки відповідав атомній густині досліджуваного розплаву, а співвідношення між типами атомів – стехіометричному складу розплаву. Як обмеження при моделюванні використана відстань найближчого підходу двох атомів, що визначалася як точка перетину вісі абсцис кривою ФПРА для випадку однакових атомів і як середнє арифметичне для різних атомів. Отримані структурні моделі розплавів у вигляді масиву координат атомів аналізувалися статистично-геометричним методом Вороного-Делоне.

Результати та їх обговорення. Для встановлення особливостей зміни структури розплавів при заміні германію на нікель, окрім потрійних розплавів складу $\text{Al}_{61}\text{Ge}_{28,5}\text{Ni}_{10,5}$ та $\text{Al}_{61}\text{Ge}_{15}\text{Ni}_{24}$, для порівняння також були використані дані для раніше досліджених розплавів $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{40}$ та $\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$ (рис. 1). Розраховані криві структурного фактору для температур поблизу лінії ліквідус наведені на рис. 2а, структурні параметри розплавів (положення Q_1 та висота $S(Q_1)$ першого піку СФ, положення Q_2 та висота

$S(Q_2)$ другого піку СФ, положення R_1 та висота $g(R_1)$ першого максимуму ФПРА наведено у табл. 1.

Як видно з представлених залежностей, при збільшенні вмісту Ні спостерігається зсув першого та наступних максимумів структурного фактору в бік більших значень вектору розсіювання, а також зростання інтенсивності максимумів СФ. Як було показано раніше, асиметрія першого максимуму СФ бінарних розплавів системи Al-Ge пов'язана з мікронеоднорідною структурою, обумовленою співіснуванням мікрогруппувань із структурою рідкого германію та мікрогруппувань структурно однорідного розчину Al-20 ат.% Ge [5]. Вказана асиметрія першого максимуму зберігається для розплаву складу $\text{Al}_{61}\text{Ge}_{28,5}\text{Ni}_{10,5}$, що вказує на присутність мікрогруппувань із структурою рідкого германію, оскільки наплив на малокутовій гілці співпадає з положенням першого максимуму кривої СФ рідкого германію.

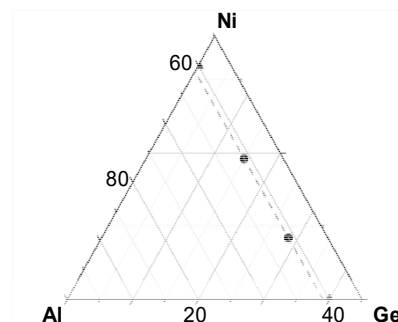


Рис. 1. Склади досліджуваних розплавів системи Al-Ge-Ni

При збільшенні вмісту Нікелю положення першого максимуму ФПРА, що відповідає найближчій міжатомній відстані, швидко зменшується, а його висота монотонно зростає в напрямку значень, характерних для розплаву $\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$, вказуючи на зростання кількості сусідів у першій координаційній сфері при заміні в розплаві германію на нікель. Отримані значення структурних параметрів та їх концентраційна залежність вказують на суттєву роль Ni у формуванні атомної структури досліджених потрійних розплавів. При підвищенні температури до 1350°C спостерігається зсув першого максимуму кривої СФ потрійних розплавів системи Al-Ge-Ni в бік менших значень вектору розсіювання та незначне зростання найближчої міжатомної відстані (рис. 2б) як результат підвищення структурної однорідності розплавів.

Таблиця 1

Параметри кривих СФ та ФПРА досліджених розплавів							
Склад, ат.%	$T, ^\circ\text{C}$	$Q_1, \text{\AA}^{-1}$	$S(Q_1)$	$Q_2, \text{\AA}^{-1}$	$S(Q_2)$	$R_1, \text{\AA}$	$g(R_1)$
$\text{Al}_{60}\text{Ge}_{40}$	1000	2,61	1,49	5,17	1,16	2,70	2,35
	1230	2,61	1,52	5,24	1,12	2,65	2,29
$\text{Al}_{61}\text{Ge}_{28,5}\text{Ni}_{10,5}$	1000	2,97	1,59	5,32	1,15	2,54	2,30
	1350	2,92	1,49	5,32	1,12	2,55	2,16
$\text{Al}_{61}\text{Ge}_{15}\text{Ni}_{24}$	1100	3,08	1,79	5,46	1,14	2,49	2,51
	1350	3,05	1,75	5,39	1,16	2,51	2,27
$\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$	1600	3,06	1,88	5,68	1,15	2,43	2,57

Експериментальні та розраховані для отриманих статистичних моделей розплавів криві структурного фактору задовільно узгоджуються між собою (рис. 2а). Аналіз характеру впорядкування атомів в структурних моделях вказує на низьку кількість атомів, що входять до складу політетраедричних та поліоктаедричних кластерів – близько 2%, що не є характерним для типових металічних розплавів.

Для дослідження локальної структури атомів проведено розбиття модельного простору на поліедри Вороного та симплекси Делоне. Одним із зручних параметрів, який дозволяє оцінити характер впорядкування атомів в моделі є коефіцієнт сферичності ($K_{\text{сф}}$), який

характеризує ступінь ізотропності найближчого оточення обраного типу атома. При аналізі концентраційної залежності коефіцієнту сферичності для локального оточення атомів Al та його середньоквадратичного відхилення спостерігається екстремум для складу $\text{Al}_{61}\text{Ge}_{15}\text{Ni}_{24}$ (рис. 3а). На нашу думку, це обумовлено тим, що у цьому складі співвідношення вмісту атомів Ge:Ni близьке до інтерметаліду Ni_5Ge_3 , що плавиться конгруентно, тому можна припустити існування в розплаві асоціатів схожого складу. При підвищенні температури значення $K_{\text{сф}}$ та його дисперсія зменшуються внаслідок дисоціації асоціатів Ni_5Ge_3 і реалізації більш однорідного впорядкування навколо атомів Алюмінію.

Для атомів Ni спостерігається монотонне зменшення $K_{\text{сф}}$ при зростанні кількості Ge (рис. 3б). Вказаний ефект обумовлений зменшенням ізотропії локального атомного оточення атомів Ni внаслідок інтенсивної взаємодії атомів Al та Ge з Ni. Враховуючи значно більші (за абсолютною величиною) значення ентальпії змішування в бінарних розплавах системи Ge-Ni (-40 кДж/моль)

[6] та системи Al-Ni (-50 кДж/моль) [7], ніж в розплавах Al-Ge (-3,3 кДж/моль) [8], можна зробити висновок про конкуренцію між атомами Al та Ge у взаємодії з атомами Ni, що визначає структуру та властивості потрійних розплавів Al-Ge-Ni. При підвищенні температури до 1350°C значення $K_{\text{сф}}$ та його дисперсії практично не змінюються.

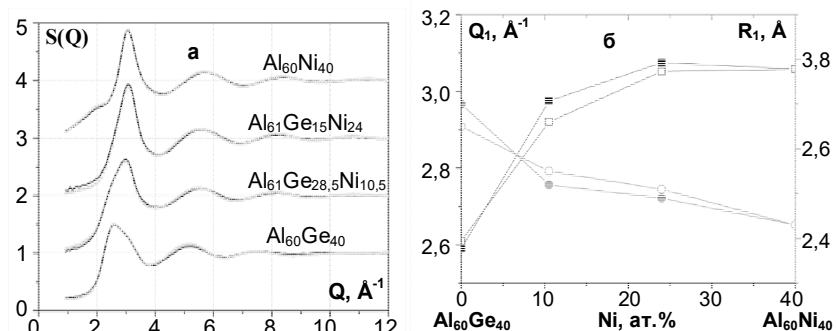


Рис. 2. а) Експериментальні (○○○) та модельні (—) криві СФ розплавів вздовж перерізу Al₆₀Ge₄₀ – Al₆₀Ni₄₀; б) Структурні параметри розплавів: Q_1 при температурі поблизу лінії ліквідус (-■-) та при 1350°C (-□-); R_1 при температурі поблизу лінії ліквідус (-●-) та при 1350°C (-○-)

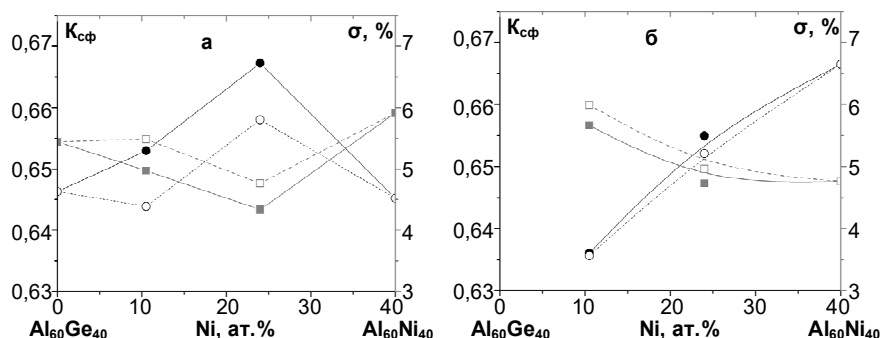


Рис. 3. Концентраційна залежність коефіцієнту сферичності та його дисперсії при розбитті простору: а) навколо атомів Al б) навколо атомів Ni. Значення $K_{\text{сф}}$ поблизу лінії ліквідус (-●-) та при 1350°C (-○-); σ поблизу лінії ліквідус (-■-) та при 1350°C (-□-)

Аналіз кутового розподілу між обраними атомами в модельних комірках показує, що для розплавів складу Al₆₀Ge₄₀ та Al₆₁Ge_{28.5}Ni_{10.5} криві є практично однаковими, що вказує на подібність локальної структури розплаву. При збільшенні вмісту нікелю спостерігається істотна зміна форми максимумів, а саме чіткіше розділення максимумів при 57° та 105° й зростання їх інтенсивності, що свідчить про зростання ступеню впорядкованості розплаву.

Висновки. Проведено рентгенодифракційне дослідження та моделювання методом ОМК структури розплавів вздовж перерізу Al₆₀Ge₄₀ – Al₆₀Ni₄₀ системи Al-Ge-Ni. Встановлено зростання ступеня впорядкованості локальної атомної структури при збільшенні вмісту нікелю та конкурентний характер взаємодії в парах Al-Ni та Ni-Ge як визначального чинника у формуванні структури потрійних розплавів Al-Ge-Ni. Показана присутність кластерів, близьких до Ni₅Ge₃, в розплаві складу Al₆₁Ge_{28.5}Ni_{10.5} та мікрогрупувань із структурою рідкого

германію в розплаві Al₆₁Ge_{28.5}Ni_{10.5} при температурах поблизу лінії ліквідус.

Список використаних джерел

1. Reichmann T., Duarte L., Effenberger H., Leinenbach C., Richter K. Intermetallics, 2012, 28, 84–91.
2. Inoue A., Bizen Y., Kimura H.M., Masumoto T., Sakamoto M. J. Mater. Sci., 1988, 23, 3640–3647.
3. Matsubara E., Harada K., Waseda Y., Inoue A., Bizen Y., Masumoto T. J. Mater. Sci., 1988, 23, 3485–3489.
4. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал "Гео", 2000, 214 с.
5. N.N. Medvedev, Voronoi-Delaunay Method for Non-Crystalline Structures. Novosibirsk, SB Russian Academy of Science, 2000, 214 p. (in Russian).
6. Yakovenko O.M., Kazimirov V.P., Roik A.S., Golovataya N.V., Yaltanskii S.P., Sokol'skii V.E. J. Struct. Chem., 2016, 57, 112–120.
7. Jina S., Christian Leinenbach C., Wanga J., Duarte L., Delsantec S., Borzonec G., Scott A., Watson A. Calphad, 2012, 38, 23–34.
8. Desai P.D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, 16(1), 109–124.
9. Eslami H. J. Less Common Met., 1979, 64, 31–44.

Надійшла до редколегії 07.09.16

А. Яковенко, асп.
eveon@ukr.net,
В. Пивницкая, студ.,
В. Казимиров, д-р хим. наук,
А. Роик, канд. хим. наук,
В. Сокольский, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СТРУКТУРА РАСПЛАВОВ Al-Ge-Ni ВДОЛЬ СЕЧЕНИЯ Al₆₀Ge₄₀ – Al₆₀Ni₄₀

Рентгенодифракционным методом и методом обратного Монте Карло было проведено комплексное исследование структуры расплавов системы Al-Ge-Ni вдоль сечения Al₆₀Ge₄₀–Al₆₀Ni₄₀. Установлено определяющее влияние никеля на формирование атомной структуры тройных расплавов, что обусловлено интенсивным взаимодействием атомов в парах Al-Ni и Ge-Ni, показано существование микрогруппировок по типу жидкого германия в расплаве состава Al₆₁Ge_{28.5}Ni_{10.5} и микрогруппировок, близких к интерметаллиду Ni₅Ge₃, в расплаве состава Al₆₁Ge_{28.5}Ni_{10.5}.

Ключевые слова: расплав Al-Ge-Ni, метод обратного Монте Карло, локальная структура расплава.

O. Yakovenko, PhD Student
eveon@ukr.net,
V. Pivnytska, stud.,
V. Kazimirov, Dr. Sci.,
O. Roik, PhD,
V. Sokol'skii, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

STRUCTURE OF Al-Ge-Ni MELTS ALONG THE $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{40}$ – $\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$ SECTION

X-ray diffraction study and Reverse Monte Carlo methods have been used to carry out a complex investigation of structure of Al-Ge-Ni melts along the section $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{40}$ – $\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$. The experimental intensity curves have been obtained at temperatures near the liquidus line and at 1350°C. The structure factors (SF) and pair distribution functions (PDF) of the melts have been calculated. SF curves show the gradual transformation with increase in Ni content: a shift of the maximums to higher Q-values and significant increase of the height of first maximum, along with increase of height the first maximum of the PDF curves. An asymmetry of the first maximum of SF for $\text{Al}_{61}\text{Ge}_{28.5}\text{Ni}_{10.5}$ melt, which is consistent with position of first maximum of SF for liquid germanium, points out presence of clusters with liquid germanium structure. With growth of temperature to 1350°C the shape of the first SF maximum is smoothed while position is shifted to lower Q-values in consequence of higher structure homogeneity of the melts.

The structure models of investigated melts have been constructed by means of RMC method. The basic cubic cell contained 10^4 particles with stoichiometric compositions; atomic number density of a melt and cut-off distances have been used as restrictions. An analysis of bond-angle distribution functions for atoms in obtained models shows an increase in level of structural organisation of local atomic structure with increase of Ni content. The concentration dependence of mathematical expectations and standard deviations of coefficient of sphericity for Voronoi polyhedra indicate an intensive interaction in Al-Ni and Ge-Ni pairs, leading to a significant impact of Ni atoms on formation of local atomic structure. As K_{sph} for VP around Al atoms in $\text{Al}_{61}\text{Ge}_{15}\text{Ni}_{24}$ melt reach an extreme value, a presence of clusters with composition, close to compound Ni_5Ge_3 , have suggested.

Keywords: Al-Ge-Ni liquid alloy, Reverse Monte Carlo method, local melt structure.

УДК 547.814

Т. Шокіл, канд. хім. наук
shokol_tv@univ.kiev.ua;

Н. Горбуленко, канд. хім. наук;

В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДИФІКАЦІЇ 7-ГІДРОКСИ-3-(5-ФЕНІЛ-1,3,4-ТІАДІАЗОЛ-2-ІЛ)-6-ЕТИЛХРОМОНУ

Проведено модифікацію 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромону карбоксильною функцією шляхом алкілювання естерами галогеноцетових кислот та наступного гідролізу і досліджено трансформацію одержаної кислоти під дією гідроксиламіну у 2-[2-аміно-6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4Н-7-хроменілокси]оцтову кислоту.

Ключові слова: 7-гідрокси-3-тіадіазолілхромони, алкілювання, рециклізація, 2-амінохромон.

Вступ. Ізофлавоїди – вторинні метаболіти, які належать до великої групи природних естрогенів, виявляють лікувальні та профілактичні властивості при онкологічних, серцевосудинних, ендокринних захворюваннях та в разі порушення обміну речовин [1]. Заміна арильного радикалу в молекулах ізофлавоїдів на такі фармакофори як нітрогеновмісні гетероцикли привела до принципу нових структур, так званих "double drugs", потенційних бісфармакофорних лікарських засобів. Дослідження в галузі 3-азагетарилхромонів є обширними і різноманітними [2–5]. Проте тіадіазольні аналоги описані лише в декількох публікаціях [6–9].

Дизайн 3-тіадіазолілхромонів можна здійснити шляхом побудови тіадіазольного циклу до ядра хромону, що було продемонстровано в роботі [9] при конденсації 3-формілхромонів і тіосемікарбазиду з наступною циклізацією відповідного гідразиду. Раніше ми запропонували альтернативний метод синтезу 2-R-3-тіадіазолілхромонів шляхом побудови хромонового кільця на основі похідних тіадіазолу, який полягає у конденсації 2-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)ацетонітрилу з 4-етилпрезорцином у модифікованих умовах реакції Губена-Геша з утворенням α -(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенону, який при взаємодії з ангідридами і галогенангідридами карбонових кислот приводить до тіадіазольних аналогів ізофлавоїдів [6, 8]. Термінальний 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромон (**1**) було синтезовано формілюванням α -(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенону по Вільсмейєру в присутності етеру трифториду бору [6]. Серед хімічних властивостей похідних 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромонів було досліджено реакції ацилювання та рециклізації під дією гідразину [6, 7].

Результати та їх обговорення. Метою цієї роботи є розширення спектру поліфункціональності даних спо-

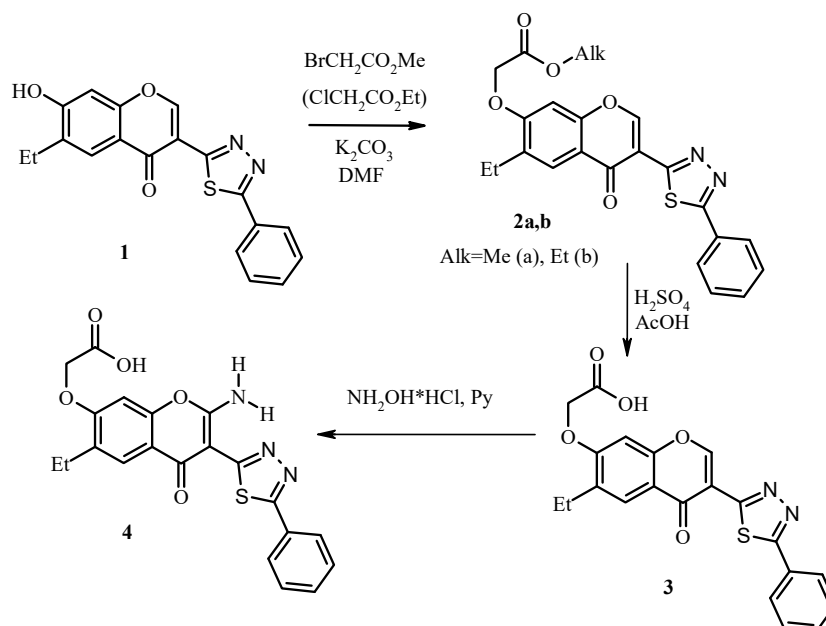
лук шляхом введення карбоксильної та аміно функцій. Для здійснення цієї модифікації 7-гідроксихромон **1** було проалкілювано метил 2-бром- та етил 2-хлорацетатами в ДМФА в присутності поташу і одержано естери **2a,b**. В спектрах ^1H ЯМР продуктів **2a,b** зникає слабкопольний сигнал 7-ОН групи при 10,94 м.ч., властивий вихідному хромону **1** і з'являються характерні сигнали метильної або етильної груп і синглет метиленової групи при 4,96–4,99 м.ч.

Гідроліз естерової групи здійснено кип'ятінням естерів **2a,b** у суміші оцтової і сірчаної кислот і з високими виходами одержано 2-[6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4Н-7-хроменілокси]оцтову кислоту (**3**), що підтверджується зникненням у спектрі ^1H ЯМР сигналів протонів естерових груп і появою слабкопольного уширеного сигналу карбоксильної групи (13,06 м.ч.).

Одним із шляхів введення аміно функції у друге положення хромонового ядра є реакція оксимування хромонів. Відомо, що оксимування 2-заміщених 3-гетарилхромонів гідрохлоридом гідроксиламіну відбувається з розмиканням γ -піронового циклу і наступною циклізацією проміжних сполук у похідні регіоізомерних ізоксазолів. Для 2-незаміщених 3-гетарилхромонів можливе подальше розмикання ізоксазолічного циклу з наступною внутрішньомолекулярною взаємодією нітрильної та гідроксильної груп з утворенням 2-амінохромонів [10, 11]. При взаємодії кислоти **3** з гідрохлоридом гідроксиламіну у піридині нами був виділений продукт **4**, який не дає забарвлення зі спиртовим розчином FeCl_3 . У спектрі ^1H ЯМР сполуки **4** спостерігаються три однопротонні синглети в слабкому полі, які відповідають протонам ОН (13,07 м.ч.) та NH_2 груп (9,38, 10,06 м.ч.). Слід відзначити, що протони аміногрупи спостерігаються окремо через утворення одним з них внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з ато-

мом азоту тіадіазольного циклу. Вигляд спектру на ділянці 1–8 м.ч. збігається зі спектром хромену **3**. Отже в результаті рециклізації хромену **3** під дією гідрохлориду

гідроксиламіну одержано 2-амінохромен **4**, який одночасно містить як карбоксильну, так і аміно функції.



Таким чином, проведено модифікацію 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромену карбоксильною та аміно функціями шляхом алкілювання естерами галогеноцтових кислот з наступним гідролізом та рециклізацією одержаної кислоти під дією гідроксиламіну з утворенням 2-[2-аміно-6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4H-7-хроменілокси]оцтової кислоти.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H записані на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, внутрішній стандарт ТМС. Температури плавлення виміряні на малогабаритному спостерігальному столі типу Boettius зі спостерігальним приладом РНМК 0,5 фірми VEB Analytic.

Метил 2-[6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4H-7-хроменілокси]ацетат (2a). До розчину 1,75 г (5 ммоль) 6-етил-7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4H-7-хроменону (**1**) в 20 мл ДМФА додають 1,4 г (10 ммоль) поташу і 1 мл (10,5 ммоль) метил 2-бромацетату і перемішують при нагріванні 1 год. Виливають в 500 мл води, відфільтровують осад і перекристалізують з ДМФА. Вихід 1,61 г (76%). Безбарвні кристали, т. пл. 219–220°C (ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 1,29 (3H, т, $J = 7,6$, 6- CH_3CH_2), 3,77 (3H, с, OCH_3), 4,99 (2H, с, OCH_2), 7,24 (1H, с, H-8), 7,53 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3',4',5'}}$), 7,96 (1H, с, H-5), 8,03 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2',6'}}$), 9,37 (1H, с, H-2). Знайдено, %: N 6,84; S 7,46. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Розраховано, %: N 6,63; S 7,59.

Етил 2-[6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4H-7-хроменілокси]ацетат (2b). Одержують з продукту **1** і етил 2-хлорацетату аналогічно сполучі **2a**. Вихід 77%. Безбарвні кристали, т. пл. 198–199°C (ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 1,29 (6H, т, $J = 7,6$, 6- CH_3CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2,76 (2H, к, $J = 7,6$, 6- CH_3CH_2), 4,23 (2H, к, $J = 7,6$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,96 (2H, с, OCH_2), 7,22 (1H, с, H-8), 7,53 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3',4',5'}}$), 7,96 (1H, с, H-5), 8,02 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2',6'}}$), 9,35 (1H, с, H-2). Знайдено, %: N 6,56; S 7,40. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Розраховано, %: N 6,42; S 7,35.

2-[6-Етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4H-7-хроменілокси]оцтова кислота (3). Розчин 5 ммоль естерів **2a** або **2b** кип'ятять 5 хв в суміші 10 мл оцтової і 2,5 мл хлороводневої кислот, додають 50 мл води і відфільтровують осад, перекристалізують з

ДМФА. Вихід 95%. Безбарвні кристали, т. пл. 284–285°C (ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 1,28 (3H, т, $J = 7,6$, 6- CH_3CH_2), 2,77 (2H, к, $J = 7,6$, 6- CH_3CH_2), 4,87 (2H, с, OCH_2), 7,19 (1H, с, H-8), 7,53 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3',4',5'}}$), 7,94 (1H, с, H-5), 8,02 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2',6'}}$), 9,36 (1H, с, H-2), 13,06 (1H, уш.с, COOH). Знайдено, %: N 6,79; S 7,66. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Розраховано, %: N 6,86; S 7,85.

2-[2-Аміно-6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4H-7-хроменілокси]оцтова кислота (4). До розчину 0,61 г (1,5 ммоль) кислоти **3** в 4 мл піридину додають 0,31 г (4,5 ммоль) гідроксиламіну гідрохлориду і кип'ятять 2 год. Виливають в 10 мл води, відфільтровують осад і перекристалізують з ДМФА. Вихід 0,46 г (72%). Жовтуваті кристали, т. пл. вище 300°C (ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 1,27 (3H, т, $J = 7,6$, 6- CH_3CH_2), 2,72 (2H, к, $J = 7,6$, 6- CH_3CH_2), 4,83 (2H, с, OCH_2), 6,83 (1H, с, H-8), 7,49 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3',4',5'}}$), 7,83 (1H, с, H-5), 7,99 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2',6'}}$), 9,38 (1H, с, NH), 10,06 (1H, с, NH), 13,07 (1H, уш.с, COOH). Знайдено, %: N 10,11; S 7,64. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Розраховано, %: N 9,22; S 7,57.

Список використаних джерел

1. Науменко В.Д., Сорочинский Б.В., Количев В.І. Biotechnol. Acta, 2013, 6(5), 62–78.
2. Naumenko V.D., Sorochinski B.V., Kolychev V.I. Biotechnol. Acta, 2013, 6(5), 62–78 (In Ukrainian).
3. Горбуленко Н.В., Хилія В.П. Укр. хим. журнал, 1994, 60(1), 79–91.
4. Gorbulyenko N.V., Khilya V.P. Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 1994, 60(1), 79–91 (in Russian).
5. Frasinuk M.S., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Compd., 1999, 35 (1), 3–22.
6. Khilya V.P., Ishchenko V.V. In: Selected Methods for Synthesis and Modification of Heterocycles, V.G. Kartsev(editor), Interbioscreen monographs series, IBS Press., 2003, 2, 140–154.
7. Ghosh C.K. Heterocycles, 2004, 63(12), 2875–2898.
8. Shokol T.V., Semenyuchenko V.V., Khilya V.P., Chem. Heterocycl. Compd., 2004, 40(12), 1588–1594.
9. Shokol T.V., Semenyuchenko V.V., Khilya V.P., Chem. Heterocycl. Compd., 2005, 41(5), 673–678.
10. Gorbulyenko N.V., Tkachuk T.M., Shokol T.V., Semenyuchenko V.V., Turov A.V., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Compd., 2007, 43(5), 569–575.
11. Ibrahim M.A., Ali T.E., El-Kazak A.M., Mohamed A.M. J. Heterocycl. Chem., 2015, 52(3), 815–826.
12. Хилія В.П., Гришко Л.Г., Голубушина Г.М., Горбуленко Н.В. Укр. хим. журнал, 1990, 56(3), 280–286.
13. Khilya V.P., Grishko L.G., Golubushina G.M., Gorbulyenko N.V., Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 1990, 56 (3), 280–286 (in Russian).
14. Khilya V.P., Ishchenko V.V., Chem. Heterocycl. Compd., 2002, 38 (8), 883–899.

Надійшла до редколегії 31.05.16

Т. Шокіл, канд. хим. наук
shokol_tv@univ.kiev.ua,
Н. Горбуленко, канд. хим. наук,
В. Хилія, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН України,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДИФИКАЦИИ 7-ГИДРОКСИ-3-(5-ФЕНИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-ИЛ)-6-ЭТИЛХРОМОНА

Проведена модификация 7-гидрокси-3-(5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-6-этилхромона карбоксильной функцией путем алкилирования эфирами галогенуксусных кислот с последующим гидролизом и исследована трансформация полученной кислоты под действием гидроксилamina в 2-[2-амино-6-этил-4-оксо-3-(5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-4H-7-хроменилокси]уксусную кислоту.

Ключевые слова: 7-гидрокси-3-тиадиазолилхромоны, алкилирование, рециклизация, 2-аминохромон.

T. Shokol, PhD
shokol_tv@univ.kiev.ua,
N. Gorbulyenko, PhD,
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODIFICATIONS OF 7-HYDROXY-3-(5-PHENYL-1,3,4-THIADIAZOL-2-YL)-6-ETHYLCHROMONE

To expand the range of 3-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)chromones' polyfunctionality by introducing carboxyl and amino functions the modification of 7-hydroxy-3-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-6-ethylchromone was carried out. Alkylation of the latter with methyl 2-bromacetate or ethyl 2-chloracetate in dimethyl formamide in the presence of potassium carbonate resulted in methyl or ethyl 2-[6-ethyl-4-oxo-3-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4H-7-chromenyloxy]acetates. The following hydrolysis of the esters in the mixture of acetic and sulfuric acids led to 2-[6-ethyl-4-oxo-3-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4H-7-chromenyloxy]acetic acid. The transformation of the resulting acid under action of hydroxylamine hydrochloride was investigated. The action of hydroxylamine hydrochloride in pyridine on 2-[6-ethyl-4-oxo-3-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4H-7-chromenyloxy]acetic acid adduced to opening of γ -pyrone cycle and subsequent cyclization of intermediates into isoxazole derivatives, which undergo further ring opening followed by intramolecular reaction of nitrile and hydroxyl groups to form 2-[2-amino-6-ethyl-4-oxo-3-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4H-7-chromenyloxy]acetic acid. These transformations allowed to introduce carboxyl and amino functions into 3-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)chromones, which in turn makes them available for use and allows to extend the spectrum of their application.

Keywords: 7-hydroxy-3-thiadiazolylchromones, alkylation, recyclization, 2-aminochromone.

УДК 547.759

O. Ovdichuk, PhD-Student
olgaovdichuk@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, ENSIC,
Université de Lorraine, Nancy, France;
O. Hordiyenko, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv;
A. Arrault, PhD
M.-C. Averlant-Petit, PhD
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, ENSIC,
Université de Lorraine, Nancy, France

SYNTHESIS OF NEW CHIRAL α -AMINO ACID DERIVED 3,5-DISUBSTITUTED 1,2,4-TRIAZOLES

An enantio pure pyrazine-linked 3,5-disubstituted 1,2,4-triazoles, an amide bond isosteres, were synthesized by ring closure of acylated with L- α -amino acid residues N-acylamidrazones precursors. Pyrrolidine ring opening of methyl esters of (2S)-2-(imino-oxo-dihydro-6H-pyrrolo[3,4-b] (hetero)aryl)alkanoic acid bearing amino acid moiety at endo-N atom of pyrrolidine ring with Boc-protected L-Phe amino acid hydrazide was firstly shown to provide a new convenient method for preparing pyridine or pyrazine derived N-acylamidrazones intermediates in good yields. No cyclic pyrrolopyridines(pyrazines) derivatives as a result of exo-imine group substitution were found as final compounds. Pyrazine-linked 1,2,4-triazoles were successfully synthesized by thermal cyclization of N-acylamidrazones derivatives using microwave-assisted irradiation. However, pyridine-containing 1,2,4-triazoles of this type are not available from corresponding N-acylamidrazones probably due to their high thermo and solvent sensibility. Under reaction conditions they underwent decomposition followed by intramolecular cyclization giving rise starting pyrrolopyridines. (Z)/(E) isomerism of N-acylamidrazones intermediates was studied by means of NMR spectroscopy and quantum chemical calculations. It was found to be dependent on the heterocycle type. A NOE experiment for phenylalanine substituted pyridine-based N-acylamidrazones demonstrated the occurrence of Z and E rotamers due to amide-type isomerism. Theoretical calculations (B3LYP DFT with the standard 6-31G(d,p) basis set) on N-acylamidrazones isomers indicated amide bond isomerism for pyridine-linked N-acylamidrazones and C=N bond isomerism for pyrazine-linked analogues.

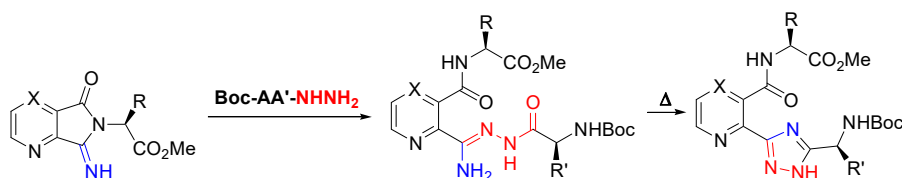
Keywords: azines, triazole, microwave irradiation, amide isomerism, computational study.

Introduction. The 1,2,4-triazole scaffold displays a wide range of biological activities and can be used as amide bond replacement (isosteres) that has been widely used in peptide mimicry [1-3]. This ring system can act as both hydrogen bond acceptor and donor, which make it useful in establishing intermolecular features in interactions between peptide ligands and receptors. Thus, various 1,2,4-triazoles containing chiral α -amino acids have been designed and synthesized. L-Tryptophan bearing 1,2,4-triazoles have been reported as ghrelin receptor (GHS-R1a) ligands [4], lysine derivatives exhibit histone deacetylase (HDAC) inhibitor activity [5] with high metabolic stabil-

ity and dipeptido-1,2,4-triazole derivatives with a high level of central nervous system (CNS) activity [6].

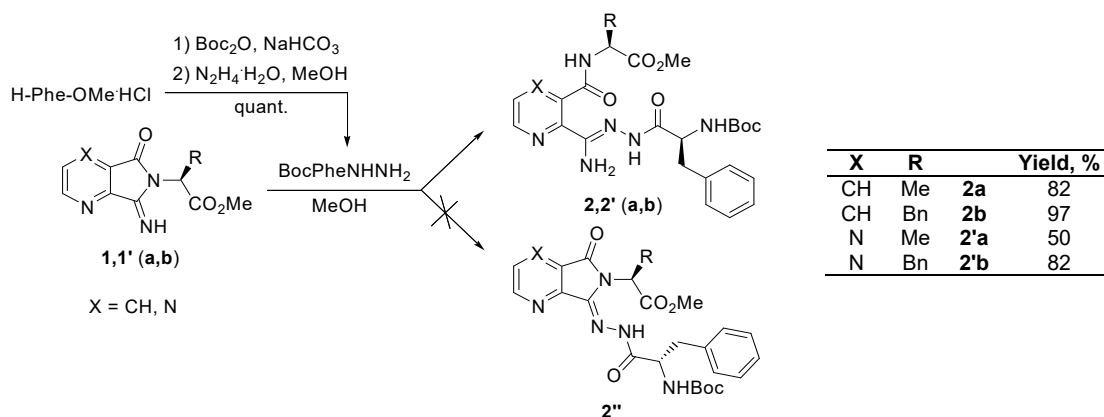
N-acylamidrazones substrates could be used as common intermediates to synthesize 1,2,4-triazoles [7]. We proposed the approach including the pyrrolidine ring opening with Boc-L-amino acid hydrazides in order to obtain N-acylamidrazones. This would be followed by an intramolecular condensation of the latter and formation of 3,5-disubstituted 1,2,4-triazoles (Scheme 1).

Herein, we describe the attempted synthesis of 1,2,4-triazole derived peptidomimetics including structural and computational study of N-acylamidrazones precursors.

Scheme 1. The proposed route to α -amino acid derived 1,2,4-triazoles

Results and discussion. The application of pyrrolopyridines (pyrazines) **1,1'(a,b)** as precursors was chosen for the synthesis of *N*-acylamidrazones and further construction of amino acid derived 1,2,4-triazoles. First, Boc-protected phenylalanine hydrazide was synthesized from phenylalanine methyl ester starting with NH_2 protection using Di-*tert*-butyl dicarbonate followed by treatment with hydrazine monohydrate giving rise the corresponding precursor in quantitative yield (Scheme 2). Second, the

preparation of *N*-acylamidrazones was performed by the reaction of **1,1'(a,b)** with Boc-Phe-NHNH₂ in MeOH at room temperature (Scheme 2). No cyclic pyrrolopyridines (pyrazines) derivatives **2''** the formation of which could be expected according to a previously reported condensation of the 1-imino-1*H*-isoindol-3-amine and its pyrazine analogue with amino acid hydrazides that afforded 1*H*-isoindole- and 5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazine-based peptidomimetics [8,9] were found.

Scheme 2. Synthesis of the *N*-acylamidrazones **2,2'(a,b)**

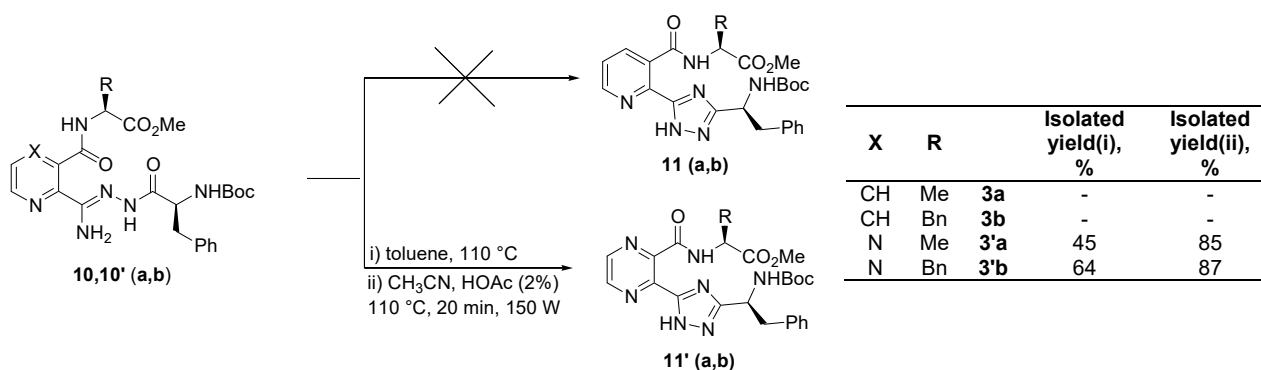
The formation of acylamidrazones **2,2'** proceeded via pyrrolidine ring opening by amino acid hydrazide, and afforded products **2a,b** and **2'b** in very good yields as analytically pure powders. However, we did not succeed to increase the yield of acylamidrazones **2'a** above 50%. Comparison of the reactivity of our starting material and known previously described acylamidrazones precursors towards the corresponding hydrazide nucleophiles allowed us to compare them with highly reactive epoxy imidates, the precursors of epoxy acylamidrazones [10]. Therefore, we have found a new approach towards a straightforward and mild synthesis of *N*-acylamidrazones.

The presence of two sets of signals in the ¹H and ¹³C NMR spectra of the products in DMSO-*d*₆ and duplication of signals in IR spectra demonstrated the existence of (Z)/(E) isomerism.

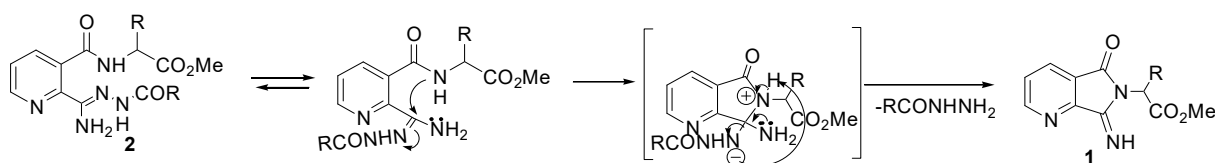
Following literature analogies, the cyclization of *N*-acylamidrazones **2,2'(a,b)** into the corresponding

1,2,4-triazoles was probed in different solvents (toluene, CH₃CN, THF, 1,4-dioxane, MeOH, DMF) at elevated temperatures (60–150 °C). However, we were able to convert only the pyrazine-based acylamidrazones **2'(a,b)** while in the case of the pyridine counterparts the reaction led to the pyrrolopyridines **1a,b** and conversion into the target 1,2,4-triazoles did not exceed 10% under any of the tested conditions (Scheme 3). The conventional cyclization of acylamidrazones **2'a,b** in toluene at 110 °C for 18 h furnished triazoles **3'a,b** in 45 and 64% yield, respectively. Alternatively, microwave assisted reaction of **2'a,b** and cat. HOAc in CH₃CN offered several advantages: reduced reaction time up to 20 min and increased yields up to 87% (Scheme 3).

The formation of pyrrolopyridines **1a,b** was suggested to be a result of thermal decomposition followed by further intramolecular cyclization giving a pyrrolidine ring (Scheme 4).



Scheme 3. Synthesis of the target amino acid-derived 1,2,4-triazoles

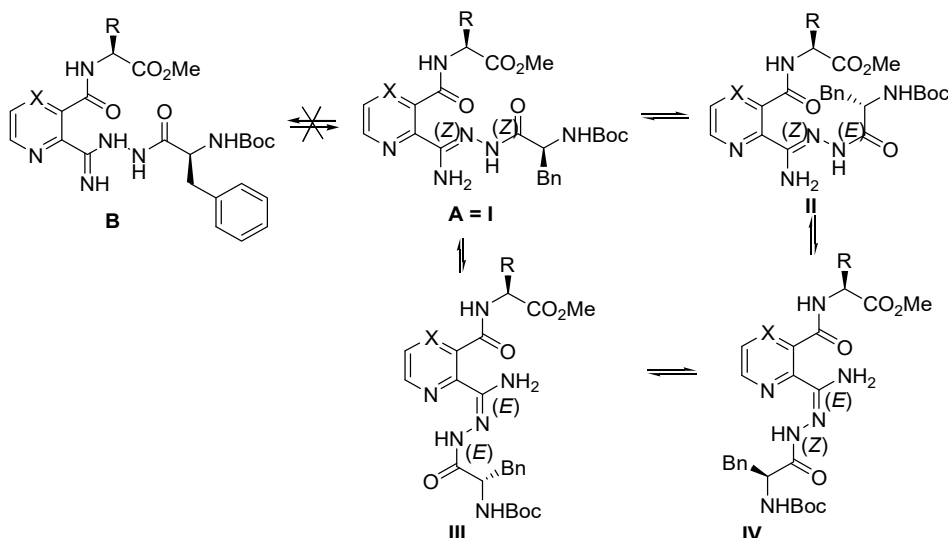


Scheme 4. Suggested mechanism of intramolecular cyclization for pyridine-based compounds 2

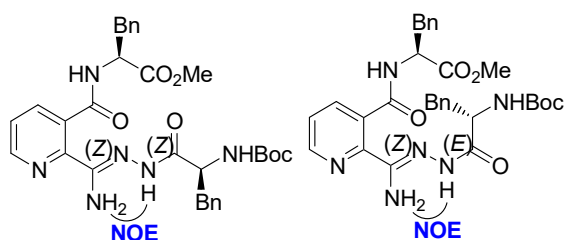
Structural and thermodynamic studies of acylamidrazones 2,2'

In the ^1H and ^{13}C NMR spectra of acylamidrazone derivatives **2,2'**, two sets of signals are observed in $\text{DMSO}-d_6$ for most of the protons and carbons. This indicates that compounds exist as a mixture of *Z* and *E* isomers. Our

literature survey has revealed that acylamidrazones can display amide hydrazone (**A**) – hydrazide imide (**B**) tautomerism because of $\text{C}=\text{N}$ bond or they can exist as *Z* and *E* isomers due to $\text{C}=\text{N}$ or amide bond isomerism (Fig. 1) [11-13]. From these observations the problem of resonance assignment has become apparent.

Fig. 1. Possible isomerism of *N*-acylamidrazones **2,2'**

Two sets of signals were observed in the ^1H NMR spectra for most of the protons of compounds **2,2'** indicating the presence of only two forms. We abandon plausible tautomeric forms **A** and **B** as two singlets due to observation of NH_2 signals in the ^1H NMR spectra corresponding to each isomer. A NOESY experiment was performed for assignment of two populations. A NOE effect between the $\text{NH}-\text{N}=\text{}$ and the NH_2 protons of compound **2b** was observed for each conformation and supported the occurrence of *Z* and *E* rotamers due to amide-type isomerism (Fig. 2).

Fig. 2. NOE effects in a mixture of *Z* and *E* amide isomers of **2b**

However, the $\text{NH}-\text{N}=\text{}$ protons in the rest of the series (**2a**, **2'a**, **2'b**) appeared with the same chemical shifts, thus we were unable to prove amide isomerism for these compounds. Moreover, no correlations were found in NOESY spectra that could help to assign proton signals to either *Z* or *E* isomers. In order to find the most stable structures, calculations were performed on all conformers of compounds and the results are listed in Table 1.

It was found that isomeric forms **I** and **II** corresponding to *Z/E* amide isomers, have the lowest energies for pyridine derivatives **2a,b**, therefore are the most stable in *vacuo* according to the calculations which is in agreement with experimental data for compound **2b**. However, pyrazine counterparts **2'a** and **2'b** showed *Z/E* isomerism around $\text{C}=\text{N}$ bond, as it follows from the lowest energies values for conformers **II** and **III** (Table 1). In accord with previous calculations, the *E* amide isomer has the lowest energy in all series. The obtained energy differences (ΔE) between **I** and **II** for **2a,b** and **II** and **III** for **2'a,b** were in the range 2.49-4.91 kcal/mol and depended mainly on the heterocycle (higher for pyridine derivatives **2a,b** and lower for pyrazine derivatives **2'a,b**).

Table 1

Absolute and relative energies (in atomic units and kcal/mol, respectively) for isomers of *N*-acylamidrazones calculated at B3LYP level of theory using 6-31G(d,p) basis set

R	X		E_I [a.u.]	E_{II} [a.u.]	E_{III} [a.u.]	E_{IV} [a.u.]	ΔE [kcal/mol]
Me	CH	2a	-1751.286540	-1751.294366	-1751.280429	-1751.277908	4.91
Bn	CH	2b	-1982.258785	-1982.265883	-1982.256207	-1982.252817	4.45
Me	N	2'a	-1767.328071	-1767.335808	-1767.331841	-1767.326273	2.49
Bn	N	2'b	-1998.299683	-1998.306963	-1998.300874	-1998.298101	3.82

Note: Energies include both electronic and thermal energies. Geometries were obtained by energy minimization at the stated level of theory. ΔE was calculated as a difference between energies of the most stable configurations (highlighted values).

We have also attempted to determine isomeric ratio of compounds in DMSO- d_6 and to test the effect of solvent polarity (Table 4). Surprisingly, a partial decomposition of the pyridine derivatives **2a,b** occurred after adding $CDCl_3$ (Table 2, Scheme 4). The proton signals of the pyrrolopyridines **1a,b** appears in a mixture DMSO- d_6 / $CDCl_3$ and becomes predominant with increasing the ratio up to 1:3. The instant formation of **1a,b** was also detected by LCMS analysis.

Table 2

Influence of solvent polarity on the *E/Z* isomeric ratio of compounds **2,2'**

DMSO- d_6 / $CDCl_3$	1:0	1:1	1:3
	<i>E/Z</i> ratio		
2a	1/0.63	- ^a	- ^b
2b	1/0.56	- ^c	- ^d
	<i>Z/E</i> ratio		
2'a	1/0.70	1/0.66	1/0.50
2'b	1/0.67	1/0.69	1/0.55

^aMixture containing **2a** and **1a** (~45%); ^bMixture containing **2a** and **1a** (~65%); ^cMixture containing **2b** and **1b** (~35%); ^dMixture containing **2b** and **1b** (~55%).

We proposed the route suggested for thermal decomposition of **2a,b** which depicted in Scheme 4. Such an effect is negligible (<5%) in case of the pyrazine analogues **2'** and the proportion of *Z* conformer decreasing with increasing solvent polarity. From these results, it is clear that in polar solvent like DMSO- d_6 all compounds are stabilized by hydrogen bonding with solvent molecules. We suggested hydrogen bonding between NH-amide and nitrogen of the pyrazine ring that can stabilize the pyrazine derivatives in non hydrogen bonding solvents, precluding intramolecular cyclization into the precursors **1'**.

Conclusions. A new straightforward and mild synthesis of amino acid derived *N*-acylamidrazones via pyrrolidine ring opening by hydrazide of amino acid was identified. The (*Z*)/(*E*) isomerism was found to be dependent on the heterocycle type, and was studied by NMR spectroscopy and quantum chemical calculations. Although, pyrazine-based *N*-acylamidrazones studied appeared the effective precursors for microwave-assisted cyclodehydration into the corresponding chiral α -amino acid-derived 1,2,4-triazoles, we were not able to obtain pyridine-linked 1,2,4-triazoles due to high thermo and solvent sensibility.

Experimental part. Microwave-assisted reactions were performed using CEM Focused MicrowaveTM Synthesis System, Model Discover, in a septa capped 10 mL reaction vessels with stirring. Melting points were measured on a Buchi M-560 Melting Point apparatus. IR spectra were recorded with a Bruker Alpha Platinum ATR Spectrometer. NMR spectra were measured with a Bruker Avance 300 (300 MHz for 1H and 75 MHz for ^{13}C) with TMS as standard.

Synthesis of Compounds **2,2'(a,b)**; General Procedure:

Methanolic (25 mL) suspension of the methyl ester of a (2*S*)-2-(imino-oxo-dihydro-6*H*-pyrrolo[3,4-*b*] (hetero)aryl)-alkanoic acid **1**, **1'** (1 mmol) and Boc-(*S*)Phe-NHNH₂ (1.1 mmol) was stirred overnight at r.t. Then, the precipitate was filtered off, washed with cold methanol (10 mL) and dried *in vacuo*.

Methyl (2*S*)-2-[(2-[(2-[(2*S*)-2-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]-3-phenylpropanoyl]hydrazono)methyl]pyridin-3-yl]carbonyl)amino]propanoate (2a**)**

White solid; yield: 0.420 g (82%); mp 188-189 °C. IR: ν_{max} = 3435, 3318, 3062, 3027, 2982, 1738, 1688, 1660, 1634, 1590, 1526, 1455, 1390, 1294, 645 cm⁻¹. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.86 and 9.75 (2×s, 1H, NH-N=), 8.77 and 8.54 (2×d, *J* = 6.0, 7.0 Hz, 1H, NH), 8.68 – 8.59 (m, 1H, H_{Ar}), 7.87 and 7.78 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.57 and 7.54 (2×dd, *J* = 7.8, 4.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.33 – 7.08 (m, 5H, 5×H_{Ar}), 7.01 and 6.21 (2×d, *J* = 8.4 Hz, 1H,

NHBoc), 6.58 and 6.53 (2×s, 2H, NH₂), 4.90 – 4.78 and 4.30 – 4.19 (2×m, 1H, CHNHBoc), 4.69 – 4.59 and 4.59 – 4.48 (2×m, 1H, CHCH₃), 3.63 and 3.60 (2×s, 3H, OCH₃), 2.99 – 2.70 (m, 2H, CH₂), 1.38 – 1.17 (m, 12H, (CH₃)₃ and CH₃). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 173.4 (172.0), 167.6, 167.3, 167.1, 155.3 (154.8), 148.5 (148.7), 148.5 (149.5), 147.3 (144.1), 138.1 (137.8), 136.8 (136.6), 132.0, 129.2 (129.5), 128.0 (127.8), 126.2 (126.0), 123.8 (123.7), 77.9 (77.8), 54.9 (52.3), 51.7 (51.8), 48.3 (47.9), 37.8 (36.2), 28.1, 16.7 (16.7).

Methyl (2*S*)-2-[(2-[(2-[(2*S*)-2-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]-3-phenylpropanoyl]hydrazono)methyl]pyridin-3-yl]carbonyl)amino]-3-phenylpropanoate (2b**)**

White solid; yield: 0.570 g (97%); mp 183-185 °C. IR: ν_{max} = 3449, 3320, 3063, 3024, 2971, 2930, 1737, 1690, 1662, 1631, 1563, 1524, 1454, 1392, 1267, 1250, 1201, 699, 651 cm⁻¹. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.91 and 9.87 (2×s, 1H, NH-N=), 9.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, NH), 8.67 – 8.58 (m, 1H, H_{Ar}), 7.74 and 7.66 (2×d, *J* = 6.6, 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.56 – 7.46 (m, 1H, H_{Ar}), 7.33 – 7.08 (m, 10H, 10×H_{Ar}), 7.00 and 6.11 (2×d, *J* = 8.5 Hz, 1H, NHBoc), 6.62 and 6.55 (2×s, 2H, NH₂), 4.85 – 4.68 (m, 1H, CH), 4.79 – 4.68 and 4.32 – 4.28 (2×m, 1H, CH), 3.52 and 3.45 (2×s, 3H, OCH₃), 3.20 – 2.71 (m, 4H, 2×CH₂), 1.30 and 1.27 (2×s, 9H, (CH₃)₃). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 171.9 (171.8), 167.5, 167.3, 167.0, 155.2 (154.7), 149.1, 148.7, 148.0, 144.3, 138.1 (137.8), 137.4 (136.9), 137.1 (136.6), 131.7, 129.6, 129.2, 128.1, 128.0, 127.7, 126.4, 126.2, 126.2, 125.9, 123.8 (123.7), 77.9 (77.7), 54.5 (54.7), 53.8 (52.4), 51.4, 37.9 (37.1), 36.7 (36.1), 28.0.

Methyl (2*S*)-2-[(2-[(2-[(2*S*)-2-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]-3-phenylpropanoyl]hydrazono)methyl]pyrazin-2-yl]carbonyl)amino]propanoate (2'a**)**

White solid; yield: 0.257 g (50%); mp 191-192 °C. IR: ν_{max} = 3440, 3319, 3066, 2982, 2931, 1737, 1687, 1666, 1635, 1596, 1543, 1525, 1453, 1295, 1165, 648 cm⁻¹. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.91 and 9.80 (2×s, 1H, NH-N=), 8.86 – 8.65 (m, 3H, H_{Ar} and NH), 7.35 – 7.08 (m, 5H, 5×H_{Ar}), 7.03 and 6.38 (2×d, *J* = 8.0 Hz, 1H, NHBoc), 6.61 (s, 2H, NH₂), 4.88 – 4.75 and 4.32 – 4.16 (2×m, 1H, CHNHBoc), 4.68 – 4.52 (m, 1H, CHCH₃), 3.64 and 3.57 (2×s, 3H, OCH₃), 2.99 – 2.61 (m, 2H, CH₂), 1.39 – 1.20 (m, 12H, (CH₃)₃ and CH₃). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 173.2, 172.9, 172.3, 167.3, 165.4, 164.9, 155.3 (154.9), 148.3, 147.3, 146.6, 145.6, 145.0, 143.2 (143.8), 143.8 (143.0), 138.1, 129.2 (129.4), 128.0 (127.8), 126.2 (125.9), 77.9 (77.7), 54.8 (52.5), 51.7, 48.1 (47.7), 37.8 (36.2), 28.1, 16.9.

Methyl (2*S*)-2-[(2-[(2-[(2*S*)-2-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]-3-phenylpropanoyl]hydrazono)methyl]pyrazin-2-yl]carbonyl)amino]-3-phenylpropanoate (2'b**)**

White solid; yield: 0.483 g (82%); mp 171-174 °C. IR: ν_{max} = 3488, 3432, 3320, 3062, 3028, 2980, 1747, 1687, 1664, 1634, 1601, 1538, 1519, 1449, 1385, 1163, 698 cm⁻¹. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.93 and 9.32 (2×s, 1H, NH-N=), 8.83 – 8.71 (m, 2H, H_{Ar} and 0.4H, NH), 8.69 (d, *J* = 2.3 Hz, 0.6H, NH), 7.34 – 7.08 (m, 10H, 10×H_{Ar}), 7.02 and 6.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, NHBoc), 6.63 (s, 2H, NH₂), 4.79 (dd, *J* = 13.2, 6.3 Hz, 1H, CH), 4.82 – 4.74 and 4.35 – 4.22 (2×m, 1H, CHNHBoc), 3.52 and 3.44 (2×s, 3H, OCH₃), 3.25 – 2.63 (m, 4H, 2×CH₂), 1.28 and 1.26 (2×s, 9H, (CH₃)₃). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 172.1, 171.7, 171.3, 167.3, 165.3, 164.6, 155.3 (154.9), 147.7, 146.5, 146.1, 145.3, 144.1, 143.6, 143.5, 143.1, 138.1 (138.2), 137.1 (136.6), 129.4, 129.2, 128.1, 128.0, 127.7, 126.5, 126.3, 126.2, 125.9, 77.9 (77.7), 54.3 (54.7), 53.6 (52.6), 51.45 (51.6), 37.9, 36.8, 36.1, 28.0.

Synthesis of Compounds **3'a,b**; General Procedure:

A 5 mL CEM microwave process vessel was charged with **2' (a,b)**; 0.2 mmol) in CH₃CN (5 mL) with addition of cat. HOAc (2%) and the vessel was capped. The mixture was stirred and

heated under microwave conditions (150 W) at 110 °C for 20 min. The solution was then concentrated under vacuo and purified by NP-HPLC with a gradient of MeOH (1-5% v/v) in CHCl₃ to yield 1,2,4-triazoles **3'a,b**.

Methyl (2S)-2-([3-(5-((1S)-1-((tert-butoxycarbonyl)amino)-2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyrazin-2-yl]carboxyl)amino)propanoate (3'a)

Light-yellow solid; yield: 0.084 g (85%); mp 177-180 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.04 (s, 1H, H_{Ar}), 8.76 (d, J = 6.3 Hz, 1H, NH_{amide}), 8.69 (s, 1H, H_{Ar}), 7.25 – 7.09 (m, 6H, NH_{triazole} and 5×H_{Ar}), 5.66 (d, J = 6.4 Hz, 1H, NHBoc), 5.42 – 5.27 (m, 1H, CHNH_{Boc}), 4.79 (pseudo-p, J = 7.2 Hz, 1H, CHCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.45 – 3.23 (m, 2H,), 1.59 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.37 (s, 9H, (CH₃)₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 173.2, 164.7, 164.4, 155.9, 152.9, 147.9, 143.2, 142.6, 141.5, 137.6, 130.3, 128.9, 127.2, 80.2, 53.5, 50.8, 49.6, 41.7, 29.0, 18.7.

Methyl (2S)-2-([3-(5-((1S)-1-((tert-butoxycarbonyl)amino)-2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyrazin-2-yl]carboxyl)amino)-3-phenylpropanoate (3'b)

Yellow solid; yield: 0.099 g (87%); mp 152-154 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.96 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.71 – 8.49 (m, 2H, NH_{amide} and H_{Ar}), 7.33 – 7.04 (m, 11H, NH_{triazole} and 10×H_{Ar}), 5.49 (d, J = 8.5 Hz, 1H, NHBoc), 5.40 – 5.19 (m, 1H, CHNH_{Boc}), 5.06 (dd, J = 13.9, 6.2 Hz, 1H, CHCOOCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.41 – 3.14 (m, 4H, 2×CH₂), 1.37 (s, 9H, (CH₃)₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 171.8, 164.8, 155.8, 153.6, 147.5, 142.9, 142.7, 142.2, 137.7, 136.1, 130.2, 129.8, 129.3, 128.8, 128.0, 127.1,

80.0, 54.7, 53.2, 50.8, 41.7, 38.5, 28.9. LC/MS: m/z = 572 [M+H]⁺.

References

1. Hitotsuyanagi Y., Motegi S., Fukaya H., Takeya K. J. Org. Chem., 2002, 67, 3266–3271.
2. Thompson S.K., Eppley A.M., Frazee J.S., Darcy M.G., Lum R.T., Tomaszek Jr T.A., Ivanoff L.A., Morris J.F., Sternberg E.J., Lambert D.M., Fernandez A.V., Petteway Jr S.R., Meek T.D., Metcalf B.W., Gleason J.G. Bioorg. Med. Chem. Lett., 1994, 4, 2441–2446.
3. Burrell G., Evans J.M., Hadley M.S., Hicks F., Stemp G. Bioorg. Med. Chem. Lett., 1994, 4, 1285–1290.
4. Demange L., Boeglin D., Moulin A., Mousseaux D., Ryan J., Bergé G., Gagne D., Heitz A., Perrissoud D., Locatelli V., Torsello A., Galleyrand J.-C., Fehrentz J.-A., Martinez J. J. Med. Chem., 2007, 50, 1939-1957.
5. Manku S., Allan M., Nguyen N., Ajamian A., Rodrigue J., Therrien E., Wang J., Guo T., Rahil J., Petschner A.J., Nicolescu A., Lefebvre S., Li Z., Fournel M., Besterman J.M., Déziel R., Wahhab A. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2009, 19, 1866-1870.
6. Hirai K., Fujishita T., Ishiba T., Sugimoto H., Matsutani S., Tsukinoki Y., Hirose K. J. Med. Chem., 1982, 25, 1466-1473.
7. Moulin A., Bibian M., Blay A.-L., El Habnoui S., Martinez J., Fehrentz J.-A. Chem. Rev., 2010, 110, 1809-1827.
8. Biitseva A.V., Rudenko I.V., Hordiyenko O.V., Jamart-Grégoire B., Arrault A. Eur. J. Org. Chem., 2012, 4387-4394.
9. Biitseva A.V., Rudenko I.V., Hordiyenko O.V., Omelchenko I.V., Arrault A. Synthesis, 2015, 47, 3733-3740.
10. Hurtaud D., Baudy-Floc'h M., Gougeon P., Gall P., Le Grel P. Synthesis, 2001, 16, 2435-2440.
11. Bokor É., Fekete A., Varga G., Szöcs B., Czifrák K., Komáromi I., Somsák L. Tetrahedron, 2013, 69, 10391-10404.
12. Menteşe E., Yılmaz F. Synth. Commun., 2014, 44, 2348-2354.
13. Ianelli S., Pelosi G., Ponticelli G., Cocco M.T., Onnis V. J. Chem. Crystallogr., 2001, 31, 149-154.

Надійшла до редколегії 06.09.16

О. Овдійчук, асп.

olgaovdiichuk@gmail.com,

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,

Лабораторія макромолекулярної фізико-хімії,

Університет Лотарингії, Нансі, Франція,

О. Гордієнко, канд. хім. наук,

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,

А. Аро, д-р філософії,

М.-К. Аверлан-Петі, д-р філософії,

Лабораторія макромолекулярної фізико-хімії,

Університет Лотарингії, Нансі, Франція

СИНТЕЗ НОВИХ ХІРАЛЬНИХ α-АМИНОКИСЛОТНИХ ПОХІДНИХ 3,5-ДИЗАМІЩЕНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ

Енантіомерно чисті азино-з'єзані 3,5-дизаміщені 1,2,4-триазоли синтезовані термальною циклізацією при мікрохвильовому опроміненні. Розкриття піролідинового кільця гідразидом амінокислоти дає новий зручний метод одержання прекурсорів N-ацетамідазонів. Ізomerи останніх вивчені ЯМР-спектроскопією та комп'ютерними розрахунками.

Ключові слова: азини, триазол, мікрохвильове опромінення, амідна ізомерія, комп'ютерні розрахунки.

О. Овдійчук, асп.

olgaovdiichuk@gmail.com,

КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,

Лаборатория макромолекулярной физико-химии,

Университет Лотарингии, Нанси, Франция,

О. Гордиенко, канд. хим. наук,

КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,

А. Аро, д-р философии,

М.-К. Аверлан-Пети, д-р философии,

Лаборатория макромолекулярной физико-химии,

Университет Лотарингии, Нанси, Франция

СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ α-АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Енантиомерно чистые азино-связанные 3,5-дизамещенные 1,2,4-триазолы синтезированы термальной циклизацией при микроволновом облучении. Раскрытие пиролидинового кольца гидразидом аминокислоты дает новый удобный метод получения прекурсоров N-ацетамидразонов. Изомеры последних изучены ЯМР-спектроскопией и компьютерными расчетами.

Ключевые слова: азины, триазол, микроволновое облучение, амидная изомерия, компьютерные расчеты.

УДК 541.64:615.272

Л. Куницька, канд. хім. наук
larisa_kunitskaya@ukr.net;
Т. Желтоножська, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ, ЩО МІСТЯТЬ ПОЛІАКРИЛАМІД ТА ПОЛІЕТИЛЕНОКСИД

*Досліджено полімераналогічні перетворення триблок-кополімерів (ТБК) ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА шляхом амінометилування акриламідних ланок диметиламіном та формальдегідом за реакцією Манніха. Методом потенціометричного титрування проведено кінетичні дослідження закономірностей протікання реакції Манніха в ТБК порівняно з поліакриламідом (ПАА). Встановлено, що продукти амінометилування кополімерів та ПАА представляють собою поліамфоліти. Виявлено наявність одночасного протікання амінометилування та гідролізу амідних груп з перевагою процесу гідролізу.*

Ключові слова: блок-кополімери, поліакриламід, поліетиленоксид, амінометилування.

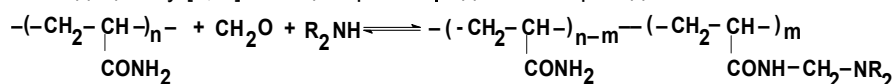
Вступ. Полімерні наноконтейнери міцелярного типу вважаються одним з найбільш перспективних носіїв, які дозволяють реалізувати адресну доставку токсичних і/або нерозчинних у воді ліків в певних клітинах живих організмів. Раніше нами було показано, що асиметричні блок-кополімери типу ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА та МОПЕО-*b*-ПАА, що містять хімічно комплементарні поліакриламід (ПАА) та полі(етиленоксид) (ПЕО) або його моноетер (МОПЕО) утворюють міцелярні структури в розбавлених водних розчинах [1, 2]. Такі міцели містять гідрофобне комплексне "ядро", створене ділянками зв'язування ПЕО і ПАА ланцюгів за рахунок водневих зв'язків, і гідрофільну "корону", що складається із незв'язаних сегментів довших блоків ПАА. Встановлено вплив протипухлинного препарату доксорубіцину (ДРЦ) на процес міцелоутворення в результаті його взаємодії з міцелами кополімерів. Це відкрило нові перспективи для дослідження таких кополімерів і їх використання як наноконтейнерів для транспортування ДРЦ та інших токсичних і погано розчинних лікарських препаратів.

Адресна доставка міцелярних наноконтейнерів з лікарськими препаратами в певні органи і тканини організму є завжди внутрішньоклітинною. Для її забезпечення носії лікарських субстанцій (та біополімерів) повинні мати в своєму складі певні ліганди або вектори, такі як сахариди, пептиди, білки, антитіла, фолієві кислоти тощо [3–7]. За допомогою таких векторів носії розпізнають відповідні рецептори на поверхні тих чи інших клітин, взаємодіють з ними, і проникають у внутрішньоклітинний простір шляхом ендоцитозу [8, 9]. В міцелярний

носій, який є продуктом самозбірки макромолекул амфіфільних блок-кополімерів, можна ввести сахаридний вектор в результаті ковалентного "пришивання" до одного з блоків або в результаті адсорбції. Перша стратегія є більш перспективною, оскільки дозволяє контролювати кількість і положення векторів в міцелі. Існують дві методології введення сахаридів у блок-кополімери за допомогою ковалентних зв'язків: 1) в ході синтезу блок-кополімеру і 2) в процесі додаткової функціоналізації раніше отриманого кополімеру. Підбір відповідної методології до конкретного блок-кополімеру залежить від хімічної природи блоків та головного постулату про те, що вектор повинен знаходитись в "короні" міцел. Для ефективного функціоналізації блоків ПАА у складі блок-кополімерів на основі ПЕО/ПАА частину амідних груп необхідно перевести у карбоксильні або аміногрупи шляхом реакцій полімераналогічного перетворення.

В даній роботі досліджено реакції амінометилування в міцелоутворюючих триблок-кополімерах на основі ПЕО і ПАА за реакцією Манніха, оскільки створення певної кількості аміногруп на ланцюгах ПАА дає можливість не тільки розширити коло реакцій для введення необхідних сахаридів (за рахунок, наприклад, реакцій кватернізації третинних аміних груп галогенпохідними сахаридів [10]), але й розширити функції даних міцелярних наноконтейнерів в плані інкапсуляції та доставки як лікарських субстанцій, так і генетичного матеріалу [11].

Експериментальна частина. Реакція Манніха ґрунтується на високій лабільності протонів амідних груп [12], що дозволяє проводити їх амінометилування за схемою:



Співвідношення реагентів реакції у випадку ТБК підбирали такими, які забезпечували досягнення відносно невеликого (~10 моль %) ступеня перетворення ланок ПАА-блоків. Реакцію проводили при $T=50^\circ\text{C}$ шляхом введення у нагрітий водний розчин ТБК ($C=10\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) формальдегіду та очищеного диметиламіну у мольному співвідношенні 1:0.2:0.2. Значення рН розчину підтримували в межах 10,3–10,5 додаванням NaOH [12].

Вихідні зразки ТБК1 і ТБК2 були синтезовані методом радикальної матричної блок-кополімеризації ПАА до поліетиленгліколю (ПЕГ) з M_n 6 та 35 кДа безпосередньо перед проведенням реакції Манніха за розробленою методикою [2]. Паралельно у цих же умовах проводили амінометилування поліакриламідів з $M_n=117$ кДа. Молекулярні параметри одержаних кополімерів (ТБК1 і ТБК2) визначали перед проведенням амінометилування за даними ^1H ЯМР спект-

роскопії, використовуючи співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів метильних або метиленових груп ПАА та сигналів протонів метиленових груп ПЕО, а також відомі значення ММ вихідних зразків ПЕГ. Дані ЯМР підтвердили наявність обох видів блоків в ТБК і дали можливість розрахувати ММ блоків ПАА (і макромолекул в цілому) за формулами [13]:

$$M_{\text{ППАА}} = M_{\text{ОПАА}} \cdot M_{\text{ПЕГ}} \cdot A_b / M_{\text{ОПЕГ}} \cdot A_a$$

або

$$M_{\text{ППАА}} = 2 \cdot M_{\text{ОПАА}} \cdot M_{\text{ПЕГ}} \cdot A_c / M_{\text{ОПЕГ}} \cdot A_a,$$

в яких $M_{\text{ОПАА}}$ і $M_{\text{ОПЕГ}}$ є ММ ланок ПАА і ПЕГ, $M_{\text{ПЕГ}}$ - ММ ПЕГ, а A_a , A_b , A_c позначають інтегральні інтенсивності сигналів протонів метиленових груп ПЕГ, а також метиленових і метинових груп ПАА відповідно. Одержані характеристики ТБК представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри триблок-кополімерів за даними ^1H ЯМР

Кополімер	$M_{\text{ПЕГ}}^{1)}$, кДа	$M_{\text{ППАА}}^{1)}$, кДа	$M_{\text{ПТЕК}}^{2)}$, кДа	$w_{\text{ПЕО}}^{3)}$, %
ТБК1	6	416	422	1,42
ТБК2	35	1897	1932	1,81

¹⁾ Середньочислова ММ блоку ПАА. ²⁾ ММ триблок-кополімеру: $M_{\text{ПТЕК}} = M_{\text{ПЕО}} + 2 \cdot M_{\text{ППАА}}$. ³⁾ Вагова частка ПЕО у кополімерах.

З метою встановлення кінетичних закономірностей реакції амінометилування відбирали проби модифікованих зразків через 10, 60, 120, 180 та 240 хв від початку реакції, переосаджували ацетоном і розчиняли у деїонізованій воді, підкислений 0,5 М розчином HCl до pH~2 для стабілізації кінцевих третинних аміногруп за рахунок їх переведення у сольову форму.

Кінетику реакції амінометилування вивчали шляхом розрахунку ступеня перетворення акриламідних ланок ПАА-блоків ТБК в третинні аміногрупи, тобто ступеня амінометилування Б через певний час за даними потенціометричного титрування. Оскільки після реакції катіонні групи переводили одразу у сольову форму при pH~2, як титрант використовували 0,2 М розчин NaOH.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 наведено дані титрування, одержані шляхом розрахунку кривих поглинання гідроксил-йонів (залежності величини поглинання гідроксил-йонів σ_{OH^-} від pH) для модифікованих

зразків ТБК1, ТБК2 та індивідуального ПАА. Видно, що криві поглинання для модифікованих ТБК і ПАА складаються з двох S-подібних ділянок і нагадують аналогічні криві поглинання для поліамфолітів, що свідчить про наявність в їх складі не тільки амінометильованих, але й карбоксильних груп, які утворюються, імовірно, в результаті протікання паралельної реакції гідролізу амідних груп. В більшості випадків криві поглинання складаються з ділянки титрування $-COOH$ груп (від pH~4,03–4,80 до pH~8,0), подальшої ділянки титрування $-NH^+(CH_3)_2$ груп (від pH~8,5–8,7 до pH~11,0–11,5) та області так званої "мінімальної" буферної ємності (від pH~8,0 до pH~8,5–8,7), існування якої на кривих поглинання поліамфолітів свідчить про суттєво різні (на ~3–4 порядки) константи дисоціації першого та другого типу йоногенних груп. В цьому випадку області титрування йоногенних груп не перекриваються, і на кривих поглинання з'являється область "мінімальної" буферної ємності.

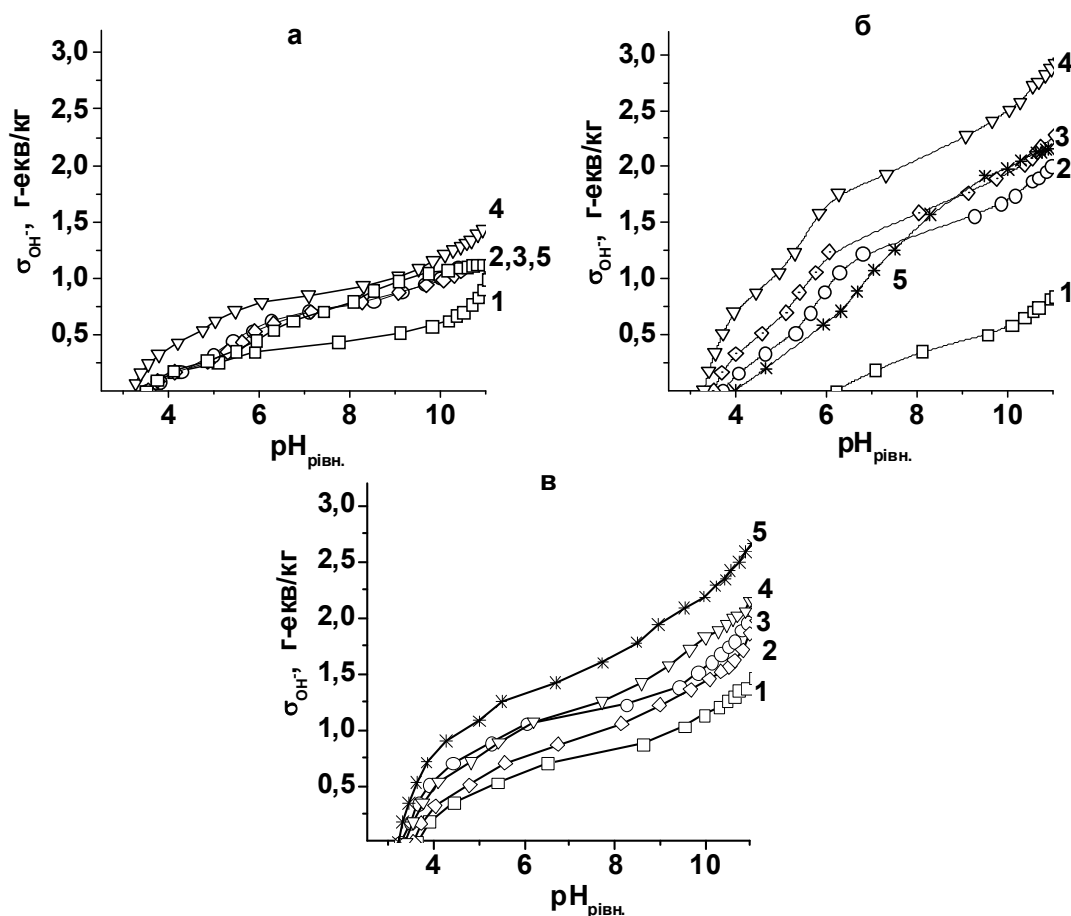
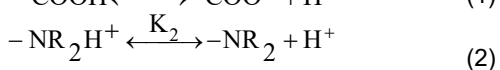


Рис. 1. Криві поглинання гідроксил-йонів для ТБК1 (а), ТБК2 (б) та ПАА (в), модифікованих протягом 20 (1), 60 (2), 120 (3), 180 (4) та 240 хв (5). T=50°C

Аналіз результатів та відомих даних щодо хімічної природи основних та побічних продуктів реакції амінометилування низькомолекулярних амідів [14] і поліамідів [15] приводить до висновку, що першим типом груп, які титруються при додаванні лугу в розчини продуктів реакції Манніха, є карбоксильні групи (рівновага 1). Другим типом груп, що титруються після області мінімальної буферної ємності, є заряджені третинні аміногрупи амінометильованих ланок ТБК і ПАА (рівновага 2):



Використовуючи криві поглинання, визначали величини σ_{gr} для кожного типу груп і ступені перетворення амідних груп в амінометильні (Б) та карбоксильні (А) при полімераналогічних перетвореннях (рис. 2). Видно, що в продуктах амінометилування вже через 60 хв досягається постійна мольна частка гідролізованих ланок (рис. 2, а), практично незмінна мольна частка амінометильованих ланок (рис. 2, б), а також міститься значна частка немодифікованих акриламідних ланок, оскільки сумарний ступінь перетворення А+Б знаходиться в межах 8–18%. Цей ефект можна вважати закономірним, оскільки умови реакції підбирали таким чином, щоб досягти невеликого ступеня амінометилування блоків ПАА (~10 моль %).

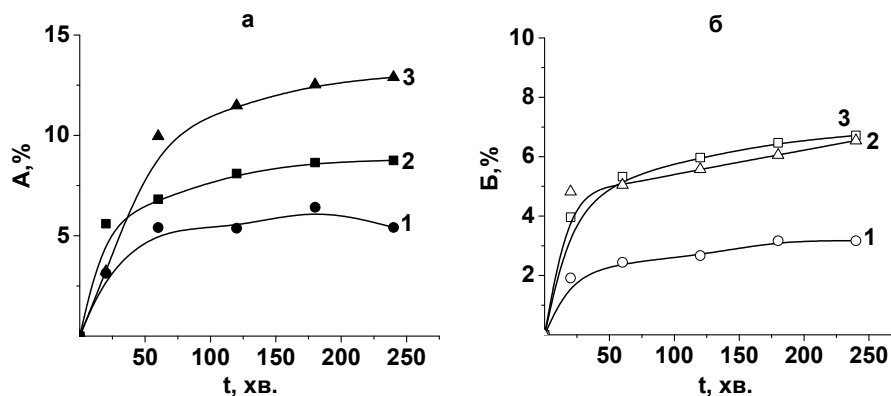


Рис. 2. Зміна ступеня гідролізу (а) та амінометилування (б) від часу реакції для ТБК1 (1), ПАА (2) та ТБК2 (3). T=50°C

Для більш детального аналізу розраховували також швидкості реакції Манніха та побічної реакції гідролізу (табл. 2). Як видно, амінометилування і гідроліз ТБК2 відбуваються інтенсивніше, ніж ПАА і ТБК1. Значну позитивну роль в цьому відіграє довжина ПАА, що є більшою у випадку ТБК2. Базуючись на даних про вплив концентрації реагуючих ланок і конформації макромо-

лекул на кінетику полімераналогічних перетворень в лінійних полімерних ланцюгах [15–17] та враховуючи факт утворення макромолекулами ТБК інтрамолекулярних полікомплексів (ІнтраПК) та міцелярних структур, можна дійти висновку, що цей ефект пов'язаний з підвищеною локальною концентрацією реагуючих акриламідних ланок в ТБК2 у порівнянні з ТБК1 та ПАА.

Таблиця 2

Кінетичні параметри реакції амінометилування при T=50°C

Полімер	$v_{\text{амін}} \cdot 10^5$ ¹⁾ , осн-моль·м ⁻³ ·с ⁻¹	$B_{\text{гр}}$ ²⁾ , %	$v_{\text{гидр}} \cdot 10^5$ ³⁾ , осн-моль·м ⁻³ ·с ⁻¹	$A_{\text{гр}}$ ⁴⁾ , %
ПАА	3,30	6,54	4,66	8,75
ТБК1	1,60	3,16	2,61	5,41
ТБК2	4,19	6,71	2,69	12,89

¹⁾ Швидкість амінометилування. ²⁾ Ступінь амінометилування. ³⁾ Швидкість реакції гідролізу. ⁴⁾ Ступінь гідролізу.

Висновки. Таким чином, продукти реакції амінометилування кополімерів і ПАА представляють собою поліамфоліти. При цьому вміст карбоксильних груп в модифікованих ТБК через 60 хв реакції майже у 2 рази більший, ніж третинних аміногруп. Той факт, що реакція гідролізу відбувається більш активно, ніж амінометилування для всіх досліджених зразків настановує на думку про роль стеричних ускладнень, пов'язаних з більшим розміром атакуючої групи в реакції амінометилування порівняно з реакцією лужного гідролізу, в результаті чого зменшується доступ амінометилуючого агента до акриламідних ланок. В літературі висловлювалась думка про можливість одночасного протікання реакції амінометилування і гідролізу в ланцюгах індивідуального ПАА. Однак у роботах, присвячених дослідженню механізму цієї реакції при різних способах її проведення, утворення ланок акрилової кислоти не спостерігали. Тому особливий характер розвитку цього процесу у випадку триблок-кополімерів представляє безумовний інтерес і заслуговує більш детального вивчення.

Список використаних джерел

1. Kunitskaya L.R., Zheltonozhskaya T.B., Aleinichenko V.A., Roshal A.D., Khayetsky I.K. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2011, 536, 390–404.
2. Zheltonozhskaya T., Nedashkovskaya V., Khutoryanskiy V., Gomza Yu., Fedorchuk S., Klepko V., Partsevskaya S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2011, 536, 380–391.

Л. Куницкая, канд. хим. наук
larisa_kunitskaya@ukr.net
Т. Желтоножская, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАМИД И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД

Исследована реакция полимераналогичного превращения триблок-сополимеров (ТБК) полиакриламида и полиэтиленоксида ПАО-б-ПАА путем аминотетирования акриламидных звеньев диметиламином и формальдегидом по реакции Манниха. Методом потенциометрического титрования исследованы кинетические закономерности реакции Манниха для ТБК в сравнении с полиакриламидом (ПАА). Установлено, что продукты аминотетирования представляют собой полиамфолиты. Обнаружено наличие одновременного протекания реакции аминотетирования и гидролиза амидных групп с преимуществом процесса гидролиза.

Ключевые слова: блок-сополимеры, полиакриламид, полиэтиленоксид, аминотетирование.

3. Fahmy T.M., Fong P.M., Goyal A., Saltzman W.M., Materials Today, 2005, 8(8), 18–26.
4. Mahmud A., Xiong X.-B., Aliabadi Hamidreza M., Lavasanifar A., J. Drug Target., 2007, 15, 553–584.
5. Marcucci F., Lefoulon F. Drug Discov. Today, 2004, 9(5), 219–228.
6. Shi M., Lu J., Shiochet M.S., J. Mater. Chem., 2009, 19, 5485–5498.
7. Sutton D., Nasongkla N., Blanko E., Gao. J. Pharm. Res. 2007, 24, 1029–1040.
8. Svenson S. Am. Chem. Soc., ACS Symp. Ser., 2004, 879, 2–23.
9. Cho K., Wang X., Nie S., Chen Z., Shin D.M. Wang X., Nie S., Chen Z., Shin D.M., Clin. Cancer Res., 2008, 14, 1310–1316.
10. Rieger J., Stoffelbach F., Cui D., Imbert A., Lameignere E., Putaux J.L. Biomacromolecules, 2007, 8, 2717–2725.
11. Lee Y., Kataoka K. Adv. Polym. Sci., 2012, 249, 95–134.
12. Тавризова О.А., Вейцер Ю.И., Клячко Ю.А. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, 31(1), 110–112.
13. Tavriza O.A., Vejcer Yu.I., Klyachko Yu.A. Zhurn. Vsesoyuz. him. o-va im. D.I. Mendeleeva, 1986, 31(1), 110–112 (In Russian).
14. Zheltonozhskaya T., Shembel E., Fedorchuk S., Kunitskaya L., Maksyuta I., Pemyakova N., Gomza Y. J. Res. Updates Polym. Sci., 2012, 1, 1–12.
15. Верлинская Р.М., Кисленко В.Н., Берлин А.А. Журн. прикл. химии, 1998, 9, 1505–1509.
16. Verlinskaya R.M., Kislenco V.N., Berlin A.A. Zhurnal prikladnoi khimii, 1998, 9, 1505–1509. (In Russian).
17. Leung W.M., Axelson D.E., Syme D. Colloid. Polym. Sci., 1985, 263, 812–817.
18. McDonald C.J., Beaver R.H. Macromolecules, 1979, 12, 203–208.
19. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1990, 152 с.
20. Fedtke M. Chemical reactions of polymers. Moscow, Chemistry, 1990, 152 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 10.06.16

L. Kunitskaya, PhD
 larisa_kunitskaya@ukr.net,
 T. Zheltonozhskaya, Dr. Sci.
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

FUNCTIONALIZATION OF BLOCK COPOLYMERS COMPRISING POLYACRYLAMIDE AND POLY(ETHYLENE OXIDE)

The application of micelle-type polymeric nanocontainers is considered as one of the most perspective ways to solve the problem of a targeted delivery of toxic and poorly soluble drugs into certain cells of living organisms. Asymmetric micelle forming triblock copolymers (TBC) comprising polyacrylamide (PAAm) and poly(ethylene oxide) (PEO) have hydrophobic complex "core" formed by the hydrogen-bonded PEO/PAAm chains and hydrophilic "corona" of the surplus segments of longer PAAm blocks. They can bind colloid particles, organic substances and different ions in water solutions. The influence of the anticancer agent doxorubicin on the micellization process of mentioned TBC due to its interaction with the copolymer micelles opened new prospects for using such copolymers as nanocontainers for toxic and poorly soluble drugs. For the successful implementation of mentioned TBC for a drug delivery, they have to contain special ligands or vectors (saccharides, peptides, proteins or antibodies). Such vectors can recognize corresponding receptors on a cellular surface, interact with them, and penetrate into the intracellular space by the endocytosis pathway. In order to introduce the necessary vectors into TBC, corona forming PAA blocks have to contain active groups. In this aspect the methods of TBC functionalization are particularly important. Reactions of polymer analogous modification are well known, comparatively simple and reliable method of functional groups transformation. In the present work the polymer-analogous conversion of triblock copolymers (TBC) PAAm-*b*-PEO-*b*-PAAm by the aminomethylation reaction in PAAm blocks under the effect of dimethylamine and formaldehyde (Mannich's reaction) was studied. Kinetic investigations of the Mannich's reaction in TBC as compared to that in pure PAAm were performed by potentiometric titration. It was established that products of copolymers and PAAm aminomethylation possess the properties of polyampholites. The existence of two competitive polymer-analogous transformations in PAAm chains such as aminomethylation and alkaline hydrolysis of amide groups was established and discussed.

Keywords: block copolymers, polyacrylamide, poly(ethylene oxide), aminomethylation, potentiometric titration.

УДК 541.64

О. Харченко, асп.
 oksana_kharchenko@ukr.net;

Д. Мержієвський, студ.;

В. Смокал, канд. хім. наук;

О. Колендо, д-р хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;

А. Попова, асп.;

М. Фрасинюк, канд. хім. наук
 Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛАТІВ 6-ГІДРОКСИАУРОНІВ

Реакцією конденсації 6-гідроксибензофуран-3-ону з ароматичними альдегідами синтезовано нові (2*Z*)-6-гідрокси-2-(4-*R*-бензиліден)-1-бензофуран-3(2*H*)-они та їх подальшим ацилюванням – нові (2*Z*)-6-метакрилокси-2-(4-*R*-бензиліден)-1-бензофуран-3(2*H*)-они для створення полімерів спеціального призначення.

Ключові слова: 6-гідроксибензофуран-3-он, 6-гідроксиаурони, метакрилові мономери.

Вступ. Аурони, 2-бензиліденбензофуран-3-(2*H*)-они, складають міnorний підклас флавоноїдів, які містяться в рослинах родин Складноцвітні (*Compositae*), Бобові (*Leguminosae*), Розові (*Rosaceae*), Маренові (*Rubiaceae*), Осокові (*Superaceae*), тощо. В рослинах аурони відіграють роль пігментів, надаючи жовтий та помаранчевий колір квітам, а також фітоалексинів – антибактеріальних та протигрибкових речовини, що виробляються рослиною у відповідь на інфекцію патогенів, забезпечуючи захист рослин від бактеріальних та грибкових збудників.

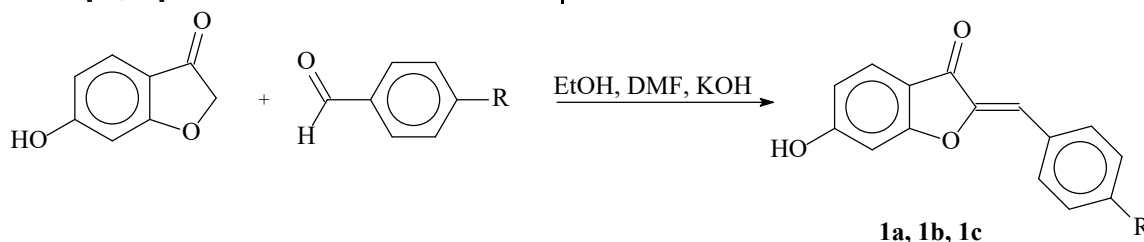
Дослідження *in vitro* показали, що природні аурони та їх синтетичні аналоги виявляють антибактеріальну [1], противірусну [2], протипаразитичну [3, 4], антиоксидантну [5, 7] та протиракову [8, 9] активність.

Досліджено, що синтетично отримані аурони мають *Z*-конфігурацію екзоциклічного подвійного зв'язку і здатні до фотоізомеризації у відповідні *E*-ізмери при їх УФ-опроміненні [10, 11].

Тому отримання полімерів, що містять ковалентно введені фрагменти ауронів, є актуальним завданням.

Результати дослідження та їх обговорення. Метою роботи був синтез метакрилових мономерів на основі нових (2*Z*)-6-гідрокси-2-(4-*R*-бензиліден)-1-бензофуран-3(2*H*)-онів для подальшого вивчення їх полімеризаційної здатності в радикальній полімеризації і одержання нових полімерів для можливого застосування в оптоелектроніці та фотоніці.

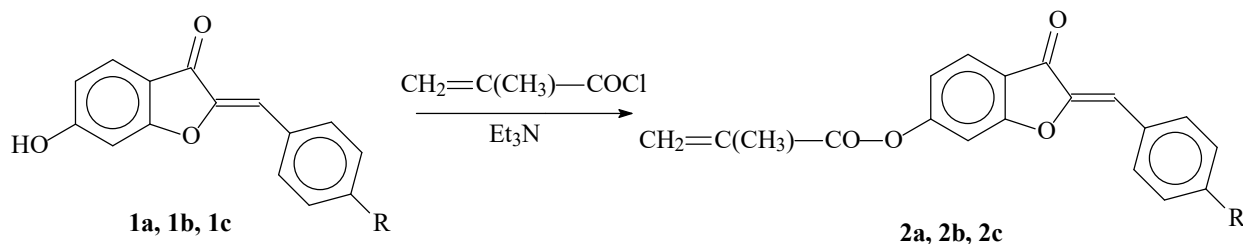
Для цього, виходячи з 6-гідроксибензофуран-3-ону за допомогою реакції конденсації з ароматичними альдегідами в суміші етанолу, ДМФА та розчину лугу одержано 6-гідроксиаурони **1a**, **1b** та **1c**:



де R = –H (**a**), –NO₂ (**b**), –N(CH₃)₂ (**c**).

Далі їх ацилюванням хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну як акцептора HCl

при охолодженні одержано нові метакрилові похідні відповідних 6-гідроксиауронів **2a**, **2b** та **2c**:



де R = –H (**a**), –NO₂ (**b**), –N(CH₃)₂ (**c**).

Будову одержаних сполук доведено методами ПМР- та ІЧ-спектроскопії. Як і слід було очікувати, при збільшенні електроноакцепторності замісника **R** в ¹H ЯМР спектрах нових сполук **1a, 1b** та **1c** спостерігається зсув сигналів всіх протонів в слабке поле, причому для протонів H4, H5 та H7 він незначний (0,05–0,11 м.ч.), для протону групи C=CH – середній (до 0,21 м.ч.) та для протонів бензольного кільця H2'', H3'', H5'' та H6'' – досить значний (0,53–1,43 м.ч.). Заміщення протону –ОН групи на метакрильну групу призводить до зсуву сигналів всіх протонів сполук **2a, 2b** та **2c** в слабке поле, причому для протонів бензольного кільця H2'', H3'', H5'' та H6'' – він незначний (0,01–0,05 м.ч.), протонів H4, H5 та H7 він більший (0,18–0,40 м.ч.), а для протону групи C=CH – найбільший (до 0,66 м.ч.).

Нові метакрилові похідні – це слабко забарвлені кристалічні мономери з досить високою температурою топлення, стійкі при збереженні на повітрі.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ¹H записано на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) в ДМСО-d₆, внутрішній стандарт ТМС, ІЧ спектри – на приладі Perkin Elmer BX в KBr. Температури топлення речовин виміряно на малогабаритному спостережальному столі типу Boetius з приладом для спостереження РНМК 0.5 фірми VEB Analytic.

Загальна методика синтезу 6-гідроксиауронів. До розчину 6-гідроксибензофуран-3-ону (1,5 г, 10 ммоль) в суміші етанолу (10 мл) і ДМФА (10 мл) додають ароматичний альдегід (10 ммоль) та 50%-й водний розчин гідроксиду калію (2,3 мл). Суміш перемішують за кімнатної температури 4–6 годин (кінець реакції контролюють методом ТШХ). Реакційну суміш вливають в 50 мл гарячої води при інтенсивному перемішуванні та нейтралізують концентрованою хлоридною кислотою до pH 6–7. Після охолодження осад, що випав, фільтрують та промивають водою. Після перекристалізації осад з суміші ДМФА та метанолу отримують 6-гідроксиаурони у формі жовтої або червоної кристалічної речовини.

(2Z)-2-бензиліден-6-гідрокси-1-бензофуран-3(2H)-он (1a). Жовта кристалічна речовина, *t*_{пл} 259–260°C. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ, 6,61–6,68 (3H, m, –C=CH, 2a, 7-H), 7,44 (3H, m, 3', 4', 5'-H), 7,55 (1H, d, ³J = 8,4 Hz, 4-H), 7,89 (2H, d, ³J = 7,5 Hz, 2', 6'-H), 10,98 (1H, s, 6-OH).

(2Z)-2-[4-(диметиламіно)бензиліден]-6-гідрокси-1-бензофуран-3(2H)-он (1b). Червона кристалічна речовина, *t*_{пл} 242–244°C. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) 3,20 (6H, s, NMe₂), 6,61 (1H, s, –C=CH), 6,615 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-7), 6,65 (1H, dd, *J* = 8,4, 2,0 Hz, H-5), 6,72 (2H, d, ³J = 8,5 Hz, H-3', 5'), 7,50 (1H, d, ³J = 8,5 Hz, H-4), 7,73 (2H, d, ³J = 8,5 Hz, H-2', 6'), 10,74 (1H, s, 6-OH).

IR (KBr, cm⁻¹): 3072, 2960, 1674, 1644, 1580, 1455, 1376, 1315, 1285, 1249, 1207, 1154, 1131, 1109, 770, 684.

(2Z)-6-гідрокси-2-(4-нітробензиліден)-1-бензофуран-3(2H)-он (1c). Жовта кристалічна речовина, *t*_{пл} 249–251°C. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ 6,695 (1H, dd, *J* = 8,4, 2,0 Hz, H-5), 6,725 (1H, d, *J* = 2,0

Hz, H-7), 6,82 (1H, s, –C=CH), 7,57 (1H, d, *J* = 8,4 Hz, H-4), 8,14 (2H, d, *J* = 8,9 Hz, H-2', 6'), 8,26 (2H, d, *J* = 8,9 Hz, H-3', 5'), 11,15 (1H, s, 6-OH).

Загальна методика синтезу 6-метакрилоксиауронів. До розчину (6,30 ммоль) (2Z)-6-метакрилокси-2-(4-R-бензиліден)-1-бензофуран-3(2H)-ону в 10 мл тетрагідрофурану та 0,4 мл ДМФА, додають 1,28 мл (12,67 ммоль) триетиламіну (TEA) та, по краплях, додають 0,66 мл (6,31 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) при 0°C та постійному перемішуванні. Через 4 години реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з суміші толуол:гексан (1:2). Вихід 60–80%.

(2Z)-2-бензиліден-6-метакрилокси-1-бензофуран-3(2H)-он (2a). Світло-жовті кристали з *T*_{пл} 129°C. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ, 2,07 (3H, s, CH₃), 5,90 (s, –C=CH (cis)), 6,36 (s, –C=CH (trans)), 7,07 (1H, dd, *J* = 8,5, 2,0 Hz, H-5), 6,87 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-7), 7,33 (1H, s, –C=CH), 7,83 (1H, d, *J* = 8,5 Hz, H-4), 7,39–7,48 (2H, m, H-2', 6'), 7,94 (2H, d, *J* = 8,8 Hz, H-3', 5').

IR (KBr, cm⁻¹): 3072, 3041, 2960, 1734, 1714, 1660, 1606, 1452, 1436, 1316, 1272, 1250, 1188, 1144, 1127, 1098, 966, 942, 770, 684.

(2Z)-2-[4-(диметиламіно)бензиліден]-6-метакрилокси-1-бензофуран-3(2H)-он (2b). Помаранчова кристалічна речовина, *t*_{пл} 153°C. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ, 2,06 (3H, s, CH₃), 3,05 (6H, s, NMe₂), 5,88 (s, –C=CH (cis)), 6,35 (s, –C=CH (trans)), 7,05 (1H, dd, *J* = 8, 2,0 Hz, H-5), 7,00 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-7), 7,38 (1H, s, –C=CH), 7,85 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-4), 8,18 (2H, d, *J* = 8,9 Hz, H-2', 6'), 8,28 (2H, d, *J* = 8,9 Hz, H-3', 5').

(2Z)-6-метакрилокси-2-(4-нітробензиліден)-1-бензофуран-3(2H)-он (2c). Жовта кристалічна речовина, *t*_{пл} 220°C. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ, 2,07 (3H, s, CH₃), 5,91 (s, –C=CH (cis)), 5,91 (s, –C=CH₂ (trans)), 7,05 (1H, dd, *J* = 8, 2,0 Hz, H-5), 7,00 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-7), 7,38 (1H, s, –C=CH), 7,85 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-4), 8,18 (2H, d, *J* = 8,9 Hz, H-2', 6'), 8,28 (2H, d, *J* = 8,9 Hz, H-3', 5').

Висновки. Таким чином, виходячи з 6-гідроксибензофуран-3-ону, нами запропоновано препаративно простий та ефективний метод синтезу (2Z)-6-метакрилокси-2-(4-R-бензиліден)-1-бензофуран-3(2H)-онів, який характеризується достатньо високими виходами за досить м'яких умов.

Список використаних джерел

- Khan M., Mueed M. A. Indian J. Chem., 2004, 43B, 1794–1797.
- Hu Q., Zhang Y. et al. Heterocycles, 2012, 85, 1925–1931.
- Kayser O., Kiderlen A. F., Brun R. Planta Med., 2001, 67, 718–721.
- Kayser O., Kiderlen A. F., Folkens U., Kolodziej H. Planta Med., 1999, 65, 316–319.
- Detsi A., Majdalani M., Kontogiorgis C.A., Hadjipavlou-Litina D., Kefalas P. Bioorg. Med. Chem., 2009, 17, 8073–8085.
- Milovanovic M., Picuric-Jovanovic K., Djermanovic V., Stefanovic M. J. Serb. Chem. Soc., 2002, 67, 7–15.
- Venkateswarlu S., Panchagnula G. K., Subbaraju G. V. Biosci. Biotechnol. Biochem., 2004, 68, 2183–2185.
- Lawrence N. J., Rennison D., McGown A.T., Hadfield J.A. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2003, 13, 3759–3763.

9. Hong-May Sim, Chong-Yew Lee, Pui Lai Rachel Ee, Mei-Lin Go. Eur. J. Pharm. Sci., 2008, 35, 293–306.

10. Brady B. A., Kennedy J. A., O'Sullivan W. I. Tetrahedron, 1973, 29, 359–362.

11. Hastings J. S., Heller H. G. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1972, 1, 2128–2132.

Надійшла до редколегії 21.06.16

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net,
Д. Мержиевский, студ.,
В. Смокал, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
А. Попова, асп.,
М. Фрасинюк, канд. хим. наук,
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАКРИЛАТОВ 6-ГИДРОКСИАУРОНОВ

Реакцией конденсации 6-гидроксibenзофуран-3-она с ароматическими альдегидами синтезированы новые (2Z)-6-гидрокси-2-(4-R-бензильден)-1-бензофуран-3(2H)-оны и их последующим ацилированием – новые (2Z)-6-метакрилокси-2-(4-R-бензильден)-1-бензофуран-3(2H)-оны для создания полимеров специального назначения.

Ключевые слова: 6-гидроксibenзофуран-3-он, 6-гидроксиауроны, метакриловые мономеры.

O. Harchenko, PhD-student
oksana_kharchenko@ukr.net,
J. Merzhyevskiy, student,
V. Smokal, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
A. Popova, PhD-student,
M. Frasyuk, PhD,
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS Ukraine, Kyiv

SYNTHESIS OF NEW METHACRYLATES OF 6-HYDROXYAURONES

Natural aurones and their synthetic analogues exhibit antibacterial, antiviral, antioxidant and anti-cancer activity. We have known that synthetically derived aurone Z-configuration of the exocyclic double bond and capable of photoisomerization in the corresponding E-isomers in their UV irradiation.

For creation novel polymers of special application, by using condensation reaction of 6-hydroxybenzofuran-3-one with benzaldehydes in the mixture of ethanol, DMF and alkalis were synthesized new (2Z)-6-hydroxy-2-(4-R-benzyliden)-1-benzofuran-3(2H)-ones. Then their acylation by methacryloyl chloride and at the present triethylamine were synthesized new methacrylic derivatives of (2Z)-6-hydroxy-2-(4-R-benzyliden)-1-benzofuran-3(2H)-ones.

So, we have proposed simple and effective method for the synthesis of (2Z)-6-metakryloksy-2-(4-R-benzyliden)-1-benzofuran-3(2H)-ones with high yields at very mild conditions. New methacrylic derivatives are solids with relatively high melting points, resistant while maintaining the air and not deeply colored crystalline monomers.

The structure of synthesized substances were characterized and evaluated by ¹HNMR, IR spectroscopy. Then we will investigate their polymerization activity of the homo- and copolymerization. These novel polymers with biological activity can be potentially useful for application in medicine, optoelectronics and photonics.

Keywords: 6-hydroxybenzofuran-3-one, 6-hydroxyaurones, methacrylates

УДК 541.64

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net;
В. Смокал, канд. хим. наук;
О. Крупка, канд. хим. наук;
О. Колендо, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченка, Київ

ПОЛІМЕРИ З ХІНОЛІНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Синтезовано нові метакрилові стирилемістні мономери та полімери на їх основі, будову доведено спектральними методами. Для дослідження полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації було вивчено кінетику їх термоініційованої гомо- та кополімеризації дилатометричним методом в розчині у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону, та встановлено їх кінетичні закономірності. Визначено склад, температури склування та розраховано молекулярні маси синтезованих полімерів.

Ключові слова: хіноліни, метакрилати, полістирилхіноліни

Вступ. В ході пошуку нових більш ефективних матеріалів для запису і збереження інформації переважають фотохромні матеріали. Серед них цікавими об'єктами та найбільш перспективними сполуками є стирилхіноліни. Реакція фотоізомеризації стирилхінолінів є однією з найважливіших реакцій, теоретичні та прикладні аспекти якої активно досліджуються протягом останніх років [1–3]. Її прикладні аспекти пов'язані, насамперед, з фотохромними властивостями стирилхінолінового фрагменту, які можуть бути використані для створення нових засобів запису і обробки інформації, а також для різних фотоперемикачів і логічних пристроїв [4–6].

Серед наукових напрямків, що розвиваються в галузі фотохромних матеріалів, значне місце посідають до-

слідження, спрямовані на створення та вивчення фотоактивних полімерів [7–8]. Фоторегуляція оптичними та нелінійно-оптичними властивостями таких полімерів дозволяє створювати фотоактивні матеріали для запису і збереження оптичної інформації.

В літературі значну увагу приділено вивченню фотооптичних процесів характерних для дихроїчних барвників, таких, як азобензольні барвники, хризофеніни, спіропірани, піроксани, стильбени та інші сполуки, що класифікуються за структурними елементами [9]. Значно менше уваги приділено 2- і 4-стирилхінолінам, для яких описано особливості проходження транс-цис фотоізомеризації та зворотного процесу [2, 6]. Наявність додаткових функціональних груп в молекулах диариле-

тиленів, наприклад, краун-ефірної групи [10], робить можливим контроль фотохімічних властивостей диарилетіленів впливаючи безпосередньо на функціональні групи цих молекул. У стирилхінолінах, роль такої функціональної групи відіграє ендациклічний атом азоту, протонування, якого змінює квантовий вихід процесу транс-цис фотоізомеризації [2].

Методи дослідження. ПМР-спектри (400 MHz) всіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО- d_6 відносно тетраметилсилану.

Температури склування одержаних полімерів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) на диференційному скануючому калориметрі DSC Q20 в струмені азоту. Нагрівання проводили до температури 160°C з наступним охолодженням до 20°C. Для визначення значень температур склування (T_g) застосовували два цикли нагрів-охолодження. Швидкість нагріву складала 10°C/хв.

Молекулярні маси синтезованих полімерів визначали за допомогою гель-проникної хроматографії (ГПХ). Використано детектори Spectra SYSTEM RI-150 та SYSTEM UV2000. Як елюент використовували тетрагідрофуран (ТГФ). Швидкість потоку 1 мл/хв при температурі 35°C. Стандартом калібрування слугував полістирол ($580-4,83 \times 10^3$ г/моль).

Спектри поглинання записано на спектрофотометрі PERKIN ELMER UV/VIS/NIR Lambda 19 при 20°C в діапазоні довжин хвиль 220–600 нм.

Методика експерименту.

2-(2-Фенілетеніл)хінолін-8-ол (1a): 2-Метилхінолін-8-ол 2,8 г (17,61 ммоль) та бензальдегід 3,8 г (35,84 ммоль) нагрівають при 140°C в 14 мл пропіонового ангідриду (ПА) протягом 10 годин. Реакційну суміш виливають на лід, осад що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 1,7 г (40%) кристалів жовто-зеленого кольору з $T_{пл}=104-105^\circ\text{C}$.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) δ = 7,03 (д, 1H, 5-H), 7,27 (м, 1H, 7-H), 7,30–7,34 (м, 2H, Ar-H), 7,38 (м, 1H, Ar-H), 7,41 (м, 1H, =CH–), 7,42 (м, 1H, 6-H), 7,67–7,70 (м, 2H, Ar-H), 7,72 (м, 1H, 3-H), 8,07 (д, 1H, =CH–), 8,20 (д, 1H, 4-H), 9,17 (с, 1H, –OH).

2-[2-(4-Нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-ол (1b): синтез проводили за модифікованою методикою [11, 12]. 2-Метилхінолін-8-ол 1,02 г (6,41 ммоль) та п-нітробензальдегід 1,94 г (12,84 ммоль) нагрівають при 140°C протягом 10 годин в 10 мл пропіонового ангідриду. Реакційну суміш виливають на лід, жовтий осад що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують 2,05 г (92%) 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонату. Зняття ацильної групи проводили за методикою [13]. 2,05 г 2-[2-(4-Нітрофеніл)етиніл]хінолін-8-іл пропіонату розчиняють в 50 мл етанолу, додають 12 мл концентрованої соляної кислоти та гріють протягом 2 годин при 80°C. Помаранчево-червоний осад промивають водою, висушують, а далі розчиняють в 40 мл етанолу з 8 мл триетиламіну (ТЕА). Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад відфільтровують, промивають водою до pH 7 та висушують. Одержують 1,5 г (87%) жовто-помаранчевих кристалів з $T_{пл}=200^\circ\text{C}$.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) δ = 7,05 (д, 1H, 5-H), 7,29 (д, 1H, 7-H), 7,38 (т, 1H, 6-H), 7,65 (д, 1H, =CH–), 7,73 (д, 1H, 3-H), 7,92 (д, 2H, Ar-H), 8,21 (м, 2H, Ar-H), 8,25 (м, 1H, =CH–), 8,28 (м, 1H, 4-H), 9,25 (с, 1H, –OH).

2-(2-Фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (2a): 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-ол 1,7 г (6,91 ммоль) розчиняють в 5 мл тетрагідрофурану, додають 2 мл (19,8 ммоль) ТЕА та додають краплями 2 мл (19,13 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) при 0°C та постійному перемішуванні (4 години). Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 1,11 г (58%) світло-жовтих кристалів з $T_{пл}=90^\circ\text{C}$.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) δ = 2,30 (с, 3H, –CH₃), 5,94 (с, 1H, =CH₂), 6,50 (с, 1H, =CH₂), 7,30 (д, 1H 5-H), 7,34 (д, 1H, 7-H), 7,39 (т, 1H, 6-H), 7,46 (д, 1H, =CH₂–), 7,52 (т, 1H, Ar-H), 7,59 (д, 2H, Ar-H), 7,71 (м, 1H, =CH₂–), 7,75 (м, 2H, Ar-H), 7,79 (м, 1H, 3-H), 8,30 (д, 1H, 4-H).

2-[2-(4-Нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (2b): 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-ол 1,5 г (5,13 ммоль), розчиняють в 5 мл ТГФ, додають 1,5 мл (14,85 ммоль) ТЕА та додають краплями 1,5 мл (14,35 ммоль) ХМАК. Синтез виконують аналогічно за методикою як для 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл-2-метилпропіл-2-еноату. Одержують 1,26 г (70%) кристалів жовтого кольору з $T_{пл}=159^\circ\text{C}$.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) δ = 2,30 (с, 3H, –CH₃), 5,94 (с, 1H, =CH₂), 6,47 (с, 1H, =CH₂), 7,48 (д, 1H 5-H), 7,55 (м, 2H, 7-H, 6-H), 7,59 (м, 1H, =CH₂–), 7,80–7,84 (м, 4H, Ar-H), 7,88 (м, 1H, 3-H), 8,22 (д, 1H, =CH₂–), 8,39 (д, 1H, 4-H).

Полімеризація метакрилових мономерів. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомо- та кополімеризації з метилметакрилатом (ММА). Полімеризацію проводили в 10% розчині диметилформаміду (ДМФА) при 80°C в атмосфері аргону з 1% азо-біс-ізобутиронітрилу (АІБН). При дослідженні термоініційованої кополімеризації нових мономерів з метилметакрилатом, мольне співвідношення мономерів складало 1:3. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімери висаджували в етанол. Очищення полімеру здійснювали шляхом кількаретового переосадження з ДМФА в етанол. Полімери висушували у вакуумі при 30°C впродовж 10 годин. Склад одержаних кополімерів підтверджено за даними ПМР спектроскопії.

Результати та їх обговорення. Вихідні гідроксистирильвімісні похідні одержано конденсацією відповідних бензальдегідів з 2-метил-8-гідроксихіноліном у пропіоновому ангідриді. Ацидоліз здійснювали за стандартною методикою [13].

Стирилхінолінвімісні метакрилові мономер синтезовані ацилюванням гідроксипохідних хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну. Одержані мономер полімеризували за радикальним механізмом у присутності АІБН, як ініціатора полімеризації.

Полімери, що містять стирилхінолінові фрагменти можуть бути одержані як гомополімеризацією відповідних метакрильних похідних, так і кополімеризацією цих мономерів з ММА. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомо- та кополімеризації дилатометричним методом в розчині ДМФА у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону.

На рис. 2 наведено кінетичні криві гомополімеризації мономерів **2a** та **2b** (криві 1 і 2), та їх кополімеризації з ММА (криві 4 і 3).

За кінетичними кривими розраховано швидкості росту, приведені швидкості та сумарні константи полімеризації (табл. 1).

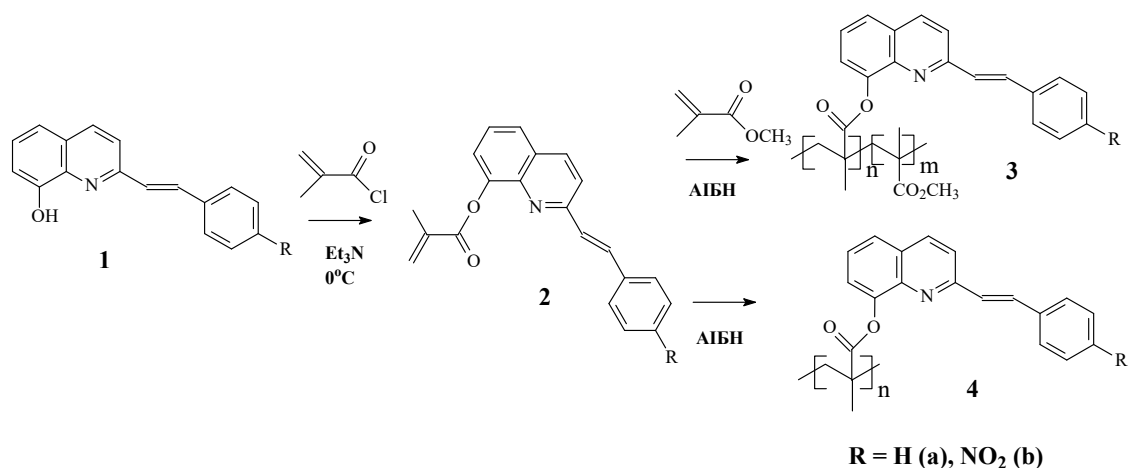


Рис. 1. Схема реакцій одержання стирилвмісних похідних

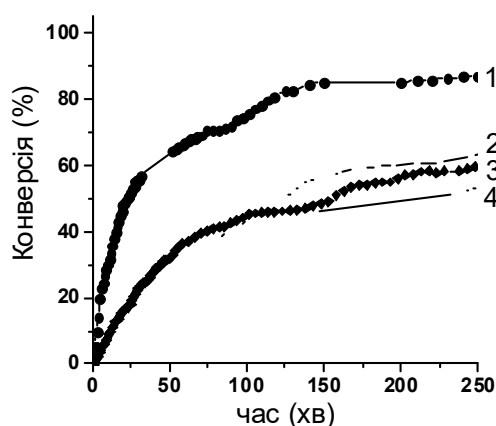


Рис. 2. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10% розчинів мономерів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (аргон): 1 – 2a, 2 – 2b, 3 – 2b: MMA (1:3), 4 – 2a: MMA (1:3)

Таблиця 1

Кінетичні параметри термоініційованої радикальної полімеризації
10 %-вих розчинів мономерів в ДМФА (80°C, 1% АІБН, аргон)

Мономер	Шифр полімеру	Вихід за 4 години, %	$V_{пр} \times 10^4, c^{-1}$	$V_p \times 10^4, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{х} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_p \times 10^3, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{х} \cdot \text{с}^{-1}$
2a	4a	97	3,82	1,21	3,04
2a:MMA(1:3)	3a	60	1,24	3,00	0,99
2b	4b	91	2,34	6,54	1,87
2b:MMA(1:3)	3b	68	1,44	3,14	1,14

Як видно з наведених в табл. 1 даних, полімеризація стирилвмісних метакрилатів відбувається до високих конверсій. Гомополімеризація мономера **2b** відбувається з меншою швидкістю, ніж для **2a**, можливо через наявність нітро-групи.

В УФ спектрах транс-ізомерні ланки полімерів **4a** та **4b** характеризуються довгохвильовою смугою погли-

нання в області 300–390 нм та 300–420 нм з максимумами на довжині хвилі 325 та 352 нм, відповідно.

Мольне співвідношення в кополімері визначали методом ПМР-спектроскопії, молекулярні маси одержаних полімерів визначали методом ГПХ, а їх температури склування – методом ДСК (табл. 2).

Таблиця 2

Дані ГПХ, ДСК для синтезованих поліметарилатів та склад одержаних кополімерів.

Шифр полімеру	Вихідне мольне співвідношення (2:MMA)	Мольне співвідношення в кополімері (2:MMA)	M_n	M_w	M_p	M_z	M_w/M_n	$T_c, ^\circ\text{C}$
4b	-	-	5200	9000	7000	14600	1,73	182
3b	1:3	1:2,8	5300	8700	7500	12300	1,63	153
4a	-	-	6400	9000	7700	11700	1,39	184
3a	1:3	1:2,6	4500	8860	7200	14100	1,97	155

Як видно з даних, наведених в таблиці 2, спостерігається збагачення кополімерів ланками мономерів **2a** та **2b** за рахунок їх більшої активності порівняно з MMA. Причому останнє є меншим для мономера **2b** з огляду на наявність у його складі нітро-групи, яка має інгібуючі властивості в радикальній полімеризації вінілових мономерів. Молекулярно-масовий розподіл в усіх випад-

ках є унімодальним, а значення відношення $M_w/M_n < 2$ свідчить про те, що процес радикальної полімеризації підкоряється простим статистичним законам. Наявність близько 27% ланок мономерів **2a** та **2b** значно підвищує температуру склування кополімеру порівняно з гомополіметилметакрилатом.

Таким чином встановлено, що нові мономери з стирилхіноліновим фрагментом здатні до термоініційованої радикальної гомо- та кополімеризації і дають можливість одержати полімери з фотоактивними стирилхіноліновими фрагментами.

Висновки. Вперше синтезовано метакрилові полімери з стирилхіноліновими фрагментами у бічному ланцюзі. Розроблено методики синтезу метакрилових мономерів з фотохімічно активним стильбеновим фрагментом. Дослідження шляхів одержання стирилвмісних метакрильних похідних, дало можливість синтезувати нові фотоактивні полімери. За даними ГПХ розраховано молекулярні маси синтезованих полімерів та доведено можливість синтезу нових стирилвмісних полімерів за радикальним механізмом з відносно високими значеннями молекулярних мас та вузьким молекулярно-масовим розподілом.

Список використаних джерел

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Крупка, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

1. Lipunova G.N., Nosova E.V., Trashakhova T. V., Charushin V.N. Russ. Chem. Rev., 2011, 80, 1115–1133.
2. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Li V.M. High Energ. Chem., 2008, 42, 446–453.
3. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Lee V.M. J. Mater. Chem., 2009, 19, 7721–7724.
4. Budyka M., Potashova N., Gavrishova T., Li V. Nanotechnol. Russia, 2012, 7 (5–6), 280–287.
5. Nosova E., Lipunova G., Stupina T. Russ. J. Gen. Chem., 2014, 84 (9), 1771–1776.
6. Lipunova G., Nosova E., Trashakhova T., Charushin V. Russ. Chem. Rev., 2011, 80 (11), 1166–1184.
7. Liang F., Xie Z., Wang L. Tetrahedron Lett., 2002, 43, 3427–3430.
8. Ouazzani H. El, Sylvie Dabos-Seignon, Gindre D., Iliopoulos K., Todorova M., Bakalska R., Penchev P., Sotirov S., Kolev Ts., Serbezov V., Arbaoui A., Bakasse M., Sahraoui B. J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 7144–7152.
9. Коран И. И. Химия красителей. Л.: Химическая литература, 1956, 696 с.
10. Kohan I. Chemistry of dyes. Lviv, Himicheskaya literatura, 1956, 696 p.
11. Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P. J. Photochem. Photobiol., A, 2003, 158, 183–198.
12. Musiol R., Podeszwa B. Monatsh. Chem., 2006, 137, 1211–1217.
13. Feng-Shuo Chang, Weichung Chen, Chihuei Wang, Cherng-Chyi Tzeng, Yeh-Long Chen. Bioorg. Med. Chem., 2010, 18, 124–133.
14. Barberis V., Mikroyannidis J. Synth. Met., 2006, 156, 865–871.

Надійшла до редколегії 29.06.16

ПОЛИМЕРЫ С ХИНОЛИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Синтезировано и доказано спектральными методами строение новых метакриловых стирилхинолинсодержащих мономеров и полимеров. Для изучения полимеризационной способности полученных полимеров в радикальной полимеризации изучена кинетика их термоиницированной гомо- и кополимеризации дилатометрическим методом в растворе в присутствии АИБН как инициатора, установлено их кинетические закономерности. Изучено состав, температуры стеклования и рассчитано молекулярные массы синтезированных полимеров.

Ключевые слова: хинолины, метакрилаты, полистирилхинолины.

O. Kharchenko, PhD-sudent
oksana_kharchenko@ukr.net,
V. Smokal, PhD, O. Krupka, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

POLYMERS WITH QUINOLINE FRAGMENTS

Photochromic materials have potential applications for information storage, the controlled on/off digital switching of synthesized molecules by photo-irradiation. Therefore, our current research interests concern new polymer materials for photonics applications. We will focus on investigation of a new type of polymers with styrylquinoline fragment. Photochemical properties of such polymers can be advantageously addressed for photonics and nonlinear optics. In addition, the spatial organization of the active side chain residues along the polymeric backbone is of critical importance regarding mechanical and structural properties of the material. The principles of design of various molecular photoswitches and logical devices, in particular, those based on the photoisomerization reaction of diarylethylenes, have been actively investigated in recent years. The presence of additional functional groups in molecules of diarylethylenes, for example, crown ether groups, makes it possible to control the photochemical properties of diarylethylenes by the action on these groups. In styrylquinolines, the role of such a functional group is played by the endocyclic nitrogen atom, protonation of which changes the quantum yield of the trans–cis photoisomerization reaction. In the present paper we report the synthesis of side chain methacrylic polymers functionalized with styrylquinoline fragments. For the first time there have been synthesized and characterized methacrylic styrylquinoline containing monomers and polymers. Their structures have been confirmed by spectral methods. The polymerization ability of the new monomers was investigated kinetically for radical homopolymerization and copolymerization using dilatometric method in DMF solution with AIBN as radical initiator (argon atmosphere). Polymers were characterized, as well as the glass transition temperatures (T_g) and molecular weights were determined.

Keywords: quinolines, methacrylates, styrylquinoline polymers.